

Физикохимия растительных полимеров

МАТЕРИАЛЫ VII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Архангельск

2017

Министерство образования и науки РФ
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова
Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН
Российский фонд фундаментальных исследований

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**МАТЕРИАЛЫ
VII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

(03-06 июля 2017 г.)

Архангельск

2017

УДК 547.9(082)+543.64(082)

ББК 24.73я43+24.46я43

Ф 50

Редакторская коллегия:

Ю.Г. Хабаров, д-р. хим. наук, проф.;

Н.С. Горбова, канд. хим. наук, доц.;

Т.Э. Скребец, канд. хим. наук, проф.

Под редакцией

д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки РФ К.Г. Боголицына

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № 17-03-20219),
ООО «Аналит Продактс», ООО «ТД ГалаХим»*

Физикохимия растительных полимеров: Материалы VII международной
Ф 50 конференции (03-06 июля 2017 г.) / под ред. д-ра хим. наук, проф., засл.
деятеля науки РФ К.Г. Боголицына. – Архангельск: Северный (Арктический)
федеральный университет имени М.В.Ломоносова, 2017. – 273 с.: ил. – ISBN 978-
5-85879-875-0

Представлены материалы докладов по фундаментальным исследованиям в
области химии растительных полимеров по следующим направлениям:
физикохимия лигнина и лигноцеллюлозных материалов, перспективы
модификации лигнина и использования продуктов на его основе, новые физико-
химические методы исследования и анализа растительных полимеров, научные
основы современных методов делигнификации древесины, сверхкритические
флюиды в химии растительных полимеров.

ISBN 978-5-85879-875-0

© Издательство САФУ, 2017

Содержание

<i>А.В. Васильев.</i> 5-гидроксиметилфурфурол: получение из растительной биомассы и использование для синтеза новых веществ и материалов...	9
<i>Е.С. Сашина, Н.П. Новоселов.</i> Физико-химия растворения целлюлозных материалов в ионных растворителях	11
<i>А.С. Амосов, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, И.И. Пиковской.</i> Характеристика компонентного состава экстрактивных веществ бумаги и картона	13
<i>И.М. Бабкин, Н.Ю. Кузяков, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, В.А. Плахин.</i> Одностадийный синтез магнитной жидкости на основе $Ag@Fe_3O_4$	15
<i>А.И. Бадогина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, Е.Н. Коптелова.</i> Кинетика экстракции березовой коры в СВЧ-поле	19
<i>Н.Г. Базарнова, Л.И. Тихомирова, М.С. Попова.</i> Изучение влияния продукта химической модификации растительных отходов на устойчивость к полеганию у яровой пшеницы	23
<i>В.А. Белый, В.А. Красавцева, Э.О. Чимитдоржиева, Л.С. Кочева.</i> Выделение и характеристика лигнинных веществ дисперсно-карбонатных и гидрометаморфизованных черноземов мерзлотных почв	28
<i>А.М. Михаириди, В.В. Белькович, Н.Е. Котельникова, Н.Н. Сапрыкина, Е.Н. Власова.</i> Новые исследования получения порошковых целлюлоз из макулатурной массы бумаги и картона	32
<i>Е.М. Бенько, А.Л. Кустов, Д.Г. Чухчин, В.В. Лунин.</i> Делигнификация соломы пшеницы при озонировании	36
<i>Г.М. Бикбулатова, А.Р. Валеева, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров.</i> Применение отходов растительной биомассы в качестве композиционного битумного вяжущего для дорожного строительства	40
<i>С.В. Буренков, С.А. Забелкин, А.Н. Грачёв.</i> Изучение процесса экстракции углеводов из жидких продуктов быстрого пиролиза древесины	42
<i>А.Л. Бычков, О.И. Ломовский.</i> Современные достижения в механоферментативной переработке растительного сырья	44
<i>Н.А. Вальчук, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, К.Г. Боголицын, А.Д. Ивахнов, Д.Г. Чухчин, В.Е. Данилов.</i> Синтез и исследование физико-химических свойств аэрогелей на основе альгината натрия и хитозана	49

<i>А.П. Возняковский, С.М. Крутов. Получение пористых углеродных материалов карбонизацией природных полимеров методом твердопламенного горения</i>	53
<i>Н.Л. Воропаева, К.А. Романенко, Н.И. Богданович, Ю.С. Корельская, Д.С. Анциферова, В.М. Мухин. Термохимическая переработка отходов растениеводства</i>	58
<i>А.Р. Галимзянова, Я.В. Казаков, Е.А. Варакин. Исследование фибриллирования целлюлозных волокон при гидромеханическом воздействии</i>	62
<i>Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева, А.В. Федоров, Н. Pакканен, R. Aлен. Изменение состава и структуры волокон древесины осины при сульфатной варке.....</i>	66
<i>О.Ю. Деркачева, М.М. Ишанходжаева. Квантово-химическое моделирование ИК-спектров лигнинов.....</i>	70
<i>А.С. Дружинина, К.Г. Боголицын, Д.В. Овчинников, П.А. Каплицин, А.Э. Паришина. Выделение и фракционирование полифенолов бурых водорослей вида <i>Fucus vesiculosus</i>.....</i>	74
<i>А.Я. Жеребкер, Д.В. Васина, О.Н. Харыбин, Т.В. Федорова, Е.Н. Николае, И.В. Перминова. Исследование молекулярного состава гуминовых веществ торфа и крафт-лигнина методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье</i>	78
<i>Д.В. Жильцов, К.Г. Боголицын, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова. Выделение и свойства хитинсодержащих комплексов из лишайников родов <i>Cladonia</i> и <i>Peltigera</i>.....</i>	80
<i>Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев. Характеристика процессов сольватации модельных соединений структурного звена лигнина в водно-спиртовых средах с применением метода вольтамперометрии</i>	85
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец. Разложение конденсированных лигнинов в сверхкритическом изопропиловом спирте</i>	87
<i>В.О. Казак, Н.Е. Строкова, Г.В. Панкина, П.А. Чернавский. Катализаторы Fe/сибунит модифицированные калием – синтез и физико-химические свойства</i>	90
<i>П.А. Каплицин, К.Г. Боголицын, А.С. Дружинина, А.Э. Паришина, Д.В. Овчинников. Исследование целлюлозы арктических бурых водорослей</i>	93
<i>А.П. Карманов, М.Ф. Борисенков, Л.С. Кочева. Лигнин-пектин-гелевые частицы как адсорбенты эстрогенов</i>	97

<i>А.Ю. Кожевников, М.П. Семушина, А.С. Почтовалова.</i> Модификация гидролизного лигнина пероксидом водорода с целью получения эффективного сорбента 1,1-диметилгидразина	102
<i>Л.Д. Комиссарова, К.А. Чудинова, Н.Р. Попова, Т.В. Торцева.</i> Каталитическое окисление лигнинных веществ надуксусной кислотой	106
<i>А.И. Константинов, М.И. Савиных, И.В. Перминова.</i> Исследование гидрофобных фракций мумиё и торфа методом спектроскопии ЯМР ..	109
<i>С.В. Коптев, М.В. Богданов.</i> О составе терпенов живицы и хвой ели ..	111
<i>Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Е.А. Аникеенко, И.И. Пиковской, Н.С. Горбова.</i> Масс-спектрометрические методы изучения структуры лигнинов	114
<i>А.М. Михаилиди, Sh. Karim Saurov, Н.Е. Котельникова.</i> Рентгенографическое исследование гибридных бионанокпозиционных материалов порошковых целлюлоз и гидрогелей с наночастицами серебра	116
<i>З.А. Канарская, А.В. Канарский, Э.И. Семенов, А.П. Карманов, Л.С. Кочева, Н.И. Богданович, К.А. Романенко.</i> Взаимосвязь химической структуры и сорбционной способности лигнина в отношении микотоксина Т-2	120
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов, С.М. Снигиревский, П.А. Безносос, В.П. Лютноев, О.Ю. Деркачева, С.А. Покрышкин.</i> Физико-химическое исследование углефицированной древесины Северного Тимана	124
<i>З.А. Канарская, А.В. Канарский, Э.И. Семенов, А.П. Карманов, Л.С. Кочева, Н.И. Богданович, К.А. Романенко.</i> Химическая структура и сорбционная способность лигнина в отношении микотоксина Т-2	127
<i>А.А. Красикова, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, И.Н. Зубов, С.С. Хвиюзов, А.Д. Ивахнов.</i> Влияние термохимической активации древесной матрицы в суб- и сверхкритических условиях на функциональную природу и свойства препаратов лигнина	128
<i>С.М. Крутов, Д.В. Евтюгин, Д.С. Косяков, Е.В. Ипатова.</i> Уточненная структура гидролизного лигнина	132
<i>Н.Ю. Кузяков, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, И.М. Бабкин, Г.В. Панкина.</i> Применение лигносульфонатов в синтезе хромсодержащего магнитоактивного соединения	137
<i>Н.С. Кургузова, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков.</i> Сравнительное исследование термохимических свойств ряда препаратов лигнина различного происхождения методом дифференциальной сканирующей калориметрии	141

<i>А.В. Ладесов, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, А.В. Белесов.</i> Исследование динамики растворения древесины в бинарном растворителе на основе ионных жидкостей.....	143
<i>А.В. Малков, В.Г. Татаринцева, Н.А. Кутакова.</i> Определение микроэлементного состава экстрактов древесной зелени методом РФА ПВО	146
<i>Н.А. Мамлеева, С.А. Аутлов, А.Л. Кустов, А.Н. Харланов, Н.Г. Базарнова, В.В. Лунин.</i> Деструкция древесины <i>Populus tremula</i> под действием озона	148
<i>Н.А. Мамлеева, В.В. Лунин.</i> Оптимизация условий озонирования древесины. Время пребывания реагента и содержание воды	152
<i>М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова, А.В. Ладесов.</i> Исследование влияния электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения в процессах отбелки растительного сырья на изменение кристаллической структуры целлюлозы	157
<i>Д.В. Овчинников, К.Г. Боголицын, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков.</i> Разделение смоляных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии	161
<i>А.С. Орлов, С.Б. Селянина, О.Н. Ярыгина, М.В. Труфанова.</i> Анализ физико-химических свойств лигноподобных веществ различного генезиса	165
<i>Р.С. Пальцер, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов, Е.В. Шульгина.</i> Растворение еловой древесины в суб/сверхкритическом диоксиде	167
<i>Г.В. Панкина, В.О. Казак, П.А. Чернавский, В.В. Лунин.</i> Углеродный материал на основе биомассы облепихи – носитель кобальт-содержащих катализаторов синтеза ФТ	170
<i>С.Д. Пименов, С.М. Крутов, Е.В. Ипатова.</i> Лигно-органопластики на основе технического гидролизного лигнина	172
<i>Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский.</i> Влияние механической активации на кристаллическую структуру целлюлозы в составе растительного сырья	174
<i>А.С. Попова, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов.</i> Экстракция биологически-активных веществ из растительного сырья сверхкритическим диоксидом углерода в присутствии соразтворителя	178
<i>Н.Р. Попова, А.С. Выучейская.</i> Фотохимические превращения модельных соединений лигнина	181
<i>А.В. Попов, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич.</i> Особенности химического состава древесины хвойных пород лесных культур	185

<i>А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.Н. Карпушина, С.К. Козлова.</i> Исследование ацилирования лигнина п-оксибензойной кислотой	187
<i>К.А. Романенко, Н.И. Богданович, А. Смирнова, Н.В. Жолнерович, В.Л. Флейшер.</i> Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина.....	191
<i>Ю.Н. Сазанов.</i> Углеродные материалы на базе гидролизного лигнина	195
<i>С.В. Сбитнева, Т.Н. Луговицкая, С.С. Набойченко.</i> Коллоидно-химические свойства смесей производных лигнина с додецилсульфатом натрия в водных средах	201
<i>Ю.В. Севастьянова, М.А. Молодцова, И.В. Сеземов.</i> Сравнение свойств лиственной и хвойной полуцеллюлозы	203
<i>Т.С. Скрипкина, Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков.</i> Способность лигноцеллюлозных материалов к связыванию гуминовых кислот в зависимости от химического состава и способа модификации	207
<i>Т.В. Слекишина, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков.</i> Исследование термохимических свойств ряда модельных соединений лигнина методами СТА-ДСК	211
<i>Н.А. Соболев, К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко.</i> Растворение гуминовых кислот в протолитических растворителях	213
<i>А.Р. Цыганов, А.Э. Томсон, С.Б. Селянина, В.П. Стригуцкий, Т.В. Соколова, В.С. Пехтерева, М.В. Труфанова.</i> Принципиальные аспекты взаимодействия битумной и гуминовой составляющих торфа	216
<i>Ю.Я. Спиридонов, В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, К.А. Романенко, Н.И. Богданович, Н.В. Черная.</i> Агросорбты на основе гидролизного лигнина..	220
<i>К.О. Татарский, Ю.В. Севастьянова.</i> Сравнение состава экстрактивных веществ здоровой и сухостойной древесины ели	224
<i>И.В. Тышкунова, Д.Г. Чухчин, А.В. Малков, К.С. Болотова, Е.В. Новожилов, Л.В. Майер.</i> Сравнение степени кристалличности образцов целлюлозы растительного и бактериального происхождения	228
<i>Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, И.С. Шаврина, И.И. Пиковской, О.Ю. Хорошев, С.Л. Шестаков, С.А. Покрышкин, А.П. Карманов.</i> Характеристика лигнина мха <i>Polytrichum commune</i>	230
<i>Д.И. Фалев, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, С.А. Покрышкин, А.С. Почтовалова.</i> Характеристика субкритических экстрактов коры березы	234
<i>О.А. Фридман, А.В. Сорокина.</i> Методы физико-химической модификации ацетатцеллюлозных пластиков	238

<i>И.А. Хадыко, М.А. Немирова, Е.В. Новожилов.</i> Влияние предварительной подготовки картона на определение крахмала ферментативным методом	242
<i>С.С. Хвиюзов, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, А.С. Волков, Г.Д. Копосов.</i> Исследование электрофизических свойств лигнина	244
<i>М.А. Холмова, Е.О. Окулова, А.Ю. Окулов.</i> Анализ породного состава сырья и волокнистого полуфабриката в технологическом потоке лиственной белёной целлюлозы	248
<i>Д.Г. Чухчин, Е.В. Новожилов, К.С. Болотова, А.А. Гурьянова.</i> Ферментативный гидролиз полисахаридов в процессе формирования структуры анатомических элементов растений	251
<i>С.Л. Шестаков, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, Н.В. Ульяновский, Ю.А. Попова.</i> Применение методов спектроскопии ЯМР к анализу гидроксильных групп лигнинов	256
<i>Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков, С.А. Покрышкин.</i> Исследование термической стабильности ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия	258
<i>А.А. Шутова, Е.А. Лагунова, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков, Н.А. Макаревич.</i> Исследование кинетики адсорбции гептана	260
<i>А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров.</i> Исследование получения полиуретановой пены с использованием жидких продуктов термической переработки древесных отходов	264
<i>А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров.</i> Применение жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза для получения фенолформальдегидной смолы	266
<i>А.К. Яковлева, З.А. Канарская, А.С. Аксенов.</i> Гидролиз олигомерных углеводов дрожжами <i>D.hansenii</i> и <i>G.pullulans</i>	268
<i>А.В. Хрипун, И.Л. Гринштейн.</i> Аналитическое оборудование Shimadzu для анализа природных полимеров.....	270
<i>А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, С.А. Бецина, О.В. Мясникова, Т.А. Фоминых.</i> Химическая модификация лигнина салициловой кислотой.....	272
Алфавитный указатель	275

5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ: ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

А.В. Васильев

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: aleksvasil@mail.ru

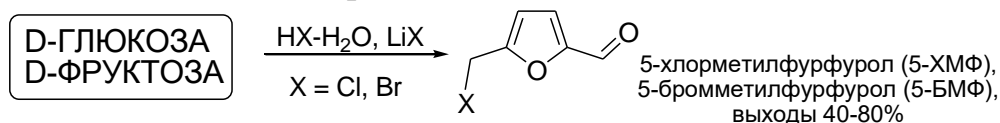
Renewable plant and wood resources are widely used for obtaining valuable organic compounds. Environmentally friendly methods of preparation of 5-hydroxymethylfurfural, 5-chloromethylfurfural, 5-bromomethylfurfural and 2,5-diformylfuran from carbohydrates, glucose, fructose, and cellulose, were developed. Simple and efficient methods for the synthesis of new derivatives of the furan series, 5-arylmethylfurfurals, 2-(arylmethyl)-5-(diarylmethyl)furans, 5-(diarylmethyl)furfurals, were developed on the basis of the reactions of 5-hydroxymethylfurfural, 5-chloromethylfurfural, 5-bromomethylfurfural and 2,5-diformylfuran with arenes under superelectrophilic activation with strong Bronsted and Lewis acids, or acidic zeolites.

В настоящее время всё более активно ведутся исследования по получению низкомолекулярных соединений из возобновляемых лигно-углеводных материалов (лигнинов и полисахаридов древесины), в качестве альтернативы ископаемому нефтяному сырью.

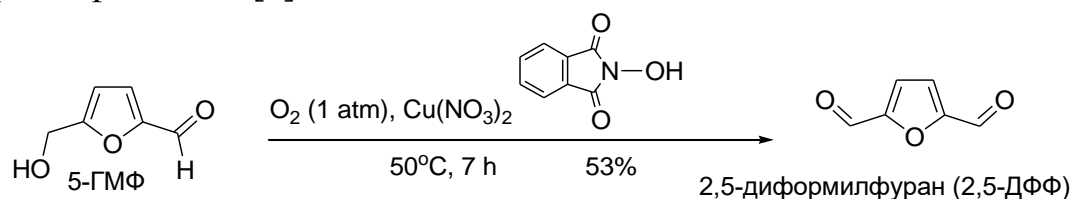
5-Гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) получают с высокими выходами из D-глюкозы, D-фруктозы или целлюлозы (с её предварительным гидролизом до D-глюкозы) под действием различных кислот Бренстеда и Льюиса, а также в ионных жидкостях.



Разработан способ синтеза 5-хлорметилфурфурола (5-ХМФ) и 5-бромметилфурфурола (5-БМФ) из D-глюкозы и D-фруктозы в результате превращения этих моносахаридов в системах LiX-NX-H₂O (X = Cl, Br).

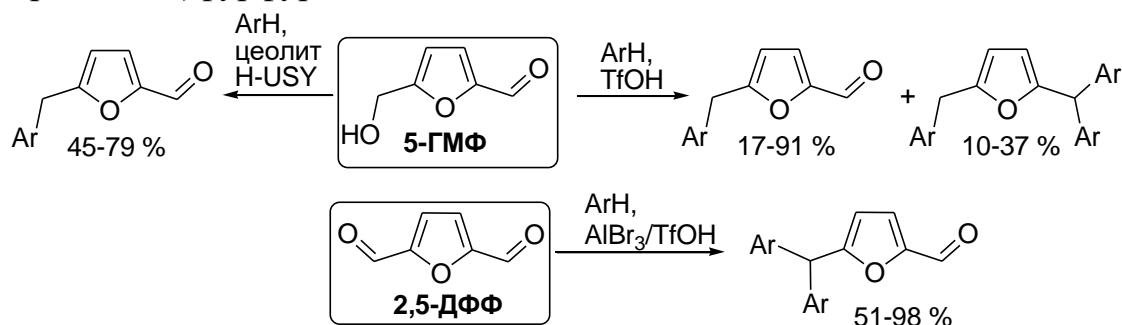


Проведено селективное окисление 5-ГМФ в 2,5-диформилфуран (2,5-ДФФ) под действием кислорода при катализе в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -N-гидроксифталиимид [1].



Эти фурановые соединения являются базовыми соединениями-платформами для развития методов органического синтеза.

5-ГМФ при взаимодействии с аренами в трифторметансульфоновой кислоте $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) при комнатной температуре в течение 1-24 ч приводит к 5-арилметилфурфуrolам и 2-(арилметил)-5-(диарилметил)фуранам [2]. Такие же реакции 5-ГМФ даже с донорными аренами под действием кислотных цеолитов H-USY при 130°C в течение 1 ч приводят к получению исключительно 5-арилметилфурфуrolов. 2,5-ДФФ в реакциях с различными аренами под действием TfOH или кислоты Льюиса AlBr_3 при комнатной температуре в течение 1 ч приводит к 5-(диарилметил)фурфуrolам.



Исследованные реакции 5-ГМФ, 5-ХМФ, 5-БМФ и 2,5-ДФФ открывают новые возможности для синтеза разнообразных фурановых производных на основе возобновляемого растительного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Kompanec M.O., Kusch O.V., Litvinov Yu.E., Pliekhov O.L., Novikova K.V., Novokhatko A.O., Shendrick A.N., Vasilyev A.V., Opieda L.O. *Catalysis Communications*. **2014**, V.57, P. 60-63.

[2] Ryabukhin D.S., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., Tarakanov A.A., Boyarskaya I.A., Artamonova T.O., Khohodorkovskiy M.A., Opeida I.O., Vasilyev A.V. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. **2016**, V. 12, P. 2125-2135.

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е.С. Сашина, Н.П. Новоселов

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна*

The report to consider and generalize results of many recent experimental and theoretical studies, and discuss the following topics: a) relationships between structure of ionic liquids, their physico-chemical properties and dissolution ability with respect to the cellulose and other natural polymers; b) mechanism of dissolution and solvation of cellulose in particular solutions of ionic liquids; c) mechanism of dissolution and solvation of cellulose in particular solutions of ionic liquids; and also d) possibility to produce biopolymer mixtures by solutions and properties of such mixtures.

Процессы растворения служат основой технологии переработки неплавких биополимеров на волокна, пленки и другие материалы – полисахаридов (включая целлюлозу и хитозан), полипептидов (такие как фиброин и кератин). Хорошая совместимость с живыми организмами, биоразлагаемость, обусловили постоянно растущий интерес к материалам из этих полимеров, в том числе в биоинжиниринге.

Подбор современных растворителей для процессов переработки и модификации биополимеров в растворах представляет собой трудную задачу. Перевести в растворенное состояние природные полимеры с упорядоченной структурой (например, целлюлозу, хитозан) способны лишь немногие растворители, по механизму сольватации их можно разделить на прямые и образующие стабильные или нестабильные производные с биополимером. В последние годы выяснилось, что ионные жидкости весьма перспективны для растворения, гомогенных реакций химической модификации, смешения целлюлозы и многих других биополимеров в растворах. Кроме того, после растворения и формования полимеров в осадительную ванну ионные растворители могут быть регенерированы и возвращены вновь и вновь в технологический процесс.

Из огромного количества известных ИЖ далеко не все способны растворять целлюлозу и другие природные полимеры. Целлюлоза и другие полисахариды лучше всего растворимы в пиридиниевых и имидазолиевых солях. Возможность варьирования структуры катиона путем введения разного количества и размеров заместителей, плюс возможность сочетания

пар катион-анион открывает перспективу разработки научного подхода к выбору растворителя.

Доклад посвящен исследованию взаимосвязи между строением молекул ионных жидкостей и их растворяющей способностью по отношению к биополимерам.

При одном и том же катионе растворяющая способность ИЖ очень существенно зависит от вида аниона, о чем свидетельствуют экспериментальные данные. Можно судить о том, что среди ИЖ с одинаковым катионом наибольшей растворяющей способностью по отношению к природным полимерам обладает жидкость с ацетат-анионом – при прочих равных условиях в них можно растворить вдвое больше целлюлозы, чем в хлоридах, и в 5 раз больше чем в бромиды или тиоцианатах. По данным квантово-химических расчетов, более высокие значения зарядов на электронодонорном центре молекулы растворителя и обуславливают бóльшую растворяющую способность ионного растворителя по отношению к природным полимерам.

В катионах ИЖ можно менять количество, взаимное положение и наконец длину заместителей гетероциклических колец. ИЖ с одним заместителем имеют технологически неоправданно высокую температуру плавления; введение второго заместителя обеспечивает хорошую растворяющую способность по отношению к целлюлозе; добавление третьего немедленно снижает растворяющую способность ИЖ, а появление четвертого и пятого ведет к полной потере растворяющей способности. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к целлюлозе обладают ИЖ с катионами где два заместителя находятся в мета-положении относительно друг друга, у пара-замещенных она ниже, и наименьшая у солей орто-замещенными катионами.

Влияние алкильных заместителей в кольце на растворяющую способность ИЖ состоит, с одной стороны, в индукционном эффекте смещения электронной плотности в кольцо, таким образом гасится положительный заряд катиона. Кроме того, монотонный рост длины алкильного радикала влечет за собой уменьшение плотности полярного компонента в структуре растворителя и увеличение доли неполярного, возрастает гидрофобность растворителя. Поэтому используемые на практике ИЖ обычно содержат катионы с заместителями не длиннее 2-4 атомов углерода.

В последние годы Финляндии создан пилотный проект, предусматривающий получение целлюлозных волокон из растворов в ИЖ, технологию назвали IONOCELL. Практическое применение могут найти

многие смеси на основе полисахаридов и полипептидов, некоторые из них уже стали основой промышленно производимых биоразрушаемых материалов для медицины, биотехнологии и других отраслей.

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БУМАГИ И КАРТОНА

*А.С. Амосов, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, И.И. Пиковской
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова*

There are many pollutants in paper and cardboard, but we are focused on anthraquinone and phthalates. Anthraquinone is used in the delignification of cellulose as a redox catalyst. Phthalates are esters of o-phthalic acids, which used as plasticizers in a variety of polymer coatings on paper. The need to control the content of these substances associated with their toxic and carcinogenic properties. Such extraction methods of pollutants in pulp and paper products as supercritical fluid extraction (SFE), accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction were compared. It is shown that the maximum yield is achieved by using a system of ASE with a methanol as extractant. We have proposed an approach quantification of anthraquinone in the paper by the method of liquid chromatography / tandem mass spectrometry.

Широко известным способом повышения эффективности технологий делигнификации древесины в щелочной среде и повышения выхода технической целлюлозы является введение в варочный раствор 9,10-антрахинона, играющего роль катализатора окислительно-восстановительных превращений с участием компонентов древесины и защищающего полисахариды от щелочной деструкции [1]. Учитывая токсические свойства этого соединения, введение его на стадии варки целлюлозы ограничивается нормативом 0,1% АХ по отношению к абсолютно сухой древесине, а содержание антрахинона в готовой бумаге не должно превышать 30 мг/кг из-за возможности попадания его на кожу человека, а также в пищевые продукты, контактирующие с упаковкой [2].

Другим исключительно важным контаминантом продукции целлюлозно-бумажной промышленности являются эфиры о-фталевой кислоты – фталаты, используемые в качестве пластификаторов в различных полимерных покрытиях на бумаге и картоне. Кроме того, фталаты до сих

пор применяются как добавки в проклеивающих композициях, в том числе при производстве оберточной бумаги и упаковочного картона, используемых для упаковки пищевых продуктов [3]. Учитывая высокую канцерогенность и достаточно легкую миграцию фталатов из бумаги в пищевые продукты, во многих странах их применение при производстве упаковочной бумаги и картона запрещено со второй половины 2000-х годов. Однако, как показывают исследования, приобретенный даже в Евросоюзе картон может содержать значительные количества данных токсикантов [4].

На первом этапе работ было проведено сравнение различных методов экстракции (сверхкритическая флюидная экстракция, экстракция под давлением, экстракция по Сокслету) для выделения загрязнителей продукции целлюлозно-бумажной промышленности. Показано, что экстракция под давлением с использованием метанола в качестве экстрагента является перспективным методом для извлечения фталатов, определены оптимальные условия экстракции.

При помощи масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием масс-спектрометра с орбитальной ионной ловушкой установлен широкий круг загрязнителей, экстрагируемых из продукции целлюлозно-бумажных комбинатов разных областей России и стран ближнего и дальнего зарубежья.

Предложен подход к количественному определению антрахинона в бумаге и картоне методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Подобран метод ионизации – АРСІ (химическая ионизация при атмосферном давлении), оптимизированы параметры источника. Изучены MS²-спектры антрахинона, установлены основные ионные переходы. С использованием сорбента с привитой октадецильной фазой и смеси «метанол-вода» (4:1) в качестве элюента достигнуто время выхода антрахинона ~8,5 минут. Определён нижний предел обнаружения антрахинона, составивший доли мкг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско А.В., Романова Ю.В. Антрахинон – вчера, сегодня, завтра // Лесной журнал. 2006. №6. С. 109-113.
2. The potential for migration of anthraquinone from unbleached linerboard. Special report No. 08-02. Research Triangle Park. NC: National Council for air and Stream Improvement. Inc., 2008.
3. Химическая энциклопедия / М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 192–193.

4. Mylchreest E., Cattley R., Foster P. Male reproductive tract malformations in rats following gestational and lactation exposure to di(n-butyl) phthalate: an antyandrogenycmechanisme? // Toxicological Science. 1998. Vol. 43. P. 47-60.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$

*И.М. Бабкин, Н.Ю. Кузяков, Ю.Г. Хабаров, В.А. Вешняков, В.А. Плахин
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова, Россия, 163002 г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17*

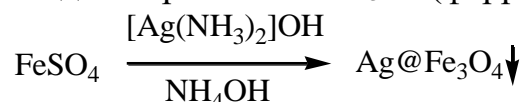
The new method of the magnetic fluid synthesis, based on redox reaction of Fe (II) with $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, was developed. Limitation of the magnetically active particles agglomeration achieved through the using of lignosulfonates and tetraethylammonium hydroxide.

Наноразмерные объекты обладают необычными свойствами, связанными с размерными эффектами, поэтому возможности использования их в катализе, микроэлектронике, хранении информации, доставке лекарственных средств, при создании биодатчиков [1], обусловили активное исследование наноразмерных благородных металлов – серебра, золота, палладия. Сочетание преимуществ магнитных материалов и благородного металла открывает новые возможности для достижения каталитической активности и эффективной магнитной сепарации [2].

Известны многочисленные методы получения нанокластеров металлов: металло-паровой синтез [3], методы использования обратных мицелл [4] и матриц с контролируемым размером полостей и пор [5], синтез в разбавленных растворах [6]. Появились работы, посвященные металлическим наночастицам разного состава внутреннего объема и поверхностного слоя [7]. Наиболее популярным, способом получения металлических наночастиц является восстановление металлов из соответствующих солей в водных растворах или растворах органических растворителей в присутствии стабилизаторов. В качестве восстановителей обычно используют водород [8], литийалюминийгидрид и борогидриды металлов [9], спирты и амины [10]. Стабилизаторами наночастиц являются высшие спирты и полиолы [11], тиолы [12], ПАВ [13], полимеры [14], [15].

В большинстве методов синтеза, содержащего серебро магнитоактивного соединения (МС) первоначально проводится синтез магнитоактивной фазы и затем каким-либо способом формируется компонент Ag (0) [16], [17], [18], [19].

Совместить эти два процесса удалось с помощью синтеза МС за счет редокс-превращения, в котором часть катионов Fe(II) окисляется [Ag(NH₃)₂]OH и происходит образование Fe₃O₄ (ферритизация):



Для конденсации Ag@Fe₃O₄ композита смешивали 1 мл водного раствора аммиака (25 %) и 0,2...1 мл 0,2 М раствора AgNO₃, затем добавляли 1 мл 0,1 М раствора FeSO₄(II). При этом сразу же выделялся быстро седиментирующий осадок, окрашенный в черный цвет. Кинетику формирования магнитной активности оценивали по величине относительной магнитной активности (ОМВ). Полученные результаты сведены в таблице.

Таблица 1 – Зависимость магнитной активности от расхода AgNO₃

№	Объем раствора AgNO ₃ , мл	ОМВ (г/г Fe) после начала ферритизации через		
		5 мин	60 мин	120 мин
1	0,2	4,6	7,7	14,4
2	0,5	19,9	24,1	20,9
3	0,75	18,2	19,4	21,0
4	1	12,2	12,2	13,4

Как видно из полученных результатов образующийся в результате редокс конденсации Ag@Fe₃O₄ композит обладает высокой магнитной активностью. В исследованных условиях не удалось остановить конденсацию на стадии формирования наноразмерных частиц композита.

Эту проблему удалось решить в условиях проведения синтеза МС в присутствии лигносульфонатов (ЛСТ) и тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ), при этом образуется раствор, обладающий магнитной активностью. Эксперименты, в ходе которых объемы растворов изменяли в широких пределах, позволили выявить расходы реагентов, при которых образуются растворы МС: ЛСТ – 0,56...0,7 г/г Fe; AgNO₃ – 0,12...0,58 г Ag/ г Fe; ТЭАГ – не менее 12,6 г/г Fe. Такие растворы были устойчивыми в течение всех 20 дней наблюдений. Формирование магнитной активности происходит постепенно при хранении раствора (рис. 1).

По-видимому, это связано с тем, что в щелочной среде окисление сопровождается образованием гидроксокомплексов, которые в дальнейшем

постепенно превращаются в Fe_3O_4 за счет оляции и оксоляции. Оксоляция проходит как процесс дегидратации за счет перераспределения электронов с участием двух образующих водородную связь ОН-групп у одного катиона железа, а оляция – у двух катионов железа. При этом зависимости OMB от $lg(\tau)$ для различных серий экспериментов являются линейными ($R^2=0.971-0.993$). Наибольшей магнитной активностью обладают растворы МС, синтезированные при расходе ТЭАГ 65 г/г Fe.

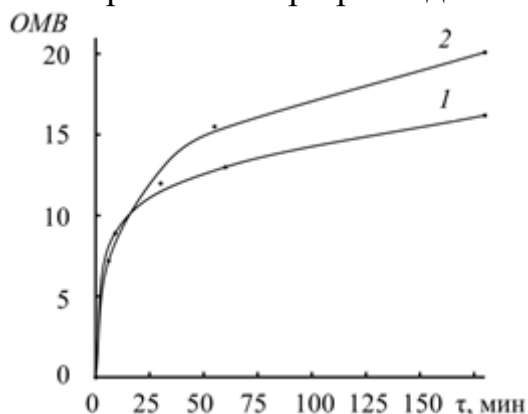


Рисунок 1 – Динамика формирования магнитной активности МС,

синтезированного при расходах: $AgNO_3$ – 0,35 г Ag/г Fe, ТЭАГ – 65 г/г Fe, ЛСТ – 0,56(1) и 0,7(2) г/г Fe

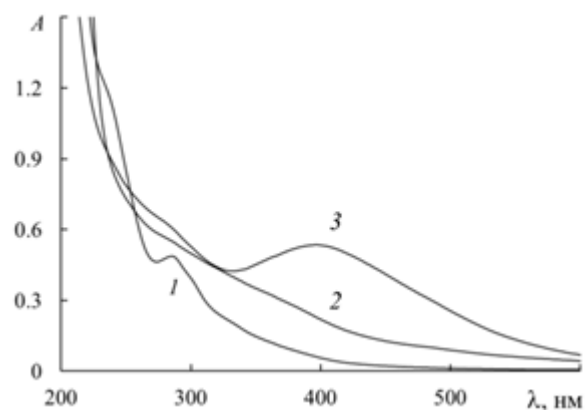


Рисунок 2 – Электронные спектры раствора ЛСТ(1), магнитной жидкости, синтезированной на основе нитрозированных ЛСТ (2), раствора МС (3)

В отличие от электронных спектров ЛСТ (1) и магнитной жидкости (2), синтезированной на основе нитрозированных ЛСТ [20], на спектрах растворов МС (3) имеется широкая полоса поглощения в области 400 нм (рис. 2), что обусловлено поглощением наночастиц серебра [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao A., Sinsermsuksakul P., Yang, P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. N 28. P. 4597-4601.
2. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A. et al. Magnetically recoverable nanocatalysts // *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 111. N 5. P. 3036-3075.
3. Пат. 2397045 РФ. Способ получения субмикронных частиц алюминия, покрытых слоем оксида алюминия / Березкина Н.Г., Жигач Ф.Н., Лейпунский И.О. и др. // *Бюл.* 2010. № 23.

4. Спири́н М.Г., Брички́н С.Б., Разу́мов В.Ф. Использование обратных мицелл для получения наночастиц золота ультрамалого размера // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1-2. С. 121-126.
5. White R.J., Luque R., Budarin V.L. et al. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol.38. N 2. P. 481-494.
6. Jia C.-J., Schüth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. N 7. P. 2457-2487.
7. Ghosh R., Paria C., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 4. P. 2373-2433.
8. Helgadóttir I.S., Arquillière P.P., Brua P. et al. Synthesis of bimetallic nanoparticles in ionic liquids: Chemical routes vs physical vapor deposition // Microel. Eng. 2013. Vol. 107. P. 229-232.
9. Kim F., Connor S., Song H. et al. Platonic Gold Nanocrystals // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. N 28. P. 3673-3677.
10. Kawasaki H. Surfactant-free solution-based synthesis of metallic nanoparticles toward efficient use of the nanoparticles' surfaces and their application in catalysis and chemo-/biosensing // Nanotechnol. Rev. 2013. Vol. 2. N 1. P. 5-25.
11. Huaman J.L.C., Sato K., Kurita S. et al. Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion assisted alcohol reduction for conducting ink // J. Mat. Chem. 2011. Vol. 21. N 20. P. 7062-7069.
12. Yee C., Jordan R., Ulman A. et al. Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride // Langmuir. 1999. Vol. 15. N 10. P. 3486-3491.
13. Cushing B., Kolesnichenko V., O'Connor C. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 9. P. 3893-3946.
14. Toshima N. Polymer-Metal Nanoparticle Complexes for Improving the Performance of Liquid Crystal Displays. // Macromol. Symp. 2011. Vol. 304. N 1. P. 24-32.
15. Reetz M.T., Quaiser S.A. A New Method for the Preparation of Nanostructured Metal Clusters // Angew. Chem. Int. Ed. 1995. Vol. 34. N 20. P. 2240-2242.
16. Hao D., Cheng-Min S., Chao H. et al. Synthesis and properties of Au-Fe₃O₄ and Ag-Fe₃O₄, heterodimeric nanoparticles // Chin. Phys. B. 2010. Vol. 19. N 6. P. 066102.

17. Liu C.H., Zhou Z.D., Yu X. et al. Preparation and characterization of Fe₃O₄/Ag composite magnetic nanoparticles // Inorg. Mat. 2008. Vol. 44. N 3. P. 291-295.

18. Пат. 95222 Україна. МПК (2014.01) C01G 5/00, C01G 49/00. Спосіб одержання магнітного нанокompозиту Ag@Fe₃O₄ з острівковим покриттям / Чан Т.М., Левітін Є.Я., Криськів О.С. // Бюл. 2014. № 23. 5 с.

19. Ai L., Zeng C., Wang Q. One-step solvothermal synthesis of Ag-Fe₃O₄ composite as a magnetically recyclable catalyst for reduction of Rhodamine B // Catalysis Communications. 2011. Vol. 14. N 1. P. 68-73.

20. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Синтез магнітоактивного соединения на основе сульфата железа(II) // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С.900-905.

21. Jiang X., Yu A. One-Step Approach for the Synthesis and Self-Assembly of Silver Nanoparticles // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 10. N 11. P. 7643-7647.

КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ В СВЧ-ПОЛЕ

*А.И. Бадогина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, Е.Н. Коптелова
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, г. Архангельск, 163002 (Россия)*

Kinetic laws of process of the microwave extraction of birch bark are studied. A microwave - extraction separately bast and birch bark as a whole is conducted. The division of the cortex into its component parts – the bark and bast, is carried out manually.

The fractions (less than 1 mm, 1-2 mm, 2-3 mm) as bast and birch bark without preliminary separation of the bark and the bast are used. The dependence of the concentration of extractives (EV) of the duration of the extraction of bast and birch bark (with a combined processing of birch bark and bast without prior separation) of various fractions is studied.

Введение

Березовая кора состоит из внешнего слоя (бересты) и внутреннего слоя (луба), которые значительно отличаются своим химическим составом [1]. Основными компонентами бересты являются биологически активные тритерпеноиды, среди которых преобладает бетулин [2], а также субериновые вещества, представляющие собой полиэферы жирных кислот

и гидроксикислот [3]. Луб березовой коры, составляющий основную часть березовой коры (около 80%) содержит водорастворимые вещества, наиболее ценными из которых являются таниды – полифенольные соединения, обладающие дубящими свойствами [4].

В работе [5] приведены результаты исследования кинетики экстрагирования луба березовой коры, алгоритмы расчета внутридиффузионной кинетики процесса экстрагирования – массообменного процесса, осложненного капиллярно-пористой структурой этого материала. Одним из эффективных способов экстракции растительных материалов является микроволновая экстракция в сверхвысокочастотном (СВЧ) поле. При использовании микроволновой обработки в СВЧ-поле продолжительность процесса экстракции сокращается в 10-15 раз по сравнению с традиционными способами экстрагирования (например, экстракцией методом настаивания) [6].

Исследований, которые направлены на изучение кинетических закономерностей процесса СВЧ-экстракции луба, по сравнению с берестой, недостаточно. С целью разработки комплексной технологии переработки березовой коры изучили кинетику процесса экстракции фракций луба, выделенных при измельчении березовой коры и предварительно отделенного и измельченного луба [7].

Экспериментальная часть

Березовая кора, полученная при окорке фанерного кряжа на Архангельском фанерном заводе, использовалась в качестве сырья, которое затем вручную разделяли на луб и бересту. Далее на дробилке истирающего действия отдельно луб и кору (без предварительного деления на бересту и луб) измельчали для получения необходимых фракций (меньше 1 мм, 1-2 мм, 2-3 мм).

Экстракцию вели в СВЧ-камере, подробное описание которой представлено в работе [6]. В наших исследованиях экстракцию проводили при оптимальных условиях: концентрация этилового спирта – 10 %; расход КОН – 16 %; жидкостной модуль (ЖМ) – 16, которые были определены ранее в работе [8].

Навеску (6 г березовой коры и луба) загружали в колбу и заливали соответствующим количеством экстрагента (водный раствор этилового спирта (этанол) с добавлением гидроксида калия). Колбу помещали в СВЧ-камеру и подсоединяли ее к обратному холодильнику, включали мешалку и проводили процесс экстракции с использованием различных фракций луба. Отбор проб экстракта проводили через 2 мин. Полученный раствор

фильтровали, далее фильтрат упаривали на водяной бане. По массе остатка определяли выход ЭВ. Результаты исследования кинетики СВЧ-экстракции луба и коры березы представлены на рисунках 1 и 2.

Наибольшая концентрация ЭВ достигается в результате использования минимальной фракции сырья и наоборот. Значение концентрации для различных фракций луба и коры постепенно возрастает по мере того, как растет продолжительность процесса экстракции в СВЧ-поле. Для того, чтобы наилучшим образом извлекались ЭВ из луба, так и из березовой коры, необходим отбор фракции не более 1 мм.

Выводы

Воздействие СВЧ-поля оказывает сильное влияние на экстракцию берёзовой коры в целом. Значение концентрации ЭВ зависит от используемой фракции сырья. Для более эффективного извлечения ЭВ из луба, так и из березовой коры, необходимо использовать фракцию не более 1 мм.

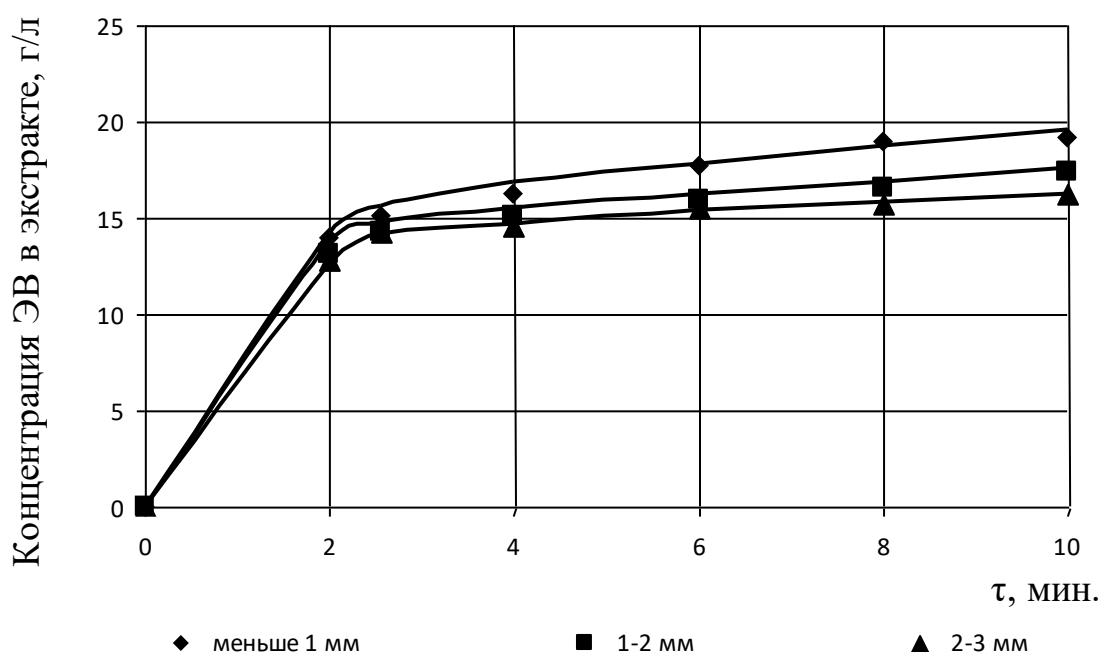


Рисунок 1 – График зависимости концентрации ЭВ в экстракте от времени при СВЧ-экстракции коры березы.

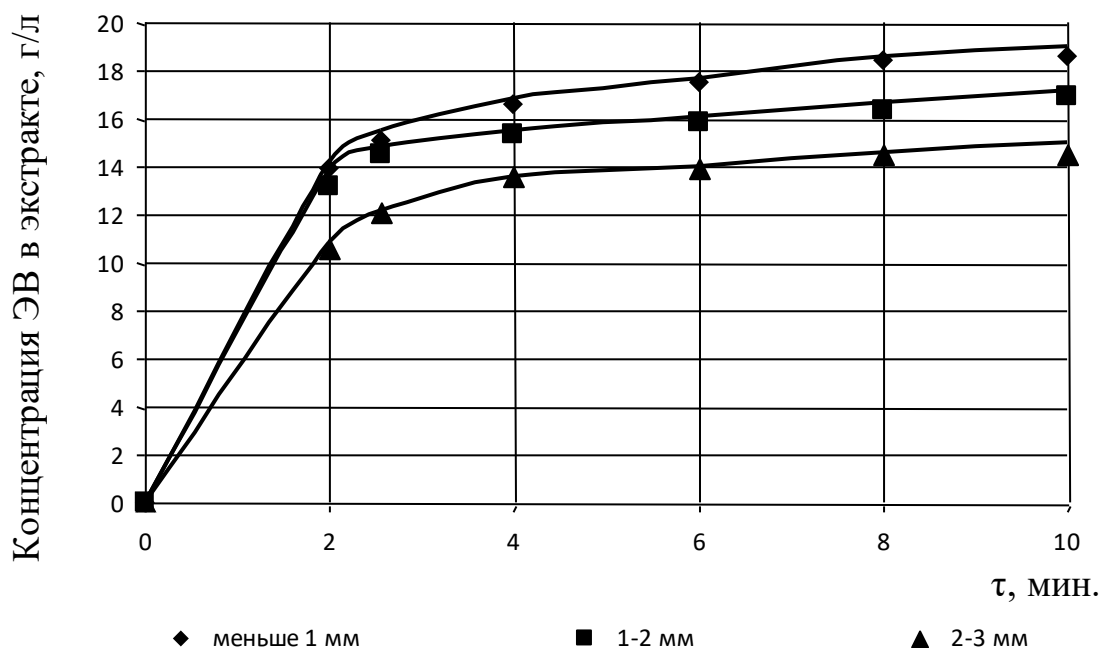


Рисунок 2 – График зависимости концентрации ЭВ в экстракте от времени при СВЧ-экстракции луба коры березы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похило Н.Д., Уварова Н.И. Изопреноиды различных видов рода *Betula* // Химия природных соединений. 1988. Т. 3. С. 325 – 341.
2. Jaaskelainen P. Betulinol and its utilization // *Papier ja Puu*. 1981. V. 10. P. 599 – 603.
3. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. Т. 3. С. 3 – 28.
4. Черняева Г. Н., Долгодворова С.Я., Бондаренко С.М. Экстрактивные вещества березы / Институт леса и древесины СО РАН / Красноярск, 1986. 125 с.
5. Третьяков С.И., Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Бадогина А.И., Макаревич Н.А. Кинетические закономерности процесса экстрагирования луба березовой коры // Развитие Северо-Арктического региона: проблемы и решения: материалы научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова [Электронный ресурс] / сост. С.В. Тевлина, С.В. Рябченко; Сев. (Арктич.)

федер. ун-т имени М.В. Ломоносова. – Электронные текстовые данные. Архангельск: САФУ, 2016. С. 378 – 382.

6. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Извлечение экстрактивных веществ и бетулина из бересты при воздействии СВЧ-поля // Химия растительного сырья. 2013. № 4. С. 159 – 164.

7. Бадогина А.И., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н., Кунавин А.А., Матухин А.Л. Совмещенная переработка бересты и луба // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18-20 ноября 2015 г. – Мн.: БГТУ, 2015. С. 370 – 372.

8. Захарова А.И., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н. Выделение экстрактивных веществ из луба коры березы при воздействии СВЧ-поля // Лесной журнал. 2015. № 4. С. 148 – 155.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ПОЛЕГАНИЮ У ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ

Н.Г. Базарнова, Л.И. Тихомирова, М.С. Попова

*ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», пр. Ленина, 61,
Барнаул, 656049 (Россия), L-tichomirova@yandex.ru*

Summary

Lodging is one of the main factors hindering the growth of productivity of wheat in modern conditions the General rapid rise of farming. To increase resistance to lodging by using substances affecting physiological processes of plant growth. At the Department of organic chemistry, Altai state University developed the drug an Eco-Stim based on karboksimetilirovaniya plant waste. Proven poststimulus effect of the drug in the cultivation of spring soft wheat. The strength gain due to the increase in diameter and wall thickness of the straw, the degree of lignification does the cell walls of mechanical tissues of treated plants was the increased mechanical strength of the stem and resistance to lodging resistance in spring wheat.

Полегание посевов является одной из причин крупных (от 15 до 50%) потерь урожая зерновых культур. В период колошения-цветения, потери достигают 30 -45%, в фазу молочной спелости -20-25 %, а в восковой

спелости-12-15%. К тому же колоски полегших растений могут быть поражены грибными и бактериальными заболеваниями, исключающими использование зерна на продовольственные цели. [1].

В стеблях устойчивых к полеганию сортов накапливается больше лигнина, клетчатки и подвижных углеводов, составляющих механические ткани стебля. Они характеризуются высокой лигнификацией, повышенным содержанием целлюлозы.

Повысить устойчивость к полеганию можно с помощью ретардантов, веществ, влияющих на физиологические процессы роста растений. Результатом их применения является уменьшение длины соломины за счет укорачивания длины междоузлий. Кроме того, некоторые из них стимулируют развитие корневой системы и способствуют повышению стойкости растений к неблагоприятным условиям. Но применение ретардантов вызывает гормональный стресс у растений.

На кафедре органической химии Алтайского государственного университета разработаны способы карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [2, 3]. Карбоксиметилирование лигнина в составе растительного сырья приводит к образованию структур, сходных по своему составу с молекулами регуляторов роста растений ауксинового типа действия, характерной особенностью которых является наличие ароматического кольца или группы колец и боковой цепи с кислотной группой. Лабораторные эксперименты и испытания в промышленных условиях показали рострегулирующую активность у препарата Эко-Стим (ТУ 928900-005-02067818-2015. 01.04.2015).

Целью наших исследований являлось изучение ростстимулирующей активности препарата Эко-Стим на разных этапах развития яровой мягкой пшеницы, особенностей анатомо-морфологического строения растений и биохимического состава соломины.

Были заложены опыты по выращиванию сорта яровой мягкой пшеницы «Омская 36» в закрытом грунте. Перед посевом семена пшеницы обрабатывали водным раствором препарата Эко-Стим из расчёта 0,5 г/л в течение 4 суток. Концентрация выбрана на основе модельных экспериментов [4]. В качестве контроля семена проращивали в воде.

Корневое полегание иногда проявляется при отсутствии или слабом развитии у злаков вторичной корневой системы. Препараты на основе карбоксиметилированного растительного сырья оказывают стимулирующие действие на корнеобразование в условиях культуры ткани у ириса сибирского и копеечника чайного [5]. В нашем опыте наблюдали достоверно увеличение длины стебля и общей длины корней на 30, 4% и

42,0% соответственно в результате проращивания зерна пшеницы в растворе Эко-Стим (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние Эко-Стим на развитие пшеницы на этапе проращивания (4 суток)

Варианты опыта	Длина стебля, см	Число корней, шт	Общая длина корней, см
Без обработки	0,73±0,1*	2,84±0,22	4,66±0,77*
Обработанные	1,05±0,08*(+30,4%)	3,12±0,14	7,95±0,75*(+42,0%)
tф.>tт.	P<0,05		

Наблюдение развития пшеница на разных фазах выявило определённые отличия основных показателей (числа побегов, средней и общей длины побегов) у обработанных и необработанных растений.

В фазе всходов (8-11 сутки наблюдения) число побегов на 16,1%, а средняя длина на 24,2% в опыте превышали контроль. Далее в фазу кущения средняя длина побегов превышала только на 15,1%, а число побегов не имело достоверных отличий. И наконец, в фазу выхода в трубку показатели развития обработанных растений не отличались от показателей контрольных. Данный факт говорит о том, что однократная предпосевная обработка стимулятором позволяет наблюдать его действие на определённом сроке (табл. 2). При этом визуально отмечали утолщение соломины обработанных растений за счёт большего диаметра. Нами изучено анатомо-морфологическое строение растений и биохимический состав соломины обработанных и контрольных образцов.

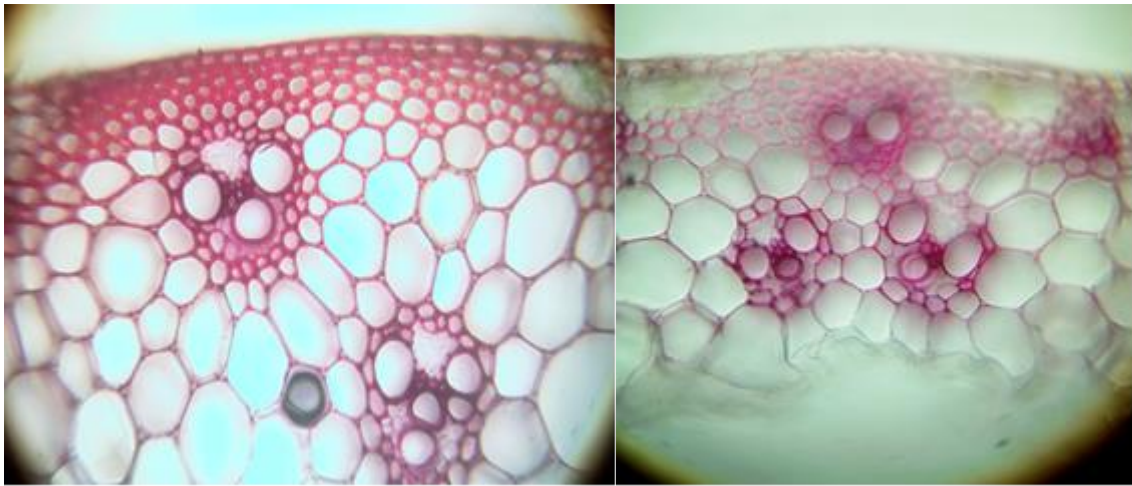
Таблица 2 – Влияние Эко-Стим на развитие пшеницы на этапе всходов, кущения и выхода в трубку

Фазы роста	Без обработки			Обработанные		
	число побегов, шт.	средняя длина, см	общая длина побегов, см	число побегов, шт.	средняя длина, см	общая длина побегов, см
8 суток, всходы	1,0	6,30±0,52*		1,0	8,32±0,47* (+24,2%)	
11 суток, всходы	1,30±0,07*	15,89±1,0	20,65	1,51±0,07* (+16,1%)	14,55±0,9	21,97 (+6,3%)
22 суток кущение	1,95±0,1	24,86±0,86*	48,47	2,0±0,1	28,62±0,79* (+15,1%)	57,24
30 суток выход в трубку	3,0	25,43±0,71	76,29	3,0	25,49±0,83	76,47
tф.>tт.	P<0,05					

Второй тип — стеблевое полегание; оно связано с недостаточным развитием механических тканей. При стеблевом полегании происходит изгиб, а иногда надлом соломины у основания из-за несоответствия между динамическими нагрузками на нижнюю часть стебля и ее прочностью. В этом случае растение «складывается» на уровне почвы.

Гистохимическими методами нами изучена степень лигнификации соломины пшеницы в фазу выхода в трубку. Срезы побегов обрабатывали 1% спиртовым раствором флороглюцина и соляной кислотой. Лигнифицированные вторичные клеточные стенки механических и проводящих тканей окрашивались в вишнёвый цвет. По интенсивности окрашивания делали вывод о степени одревеснения клеточных оболочек. Вторичные клеточные стенки механической ткани – склеренхимы в области первичной коры у обработанных препаратом растений были интенсивнее окрашены. При этом клеточные стенки элементов ксилемы (сосудов и трахеид) в малых и больших проводящих пучках по интенсивности окрашивания у обработанных и не обработанных растений не отличались.

В фазе выхода в трубку происходит быстрый рост стебля в длину вследствие образования новых клеток и их растяжения. В нижней части междоузлия активно образуются новые клетки. Оболочки молодых клеток остаются некоторое время неодревесневшими, тонкими и мягкими. Они еще не способны оказать сопротивление механическим воздействиям на стебель. Поэтому даже при слабом ветре происходит полегание из-за изгиба в нижней части второго междоузлия. В нашем эксперименте обработанные растения имели более прочный стебель за счёт большего диаметра соломины 3400 мкм (+26%) - у опытных экземпляров и 2500 мкм - у контрольных. Прочность у обработанных растений увеличивала толщина стенки соломины - 659 мкм (+19%), в отличие от необработанных – 552 мкм (рис.).



а)

б)

Рисунок 1 – Поперечные срезы соломины пшеницы, обработанные 1% флороглюцином и соляной кислотой: а) растения, выращенные со стимулятором Эко-Стим, б) контрольные растения (×400)

Таким образом, усиление прочности за счёт увеличения диаметра и толщины стенки соломины, степени одревеснения клеточных оболочек механической ткани обработанных растений препаратом Эко-Стим являлось показателем механической прочности стебля и устойчивости к полеганию у яровой мягкой пшеницы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров А. Озимые — 2016: как избежать полегания посевов / <http://infoindustria.com.ua/subscribe/>
2. Патент №2135517 (РФ). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов/ Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Галочкин А.И., Маркин В.И./ 1999.
3. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
4. Феллер С.В, Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Рострегулирующие свойства карбоксиметилированной древесины сосны// Аграрная наука – сельскому хозяйству: сборник статей V Междунар. науч.-практ. конф.: в 3 кн. Барнаул, 2010. кн. 2. С. 125-127.
5. Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И., Фролова Н.С., Павлушин А.Е., Курчанова Е.А. Влияние стимулятора роста растительного происхождения на морфогенез *Iris sibirica* L., *Hedysarum teinum* Krasnob, и *Syringa vulgaris* L. в культуре *in vitro* // Химия растительного сырья, 2013 – № 3– С. 243-248.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ ДИСПЕРСНО-КАРБОНАТНЫХ И ГИДРОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ МЕРЗЛОТНЫХ ПОЧВ

В.А. Белый¹, В.А. Красавцева², Э.О. Чимитдоржиева³, Л.С. Кочева^{2, 4}

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

²СГУ им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар, Россия

³Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

⁴Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

Lignin as part of soils is a reliable molecular marker for the characterization of the soil-forming substances. Study of composition of soil lignin makes it possible to establish the genesis of the organic matter of cold soils of the Transbaikal region and reveal the influence of freezing and moisture factors on formation of soil horizons of the steppe and forest-steppe permafrost soils. Here, we present the results of the study of the lignin substances isolated from the carbonate-containing and hydrometamorphic chernozems of the Transbaikal region, obtained with use of elemental analysis, IR-spectroscopy, nitrobenzene oxidation, and TG-DSC.

Органическое вещество почвы представляет собой наиболее массивное звено в природном углеродном цикле из-за своих огромных запасов. Степные экосистемы Западного Забайкалья являются ландшафтообразующими и интенсивно используемыми в сельском хозяйстве. Сохранение и повышение их биопродуктивности зависит от понимания процессов их формирования [1]. Условия формирования забайкальских дисперсно-карбонатных черноземов (ДК) отличаются от восточноевропейских «эталонов» суровостью климата и крайне низким коэффициентом увлажнения. Черноземы гидрометаморфизованные (ГМ) характеризуются повышенной гумусностью. Их гидроморфизм обусловлен близким залеганием мерзлоты, поэтому теплообеспеченность и влагообеспеченность грунтовыми водами этих почв недостаточная [2]. Лигнин, как наиболее устойчивый к микробной деструкции компонент растений, является надежным молекулярным маркером трансформаций органического вещества в почвах. Цель работы состояла в установлении закономерностей в структуре лигнина почв в зависимости от районных особенностей, глубины горизонта, и растительности. Образцы почв ДК и

ГМ были взяты с глубин 0-10 см и 10-20 см, смешанные образцы растительности отбирались на каждой экспериментальной площадке.

Термогравиметрией в атмосфере воздуха установлено, что в области температур 200-700 °С образцы почв ГМ теряют в среднем 11,2 % массы, а образцы ДК в среднем 6,7 %. Этот эффект связан прежде всего с выгоранием органики. Данные результаты полностью согласуются с характеристикой ГМ, как содержащей большее количество гумуса, по сравнению с ДК.

Метод селективного выделения лигнина из образцов почвы заключался в его экстракции смесью диоксан:вода 9:1 (+ 0,7 % HCl) при температуре кипения 2 ч. Образцы почв перед выделением лигнина были проэкстрагированы холодной водой и спирто-бензольной смесью.

Таблица 1 – Состав в мол. % основных продуктов нитробензольного окисления (НБО) лигнинов почвообразующих растений: Л-ДК (1), Л-ГМ (4), и почвенных горизонтов: Л-ДК-10 (2), Л-ГМ-10 (5), и Л-ДК-20 (3), Л-ГМ-20 (6), с глубин 0-10 и 10-20 см, соответственно.

Продукт НБО	1	2	3	4	5	6
Фенол	1,7	10,6	16,0	0,5	15,3	16,7
Гваякол	0,5	21,0	2,6	0,1	-	-
<i>n</i> -гидроксибензальдегид	5,1	4,3	4,8	2,6	12,9	76,2
Ванилин	55,8	44,4	52,3	50,4	48,4	7,0
Ацетогваякон	0,4	-	-	0,5	-	-
Ванилиновая кислота	1,9	-	-	0,9	-	-
Сиреневый альдегид	32,8	19,7	24,2	43,2	23,4	-
Сирингильная кислота	0,6	-	-	0,7	-	-

Лигнины почвообразующих растений содержат *n*-кумаровые, сирингильные, и гваяцильные единицы, с преобладанием последних (Табл. 1). Что характерно для травянистых растений, преобладающих в степи. Продукты НБО лигнинов почвенных горизонтов, в отличие от лигнинов почвообразующих растений характеризуются значительным вкладом *n*-гидроксибензальдегида и фенола, производных *n*-кумаровых фрагментов лигнина. У Л-ГМ-10 и Л-ГМ-20 наблюдается резкое увеличение этих компонентов с ростом глубины. В самом нижнем горизонте ГМ (Л-ГМ-20) производные *n*-кумаровых единиц преобладают. У ДК (Л-ДК-10 и Л-ДК-20) эта тенденция менее выражена, но также наблюдается увеличение относительного содержания фенола в продуктах НБО. Известно, что сирингильные единицы лигнины менее стойкие к микробной деструкции [3], вероятно, что их разложение и приводит к накоплению *n*-кумаровых производных с ростом глубины.

Также надо принять в качестве характеристики преобразований резкое снижение выхода продуктов НБО из лигнинов почв, по сравнению с лигнинами растений. Суммарные выходы продуктов НБО в масс. % от навески лигнина: Л-ДК=10,2 %, Л-ДК-10=2,7 %, Л-ДК-20=1,0 %, Л-ГМ=22,6, Л-ГМ-10=0,4%, Л-ГМ-20=0,6%.

ИК-спектры лигнинов почв (Рис. 1 а, б) показывают значительное содержание карбоксильных групп ($\sim 1720 \text{ см}^{-1}$), в то время как четкий пик карбонильных групп, сопряженных с ароматическим кольцом (1650 см^{-1}), проявляющийся у лигнинов растений, отсутствует. В спектрах лигнинов почвы наиболее интенсивной полосой становится 1600 см^{-1} , тогда как 1510 см^{-1} присутствует лишь в виде плеча в образцах Л-ДК-10, Л-ДК-20 (Рис. 1 а), и Л-ГМ-10 (Рис. 1 б). У Л-ГМ-20 она полностью пропадает. Известно, что с появлением дополнительных функциональных групп в бензольном кольце интенсивность 1510 см^{-1} снижается. Следовательно, с увеличением глубины горизонта, ароматическая структура лигнина ГМ меняется более значительно, по сравнению с ДК.

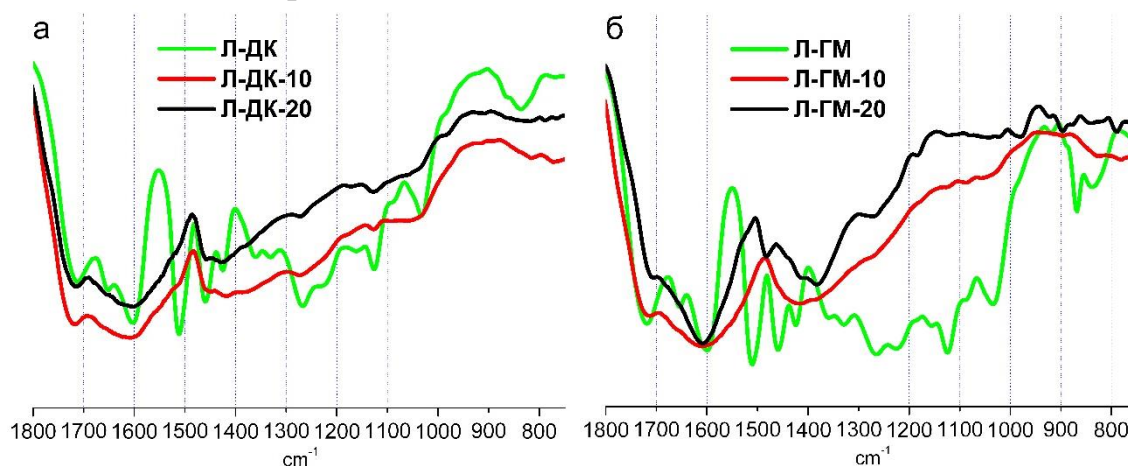


Рисунок 1 – ИК-спектры лигнинов ДК (а) и ГМ (б)

Различия в относительной интенсивности полосы 1460 см^{-1} образцов Л-ДК и Л-ГМ обусловлены различным содержанием метоксильных групп. В спектрах почвенных лигнинов ДК эта полоса превращается в плечо. У Л-ГМ-20 она пропадает полностью, что соответствует данным НБО (Табл. 1) о значительном снижении метоксилированных фрагментов в этом образце. В области 1400 см^{-1} (деформационные колебания (ДК) -ОН, С-О валентные колебания (ВК) фенольных -ОН, ассиметричные колебания COO^- [4]), у Л-ГМ-10 и Л-ГМ-20 наблюдается относительный прирост полос 1417 см^{-1} и 1380 см^{-1} , соответственно, тогда как при переходе от Л-ДК-10 к Л-ДК-20 наоборот наблюдается снижение. Элементный анализ (Табл. 2)

подтверждает возрастание показателя О/С в образцах ДК при увеличении глубины более чем в три раза, у образцов ГМ эта тенденция не столь сильна.

У образцов ГМ наблюдается снижение интенсивности поглощения около 1100 см^{-1} с ростом глубины (1163 см^{-1} – ВК С=О в сложноэфирных группах (типично для травянистых лигнинов); 1125 см^{-1} – ДК С-Н (плоскостные) сингильного кольца; $1136\text{-}1070\text{ см}^{-1}$ – С-ОН в алифатике и С-О в алифатических эфирах [4]), которое значительно более выражено, по сравнению с ДК. Возможно в результате окисления алифатических гидроксильных групп в боковых пропановых цепочках звеньев лигнина.

Таблица 2 – Элементный состав лигнинов почв и почвообразующих растений ДК и ГМ

Образец	С, %	Н, %	О, %	Н/С	О/С
Л-ДК	63,70	5,20	31,10	0,98	0,37
Л-ДК-10	51,12	4,59	44,29	1,08	0,65
Л-ДК-20	46,66	4,77	48,57	1,23	0,78
Л-ГМ	61,09	5,42	33,49	1,06	0,41
Л-ГМ-10	45,75	3,75	50,51	0,98	0,83
Л-ГМ-20	31,37	2,84	65,79	1,09	1,57

Эти закономерности указывают на структурные элементы лигнина, наиболее подверженные изменениям, в условиях формирования почв, которые уже были отмечены в литературе [5]. Соотношение $\text{Н/С} \leq 1$ (Табл. 2) подтверждает ароматический характер образцов лигнина из почв. У образцов ДК ароматичность снижается с ростом глубины, в то время как у ГМ почти не меняется.

Таким образом, можно констатировать, что в гидрометаморфизованных черноземах процессы микробной трансформации структуры лигнина, проходят более активно, чем в дисперсно-карбонатных черноземах.

Исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чимитдоржиева Э.О. Запасы углерода в черноземах и каштановых почвах Западного Забайкалья и эмиссия CO_2 / Автореф. дис. на соискание уч. степени к.б.н. / ИОЭБ СО РАН, Улан-Удэ. 2011. 21 с.
2. Герасимова М.И. География почв России. М.: МГУ, 2007. 333 с.

3. Buurman P., Schellekens J., Fritze H., Nierop K.G.J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons // *Soil Biol. Biochem.* 2007. V. 39. I. 2. P. 607-621.

4. Tinti A., Tugnoli V., Bonora S., Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review // *Journal of Central European Agriculture.* 2015. V. 16. I. 1. P.1-22.

5. Abelenda M.S., Buurman P., Camps Arbestain M., Kaal J., Martinez-Cortizas A., Gartzia-Bengoetxea N., Macías F. Comparing NaOH-extractable organic matter of acid forest soils that differ in their pedogenic trends: A pyrolysis-GC/MS study // *Eur. J. Soil Sci.* 2011. V. 62. P. 834-848.

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ БУМАГИ И КАРТОНА

А.М. Михаилиди¹, В.В. Белькович¹, Н.Е. Котельникова², Н.Н. Сапрыкина², Е.Н. Власова²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

² Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург

The powder celluloses were prepared from two different species of waste: newsprint paper and cardboard. We analyzed the effect of pretreatment by maceration and boiling in distilled water, alkali treatment and bleaching on the physico-chemical properties of the prepared fiber samples. The final powder samples were prepared with an acid hydrolysis of the pretreated samples. The morphology of the surface of the samples and the transverse dimensions of the fibers were estimated with SEM, the elemental content was determined with EDXA and the functional content was revealed with IR-Fourier spectroscopy. While the high “purity” of the powder celluloses, it will serve as a perspective material for application.

Переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющие практический интерес, является важной проблемой в современном обществе. Макулатурная масса (ММ) является источником целлюлозы, поэтому ее использование в качестве перспективного материала для получения целлюлозы представляет интерес. В результате переработки макулатуры получают значительный ассортимент материалов, большую часть которых составляют различные виды бумажной продукции, однако в

последние годы появились исследования, в которых, кроме переработки макулатуры в бумажную продукцию, были предложены методы получения альтернативных конкурентных продуктов волокнистого типа, в том числе микро- и наноцеллюлозы. Цель данного исследования – изучение возможности получения целлюлозных низковолокнистых продуктов из двух видов макулатуры. Поскольку переработка макулатуры является многоступенчатым процессом, необходимо проанализировать влияние каждого этапа обработки ММ – разволокнения, щелочной обработки, отбелики и последующего кислотного гидролиза для получения порошковых материалов.

Использовали отходы газетной бумаги (Б), в основном, с черно-белой печатью, и многоцветно окрашенного картона (К), которые механически измельчали на кусочки $\sim 7 \times 7$ мм (Б) и $\sim 2 \times 2$ мм (К).

Исходные образцы ММ подвергали предварительной обработке в несколько стадий (рис. 1), после чего проводили основной этап – кислотный гидролиз в азотной кислоте.



Рисунок 1 – Последовательность стадий получения порошковой целлюлозы из макулатурной массы

Навески воздушно-сухих образцов (2.5 г) оставляли на сутки в 100 мл дистиллированной воды. После чего образцы кипятили в воде в течение 2 ч. Полученную волокнистую суспензию обрабатывали водным раствором NaOH с концентрацией от 0.03 М до 1.00 М при температуре 100 °С при перемешивании (2 ч). Щелочной раствор удаляли декантацией и промывали ММ водой до нейтральной pH. Отбелку волокнистой суспензии перекисью водорода проводили, добавляя от 3 до 6 мл H_2O_2 (концентрация в растворе 0.8 до 2.6 М), при этом количество циклов отбелики варьировали от 1 до 3 при продолжительности отбелики 20 мин. Из волокнистой массы отливали бумажные листы с использованием рамочной сетки и сушили при комнатной температуре [1, 2]. Полученные полупродукты имели цвет от белого до кремового, на некоторых из них оставались вкрапления печатной краски.

Кислотный гидролиз образцов после щелочной обработки проводили в водных 1.5 М и 3.0 М растворах азотной кислоты при гидромодуле 1:30 при температуре 95-97 °С (2 ч). Полученную суспензию отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Порошковые образцы (ПЦ) имели цвет от белого до зеленовато-бурого.

Анализ образцов, полученных на всех стадиях данных процессов, проводили методами ИК-Фурье спектроскопии, СЭМ и стереоскопической микроскопии и энерго-дисперсионного рентгено-спектрального анализа.

Результаты сравнительного анализа ИК-спектров исходных образцов, полупродуктов после щелочной обработки и отбели и порошковых образцов показали:

- спектры исходных Б и К (рис. 2, а, 1 и б, 1) характерны для образцов с высоким содержанием целлюлозы (присутствие интенсивных полос поглощения в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ и $3000-3600\text{ см}^{-1}$), однако имеют спектральные различия в области $1200-1700\text{ см}^{-1}$, связанные с присутствием лигнина и разницей в его составе, и гемицеллюлоз);
- то же относится к спектрам полупродуктов (рис. 2, а, 2 и б, 2); это показывает, что эффективность предварительной обработки недостаточна для получения делигнифицированных образцов, однако, эти процессы приводят к частичной «очистке» исходных образцов ММ и способствуют разрыхлению поверхностной структуры волокон;
- порошковые целлюлозы в отличие от полупродуктов полностью делигнифицированы, и их спектры характерны для порошковых целлюлоз высокой степени очистки (рис. 2, а, 3 и б, 3).

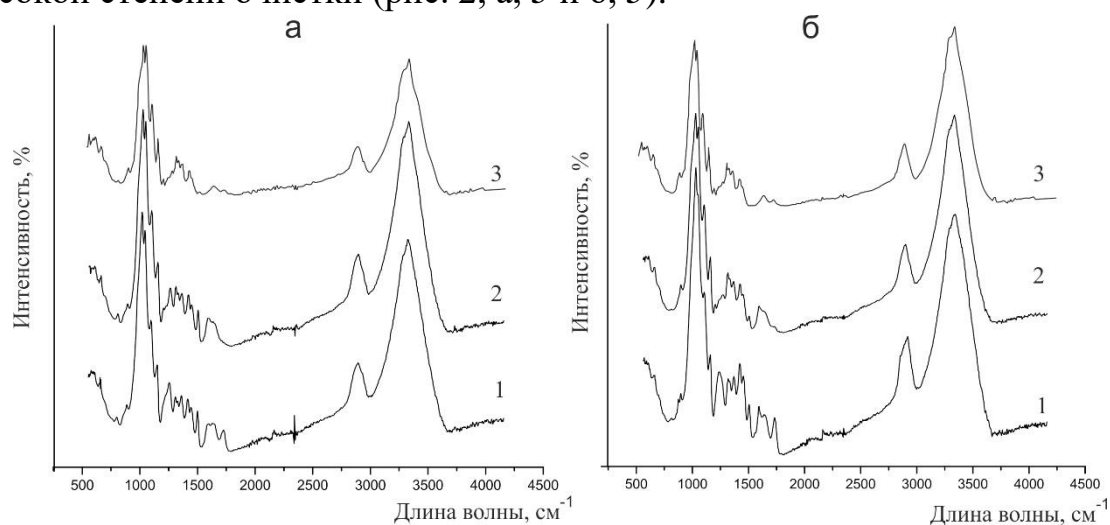


Рисунок 2 – ИК спектры исходных образцов бумаги (а, 1) и картона (б, 1), полупродуктов из бумаги (а, 2) и картона (б, 2) и порошковых целлюлоз из бумаги (а, 3) и картона (б, 3)

Изменения поверхностной структуры исходных образцов после предварительной обработки и гидролиза подтверждают результаты, полученные с помощью стереоскопической микроскопии и СЭМ.

На поверхности исходной бумаги волокна, расположенные хаотично и близко друг другу, удерживаются проклейкой (рис. 3, а), а на поверхности

картона – верхним слоем УФ-лакировки (рис. 3, г). В полупродуктах волокна с поперечными размерами от 1 до 50 мкм (рис 4, а) значительно деформированы и расстояние между ними увеличивается (рис. 3, б). Было также выявлено увеличение поперечных размеров волокон по сравнению с исходными в среднем в 3-5 раз. В порошковых образцах волокна отделены друг от друга, поверхность волокон рыхлая (рис. 3, в, д). Поперечные размеры 88% волокон ПЦ бумаги и 75% ПЦ картона находятся в диапазоне от 1 до 30 мкм (рис. 4, в, д), при этом распределение по размерам в случае порошковых целлюлоз является более однородным, чем в случае полупродуктов.

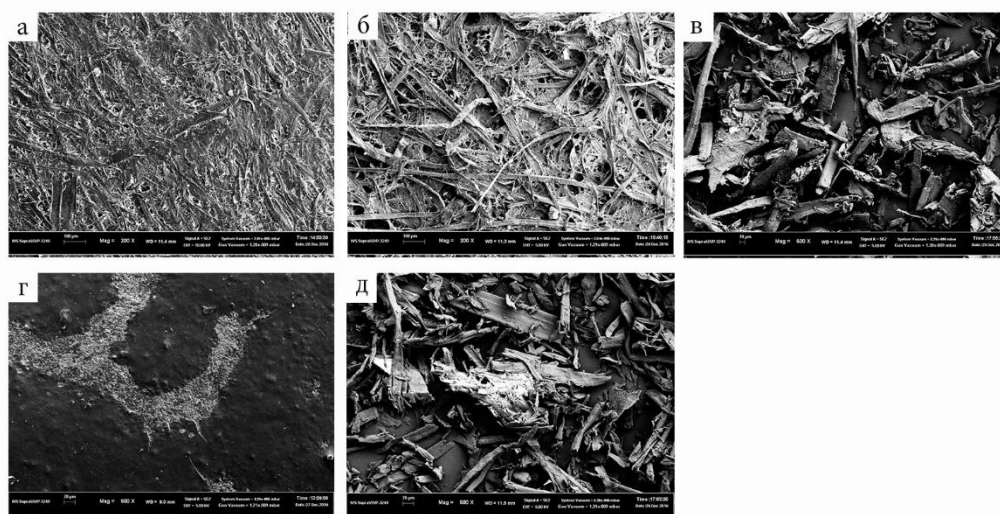


Рисунок 3 – Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образцов исходной бумаги (а), полупродукта (б) и ПЦ (в) из бумаги и исходного картона (г) и ПЦ из картона (д). Увеличение 200х (а, г) и 500х (б, в, д)

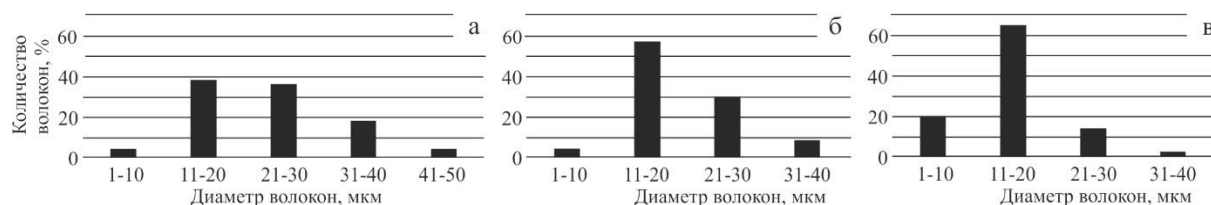


Рисунок 4 – Распределение поперечных размеров волокон в образцах полупродукта бумаги (а), ПЦ из бумаги (б) и ПЦ из картона (в)

Анализ элементного состава образцов с помощью ЭДРА показал присутствие кремния, калия, натрия, кальция, хлора, серы, меди и цинка в составе исходных образцов, большинство которых отсутствует в ПЦ.

Таким образом, по разработанному нами методу получены порошковые целлюлозы из макулатурной массы бумаги и картона,

функциональный и морфологический состав которых соответствует порошковой целлюлозе высокой степени очистки, что может представлять практический интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wan Hazman D., Zaiton A. M., Mohd Nazlan M. M., Sugeng T., Mohd Bakri B., Zainab R.* The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals // *Carbohydrate Polymers*. 2015. № 118. P. 165.

2. Patent 2435892 Ru. The deinking process of printed wastepaper / F.H. Khakimov, T.N. Kovtun, B.V. Akulov // *ВИ*. 2011. № 34. S. 5.

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

Е.М. Бенько¹, А.Л. Кустов¹, Д.Г. Чухчин², В.В. Лунин¹.

*¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет,*

*²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова*

Wheat straw is a potential feedstock for sugar production. Ozonation was tested as a pretreatment method for lignin destruction, enhancing the cellulose accessibility to enzymatic digestion. Effect of ozone consumed on wheat straw delignification was investigated. Visual analysis of the lignin removal from the cell walls during ozonation was carried out using scanning electron microscopy. Relationship between the degree of substrate delignification and its reactivity in enzymatic hydrolyses into sugars was elucidated.

Делигнификация растительного сырья является необходимым этапом его переработки в процессах получения целлюлозы и продуктов на ее основе (сахаров, спиртов и др.). Использование для этих целей озонирования имеет ряд преимуществ перед другими методами, что связано с высокой активностью и селективностью озона по отношению к лигнину и экологической безопасностью процесса [1]. Для разработки научно-обоснованных подходов к созданию озонной технологии делигнификации необходимо знание специфики и общих закономерностей озонирования различных типов растительной биомассы. Ранее нами была исследована

озонная предобработка лиственной древесины осины для последующей ферментации в сахара [2]. Задача настоящей работы состояла в выявлении особенностей озонирования однолетних растений на примере соломы пшеницы.

Исследовали образцы пшеничной соломы (*Triticum L.*) состава: лигнин - 21%, целлюлоза - 40%, гемицеллюлозы - 24%. Размер частиц: фракция 0,6-1,0 мм. Перед обработкой озоном солому увлажняли до $W_{абс.}100\%$. Озонирование проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем при комнатной температуре, начальной концентрации озона ~ 50-60 мг/л, объемной скорости озono-воздушного потока 10 л/ч. Концентрацию озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора определяли спектрофотометрически.

Продукты озонирования анализировали с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1100 с УФ детектором с использованием колонки Rezex ROA-Organic acids, 0,005 M H₂SO₄ в качестве подвижной фазы при температуре 65° и скорости потока 0,5 мл/мин.

Исследование морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM Sigma VP ZEISS (ускоряющее напряжение 10 кВ, детектор InLens). Использовано платино-палладиевое покрытие в соотношении Pt:Pd=80:20 толщиной не более 5 нм, полученного с помощью магнетронного напылительного устройства QUORUM Q150TES.

Отличительной особенностью однолетних растений, по сравнению с древесиной, является относительно низкое содержание лигнина, высокое гемицеллюлоз, а также тонкостенная структура, что, в целом, облегчает процесс делигнификации.

Согласно имеющимся данным, действие озона на лигноцеллюлозные материалы приводит к окислительной деструкции лигнина, частичной солубилизации гемицеллюлоз, целлюлоза затрагивается незначительно [1,3,4]. Среди продуктов озонлиза ароматических структурных субъединиц лигнина с помощью ВЭЖХ обнаружены водорастворимые органические кислоты и кетокислоты – муравьиная, глиоксалева, глиоксаль, щавелевая, уксусная. Значения рН контактных водных растворов падает с 6 до 2 при расходе озона от 0 до 3 ммоль/г. После озонирования и последующего промывания водой образец соломы теряет в зависимости от дозы озона до 40% массы. Количество восстанавливающих сахаров (ВС) в водорастворимой фракции не превышает 5%. Совокупность полученных результатов свидетельствуют в пользу того, что на начальной стадии предобработки соломы озон расходуется преимущественно на взаимодействие с лигнином.

Динамика делигнификации соломы в процессе озонирования исследована с помощью СЭМ-микроскопии поперечных сколов

На поверхности не обработанного озонем образца соломы микрофибрилл целлюлозы практически не видно, они погружены в лигно-гемицеллюлозную массу.

На снимках (рис.1) образца с расходом озона 1,3 ммоль/г (время озонирования 13 мин) на поперечном сколе вторичной клеточной стенки со стороны люмена заметно, как в ходе делигнификации микрофибриллы целлюлозы обособляются от лигноуглеводной матрицы. Отчетливо видны полости между микрофибриллами. При этом микрофибриллы со стороны слоя первичной оболочки по-прежнему погружены в лигноуглеводную матрицу. Таким образом, процесс удаления лигнина из клеточной стенки при озонировании, лимитирован топомхимическими реакциями.

По мере увеличения дозы озона микрофибриллы целлюлозы выявляются более четко, клеточные стенки утрачивают жесткость и могут сминаться (2,4 ммоль/г, 33 мин).

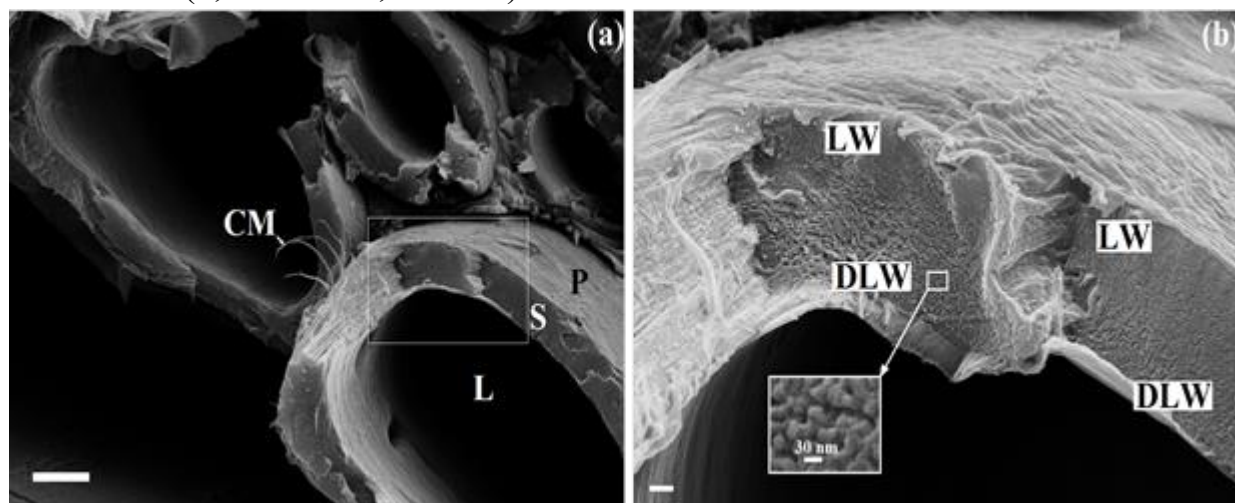


Рисунок 1 – СЭМ-фотографии поперечного скола клеточной стенки пшеничной соломы, обработанной озонем (доза озона 1,3 ммоль/г). Масштабная линейка (a) – 2 мкм, (b) – 200 нм. P – первичная клеточная стенка, S – вторичная клеточная стенка, L- люмен, CM – целлюлозные микрофибриллы, выделенная область – рис b, LW – лигнифицированная клеточная стенка, DLW – делигнифицированная клеточная стенка.

Интенсивная обработка озонем (3,7 ммоль/г, 80 мин) приводит к тому, что микрофибриллы целлюлозы начинают отделяться друг от друга и приобретают хрупкость. На микрофотографиях видны дополнительные поперечные сколы клеточной стенки, характерные для микрофибрилл с

малой молекулярной массой, что указывает на озонолитическую деполимеризацию целлюлозы.

Разрыв гликозидных связей с раскрытием концевых звеньев является основным направлением взаимодействия озона с целлюлозой. Помимо этого, происходит окисление функциональных групп [5]. Таким образом, большие расходы озона в процессе предобработки соломы (>3 ммоль/г) сопряжены с нежелательной модификацией целлюлозы как субстрата для получения глюкозы.

Обработанные озоном образцы пшеничной соломы были исследованы в реакциях ферментативного гидролиза под действием целлюлазного комплекса «Целловиридин Г20Х». Все они показали высокую реакционную способность (рис.2).

Выход восстанавливающих сахаров (ВС) возрастает по мере увеличения количества поглощенного озона, что связано с удалением лигнина и повышением доступности целлюлозы для ферментов. Озонирование с расходом озона более 3 ммоль/г, что соответствует ~3 экв./С₉ФПЕ лигнина, содержащегося в образце, приводит к уменьшению количества продукта.

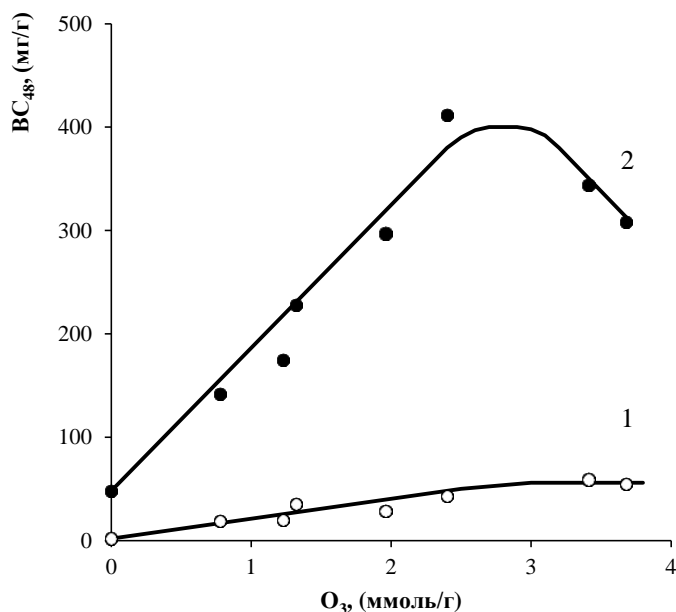


Рисунок 2 – Зависимость выхода восстанавливающих сахаров после озонирования (1) и последующего ферментативного гидролиза (2) соломы пшеницы от расхода озона.

Причины дезактивации образцов при высокой степени делигнификации могут заключаться в частичном окислении полисахаридов, а также в

структурном коллапсе лигноуглеводной матрицы, приводящем к слипанию целлюлозных волокон и уменьшению доступной для ферментов поверхности субстрата [6].

Результаты данного исследования и работы [2] позволяют проследить общие закономерности озонной предобработки соломы и древесины и наметить пути оптимизации делигнификации растительной биомассы озоном.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-08-00876 с использованием оборудования ЦКП химического факультета МГУ и ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S. // *Bioresour Technol.* 2016. V.199. P. 2-12.
2. Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В. // *Журнал физической химии.* 2013. Т. 87. № 7. С.1131-1137.
3. Garcia-Cubero M.T., Gonzalez-Benito G., Indacoechea I. et al. // *Bioresour Technol.* 2009. V.100. P.1608-1613.
4. García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G., Bolado S., Lucas S., Coca M. // *Bioresour. Technol.* 2012. V.107. P. 229-234.
5. Pan G Y.T., Chen C.L. // *Res. Chem. Intern.* 1995. V.21. I.3-5. P.205-222.
6. Wong K.K.Y., Deverell K. F., Mackie K. L., Clark T. A., Donaldson L. A. // *Biotechnology and Bioengineering.* 1988. V.31. P.447.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

*Г.М. Бикбулатова, А.Р. Валеева, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*

One of the most common renewable resources in the Russian Federation is wood. The level of waste in the timber industry makes up 80%, that is, before the consumer reaches an average of 10-15% of the biomass of a tree. Plant material is a polymeric material in which are formed the thermochemical processing of resins and oligomeric products, which can be used as components of binders include bituminous materials. The highest yield of liquid products (up to 75 wt. %) Is achieved with the rapid ablative pyrolysis of biomass. Thus, the development of technology for bitumen and asphalt concrete with the use of liquid products quickly ablative pyrolysis of wood is an urgent task.

Одним из определяющих факторов в социально-экономическом развитии регионов является развитие дорожной сети. Тем не менее, производство дорожных битумов, как правило, осуществляется централизованно, что сдерживает развитие дорожной сети удалённых регионов. Стремление расширить ассортимент органических вяжущих и улучшить свойства вяжущего в различных направлениях стимулирует исследования по созданию композиционных материалов на базе побочных продуктов химической и других отраслей промышленности.

Растительное сырьё является полимерным материалом, при термохимической переработке которого образуются смолы и олигомерные продукты, которые могут применяться в качестве местных компонентов вяжущих битумных материалов.

Наибольший выход жидких продуктов (до 75 % масс.) достигается при быстром абляционном пиролизе биомассы – термическом разложении биополимеров в отсутствие окислительной среды при высокой (до 1000 °C/c) скорости нагрева, малом времени пребывания продуктов в реакционном пространстве и механической активации. Жидкие продукты быстрого абляционного пиролиза включают в себя большое количество соединений с различными свойствами. В частности, они включают в себя как водорастворимые (альдегиды, гидроксиацетатальдегиды, низшие карбоновые кислоты, кетоны, ангидросахара, углеводы), так и водонерастворимые компоненты (ароматические углеводороды и их метиловые эфиры, олигомеры лигнина, смолы и др.). Содержащиеся в данных соединениях функциональные, карбонильные, метоксильные, гидроксильные и карбоксильные группы потенциально должны увеличивать адгезию битумов к минеральному материалу за счёт взаимодействия с основными группами карбонатных пород минеральной фракции асфальтобетона, что на взгляд автора позволит улучшить характеристики вяжущего с использованием местных материалов.

Применению продуктов термического разложения древесины в дорожных вяжущих и укреплению грунтов посвящён ряд работ учёных: Млетовского В.И., Колбаса Н.С. и др. СОЮЗДОРНИИ разработал методические рекомендации, которые допускают добавление отстойных древесных пиролизных смол до 20 % в качестве компонента дорожных вяжущих, снижающего их себестоимость.

Исследовательские работы по применению жидких продуктов быстрого пиролиза, а также их фракций в дорожном строительстве проводятся рядом зарубежных исследователей в университете Айовы (США), а также специалистами компании VTG (Нидерланды). Результаты

исследований показали весьма многообещающую перспективу их использования в дорожном строительстве.

Результаты исследований показали возможность использования в качестве компонента органического вяжущего для асфальтобетона марки П, тип Б жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза в количестве до 10% и пиролитического лигнина до 20% с улучшением адгезионных свойств битумного вяжущего при соблюдении нормативных требований. Установленное увеличение объёма вяжущего позволяет уменьшить расход вяжущего до 4 раз при приготовлении модифицированного асфальтобетона.

Таким образом, разработка технологии получения битумного вяжущего и асфальтобетона с применением жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины является актуальной задачей.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ УГЛЕВОДОВ ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

С.В. Буренков, С.А. Забелкин, А.Н. Грачёв
КНИТУ, г.Казань

The article describes methods to allocate the carbohydrate fraction of fast pyrolysis liquid products.

В связи с бурно развивающейся промышленностью, в Мире все больше встает вопрос о использовании биотехнологий в различных отраслях. Правительства многих стран, в том числе и России приняли стратегии по развитию биотехнологий и увеличению их доли в промышленности. Одним из наиболее перспективных направлений является использование отходов древесины в качестве топлива и химического сырья.

Наиболее привлекательным решением для интеграции данного вида ресурсов в существующую структуру ТЭК является технология быстрого пиролиза, которая позволяет переработать низкокачественную древесину и отходы деревообработки в пиролизную жидкость (до 70%), углистый остаток и газ. Пиролизная жидкость, является устойчивым сырьем для возобновляемых жидкого топлива и химических веществ. Однако у такого богатого химического состава, есть и минусы, и одним из них является

содержание в пиролизной жидкости сахаров. Содержащиеся сахара оказывают негативное влияние на использование пиролизной жидкости в качестве топлива, снижая его теплоту сгорания, также при полимеризации они механически затрудняют её использование облепляя и уменьшая сечения сопла или форсунки через которое топливо подается в камеру сгорания. Следовательно, их наличие в пиролизной жидкости нужно свести к минимуму, а также найти применение полученным сахарам, ферментация сахаров, полученные из лигноцеллюлозной биомассы показывает значительный потенциал с точки зрения затрат, так как это эффективный и возобновляемый источник сырья для производства биоэтанола. Так как сахаробогащенная пиролизная жидкость может использоваться в качестве ферментативного углерода или источника энергии в процессе брожения. Но для использования сахаров, содержащихся в пиролизной жидкости, их нужно экстрагировать.

Были проведены эксперименты по использованию различных методик по экстракции углеводной фракции.

Первым метод был основан на трех-стадийной экстракции. Исходная бионефть при определенном соотношении обрабатывалась н-гексаном, затем нерастворимая в н-гексане часть смешивалась с водой, далее водорастворимая часть обрабатывалась диэтиловым эфиром. И на последнем этапе эфир нерастворимая часть отделялась при помощи декантации. Полученный сироп дополнительно выпаривался для отделения остатка эфира.

Второй метод проводился путём обогащения водой исходной бионефти и механического отделения водорастворимой фазы. Отделение проводилось в центрифуге при 2500 об./мин. В рамках исследования данного метода проводились эксперименты с различными соотношениями воды к бионефти от 0,1 до 1. Также полученная водорастворимая фракция обрабатывалась диэтиловым эфиром. Наибольший потенциал показала методика отделения водорастворимой части бионефти путём центрифугирования с соотношением вода: бионефть 0,1. Так как при данном соотношении достигается наибольший выход сухого продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года, утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. №1715-р.

2. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты. Международный Форум по

возобновляемой энергетике – reenfor-2013, 22 -23 октября 2013 года, С. 134-137, Грачев А.Н., Забелкин С.А., Макаров А.А.

3. Грачев А.Н. Применение процесса быстрого абляционного пиролиза древесных отходов для выработки жидкого биотоплива / А.Н. Грачев, А.А. Макаров, Ю.П. Семенов, А.Н. Николаев, Н.Ф. Кашапов // Вестник Московского государственного университета леса «Лесной Вестник». Москва. – 2009. №366), - С.88-91.

4. Hu et al. Production of value-added chemicals from bio-oil via acid catalysis coupled with liquid-liquid extraction.

5. Solvent Fractionation Method with Brix for Rapid Characterization of Wood Fast Pyrolysis Liquids Anja Oasmaa and Eeva Kuoppala.

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В МЕХАНОФЕРМЕНТАТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Examples of physical and chemical processes occurring during mechanical treatment of individual substances and plant raw materials are listed. Mechanochemical treatment allows increasing the reactivity of the substances included in the plant raw material by increasing the specific surface area, reducing cellulose crystallinity and the overall disordering supramolecular structure of the cell walls. Mechanochemical treatment of plant raw materials together with enzymes can produce of high reactive composites in which reagents are equally distributed over the substrate by no diffusive way. Subsequent chemical reactions with participation of these composites proceed more efficiently, and extraction of reaction products occurs more completely.

В работе представлен обзор работ, описывающих влияние механической активации на факторы, которые принято считать ответственными за реакционную способность растительного сырья: химический состав лигноцеллюлозы, удельная площадь поверхности частиц, степень кристалличности целлюлозы. Особое внимание уделено более тонким супрамолекулярным изменениям клеточных стенок, сведения о которых носят отрывочный характер.

Вклад химического состава сырья проиллюстрирован работами, в которых показано, что результативность ферментативных процессов во многом определяется содержанием в растительном сырье лигнина, необратимо адсорбирующего ферменты из реакционной смеси. В связи с этим обоснован интерес исследователей к низколигнифицированному растительному сырью, например, пустым гроздям масличной пальмы (*Empty Fruit Bunches, EFB*) с содержанием лигнина 10 % [1].

Отмечены примеры, когда выбор растительного сырья, основывающийся только на химическом составе не приводит к ожидаемым результатам из-за различных прочностных свойств активируемых материалов. Так, сравнительные исследования механической активации соломы кукурузы и пустых гроздей масличной пальмы, представленные в [2], показали, что биомасса низколигнифицированных *EFB* гораздо трудней подвергается механической активации, нежели солома кукурузы (содержание лигнина около 20 %). Высказано предположение [3], что ключевую роль в процессах измельчения и увеличения реакционной способности выбранных объектов играет супрамолекулярная структура клеточных стенок.

Следующим по значимости параметром, отвечающим за реакционную способность лигноцеллюлозы, является удельная площадь поверхности материала. Известно, что тонкое измельчение сухого растительного сырья позволяет увеличивать скорость последующих гетерогенных реакций, например, горения, кислотного или ферментативного гидролиза [4].

При этом прямая зависимость между дисперсностью и скоростью процесса наблюдается в случае гетерогенной реакции «твердое – газ», протекающей при сжигании мелкодисперсного лигноцеллюлозного топлива [5-6]. Возможно увеличение интенсивности процессов переноса в несколько раз за счет увеличения реакционной поверхности и снижения энергии активации реакции окисления топлива. В случае, когда реакция протекает на границе «твёрдое – жидкость» удельная площадь поверхности, чаще всего определяемая методом десорбции газов, не коррелирует с начальной скоростью. Для прогнозирования скорости следует применять другие методы определения площади поверхности без учёта микропор диаметром менее 5 нм, например, сорбцию макромолекул или пигментов [7-8].

Приведены результаты, демонстрирующие изменение доступной для ферментов удельной площади поверхности во время механической активации растительного сырья в проточной центробежно-роликовой мельнице.

Из опубликованных источников известно, что снижение степени кристалличности целлюлозы, которым часто принято объяснять увеличение реакционной способности, «работает» лишь для субстратов, не содержащих лигнин. В этом случае скорость процесса обратно пропорциональна степени кристалличности с коэффициентом около 0,9 [9]. В случае материалов, содержащих лигнин, разупорядочение целлюлозных кристаллитов увеличивает скорость и неочевидным образом вносит вклад в суммарный выход реакции. Кроме того, рекристаллизация целлюлозы, хорошо изученная для делигнифицированных объектов, имеет свои особенности для нативных образцов, и с увеличением доли лигнина протекает в меньшей мере [10].

В работе показано изменение степени кристалличности во время механической активации сырья с различной супрамолекулярной структурой клеточных стенок. В случае низколигнифицированных клеточных стенок материал фрагментируется на частицы 50-100 мкм без значительной аморфизации целлюлозы. При механической активации высоколигнифицированного растительного сырья, наоборот, получается менее измельченный продукт, содержащий в своём составе целлюлозу с высокой степенью аморфизации.

Перечисленные факторы, влияющие на реакционную способность растительного сырья, чаще всего проявляются в комплексе. Наиболее ярко иллюстрирует преимущества механической активации процесс, предлагаемый авторами [11]. Разупорядочение структуры лигноцеллюлозы приводит к тому, что скорость ферментативного гидролиза до 6 часов остаётся постоянной (и высокой). После этого, когда аморфный субстрат заканчивается, проводится повторная механическая активация и реакция возобновляется с прежней интенсивностью (рис. 1).

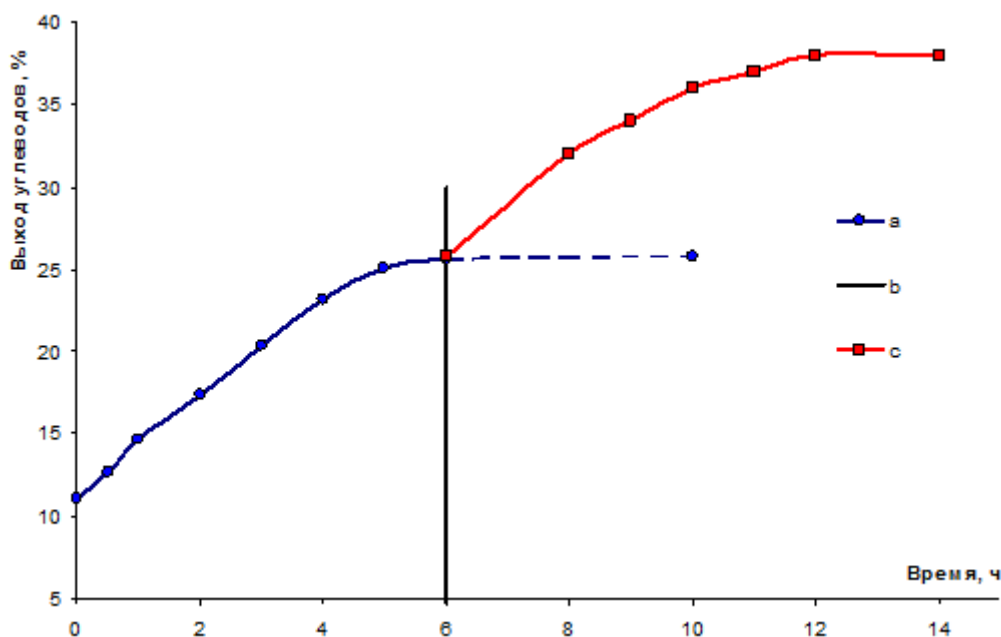


Рисунок 1 – Механически активированный ферментативный гидролиз соломы пшеницы: а – первый цикл гидролиза механически активированного субстрата; b – повторная механическая активация; с – продолжение процесса гидролиза.

Также в докладе отмечается, что основным препятствием для развития механических методов предобработки лигноцеллюлозы является трудность масштабирования лабораторных разработок и переход к промышленному оборудованию. Большинство исследований сейчас выполняются в лабораторном масштабе и направлены на сверхтонкий помол сырья, достижение максимально возможной реакционной способности целлюлозы, что часто не выгодно по энергозатратам [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Umikalsom M.S., Ariff A.B., Karim M.I.A. Saccharification of pretreated oil palm empty fruit bunch fiber using cellulase of *Chaetomium globosum* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998. V. 46. P. 3359-3364.

3. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки // Химия растительного сырья. 2009. №2. С. 53-57.

3. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., et al. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. 2012. V. 47. P. 260-267.

4. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of lignocellulosis wastes to improve ethanol and biogas production: a review // International Journal of Molecular Sciences. 2008. V. 9. P. 1621-1651.

5. Бурдуков А.П., Попов В.А., Чернецкий М.Ю., и др. Использование мелкодисперсного лигноцеллюлозного сырья в качестве твёрдого топлива // Ползуновский вестник. 2013. № 4/3. С. 16-27.

6. Piriou B., Vaitilingom G., Veyssiere B., et al. Potential direct use of solid biomass in internal combustion engines // Progress in Energy and Combustion Science. 2013. V. 39. P. 169-188.

7. Kenealy W., Klungness J., Tshabalala M. Modification of lignocellulosic materials by laccase // 2003 TAPPI Fall Technical Conference: Engineering, Pulping & PCE&I. Atlanta, 2003. P. 9.

8. Клесов А.А., Сеницын А.П. Ферментативный гидролиз целлюлозы. IV. Влияние физико-химических и структурных факторов субстрата на эффективность ферментативного гидролиза // Биоорганическая химия. 1981. Т. 7. С. 1801-1812.

9. Сеницын А.П., Ковалев Г.В., Месса-Манреса С.Р. Сравнительное изучение влияния различных видов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных материалов // Химия древесины. 1984. № 5. С. 60-71.

10. Liang X.H., Gu L.Z., Ding E.Y. Recrystallization behavior of cellulose and lignocellulose from *Pinus massoniana* // Wood Science and Technology. 1993. V. 27, №6. P. 461-467.

11. Патент № 2514408 (РФ). Способ ферментативного осахаривания лигноцеллюлозных материалов / А.Л. Бычков, О.И. Ломовский // 27.04.2014.

12. Kokko L., Tolvanen H., Hamalainen K., et al.. Comparing the energy required for fine grinding torrefied and fast heat-treated pine // Biomass and Bioenergy. 2012. V. 42. P. 219-223.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ХИТОЗАНА

Н.А. Вальчук¹, О.С. Бровко¹, И.А. Паламарчук¹, Т.А. Бойцова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, А.Д. Ивахнов², Д.Г. Чухчин², В.Е. Данилов²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, г. Архангельск

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

Using supercritical carbon dioxide drying the aerogels based on sodium alginate and chitosan were prepared. It was established that prepared aerogels have a developed pore structure, surface area of $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and an average pore size of about 7 nm. It was shown that the aerogels could be used in medicine and pharmacy applications.

Создание новых полифункциональных материалов является приоритетным направлением исследований, которому в настоящее время ученые уделяют большое внимание. Ярким примером таких материалов являются аэрогели, которые представляют собой разветвленные макроскопические трехмерные кластеры, состоящие из микро- и наночастиц [1]. Уникальность таких материалов заключается в том, что при высокой пористости площадь удельной поверхности аэрогеля очень высока и может варьироваться от $500 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом диаметр пор составляет от 2 до 50 нм [2]. Кроме того, аэрогели можно получать как из органических, так и неорганических веществ. Однако благодаря таким свойствам как биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие токсичности, доступность и возобновляемость сырьевых источников предпочтение отдается аэрогелям на основе биополимеров (альгинат, целлюлоза, лигнин, хитозан, белки). Получают аэрогели путем сверхкритической сушки в установке реактора высокого давления. Температура процесса может варьироваться от 40 до 100 °С, а давление от 100 до 200 атм. [3].

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В качестве сверхкритического растворителя используется диоксид углерода. Выбор сверхкритического растворителя обусловлен, в первую очередь, его безопасностью для человека и окружающей среды [4].

Сочетание выдающихся структурных свойств с их физиологической совместимостью приводит к тому, что аэрогели обладают высоким потенциалом к использованию в качестве современных систем доставки лекарств в различных областях фармацевтики и биомедицины.

Настоящая работа посвящена синтезу аэрогелей на основе интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК) альгинат натрия – хитозан (АЛNa-ХТ) различного мольного состава методом сверхкритической сушки в диоксиде углерода и изучению их свойств.

Для получения ИПЭК в качестве катионоактивного компонента в работе использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) 150 кДа и степенью деацетилирования 0,87, выделенный из панцирей крабов. В качестве анионоактивного компонента был выбран альгинат натрия с ММ 70 кДа, выделенный из бурых водорослей Белого моря. ИПЭК готовили при различных соотношениях компонентов в смеси комплекса $Z = \text{АЛNa}/\text{ХТ}$ (0,85; 1,0; 1,2; 1,5).

Затем полученные гидрогели обрабатывались ацетоном в течение 3-х дней для замещения водной фазы гидрогелей на органическую. После этого подготовленные таким образом образцы комплекса были высушены в токе CO_2 , находящимся в сверхкритических условиях при 40 °С, давлении 100 атм с использованием аппарата для сушки MV-10ASFE (Waters, США).

Текстурные характеристики образцов аэрогелей были рассчитаны из изотерм адсорбции–десорбции азота, полученных при 77,4 К с использованием автоматического анализатора удельной поверхности ASAP 2020 и представлены в таблице.

Таблица 1 – Характеристика полученных аэрогелей АЛNa-ХТ

Z	Удельная поверхность по ВЕТ, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
0,85	437	1,6	7,4
1,0	601	2,4	7,8
1,2	490	1,8	7,3
1,5	303	1,1	7,4

Установлено, что варьирование состава комплексов (соотношение анионоактивного и катионоактивного полиэлектролита при формировании комплекса) приводит к изменению их морфологической структуры, что в свою очередь влияет на структуру и свойства получаемых на их основе аэрогелей. Показано, что образцы аэрогелей имеет развитую мезопористую структуру со средним размером пор около 7 нм. Максимальная площадь поверхности (601 г/м²) наблюдается для образца аэрогеля эквимольного

состава ($Z = 1$), что обусловлено особенностью гелеобразования комплекса при данном соотношении компонентов, поскольку в этой области образуется более плотный гель. С изменением содержания ХТ в ИПЭК текстурные характеристики аэрогеля значительно снижаются: удельная поверхность и общий объем пор уменьшается в два раза.

Для изучения адсорбционных свойств аэрогелей использовали изотермы адсорбции паров воды. Набухание аэрогелей в парах воды изучали гравиметрическим методом. На рисунке 1 приведены кинетические кривые набухания аэрогелей, полученных при различных соотношениях компонентов.

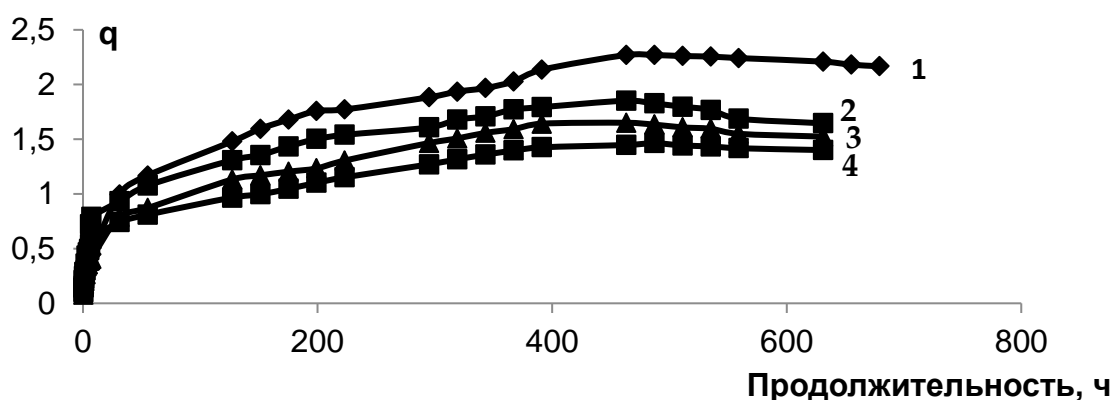


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции паров воды на аэрогелях АЛNa-ХТ при различных мольных соотношениях компонентов смеси (Z) (1 – $Z=0,85$; 2 – $Z= 1,0$; 3 – $Z=1,2$; 3 – $Z=1,5$)

С увеличением содержания АЛNa в композиции структура аэрогелей уплотняется и способность к набуханию уменьшается практически в два раза.

На примере лекарственного вещества (левомецетин) была показана возможность использования полученных материалов в качестве основы для создания раневых повязок. Для сорбции антибиотика использовали образец аэрогеля эквимольярного состава, для которого характерно максимальное водопоглощение.

Комплексы типа антибиотик-наносорбент получали в статических условиях путем добавления к навеске сорбента водного раствора антибиотика с последующим выдерживанием суспензии в течение 18 ч при 20 °С. По окончании сорбции раствор антибиотика отделяли от сорбента фильтрованием с последующим промыванием. Определение десорбции лекарственного вещества из матрицы аэрогеля проводили фотоколориметрическим методом. Результаты представлены на рисунке 2.

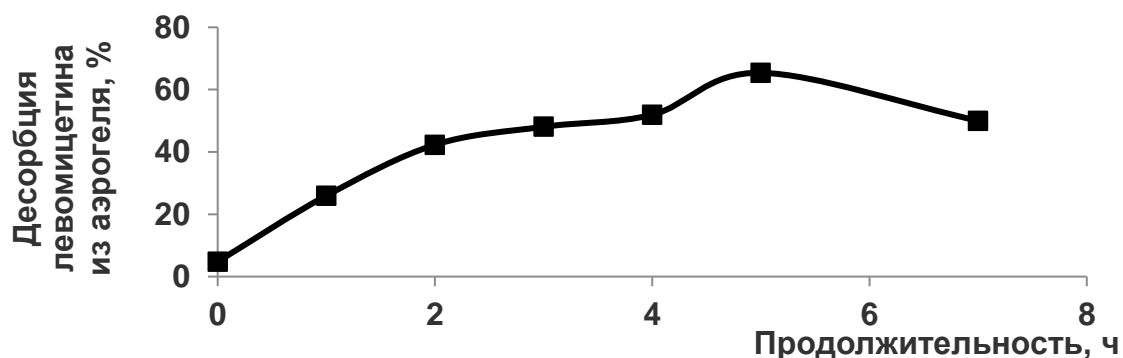


Рисунок 2 – Кривая десорбции левомицетина из аэрогеля при эквимолярном соотношении компонентов

Показано, что за пять часов происходит максимальное высвобождение лекарственного вещества (до 70 %). Такая скорость позволяет равномерно доставлять лекарство в рану и открывает перспективы для использования полученных материалов для создания раневых повязок.

Таким образом, получены аэрогели на основе альгината натрия и хитозана, характеризующиеся развитой пористой структурой, площадью удельной поверхности до 600 м²/г и средним размером пор около 7 нм, которые могут использоваться в качестве основы для создания раневых повязок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alnaief M., Smirnova I. In situ production of spherical aerogel microparticles // *Journal of Supercritical Fluids*. 2011. V. 55, № 3. P. 1118–1123.
2. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. // *Industrial Crops and Products*. 2013. V.41. P. 347–355.
3. Ловская Д.Д., Лебедев А. Е., Меньшутина Н. В. Улучшение фармакокинетических свойств активных фармацевтических ингредиентов путем загрузки в аэрогельную матрицу // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. №1 (150) С.53–56.
4. Dorcheh A. S., Abbasi M. H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. V. 199, № 1-3. P. 10–26.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение –

функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем» и с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ» и оборудования ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФИЦКИА РАН).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТВЕРДОПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ

А.П. Возняковский, С.М. Крутов

¹Федеральное унитарное государственное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева». Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

In this paper, we present parameters of new porous carbon material, which were synthesized from lignin by the self-propagating high temperatures synthesis.

Пористые углеродные материалы (ПУМ) находят применение в самых различных областях материаловедения. И, хотя такого рода материалы известны уже несколько столетий, поиски, как исходных материалов, так и эффективных путей их получения продолжаются до настоящего времени. Традиционно для получения ПУМ используют хорошо отработанные методики различных вариантов пиролиза и гидротермальной карбонизации природных полисахаридов и древесины. Однако от внимания исследователей как-то ускользало наличие огромного количества отходов переработки древесины: лигнина и коры хвойных деревьев. Следует учитывать, что утилизация лигнина и коры является важной экологической задачей, удовлетворительно нерешенной до настоящего времени. Таким образом, их вполне можно рассматривать как исходный материал для получения ПУМ

В качестве перспективного метода получения ПУМ рассматривается использование технологии твердопламенного горения или, в современной терминологии, «самораспространяющегося высокотемпературного синтеза»-СВС. Под термином самораспространяющийся

высокотемпературный синтез (СВС, англ. *Self-propagating high temperature synthesis, SHS*) понимают процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Преимуществом СВС-процессов по сравнению с процессами пиролиза и гидротермальной карбонизацией является простота аппаратного оформления метода, высокие скорости синтеза, возможность проведения синтеза без постоянного подвода энергии от внешних источников питания, возможность проведения синтеза в любой атмосфере или в вакууме, отсутствие принципиальных масштабных ограничений.

В данной работе приведены характеристики материалов, полученного нами при карбонизации природных биополимеров по технологии СВС.

Материалы. Для исследования использованы образцы лигнинов из отвалов Архангельского ЦБК и Кировского БиохХимЗавода. Образцы коры ели получены при окорке деловой древесины для промышленного использования в Ленинградской области.

Исходные материалы сушили до постоянного веса в вентилируемом термостате при 40⁰С. Сухие порошки измельчали в планетарной мельнице до состояния сухого однородного порошка

Проведение синтеза. Порошки исходных веществ и окислителя, взятые в соотношении 1:1, механически перемешивались. Далее, подготовленная смесь порошков диспергировали в шаровой мельнице до получения однородной смеси. Полученная смесь загружалась в стеклянный реактор, объем которого продувался током сухого аргона в течение 5 минут. Для инициации процесса СВС, нижняя часть стакана опускалась в емкость со сплавом Вуда, предварительно нагретого до 200⁰С. О старте и окончании реакции судили по началу и окончанию интенсивного газовыделения.

Карбонизированный лигнин. Выход конечного карбонизированного лигнина (*LC*) составлял примерно 35 % от массы исходного лигнина. Удельная поверхность полученного нами порошка, определенная по методу тепловой десорбции азота, составила $S=250 \text{ м}^2/\text{г}$. Для определения наличия групп с лабильным протоном в структуре карбонизированного продукта использовали методику. Концентрация групп с лабильным протоном составила $C=1,96 \times 10^{-4} \text{ моль/г}$

Для характеристики морфологических особенностей полученных частиц мы использовали методы растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Электронные микрофотографии порошка *LC* представлены на Рис. 1 (A-C).

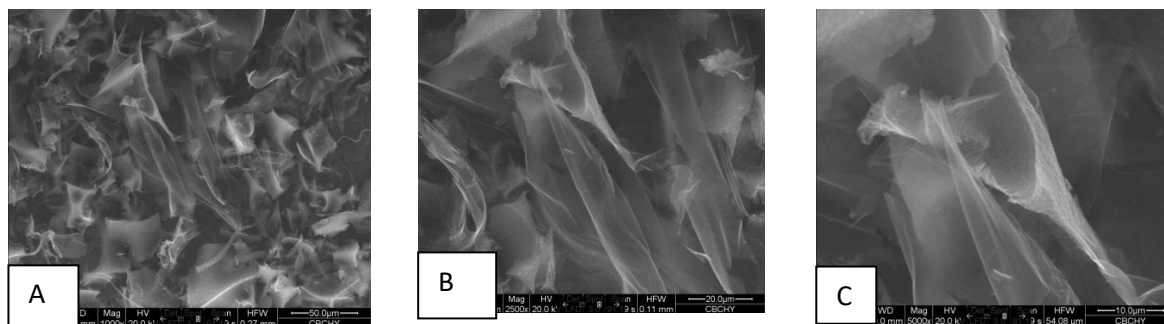


Рисунок 1 – Микрофотографии карбонизированного лигнина при различном увеличении

Как можно заключить из данных рис. 1, частицы *LC* представляют собой криволинейно-плоскостные («чешуйчатые») частицы. Следует отметить, что при использовании пирогенных методов получения пористых углеродных частиц формируются порошки сферических частиц. То, что в наших экспериментах получены частицы иной пространственной формы, свидетельствует и об ином механизме карбонизации лигнина в условиях процесса *CBC* и, соответственно, о формировании частиц иной природы.

Данные рентгеновской дифрактометрии приведены на рис. 2. Как можно заключить из данных рис.1 структура частиц *SC*-рентгеноаморфна и, следовательно, структура частиц не соответствует структурам графита. Отметим, что на дифрактограмме наблюдается широкий диффузный максимум около значения $2\theta = 27^\circ$.

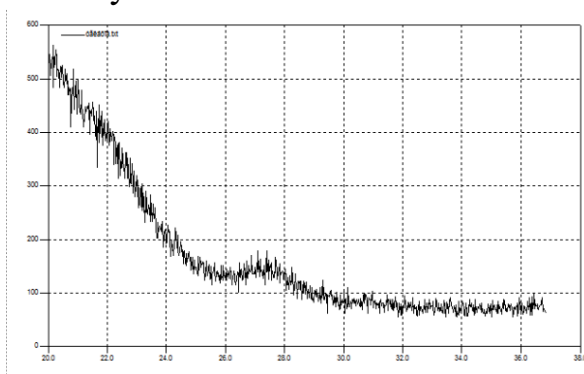


Рисунок 2 – Дифрактограммы карбонизированного лигнина

Этот максимум, по-видимому, является неспецифическим и отражает плотную упаковку атомов. Отметим также, что общий вид кривой дифрактограммы соответствует виду дифрактограммы оксида графена, например. Таким образом, по совокупности полученных данных непротиворечиво можно предположить, что применение процесса *CBC* для карбонизации лигнина позволяет получить структуры, аналогичные при формировании сформированные оксидом графена.

Мы полагаем, что при протекании реакции *CBC* в интервале температур 1000°C и выше могут протекать процессы, характерные для получения графеновых структур. Модель формирования частиц *LC* позволяет провести аналогию с процессами формирования сажа при деструкции углеводородов, например, получения ламповой сажи. Исследованиями по изучению тонкой структуры частиц сажа в настоящее время показано, что они формируются возникающими в процессе синтеза (и вследствие условий его проведения) кластерами графена или оксида графена. Непротиворечиво можно предположить, что в условиях высоких скоростей реакций проведения процесса *CBC* периферические атомы углерода графена остаются ненасыщенными. Вследствие этого листы графена не остаются в изолированном состоянии, а олигомеризуются с другими листами графена или графеновыми кластерами. Первичные структуры вследствие протекающих процессов самоорганизации формируют вторичные агрегаты микронных размеров.

Анализ порошка *BC* методами электронной микроскопии (Рис. 3), UV-Vis спектров поглощения и спектров XRD позволил сделать вывод, что полученный порошок *BC* представляет собой терморасширенный графит.

Карбонизированная кора (BC).

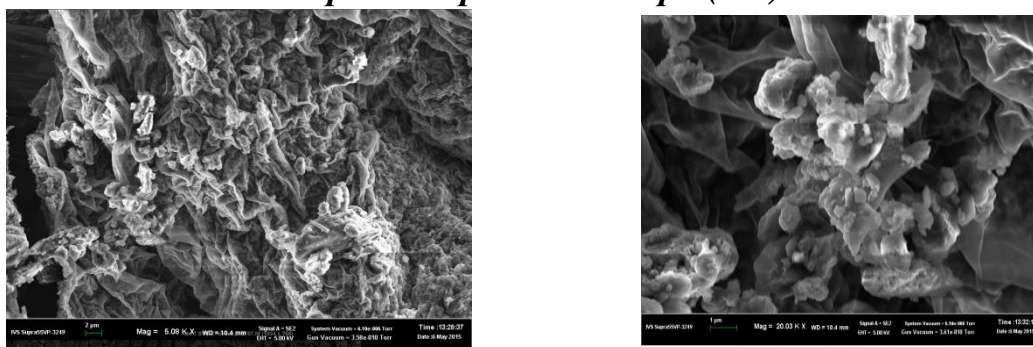


Рисунок 3 – Микрофотографии порошка карбонизированной коры сосны при различном увеличении.

Выводы.

1. Впервые метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза использован для карбонизации природных полимеров– коры сосны и технических лигнинов
2. Структура карбонизированного порошка зависит от природы исходного растительного полимера.
3. Предложена феноменологическая модель формирования графеновых структур при карбонизации биополимеров природного происхождения при использовании для карбонизации методики *CBC*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voznyakovskii A. P., Savkin D. I., A. V. Kalinin, Shugalei I. V., Krutov S. M., A. S. Mazur. Self-Propagating High-Temperature Synthesis as a Promising Method for the Utilization of Technical Lignins // Russian Journal of General Chemistry, 2016. –V.86. -№.13. –P.17-22
2. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов //Соросовский образовательный журнал, -1999. -№12. -С.29-34
3. Wang Q., Li H., Chen L., Huang X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. Carbon, 2001. -V39. -№14, -P.2211-2214.
4. Мержанов А.Г. Твёрдопламенное горение. Черноголовка, 2000. - 239 с
5. Dingfeng Jin, Xiao Yang, Ming Zhang, Bo Hong, Hongxia Jin, Xiaoling Peng, Jing Li, Hongliang Ce, Xinqing Wang, Zhengbao Wang, Hui Lou. A novel high surface area spherical carbon from cassava starch // Materials Letters. -2011. -№119. –P. 262-264
6. Stobinski L., Lesiak B., Matolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I., Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, -2014. -V.195.-P.145-154.
7. Dingfeng Jin, Xiao Yang, Ming Zhang, Bo Hong, Hongxia Jin, Xiaoling Peng, Jing Li, Hongliang Ce, Xinqing Wang, Zhengbao Wang, Hui Lou. A novel high surface area spherical carbon from cassava starch // Materials Letters. -2011. -№119. –P. 262-264
8. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Matolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, -2014. -V.195. – P.145-154.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

*Н.Л. Воропаева¹, К.А. Романенко², Н.И. Богданович², Ю.С. Корельская²,
Д.С. Анциферова², В.М. Мухин³*

¹ – ГНУ «ВНИИ рарса Россельхозакадемии», г. Липецк

² – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

³ – ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

Active carbons produced on basis of straw of wheat, rye, oats, rape and other agricultural crops are presented in the work. The investigation results of their structural properties are the evidence of their application large outlook to solve the most important AIC problems.

В связи с неблагоприятной экологической ситуацией постоянно возникает необходимость получения и поиска новых сорбентов. Не менее актуальной является и разработка новых сорбционных технологий.

В мире существует немалый запас возобновляемых лесных и сельскохозяйственных отходов, между тем, его использование, к сожалению, довольно таки ограничено. В России очень развито сельское хозяйство, в частности растениеводство. Ежегодно генерируется большой объем разных отходов и остатков, и лишь 28% из них перерабатываются в полезную продукцию. Применяя пиролиз можно рационально переработать различными методами сельскохозяйственные отходы, что при необходимых условиях позволит получать высококачественные адсорбенты – активные угли [1].

Активированный уголь – высокопористый углеродный адсорбент, с развитой внутренней поверхностью (от 500 до 2000 м²/г), которые получают из углеродосодержащих материалов органического происхождения.

Активные угли (АУ) - гидрофобные адсорбенты, эффективно поглощающие органические и синтетические токсины из различных сред, в том числе почвенной. Невысокая стоимость производства активных углей из растительных остатков и одновременно усиливающаяся проблема утилизации соломы в сельскохозяйственном производстве повышают привлекательность использования таких сорбентов аграрными предприятиями и требуют разработки новых технологий их получения [2].

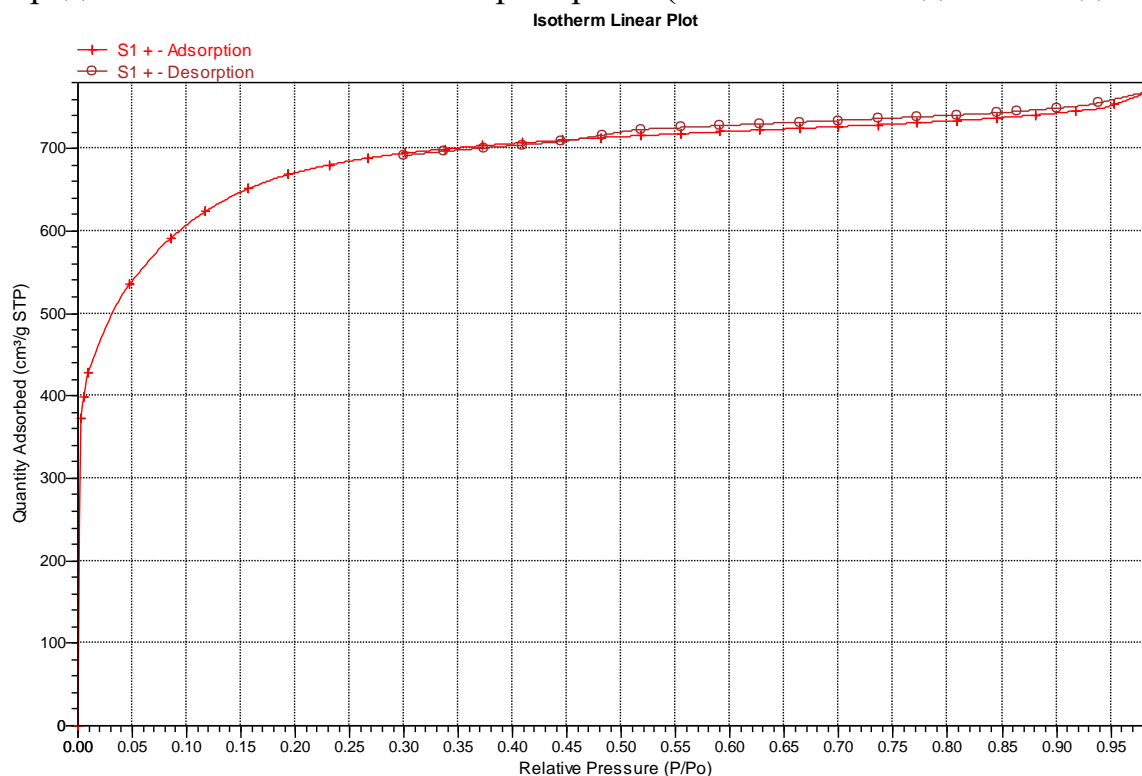
Одним из методов утилизации отходов является химическая активация, где активирующим веществом является гидроксиды щелочных

металлов (NaOH и KOH). Применение химического метода позволяет получать углеродные адсорбенты.

Задачей эксперимента являлось выявить влияние дозировки активирующего агента на формирование пористой структуры, а также на адсорбционную активность.

В качестве исходного сырья использовали солому сурепицы (S), редьки (R) и рапса (Raps), предоставленную сотрудниками ГНУ «ВНИИ рапса Россельхозакадемии», г. Липецк. На первом этапе провели предпирилиз сырья, в результате которого сформировалась первичная пористая структура угля-сырца. А на втором этапе активировали уголь – сырец, используя в качестве активирующего агента гидроксид натрия с различной его дозировкой, а также изменялась температура активации.

Метод низкотемпературной адсорбции азота позволяет определить удельную поверхность содержащие микро- и макропор. В данной работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP. По полученным результатам были построены изотермы адсорбции азота образцов АУ полученных в различных условиях термохимической активации, представлены на рисунке 1. Из них следует, что пористая структура представлена в основном микропорами (относительное давление до 0,16).



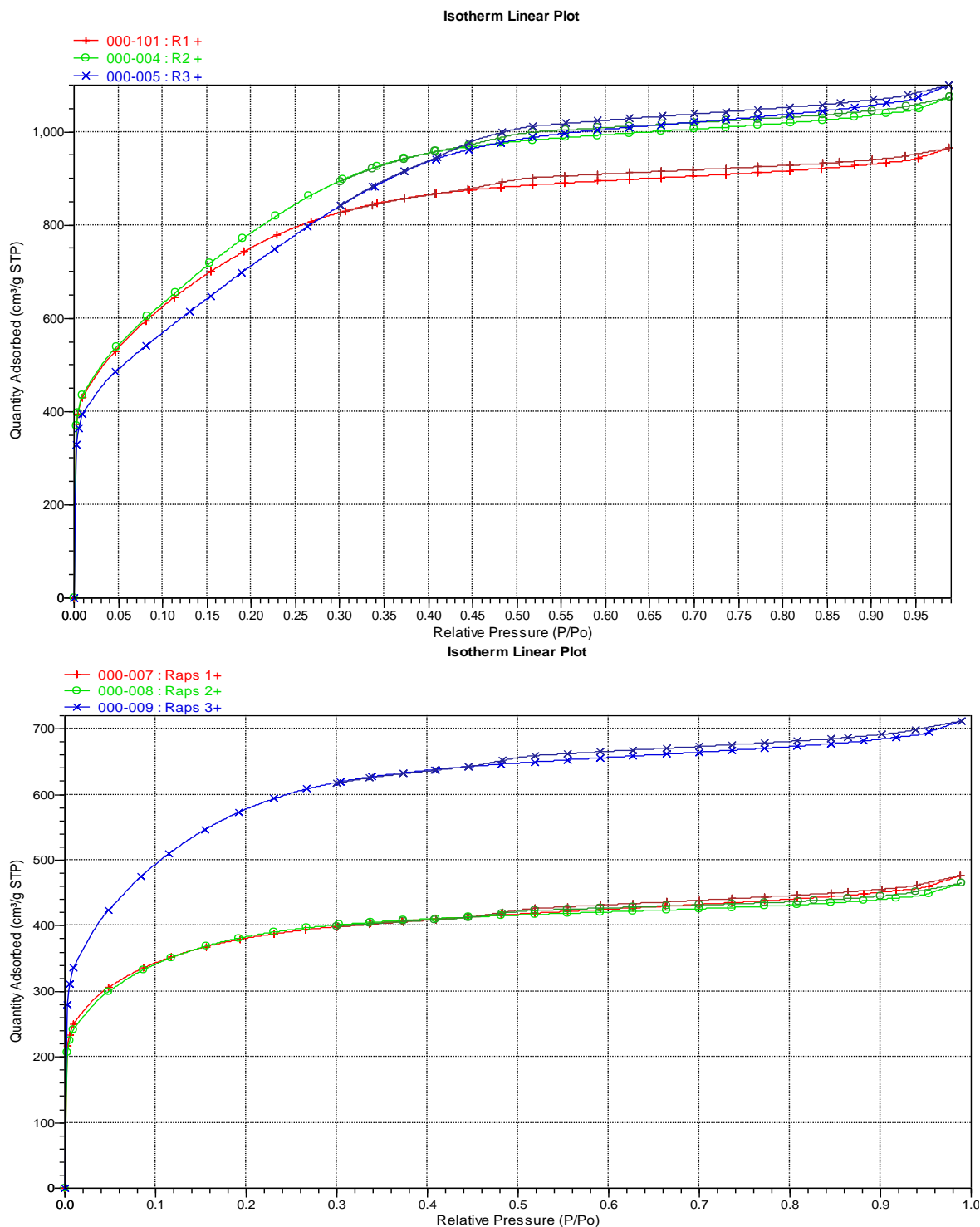


Рисунок 1 - Формирование пористой структуры адсорбентов из различных видов соломы (сурепицы (S), редьки (R) и рапса (Raps) соответственно).

Все изотермы адсорбции, полученные для образцов серии, относятся к I типу по классификации ИЮПАК, характерный для микропористых твердых тел, у которых преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объем пор других размеров.

В таблице 1 представлены результаты исследования пористой структуры полученных экспериментальных образцов АУ.

Таблица 1– Объем пор и удельная поверхность образцов активного угля

Код	Средняя ширина пор, нм Norvath - Kawazoe	$V_{\text{микропор}} \text{ см}^3/\text{г}$ ВЕТ	$V_{\Sigma \text{пор}} \text{ ВЕТ}$	$V_{\text{мезопор}} (1,7-50\text{нм}), \text{ см}^3/\text{г}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ ВЕТ
Сурепица Д=150%	1,17	0,96	1,19	0,17	1992
Редька Д=150%	1,18	0,99	1,49	0,32	2489
Редька Д=175%	1,18	1,01	1,66	0,43	2467
Редька Д=200%	1,17	0,95	1,7	0,64	2677
Рапс Д=150%	1,15	0,55	0,74	0,17	1150
Рапс Д=175%	1,16	0,54	0,72	0,14	1239
Рапс Д=200%	1,15	0,79	1,1	0,21	1933

Из таблицы видно, что удельная поверхность АУ - микропористая, содержание мезопор составляет 15-25 % от суммарного объема пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович, Н.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины [Текст] / Н.И. Богданович, Ю.И. Черноусов; обзор информ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989, 44 с. / Целлюлоза, бумага, картон, вып. 5 - Библиогр., 41с.

2. Мухин В.М. Рапсовая солома как сырье для получения активных углей [Текст] / В. М. Мухин, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев - Журнал "Кормопроизводство" - Москва, 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИБРИЛЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.Р. Галимзянова, Я.В. Казаков, Е.А. Варакин

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

A STUDY OF FIBRILLATION OF CELLULOSE FIBERS UNDER HYDROMECHANICAL IMPACT Alina Galimzianova, Yakov Kazakov, Eugeny Varakin. Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

The data of the changes in microfibrils state on the surface of cellulosic fibers under intense hydromechanical impact are shown. The analysis of the structural and morphological properties of the material and visual analysis of the surface state with the use of optical and electron microscopy was done. The results allow making conclusions on the mechanisms of fibrillation cell wall layers of plant cells.

Материалы на основе растительных волокон обладают уникальными свойствами – механической прочностью, пористостью, капиллярной впитываемостью, которые обеспечивают широкий набор потребительских свойств изделий из них. Бумага и картон как листовые волокнистые материалы, состоящие из беспорядочно переплетенных и связанных между собой силами поверхностного сцепления волокон, являются сложными гетерогенными по составу и структуре объектами исследования. Растительные волокна, формирующие структуру бумаги, также являются объектами со сложной многоуровневой организацией, базовым элементом которых являются целлюлозные микрофибриллы, из которых сформирована клеточная стенка.

Прочность при растяжении целлюлозных волокон составляет 0,4...0,5 ГПа, что сопоставимо со сталью (0,15...0,22 ГПа). Прочность бумажному листу придают водородные межволоконные связи, формирующиеся в процессе сушки за счет сближения волокнистых элементов на расстояния, допускающие образование водородных связей.

Для обеспечения возможности образования межволоконных связей, необходимо фибриллирование целлюлозных волокон – то есть нарушение сплошности клеточной стенки. Оно достигается при гидромеханической обработке – размоле.

В процессе размола, проходя между ножами размалывающих машин, волокна подвергаются воздействию механических и гидродинамических сил, приводящему к протеканию сложных физико-химических и коллоидных процессов в структуре волокон. В литературе по технологии

бумаги отмечаются изменения, происходящие с волокном при размоле [1]: некоторое укорочение волокон (рубка), поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование), набухание и гидратация волокон. Волокна становятся более мягкими, повышается их эластичность и пластичность. В процессе фибриллирования ослабляются и разрушаются связи между отдельными фибриллами клеточной стенки волокон. На поверхности фибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных фибрилл.

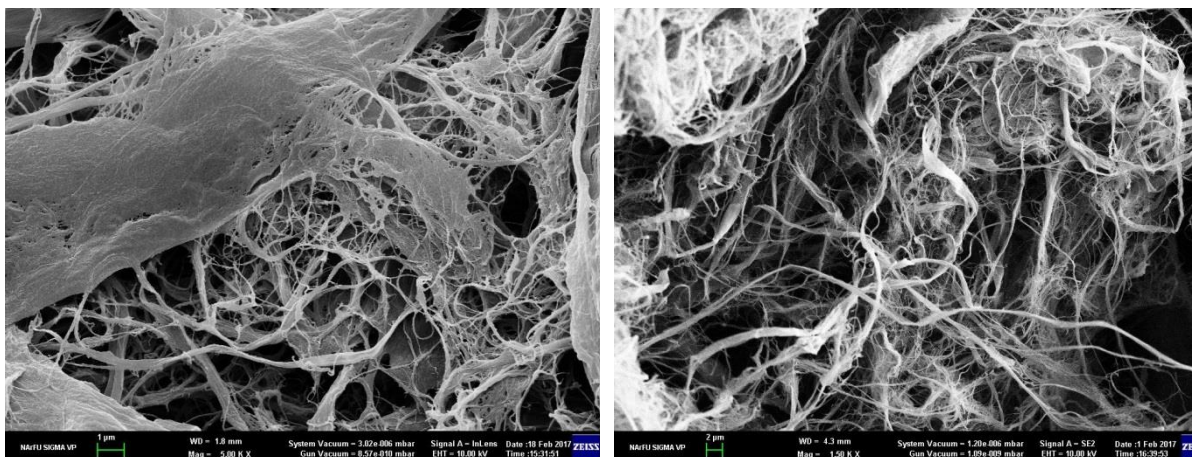
При стандартной сушке бумажный лист имеет сомкнутую структуру, одной из характерных черт которой являются «приглаженные» и «зашпатлеванные» волокна, плотно соприкасающиеся друг с другом и не позволяющие визуалью проанализировать изменение состояния поверхности с точки зрения фибриллирования в полученном листе бумаги.

В отличие от образцов, высушенных стандартным способом в сушильной камере листоотливного аппарата, при лиофильном высушивании волокна сохраняют объемную структуру и находятся в состоянии, подобном состоянию целлюлозной суспензии при напуске на сеточную часть бумагоделательной машины.

В эксперименте использовали образцы товарной хвойной и лиственной сульфатной бленой целлюлозы. Размол проводили на лабораторной мельнице PFI¹ при концентрации массы 10 %. Из размолотой выше 70 \square ШР целлюлозы на воронке Бюхнера были изготовлены влажные отливки с целевой массой по сухому веществу 100 г/м². Пробы для исследований, двух сторон покрытых фильтровальной бумагой, сразу помещали в сосуд с жидким азотом, и высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L) [2,3].

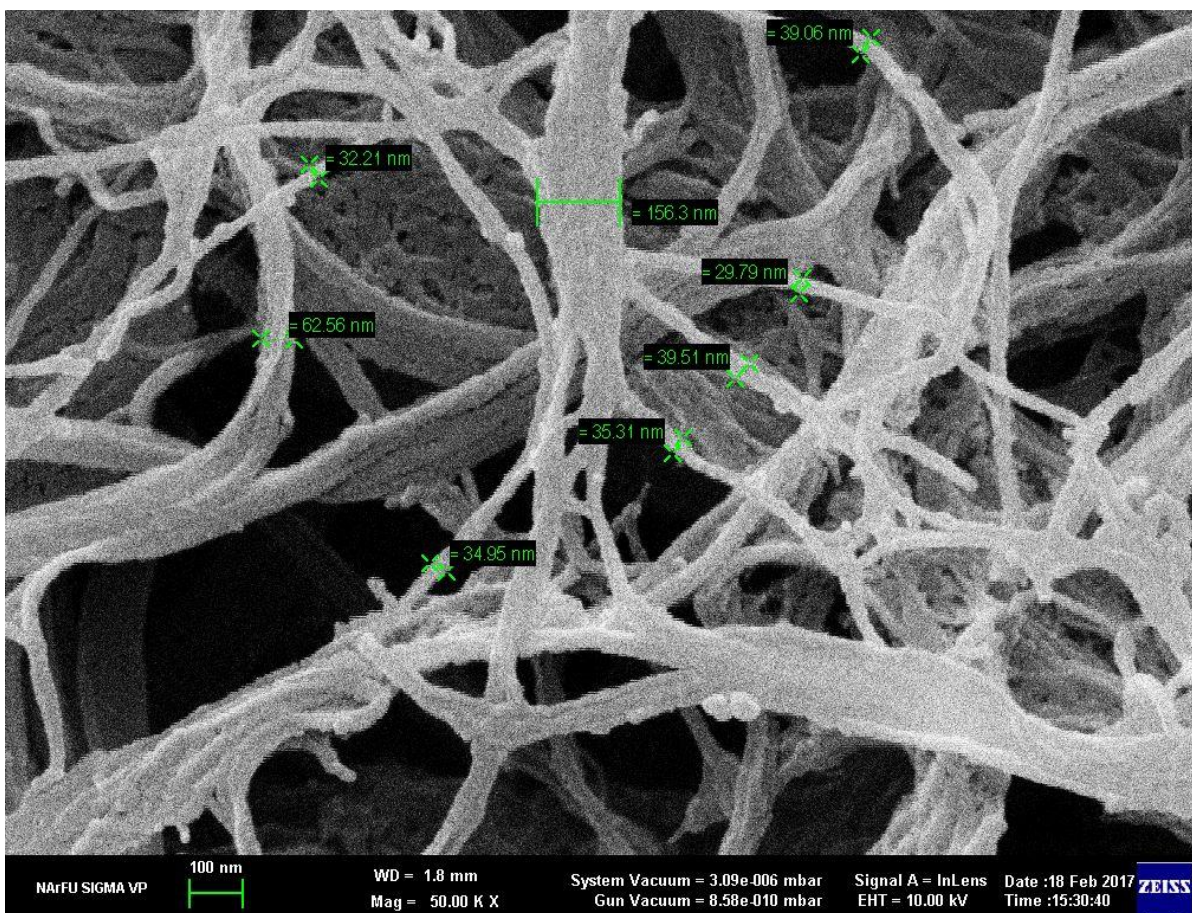
Визуальные исследования поверхности образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP»² (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)².

На рис. 1 представлены примеры микрофотографий лиофильно высушенных образцов бленой целлюлозы с высокой степенью помола, не характерной для производства обычных видов бумаги. Лист имеет рыхлую структуру, волокна имеют развитую поверхность, наблюдается большое количество микрофибрилл, образовавшихся за счет расщепления слоев S_1 и S_2 клеточной стенки, и, благодаря криофиксации, незадействованных в межволоконных связях.



a

б



в

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности образцов сульфатной блененой целлюлозы (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP²): *a* – лиственная, 70°ШР; *б* – хвойная, 80°ШР; *в* – лиственная, 70°ШР с измерениями поперечных размеров

Общая удельная поверхность может составлять, по разным источникам, от 2...8 [3] до 150...170 м²/г [6].

Определение размерных характеристик фибриллированных агломератов представляет собой определенную проблему. Поперечные размеры фибриллярного ворса можно определить с помощью программных средств анализа изображений (рис.1, в), однако, при этом, количество фибрилл в пучке остается не выясненным, а измеренные величины составляют от 30 до 150 нм. Измерения длины фибрилл при таком подходе невозможно.

Процесс фибриллирования волокон является чрезвычайно энергоемким, что еще раз подтверждает прочность структур, сформированных из фибрилл. Для получения полностью фибриллированного материала требуются чрезмерные энергозатраты [5,6], поэтому необходимо сочетание химических, ферментных и механических обработок.

¹Работа выполнена в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России»

²Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3 т. Т II. Производство бумаги и картона Ч. 1 Технология производства и обработки бумаги и картона / Под. ред. П.С. Осипова. СПб.: ЛТА, 2005. 423 с.

2. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. // Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. С.56–63.

3. Казаков Я.В., Лебедев И.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. Количественная характеристика изменения поверхности волокон хвойной целлюлозы в процессе размола / В сб. «Физикохимия растительных полимеров» Материалы VI междунар. конфер. 22-25 июня 2015 г. Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова; Ин-т экол. Проблем Севера УрО РАН. Архангельск: САФУ, 2015. С.120–124.

4. Масас Д.С. Разработка представлений о надмолекулярных перестройках целлюлозы в процессе ее взаимодействия с водой: дисс. ... канд. техн. наук / Масас Дарья Сергеевна. Казань, 2016. 136 с.

5. Akira Isogai. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials // J Wood Sci (2013) 59: pp.449–459.

6. Raj P., Mayahi A., Gunawardhana T., Varanasi S., Garnier G., Patti A., Martin D., Batchelor W. Development of cellulose nanofibre quality with mechanical energy: effect of starting chemical composition // Progress in Paper Physics Seminar 2016. Conference Proceedings. Darmstadt, 2016. P.27–29.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПРИ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ

Д.А.Сухов¹, О.Ю.Деркачева¹, А.В. Федоров¹, Н.Ракканен², R.Alen²

¹Высшая школа технологии и энергетики, СПбГУПТД, Санкт-Петербург

²University of Jyväskylä, Seminaarinkatu 30 40100 Jyväskylä, Finland

The results of the infrared spectroscopic study of unbleached fibers derived from laboratory kraft cook of aspen wood of different duration are presented. In the pulps, such important parameters as Kappa number, the hexenuronic acid content and viscosity were controlled by standard methods. IR absorption spectroscopy was applied to evaluate changing the cellulose structure, content and structural features of the residual lignin. Simultaneously the variation of bound water content in the fibers in depend on their delignification level was studied. The results showed that in the final stage of delignification fibers (H-factor 700 and higher) values of the main parameters no longer change significantly.

Целью работы явилось детальное изучение изменений структуры компонентов древесных волокон в процессе лабораторных сульфатных варок древесины осины. Для решения поставленной задачи были исследованы 8 образцов целлюлозы, полученных в результате сульфатной варки древесины осины разной продолжительности. Для этих образцов химическими методами оценивались число Каппа, содержание гексенуроновых кислот (дающих вклад в значения числа Каппа) и вязкость (см. рис. 1). Уменьшение вязкости было порядка 20%.

Варка проводилась при содержании активной щелочи 20 %, сульфидности 35 % и температуре 160°C. Исследованные образцы целлюлозы соответствовали значениям интегрального показателя *H*-фактора в пределах 208 – 1010.

Для получения спектров поглощения целлюлозы образцы готовили в виде тонких таблеток диаметром 13 мм и массой 1-2 мг путем прессования

в пресс-форме. Перед измерением на ИК-Фурье спектрометре IFS - 25 фирмы “Bruker” образцы продували сухим воздухом в течение 3 часов.

По молекулярным спектрам с помощью специальной компьютерной программы для исследованных образцов вычислялись параметры надмолекулярной структуры целлюлозы [1], содержание остаточного лигнина и его структурное состояние, а именно соотношение сирингильной и гваяцильной ароматики [2], содержание связанной воды и несопряженных С=О групп.

Надмолекулярная структура целлюлозы описывается тремя параметрами: ЦУп, ЦНеуп, ЦШнеуп. Параметры ЦУп и ЦНеуп описывают долю областей упорядоченной и неупорядоченной природной целлюлозы. Параметр ЦШнеуп оценивает долю неупорядоченных областей, образованных макромолекулами поверхностных областей, при чем этот спектральный компонент включает в себя также гемицеллюлозы.

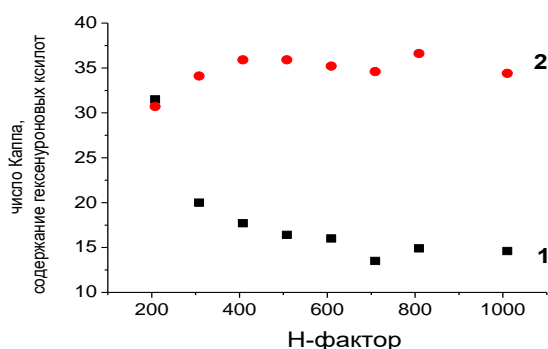


Рисунок 1 – Изменение значения числа Каппа (1) и содержания гексенуроновых кислот (2)

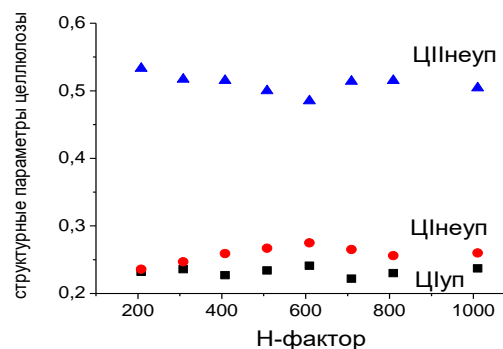


Рисунок 2 – Зависимость структурных параметров целлюлозы от Н-фактора

На рисунке 2 показано изменение структуры целлюлозы в процессе делигнификации. Можно отметить незначительные изменения структурных параметров целлюлозы - значения параметров ЦУп, ЦНеуп и ЦШнеуп изменялись в пределах 0.225 – 0.245, 0.235 - 0.275 и 0.485 – 0.535. Во время варки при изменении Н-фактора в пределах 208 - 609 наблюдалось уменьшение параметра ЦШнеуп, связанное с потерей гемицеллюлоз, и увеличения параметра ЦНеуп при неизменной степени упорядоченности целлюлозы (параметр ЦУп). Стоит отметить, что данная тенденция нарушается для образцов с Н-фактором выше 709, для которых наблюдается стабилизация значений параметров надмолекулярной структуры целлюлозы.

Основным показателем кинетики делигнификации является содержание остаточного лигнина. Для оценки содержания и структуры остаточного лигнина в волокнах в их ИК-спектрах была проанализирована характеристичная полоса поглощения скелетных колебаний ароматических колец лигнина при 1510 см^{-1} . На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности данной полосы от Н-фактора. На фоне небольших изменений структурных параметров целлюлозы полоса при 1510 см^{-1} уменьшается почти в 7 раз к концу делигнификации, при этом число Каппа изменяется только в 2.5 раза. Необходимо подчеркнуть, что в последних трех точках, соответствующих Н-фактору 709 и выше, и спектральные и химические данные по содержанию лигнина показывают стабильность, то есть не происходит удаления лигнина.

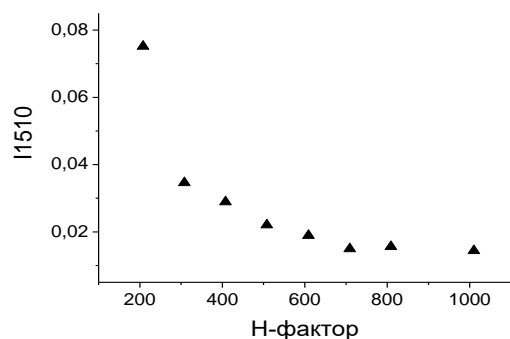


Рисунок 3 – Изменение интенсивности полосы поглощения лигнина при 1510 см^{-1} в ходе варки

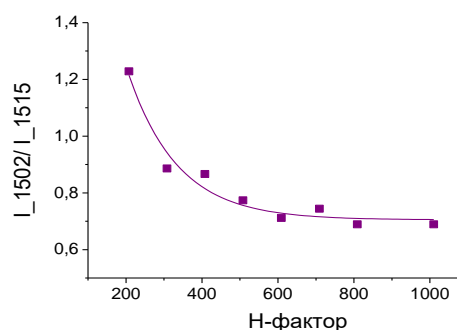


Рисунок 4 – Изменение соотношения интенсивностей полос поглощения при 1502 и 1515 см^{-1} в ходе варки

Важной характеристикой структуры лиственного лигнина является соотношение содержания сирингильных и гваяцильных ароматических колец. Для анализа структурных изменений в лигнине, происходящих при варке, проводилась математическая обработка ИК-спектров. Операция деконволюции спектральных кривых позволила разделить полосу поглощения лигнина при 1510 см^{-1} на две составляющих с максимумами при 1502 и 1515 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям ароматических колец, в основном, сирингильного и гваяцильного типа. На рис. 4 можно видеть уменьшение соотношения интенсивностей полос при 1502 и 1515 см^{-1} с увеличением Н-фактора. Так, если при значении Н-фактора 208 спектральное соотношение S/G-структур в остаточном лигнине было 1.2, то в последних точках это соотношение уменьшилось до 0.7.

Была рассчитана еще одна характеристичная полоса поглощения лигнина при 1600 см^{-1} . Как можно видеть из рис. 5, наблюдается падение

интенсивности полосы при 1600 см^{-1} в первых 6 точках в 1.7 раза и ее увеличение в образце, соответствующем Н-фактору 809. Эти данные доказывает, что данная полоса связана с поглощением не только ароматических колец лигнина, но и поглощением гексенурановых кислот и других окисленных углеводов.

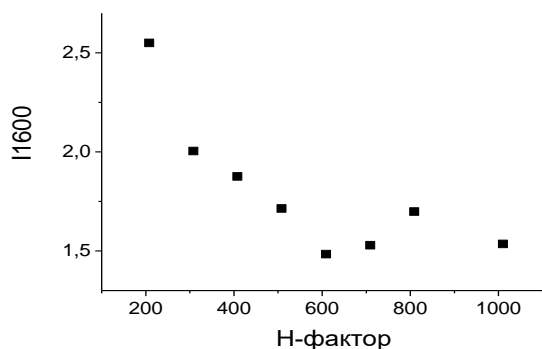


Рисунок 5 – Изменение интенсивности полосы поглощения при 1600 см^{-1} с Н-фактором

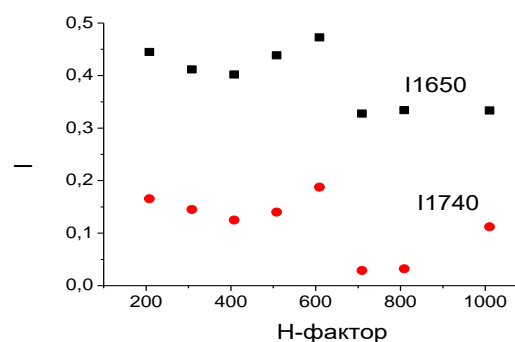


Рисунок 6 – Изменение содержания связанной воды (I1650) и С=О групп (I1740) в волокнах

Важной характеристикой волокон является параметр, оценивающий содержание в них прочно связанной воды. На рис. 6 можно видеть, что значение этого параметра уменьшается скачкообразным образом при Н-факторе свыше 700. На рис. 6 также представлено изменение содержания несопряженных С=О групп, оцениваемых по полосе поглощения валентных колебаний С=О связи при 1740 см^{-1} . Интенсивность полосы слабо меняется в образцах, полученных при Н-факторе 208-609 единиц, и уменьшается в трех последних образцах. Увеличение в последней точке варки, вероятно, указывает на деструкцию углеводов.

Таким образом, данные спектроскопии выявили, что в волокнах на конечной стадии делигнификации, начиная с Н-фактора 700 единиц, значения основных параметров перестают существенно изменяться.

Результаты проведенных исследований показывают эффективность молекулярной спектроскопии как быстрого и неразрушающего метода анализа состава волокон и структуры компонентов при делигнификации древесных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухов Д.А. Систематизация целлюлоз различного происхождения по их строению //Изв. высш. уч. зав. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. N. 3. С.53-56.

2. Сухов Д.А., Деркачева О.Ю., Огай В.А. К вопросу о содержании гваяцильных и сирингильных структур в нативном и остаточном лигнине в процессе сульфатной варки // Материалы III международной конференции “Физикохимия лигнина”, Архангельск, 29 июня – 3 июля, 2009. С 105-108.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ЛИГНИНОВ

О.Ю. Деркачева, М.М. Ишанходжаева

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики, Россия, 198095 Санкт-Петербург

To interpret the experimental IR-spectra of softwood lignins the quantum chemical calculations of IR-spectra of general fragments of softwood lignins by using density functional (DFT/B3LYP) method with 6-31G(d,p) as basis set were carried out. These calculations showed that frequencies of normal vibrations of fragments with β -alkyl-aryl bond are close to the experimental values of the IR absorption bands of softwood lignins, and infrared spectra of these structures are similar to the experimental spectra of lignins.

Для изучения изменений структуры природного лигнина при различных воздействиях одним из информативных методов анализа является ИК-спектроскопия. В связи со сложностью самого объекта интерпретация ИК спектров остается неоднозначной. С этим связана необходимость проведения квантово-химических расчетов ИК-спектров молекул, моделирующих фрагменты таких сложных систем, как лигнин и его производные. В настоящей работе изложены результаты анализа экспериментальных ИК-спектров хвойных лигнинов и расчетных ИК-спектров моделей данного типа.

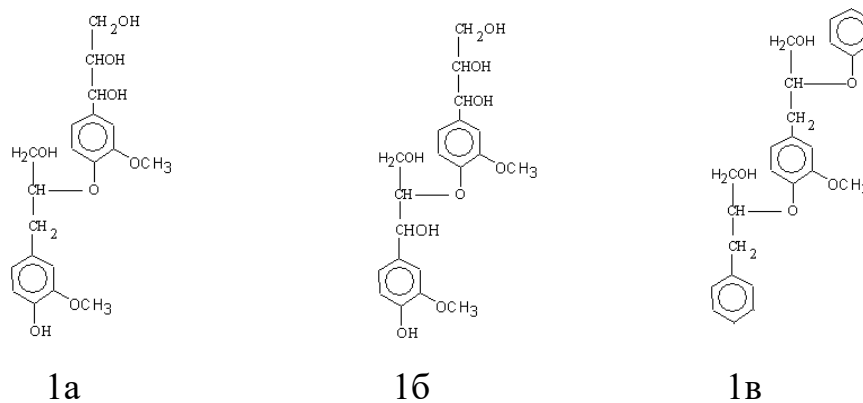


Рисунок 1 – Структуры димеров и тримера с β -O-4 связью

С этой целью в работе методом теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-31+G(d,p) проводился квантово-химический расчет ИК-спектров моделей хвойного лигнина с использованием программного пакета Gaussian08. Структуры рассчитанных моделей, являющихся основными структурными элементами гваяцильных лигнинов, показаны на рисунке 1.

Для сопоставления экспериментальных частот полос поглощения и полученных при квантово-химическом вычислении частот нормальных колебаний моделей был введен поправочный коэффициент, учитывающий ангармоничность колебаний [1-2]. Данный коэффициент был вычислен при сопоставлении частот интенсивных полос поглощения плоскостных колебаний ароматического кольца при 1030, 1510 и 1600 cm^{-1} [3-4]. Поправочные коэффициенты оказались равными 0.977 (структура 1a) и 0.98 (структура 1b) для димерных моделей и 0.979 для тримера.

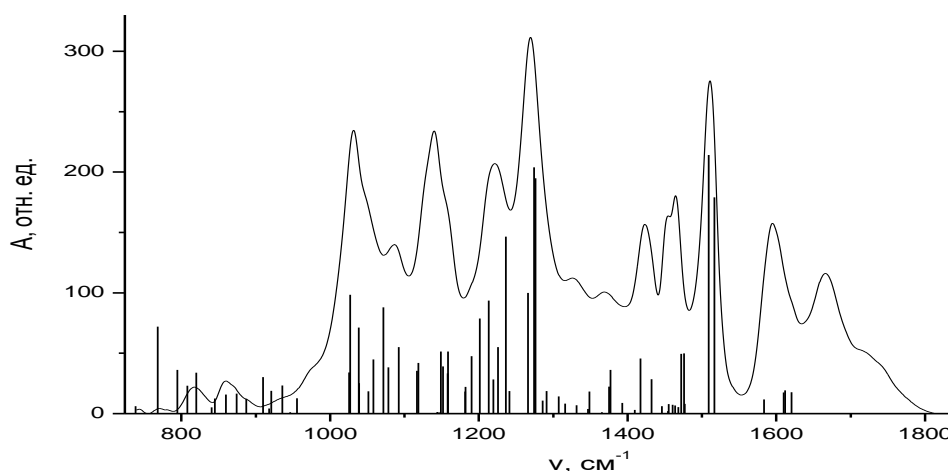


Рисунок 2 – ИК-спектр хвойного лигнина Бьеркмана и рассчитанные частоты и интенсивности нормальных мод колебаний димера 1a (вертикальные линии)

Рассчитанные частоты после корректировки и интенсивности нормальных колебаний для димера 1а представлены на рисунке 2. На данном рисунке показаны ИК-спектр поглощения лигнина и рассчитанный спектр соответствующей модели в виде вертикальных линий. Положение линий показывает частоту нормальной моды колебаний, а высота ее отражает вычисленную интегральную интенсивность данной моды колебаний. Для сопоставления экспериментального спектра и вычисленных полос ИК-спектр образца был умножен на масштабирующий коэффициент.

Для более наглядного сравнения данных квантово-химических вычислений и эксперимента на рисунке 3 представлены моделированные ИК-спектры обоих димеров в виде кривых поглощения. Спектры димеров получены в результате суммирования рассчитанных полос поглощения лоренцевой формы с полушириной на половине высоты равной 10 см^{-1} . Для сопоставления с экспериментом спектр поглощения лигнина также представлен в области $700\text{-}1800\text{ см}^{-1}$.

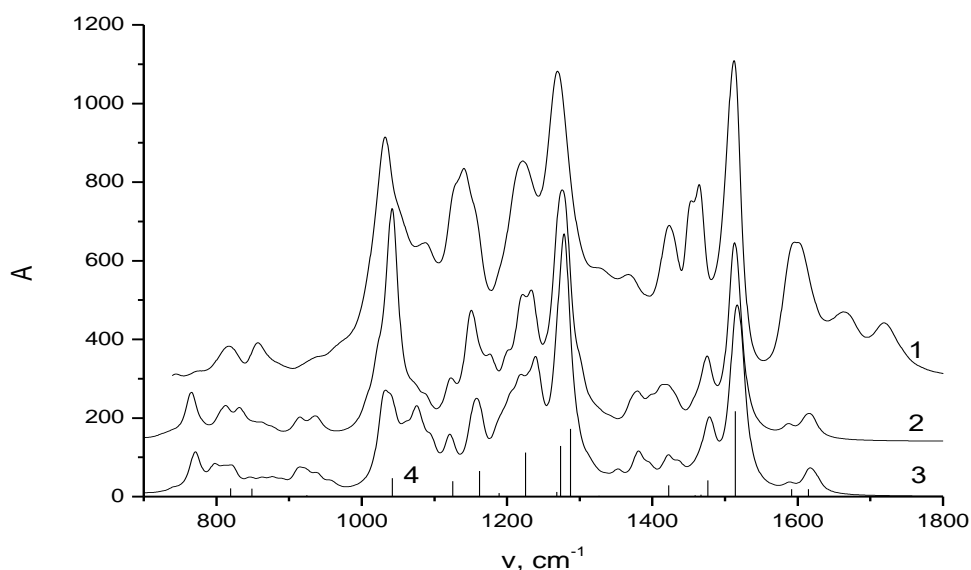


Рисунок 3 – ИК-спектр хвойного диоксанлигнина (1), моделированные спектры поглощения димеров 1а (2) и 1б (3), частоты и интенсивности ароматического гваяцильного кольца тримерной модели 1в (4)

Как и в экспериментальном спектре лигнина, в моделированных спектрах димеров наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 1272 и 1510 см^{-1} . Обе моды относятся к плоскостным колебаниям кольца, причем в первую полосу большой вклад дают колебания связей $\text{C}_{\text{аром}}\text{-O}$. По расчетам полосы формируются в результате колебаний ароматических колец димера с близкими частотами: 1279 (147) и 1270.6 (234), 1510 (223) и $1516,2$ (144)

см⁻¹, соответственно.

Менее интенсивные характерные для гваяцильного кольца полосы наблюдаются при 1040, 1221, 1152 и 1612 см⁻¹. По расчетам полоса при 1040 см⁻¹ связана с плоскостным деформационным колебанием кольца с сильным вкладом изменения связи О-С метоксильной группы с частотами 1036 (72) и 1039 (32) см⁻¹. В характеристичную полосу плоскостных колебаний С=С связей кольца при 1600 см⁻¹ вносят вклад четыре полосы: 1586 (18), 1608 (16), 1614,5 (18), 1620 см⁻¹ (20). Три моды колебания кольца в его плоскости с частотами колебаний 1146 (70), 1147 (41) и 1152.5 (97) см⁻¹ дают полосу при 1152 см⁻¹. В сложную полосу с максимумом при 1221 см⁻¹ вносят вклад три моды плоскостных деформационных колебаний кольца при 1216 (113), 1221 (66), 1235 (137) см⁻¹.

На рисунке 3 также представлены частоты и интенсивности среднего ароматического гваяцильного кольца рассчитанной тримерной модели.

В целом данные расчета показали, что частоты нормальных колебаний димеров с β-алкил-арильной связью и гваяцильного кольца тримерной модели близки к экспериментальным значениям ИК-полос поглощения гваяцильных лигнинов, и рассчитанные инфракрасные спектры данных структур подобны экспериментальным спектрам лигнинов.

Таким образом, теоретические методы квантовой химии позволяют более детально интерпретировать инфракрасные спектры гваяцильных лигнинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) S. Sebastian, N. Sundaraganesan, S. Manoharan. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of ferulic acid by density functional study // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2009. V. 74. p. 312-324.
- 2) A. P. Scott, L. Radom. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory and Semiempirical Scale Factors // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100, No 41. P. 16502-16513.
- 3) Л. Дж. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Иностранная литература, Москва, 1963, 592 с.
- 4) O. Yu. Derkacheva, M. M. Ishankhodzhaeva. Calculation of IR-spectra of structural fragments of lignins // *EPJ Web Conf.* 2017. V. 132. 03011.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ВИДА *FUCUS VESICULOSUS*

А.С. Дружинина, К.Г. Боголицын, Д.В. Овчинников, П.А. Каплицин, А.Э. Паришина.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова

The scheme of extraction of polyphenol fractions from brown algae *Fucus vesiculosus* using the method of supercritical fluid extraction (SKFE) has been developed. Identified a high antioxidant activity of polyphenol fractions. It was done separation of polyphenol fractions of molecular weight on the sorbent Sephadex LH-20. A clear dependence of the parameter values from the activity of the molecular masses of the components haven't been identified. Oligomeric florotannines and a picture of their fragmentation were described by the method of chromatography-mass spectrometry.

Арктические бурые водоросли содержат большое количество полифенольных соединений (ПФ) [1], однако используемые технологии переработки водорослей направлены в основном на извлечение полисахаридов. Полифенолами бурых водорослей являются, главным образом, флороглюцин и его полимеры – флоротаннины [2], обладающие ярко выраженными антиоксидантными свойствами, которые определяются степенью полимеризации молекулы [3]. Разделение выделяемых фракций ПФ по молекулярным массам позволяет определить относительное содержание мономеров, олигомеров и полимеров во фракции, а также дает возможность выявить наиболее активные подфракции. В связи с этим целью работы является разработка схемы выделения ПФ водорослей вида *F. vesiculosus*, характеристика состава фракции ПФ и установление связи между полимолекулярными свойствами ПФ и их активностью.

Объектом исследования являются бурые водоросли вида *F. vesiculosus*, отобранные в летний период 2015 г. в прибрежной зоне Соловецких островов акватории Белого моря.

Фракции ПФ (фракции V, VI, VII), выделяли в соответствии с разработанной нами схемой переработки биомассы бурых водорослей. Обобщенная версия данной схемы представлена на рисунке 1.

На первом этапе схемы применяли метод СКФЭ. СКФ экстракт содержал фракцию I и фракцию II. При термостатировании (-15°C) фракция I разделялась на осадок и жидкость (фракция IV). Далее во фракцию IV добавляли воду и термостатировали (-15°C), в результате чего она

разделялась на осадок (фракция V) и жидкость (фракция VI). Фракции V и VI, перерастворяли в 50% этаноле и экстрагировали этилацетатом.

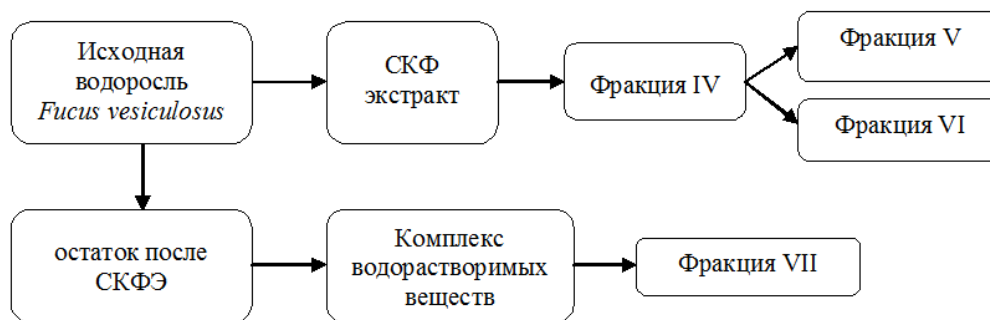


Рисунок 1 – Обобщенная схема выделения полифенольных фракций

На втором этапе, путем экстракции водорослевого остатка раствором соляной кислоты извлекался комплекс водорастворимых веществ. Экстракт очищали от полисахаридов и маннита. В качестве экстрагента для концентрирования ПФ из очищенного раствора использовали этилацетат. Этилацетатную фракцию ПФ (фракция VII) высушивали.

Фракционирование этилацетатных фракций (V, VI, VII) проводили на сорбенте Sephadex LH-20. Ступенчато элюировали растворителями с образованием 4-х подфракций: LH-1 (50% этанол), LH-2 (этанол/ацетон (5:1)), LH-3 (этанол/ацетон (3:1)), LH-4 (этанол/ацетон (1:1)).

Содержание ПФ определяли колориметрическим методом по [4] с использованием флороглюцина в качестве стандарта. Анализ антиоксидантной активности проводили спектрофотометрически по методу с использованием DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразида).

Анализ состава фракций ПФ выполнялся с использованием хроматографа LC-30 “Nexera” и масс-спектрометра LCMS-8030 (Shimadzu). Неподвижная фаза Zorbax Bonus-RP (150 x 3.0 мм, 3.5мкм), элюент - смесь деионизованной воды, содержащей 0.1% муравьиной кислоты и ацетонитрила.

Характеристика выделенных этилацетатных фракций V, VI, VII (далее фракции V, VI, VII) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика этилацетатных фракций ПФ.

Этилацетатная фракция	Выход ¹ , отн%	ПФ, г ФГЕ/100г сух. экстракта	DPPH EC ₅₀ , мкг/мл
Фракция V	6,8	62,9	34,7
Фракция VI	7,4	73,7	29,1
Фракция VII	60,8	74,3	62,7

¹ - проценты от общего содержания ПФ в исследуемых водорослях

В соответствии с полученными данными, большая часть ПФ компонентов содержится во фракции VII, тем не менее, обладающей меньшей антиоксидантной активностью по сравнению с фракциями V и VI, выделенными из СКФ экстракта.

В ходе фракционирования ПФ мономеры и олигомеры флоротаннинов десорбируются первыми при использовании водных растворов этанола. Постепенная десорбция высокомолекулярных ПФ достигается за счет увеличения концентрации ацетона в элюенте. Результаты фракционирования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика Sephadex-подфракций фракций V, VI и VII

Подфракция	Выход ¹ , %отн	ПФ, г ФГЕ/100г экстракта	DRPHEC ₅₀ , мкг/мл
Фракция V			
ЛН-1 (50% этанол)	46,2	29,8	41,5
ЛН-2 (этанол/ацетон (5:1))	5,1	67,3	11,4
ЛН-3 (этанол/ацетон (3:1))	1,9	79,0	10,5
ЛН-4 (этанол/ацетон (1:1))	17,0	76,8	16,3
Фракция VI			
ЛН-1 (50% этанол)	14,9	60,4	15,3
ЛН-2 (этанол/ацетон (5:1))	7,7	87,9	9,2
ЛН-3 (этанол/ацетон (3:1))	12,7	76,2	25,8
ЛН-4 (этанол/ацетон (1:1))	39,8	76,8	36,4
Фракция VII			
ЛН-1 (50% этанол)	23,5	68,7	60,4
ЛН-2 (этанол/ацетон (5:1))	8,4	86,1	22,3
ЛН-3 (этанол/ацетон (3:1))	5,6	90,1	43,3
ЛН-4 (этанол/ацетон (1:1))	39,4	92,5	59,7

¹- проценты от массы этилацетатной фракции, взятой для фракционирования

Из представленных данных следует, что во всех случаях наибольшее количество ПФ элюируются из колонки в виде подфракции ЛН-1, что

обусловлено высоким количеством примесей, и подфракции LH-4, предположительно состоящей из высокомолекулярных ПФ. Наиболее биологически активными являются подфракции LH-2, которые, вероятно, состоят из олигомерных ПФ, однако их выход составляет не более 8,5 отн%. Начиная с подфракции LH-2 фракций VI и VII наблюдается постепенное снижение антиоксидантной способности при переходе от олигомерных подфракций к полимерным. При сравнении антиоксидантной активности подфракций с бутилгидроксианизолом, значение EC_{50} которого составило 25,0 мкг/мл, можно сделать вывод, что антиоксидантная активность LH-2 подфракций больше, чем у стандартного антиоксиданта.

Полученные подфракции были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу. Пример полученных хроматограмм для LH-2 подфракции представлен на рисунке 2.

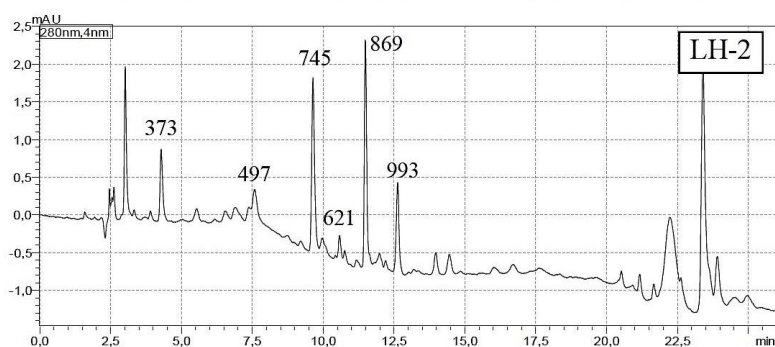


Рисунок 2 – Пример хроматограммы Sephadex-подфракции.

В ходе исследований методом хромато-масс-спектрометрии определены содержащиеся в подфракциях LH-2 и LH-3 олигомерные компоненты в диапазоне масс 374 – 994 а.е.м., мономерным звеном которых является молекула флоротаннина с массой 124 а.е.м. Путем MS^2 -анализа получена картина фрагментации этих соединений.

Таким образом, состав фракций ПФ выделяемых из арктических бурых водорослей характеризуется мономерными, олигомерными и полимерными компонентами. Установлена высокая антиоксидантная активность фракций ПФ арктических водорослей. Вместе с тем не выявлено четкой зависимости параметра активности от значения молекулярных масс ПФ. Методом хромато-масс-спектрометрии определены содержащиеся в полифенольных фракциях олигомерные ПФ, мономерным звеном которых является молекула флоротаннина.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика»

Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. При поддержке гранта министерства образования и науки Российской Федерации №16-33-00243.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.П. Клиндух. Вестник МГТУ, Т. 16, №3, 2013. С. 466-471
2. K.L. Van Alstyne. Journal of Chemical Ecology. 1995. Vol.21. P. 45-58.
3. Audibert, L.; Fauchon, M. et.al. Phytochem. Anal. 2010. 21, 399–405.
4. ГОСТ ИСО 14502-1-2010. Введ. 2010-11-30. – 14 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА И КРАФТ-ЛИГНИНА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОГО ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ

А.Я. Жеребкер¹, Д.В. Васина², О.Н.Харыбин³, Т.В. Федорова², Е.Н. Николае³, И.В. Перминова¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва;

²ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва;

³Сколтех, Сколково

Using of high-resolution mass-spectrometry (FT ICR MS) with soft ionization technique molecular composition of peat humic acid and kraft-lignin were described. It was shown that interaction of lignin with Laccase during 3 and 6 days leads to a cleavage of aromatic system followed by oxidation of residues. In opposite, humification process observed for high and low-moor peat is mostly condensation of aliphatic moieties.

Прорывных результатов в понимании молекулярной организации гуминовых веществ (ГВ) удалось достичь методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС ИЦР ПФ) [1]. В составе одного образца ГВ удается обнаружить тысячи индивидуальных соединений без предварительного разделения, каждому из которых можно присвоить молекулярную формулу $C_cH_hO_oN_nS_s$ [2]. Ранее было предложено рассматривать лигнин в качестве основного источника низкомолекулярных окисленных компонентов ГВ: под действием

природных источников радикалов происходит раскрытие ароматических колец лигнина и окисление его боковой цепи, в результате чего образуются карбоксилсодержащие алифатические соединения [3]. В данной работе мы показали, что метод МС ИЦР ПФ позволяет наблюдать за изменением молекулярного состава ГВ в процессе гумификации и подтвердили образование окисленных насыщенных компонентов при ферментативном разложении лигнина.

Жидкофазное культивирование гриба *T. hirsuta* проводили на глюкозо-пептонной среде с внесением растворимого лигнина – 2 г/л. Образец выдерживался 3 (KL-3d) и 6 (KL-6d) суток. Гуминовые кислоты (ГК) верхового (РНА-Н) и низинного торфа (РНА-Л) были выделены и очищены согласно стандартной методике [4]. Для подготовки к анализу лигнин и крафт-лигнин были обессолены на картридже PPL. Полученные образцы анализировали на FT MS Bruker Apex Ultra (Bruker Daltonics), оснащенного сверхпроводящим магнитом напряженностью 7Т и источником электрораспыления. Определение брутто-формулы в масс-спектрах проводилась на ПО «Трансгумус» в соответствии со следующими условиями: $C \leq 120$, $H \leq 200$, $O \leq 60$). Диаграммы Ван Кревелена, полученные для всех исследованных образцов показаны на Рис. 1.

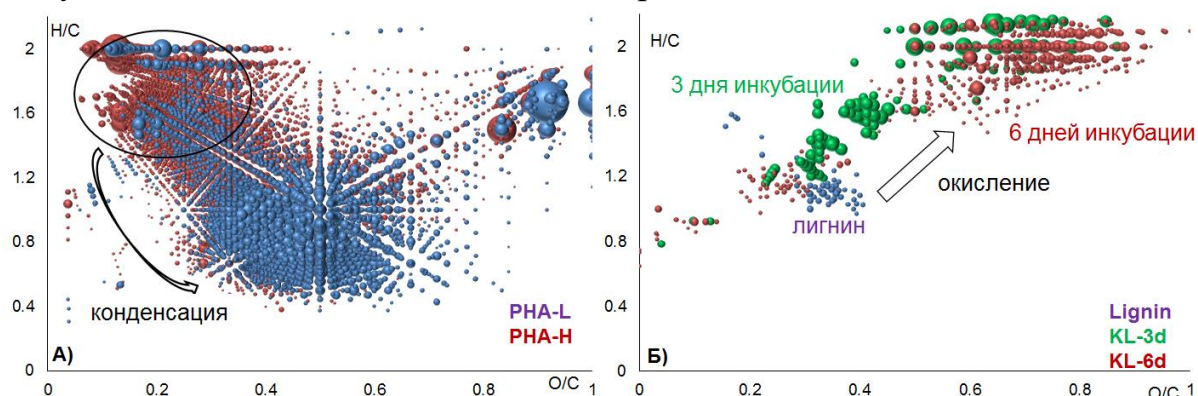


Рисунок 1 – Диаграммы Ван Кревелена для образцов А) РНА-Н(красный) и РНА-Л(синий) Б) исходный лигнин (синий), KL-3d (зеленый) и KL-6d (красный).

Полученные данные указывают на то, что процесс гумификации при переходе от ГК верхового к низинному торфу заключается в уменьшении вклада алифатических компонентов и возрастании конденсированной части. В то же время, действие фермента на лигнин приводило к разрушению исходных компонентов с раскрытием ароматического кольца и появлению алифатических окисленных молекул (Рис. 1Б), причем увеличение времени инкубации до 6 дней приводило к полному окислению

исходного образца. Таким образом, можно предположить, что биоразложение лигнина под действием базидальных грибов является необходимым процессом для дальнейшего образования ГВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hertkorn N. et al. High-precision frequency measurements: indispensable tools at the core of the molecular-level analysis of complex systems. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 389, № 5. P. 1311–1327.
2. Kim S., Kramer R.W., Hatcher P.G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 20. P. 5336–5344.
3. Waggoner D.C. et al. Formation of black carbon-like and alicyclic aliphatic compounds by hydroxyl radical initiated degradation of lignin // *Org. Geochem.* 2015. Vol. 82. P. 69–76.
4. Aiken G.R. Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation and characterization. John Wiley & Sons, 1985. 561-582 p.

ВЫДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ЛИШАЙНИКОВ РОДОВ CLADONIA И PELTIGERA

Д.В. Жильцов¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, О.С. Бровко¹, И.А. Паламарчук¹, Т.А. Бойцова¹

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, г. Архангельск

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

The selection of chitin-glucan complex (CGC) from lichen genus *Cladonia* (*C. sylvatica* and *C. rangiferina*) and genus *Peltigera* (*P. aphthosa*) was made using different methods (extraction with acetone in a Soxhlet apparatus and supercritical fluid extraction, treatment with sodium dodecyl sulfate, sequential acid-alkali treatment). The estimation of the sorption properties of isolated CGC against a number of heavy metal ions (mercury (II), cobalt (II), copper (II), nickel (II)) and organic dyes (methylene blue and congo red) was performed. The influence of the features of the separated polysaccharide complex from the different lichen genera and species on the structure of the resulting CGC and its properties was shown.

В талломах лишайников, сформированных гифами гриба, клетками микроводорослей и (или) цианобактерий, клеточные стенки грибного компонента составляют основную долю (90-98 %) клеточной стенки таллома [1]. Она формируется на основе комплекса полисахаридов и определяется системой микрофибрилл, встроенных в аморфный матрикс. Роль «арматуры» могут выполнять микрофибриллы хитина, ассоциированного с глюканом, а также гемицеллюлозы. В роли «цементирующего вещества» выступают растворимые полисахариды, белки, липиды. В результате отделения химическим путем аморфного матрикса получается сложный по своему составу и строению биокомплекс [2], основным структурным компонентом которого является хитин, связанный ионными и ковалентными связями с α - и β -глюканами, а также с прочно ассоциированными пигментами, белками, липидами и микроэлементами. Эти биокомплексы являются более прочными и специфичными, чем природные белковые комплексы хитина в кутикуле беспозвоночных. Состав биокомплекса зависит от источника его происхождения. Известно, что грибной хитин менее устойчив к действию кислот и щелочей, чем хитин краба. Все это создает определенные трудности при выделении хитина из грибов, а также лишайников и требует создания специальных щадящих методов. Поэтому целью нашей работы является: сравнительное изучение методов выделения хитин-глюкановых комплексов из лишайникового сырья и изучение их сорбционных свойств.

Объектами исследования являлись слоевища лишайников родов *Cladonia* и *Peltigera*, произрастающие в ряде районов арктических, северных и умеренных зонах и, в частности, в лесах и на лугах. Установлено, что лишайники родов *Cladonia* и *Peltigera* в местах отбора проб произрастают совместно. Перед проведением анализа растительный материал тщательно очищали от механических включений (почвы, коры, игл и т. д.), высушивали и измельчали. Влажность образцов определяли гравиметрическим методом, зольность – также гравиметрически после сухого озоления,

Выделение хитин – глюканового комплекса (ХГК) из талломов лишайников проводили по четырем методикам: 1 – экстракция ацетоном на аппарате Сокслета; 2 – обработка диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии (СКФЭ); 3 – модифицированной методике, предназначенной для получения хитин-глюканового комплекса из грибов, разработанной в Институте микробиологии РАН, Москва [3] и модифицированной для лишайников [4]; 4 – последовательная кислотнo-щелочная обработка при температуре 37 °С. Данные методики отличаются тем, что 1 и 2 способ

получения ХГК более мягкий, в меньшей степени изменяет структуру клеточной стенки лишайников, удаляя лишь экстрактивные вещества, при этом, не задевая белки, липиды и минеральные вещества, которые остаются в продукте после экстракции. Методики 3 и 4 относятся к кислотному гидролизу, позволяющему в жестких условиях удалять минеральные вещества, липиды, белки и частично полисахариды. В таблице 1 приведены выходы ХГК, полученные из лишайников по различным методикам.

Таблица 1 – Выходы ХГК из лишайников родов *Cladonia* и *Peltigera*

Лишайник	Выход ХГК при различных методах выделения, %			
	методика 1	методика 2	методика 3	методика 4
<i>C. sylvatica</i>	88,4	96,0	50,8	61,1
<i>C. rangiferina</i>	86,9	96,0	41,9	52,2
<i>P. aphthosa</i>	83,0	91,0	5,9	24,2

Идентификацию хитин-глюкановых комплексов проводили методом ИК-спектроскопии. В качестве аналитических полос поглощения рассмотрены: полосы амид I – 1652,6 см⁻¹, амид II – 1583,4 см⁻¹ и амид III – 1318,9 см⁻¹. Наличие в ИК-спектре полос поглощения: 3286,4 см⁻¹ (валентные колебания N–H группы, вовлеченной в водородную связь), 2930,9 см⁻¹ (валентные колебания C–H-связей), 1148,2 см⁻¹ (антисимметричные колебания мостика C–O–C), 1035,9 см⁻¹ (собственные колебания экзоскелета в его пиранозной форме) свидетельствует, что выделенные образцы содержат хитин.

Следует отметить, что в ИК-спектрах образцов, выделенных методом СКФЭ, фиксируются также полосы поглощения группы C=O при 1716-1732 и 1650 см⁻¹, которые накладываются на полосы группы NH₂ [5]. Появляются также дополнительные полосы поглощения первичных аминов 1614 см⁻¹ и карбоксильных групп 1450-1400 см⁻¹, что, по-видимому, связано с присутствием белков. В роли белков могут выступать и внутриклеточные ферменты (пероксидаза, каталаза и др.).

Анализ представленных результатов показывает, что в выделенных из лишайника рода *Cladonia* образцах 50-60% составляет собственно ХГК, и около 40-50 % приходится на сопутствующие компоненты: растворимые полисахариды, белки, липиды. Для лишайника рода *Peltigera* эти показатели отличаются и составляют 6-25 % ХГК и 75-94% прочие компоненты. Таким образом, кислотный гидролиз, в отличие от экстракционных методов (СКФЭ и экстракция на аппарате Сокслета), позволяет получить ХГК без сопутствующих и тесно связанных с ним соединений (низкомолекулярные углеводы, белки, липиды и др.).

Известно, что ХГК, полученные из низших и высших базидиальных грибов, обладают адсорбционными свойствами и в качестве матрицы могут использоваться для эффективного извлечения металлов из водных растворов. ХГК проявляют более высокую, чем у чистого хитозана, хелатообразующую способность благодаря специфическому стерическому размещению amino- и гидроксильных групп в комплексе, а также благоприятной кристаллической структуре. Глюкановый матрикс, кроме того, обеспечивает наличие дополнительного количества гидроксильных групп, способных участвовать в образовании хелатных комплексов [6].

Выполнена оценка сорбционной способности выделенного хитин-глюканового комплекса по отношению к ряду тяжелых металлов и органических красителей. Установлено, что сорбционная емкость по отношению к тяжелым металлам убывает в ряду: Cu (II) > Hg (II) > Co (II) > Ni (II). Показано, что ХГК обладают высокой избирательностью по отношению к катионам Cu (II) и позволяют на 100 % извлекать эти катионы из раствора (табл. 2)

Таблица 2 – Сорбционная емкость (СЕ, мг/г сорбента) ХГК, выделенных из лишайников родов *Cladonia* и *Peltigera* (методика 2)

Род лишайника	СЕ, Hg ²⁺	СЕ, Co ²⁺	СЕ, Cu ²⁺	СЕ, Ni ²⁺	СЕ, МГ	СЕ, КК
<i>Cladonia</i>	250,3	153,7	454,6	44,3	67,6	18,2
<i>Peltigera</i>	406,8	121,1	507,3	56,4	80,6	-*

*эксперимент не проводили

Для установления механизма сорбции были проведены эксперименты по адсорбции эталонных красителей: метиленового голубого (МГ) и конго красного (КК). МГ в растворе находится в катионной форме, а КК – в анионной. Положительно заряженный ион МГ адсорбируется на электроотрицательных (кислотного характера) адсорбентах, а КК – на электроположительных адсорбентах. Сорбция красителей различного типа дает информацию о заряде поверхности ХГК. Проведенный эксперимент показал, что и МГ и КК адсорбируются на ХГК, что свидетельствует о его полиамфолитной природе.

Изотермы адсорбции изученных сорбатов относятся к L – типу, поэтому для характеристики сорбционных параметров и оценки сорбционных свойств ХГК применена теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Аппроксимация полученных экспериментальных результатов в координатах преобразованного уравнения Ленгмюра показала

прямолинейную зависимость ($R^2 = 0,98$), что позволило рассчитать предельную адсорбцию, приведенную в таблице 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Bates ST, Cropsey GW, Caporaso JG, Knight R, Fierer N (2011) Bacterial communities associated with the lichen symbiosis. *Appl Environ Microbiol* 77:1309–1314

2. Феофилова Е.П. Клеточная стенка грибов. М.: Наука, 1983. 248 с.

3 Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С. Хитин мицелиарных грибов: Методы выделения, идентификации и физико-химические свойства // *Микробиология*, 1995. Т. 64. № 1. С. 27-31.

4. Мейчик Н.Р., Воробьев Д.В. Хитин-глюкановый комплекс в клеточных стенках лишайника *Peltigera aphthosa* // *Прикладная биохимия и микробиология*, 2012. Т 48. № 3. С. 340-345.

5. Белами Л.Д. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.

6. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 359 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение – функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем» с использованием оборудования ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФИЦКИА РАН).

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев

Северный (Арктический) федеральный университет имени

М.В. Ломоносова

The method of cyclic voltammetry studies influence of the solvent nature (mixed water – methanol solvent, mixed water – ethanol solvent) upon electrochemical properties of vanillin and guaiacol. The diffusion coefficients for vanillin, guaiacol in mixed water-alcohol solvents were calculated. Then using Stokes-Einstein equation the radii of solvated particles were obtained. Comparing obtained values of radius and theoretical ones, it is possible to estimate the solvation degree of vanillin and guaiacol or, to be more specific, the thickness of solvation sphere in various mixed water-alcohol solutions

Одной из основных характеристик сольватированных частиц в растворе могут быть коэффициенты диффузии, для определения которых использовали уравнение предельного тока. Предельный ток определяли непосредственно из вольтамперной кривой для каждой скорости вращения электрода; число электронов в электрохимической реакции принимали равным двум по экспериментальным данным из вольтамперных кривых; кинематическую вязкость раствора принимали равной вязкости смешанного растворителя по литературным данным. Методика эксперимента изложена в [1-3].

На рисунке 1 приведены зависимости коэффициентов диффузии, полученные для гваякола и ванилина в различных водно-этанольных и водно-метанольных средах. Для гваякола в обеих системах происходит прохождение данных зависимостей через минимум и дальнейшее возрастание с повышением доли спирта, а для ванилина также наблюдается прохождение через минимум, а затем снижение коэффициентов диффузии с повышением, доли спирта. Данный характер изменения зависимости коэффициентов диффузии от состава растворителя можно объяснить перестройкой сольватной оболочки, которая происходит при переходе от водных растворов к спиртовым растворам и возможностью внедрения образующихся в растворе ассоциатов в сольватную оболочку молекулы модельных соединений структурного звена лигнина.

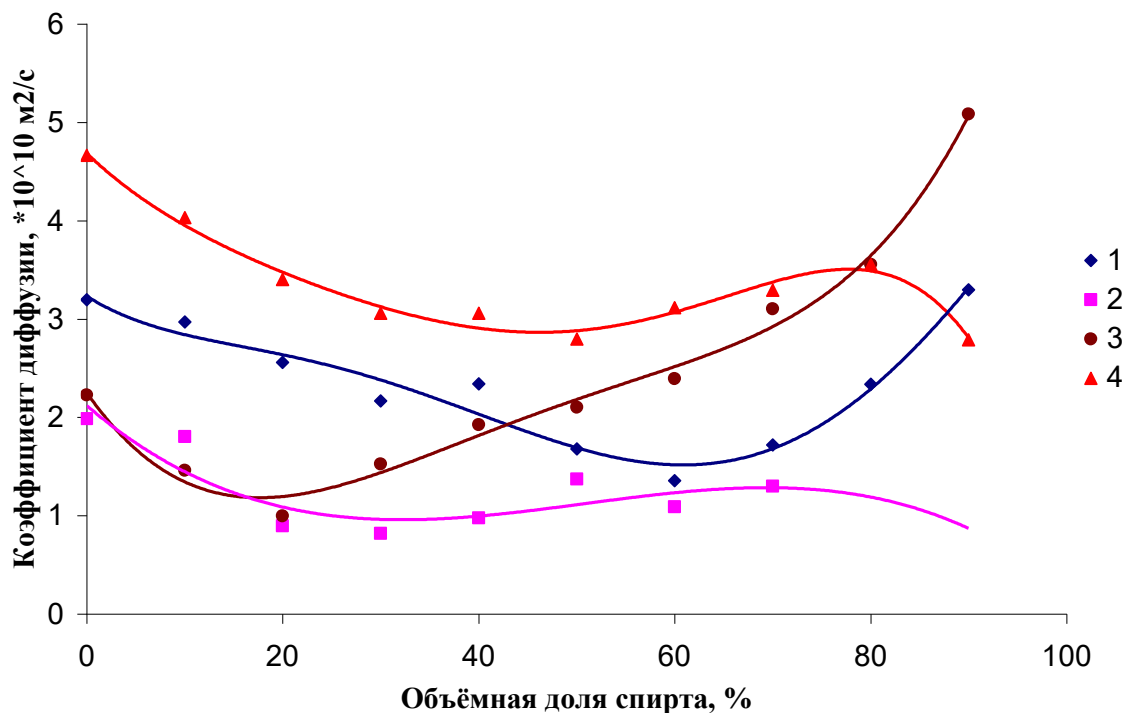


Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов диффузии от состава среды. (1- Гваякол в этаноле; 2- Ванилин в этаноле; 3-Гваякол в метаноле; 4- Ванилин в метаноле).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын, К.Г. Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде [Текст] / К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, Е.Ф. Потапова, А.Н. Шкаев // Химия растительного сырья, 2006. – №1(36). – С.11-14. – ISSN 1029-5151.
2. Иванченко, Н.Л. Изучение сольватации гваякола в водно-этанольных средах методом вольтамперометрии [Текст] / Н.Л. Иванченко, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, Е.Ф. Потапова // Изв. Вузов, Лесной журнал, 2007. – №2. – С.118-123. – ISSN 0536 – 1036.
3. A.N. Shkaev, N.L. Ivanchenko, K.G. Bogolitsyn, N.V.Shkaeva Determination of the diffusion coefficient of lignin model compounds in the mixed water-ethanol solvent / 6 Italian meeting on lignocellulosi chemistry “Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges”, Abstracts, Viterbo, September 5-8, 2011. – P.129-132 - ISBN 978-88-95688-65-7

РАЗЛОЖЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец.

Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск.

ivahnov-tema@yandex.ru

Decomposition process of the condensed lignin in supercritical isopropyl alcohol has been researched. Temperature influence on the yield of liquid and hard products of decomposition is determined. The possibility of decomposition of 80% of lignin in case of the yield of liquid products to 40% was shown. As a part of liquid products about 26% of phenolic compounds are revealed.

Одним из продуктов переработки древесины на предприятиях гидролизной промышленности, не находящий широкого применения, является гидролизный лигнин. Состав, структура и свойства данного представителя конденсированных лигнинов изучена в большом количестве работ. Хотя достигнуты определённые успехи в изучении способов переработки гидролизного лигнина, промышленной переработке подвергается только малая его часть. Гидролизный лигнин, являясь полиароматическим соединением, является ценным источником фенольного сырья и других химических продуктов.

В ряде работ сообщалось о возможности восстановительного воздействия, с одновременным ожижением, сверхкритического изопропилового спирта как на неорганические [1], так и органические [2] субстраты, в том числе уголь и сланцы [3]. Процесс сверхкритического растворения материала осуществляется автоклавным способом при нагревании материала до требуемой температуры, превышающей критическую (235,6⁰С). Развивающееся давление должно превышать критическое (53,8 атм).

Наиболее близок по химическому строению к гидролизному лигнину, а, следовательно, являющийся его моделью, лигнин Класона. В работе использован препарат лигнина Класона, полученный из обессмоленной еловой древесины по методике в модификации Комарова. Влажность препарата составляла 6,2%, содержание углерода и водорода составляло 62,2 и 5,4% соответственно, зольность 0,2%. Полисахаридная фракция не обнаружена. В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт марки х.ч.

Эксперимент проводился с использованием лабораторной реакционной системы TI-LabS-100Control производства TOP Industrie (Франция). Установка представляет собой автоклав объёмом 100 мл, выполненный из материала инконель 718 с магнитной мешалкой и блоком управления. Максимальные допустимые температура и давления составляют 700 °С и 800 атм.

Точную навеску лигнина в 2 г обрабатывали 40 мл изопропилового спирта. Скорость подъёма температуры составляла 14 °С/мин, выдерживание на заданной температуре 6 ч. Температура составляла 400, 425 и 450 °С. Для каждого условия проведено три параллельных обработки, результаты которых были усреднены.

Реакционную смесь, после охлаждения до комнатной температуры, разделяли на газообразные продукты, твёрдый остаток и фильтрат. Твёрдый остаток промывали от остатков низкомолекулярных веществ ацетоном до бесцветных промывных вод и высушивали при 105 °С. Аликвоту фильтрата подвергали высушиванию в вакуум-сушильном шкафу и по полученным данным определяли долю лигнина, перешедшую в раствор (растворимые продукты деструкции лигнина – РПДЛ). К оставшейся части фильтрата добавляли равный объём гидроксида натрия и проводили трехкратную экстракцию гексаном. Считали, что в данном случае в гексан экстрагируются углеводороды. Гексановый экстракт углеводородов высушивали в неглубоком вакууме при комнатной температуре. Щелочная вода после подкисления до pH 2,5 была проэкстрагирована бутилацетатом, в который переходят фенольные соединения [4]. Фенолы в бутилацетатном экстракте определены гравиметрически после высушивания в вакууме. Газообразные продукты подвергнуты анализу методом ГХ-МС на хроматомасс-спектрометре GC-MS QP2010Ultra (Shimadzu, Япония). Использовали капиллярную колонку HP-5MS, Газ-носитель – гелий. Начальная температура термостата 30 °С, изотерма 5 мин. Подъем со скоростью 10 °С/мин до 300 °С, изотерма 5 мин. Энергия ионизации 70 эВ.

Предварительно была проверена термическая устойчивость чистого изопропилового спирта в условиях, аналогичных условиям ожигения лигнина. Продуктов разложения растворителя в данных условиях обнаружено не было. Не выявлено также заметной растворимости лигнина Класона в изопропиловом спирте при температуре его кипения.

В таблице представлены данные о выходе твёрдого остатка и растворимые продукты деструкции лигнина в зависимости от температуры ожигения. В качестве основных газообразных продуктов обнаружены: пропен-1 (90,7%), 2-метилпентан (1,93%), бутан (1,2%), изобутан (0,5%).

Увеличение температуры, при постоянной плотности флюида, приводит к снижению выхода твёрдого остатка и как следствие к увеличению степени конверсии лигнина. Твёрдый остаток представляет собой чёрный обуглероженный продукт. Содержание водорода в твёрдом продукте практически не зависит от температуры, в тоже время доля углерода увеличивается. Получаемый твёрдый остаток, вероятно, может являться хорошим сорбентом. Суммарный выход твёрдого остатка и РПДЛ практически не зависит от температуры, наблюдается лишь перераспределение их долей. Исходя из материального баланса, на долю газообразных продуктов может приходиться около 40% от массы лигнина. Пропен-1, не обнаруженный при выдерживании чистого изопропилового спирта в сверхкритическом состоянии, наблюдается в качестве основного газообразного продукта при ожижении лигнина. Вероятно, он может образовываться при глубокой трансформации пропановых цепочек фенилпропановых единиц (ФПЕ). Косвенным подтверждением этому является обнаружение среди газообразных продуктов 2-метилпентен-1 (0,35%) и 2-метилпентен-2 (0,36%), структурно схожих с фрагментом ФПЕ.

Таблица 1 – Состав продуктов ожижения

Условия обработки		Выход твёрдого	Твёрдый остаток			Выход РПДЛ, %	Содержание в РПДЛ, %		Суммарный выход
T, °C	P, атм.		C, %	H, %	H/C *10		Углеводороды	Фенолы	
Исходный лигнин			62,2	5,4	0,87	-	-	-	
400	200	25,1	89,6	4,5	0,50	31,8	65,3	26,6	57
425	222	22,6	94,2	4,2	0,45	34,3	72,2	20,1	57
450	240	20,4	94,6	4,2	0,44	38,0	80,0	15,6	58,4

Увеличение температуры при сверхкритическом растворении лигнина приводит к увеличению выхода жидких продуктов ожижения. В рассматриваемом диапазоне наблюдается линейная зависимость выхода растворимых продуктов деструкции лигнина от температуры. Увеличение температуры приводит к возрастанию доли углеводородов в составе РПДЛ и понижению доли фенольных соединений. Вероятно, это может быть связано с восстановительными превращениями фенольных соединений. Сверхкритический изопропиловый спирт является не только протолитическим растворителем, но и способен гидрировать органические субстраты, превращаясь в ацетон [2]. В подтверждение этому говорит наличие до 30% ацетона в реакционной смеси после проведения ожижения.

Выводы.

1. При ожижении конденсированного лигнина в сверхкритическом изопропиловом спирте максимальная степень конверсии составила 80% при выходе жидких продуктов 40%.
2. Основным газообразным продуктом является пропен-1, химизм образования которого требует дополнительного изучения.
3. Жидкие продукты могут содержать до 80% углеводов и до 30% фенольных веществ, в зависимости от режима проведения ожижения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.Ю. Буслаева. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. Дисс. канд. хим. наук.; М. 2009. - 183 с.
2. Y. Genel, H. Durak, T. Aysu, İ. Genel. Effect of process parameters on supercritical liquefaction of *Xanthium strumarium* for bio-oil production// The Journal of Supercritical Fluids. 2016, Vol. 115, p. 42–53.
3. Губин С.П., Кирилец В.М. О сверхкритическом растворении углей Канско-Ачинского бассейна. – ДАН, 1983, т. 268, №5, с. 1129-1132.
4. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Определение фенолов в воде.

КАТАЛИЗАТОРЫ FE/СИБУНИТ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАЛИЕМ – СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*В.О. Казак, Н.Е. Строкова, Г.В. Панкина, П.А. Чернавский
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова*

In this work the process of preparation iron catalysts supported on sibunite and effect of potassium on this process were investigated by EDS, XRD, TEM, DSC-TG and magnetometer method *in situ*. For these purposes three catalysts with different potassium content were prepared by conventional incipient wetness impregnation method. It was shown that potassium addition significantly increases temperature iron nitrate decomposition. It was also established that magnetite Fe₃O₄ is predominantly formed during decomposition and its content increases along with potassium content. It was also found that potassium addition increases the reduction temperature of Fe₂O₃ to Fe₃O₄

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательным методом получения жидкого топлива и других полезных химических

соединений из возобновляемых источников. [1] В последнее десятилетие к железосодержащим катализаторам СФТ проявляется особый интерес, поскольку они имеют ряд преимуществ: низкая стоимость, высокая активность в реакции водяного сдвига, устойчивость к каталитическим ядам. [2, 3] Калий относится к наиболее распространенным химическим промоторам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Считается, что он усиливает хемосорбцию СО и подавляет хемосорбцию H_2 за счет электронно-донорных свойств иона калия. [4] Промотирующая роль калия в процессе приготовления Fe-нанесенных катализаторов является предметом дискуссий.

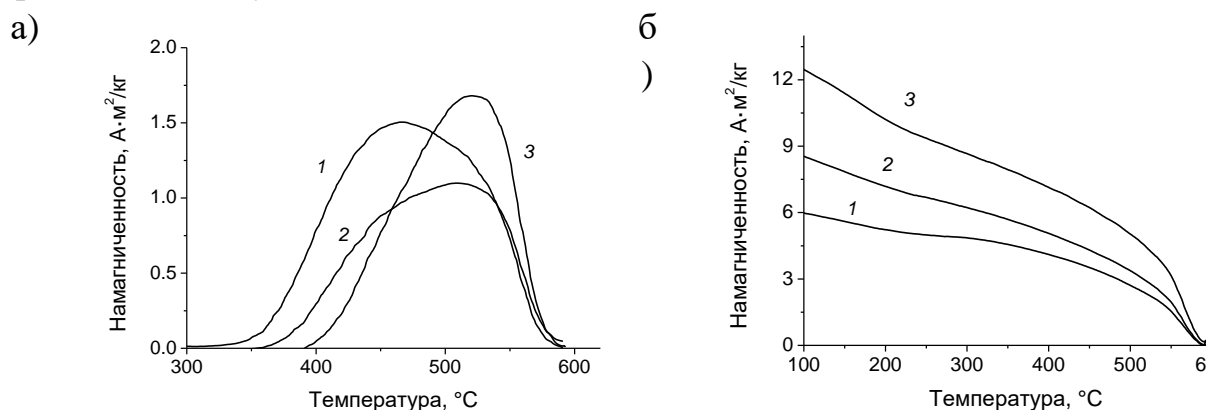


Рисунок 1 – Зависимость удельной намагниченности от температуры в процессе прокаливания в потоке аргона (а) и термомагнитная зависимость после прокаливания (б) (1 – Fe/Syb, 2 – Fe1K/Syb и 3 – Fe2K/Syb).

В настоящей работе был исследован процесс приготовления железонанесенных катализаторов и изучено влияние калия на происходящие при этом процессы. Показано, что добавка калия заметно увеличивает температуру разложения нитрата железа и температуру перехода гематита (Fe_2O_3) в магнетит (Fe_3O_4). Установлено также, что доля магнетита увеличивается с увеличением содержания калия.

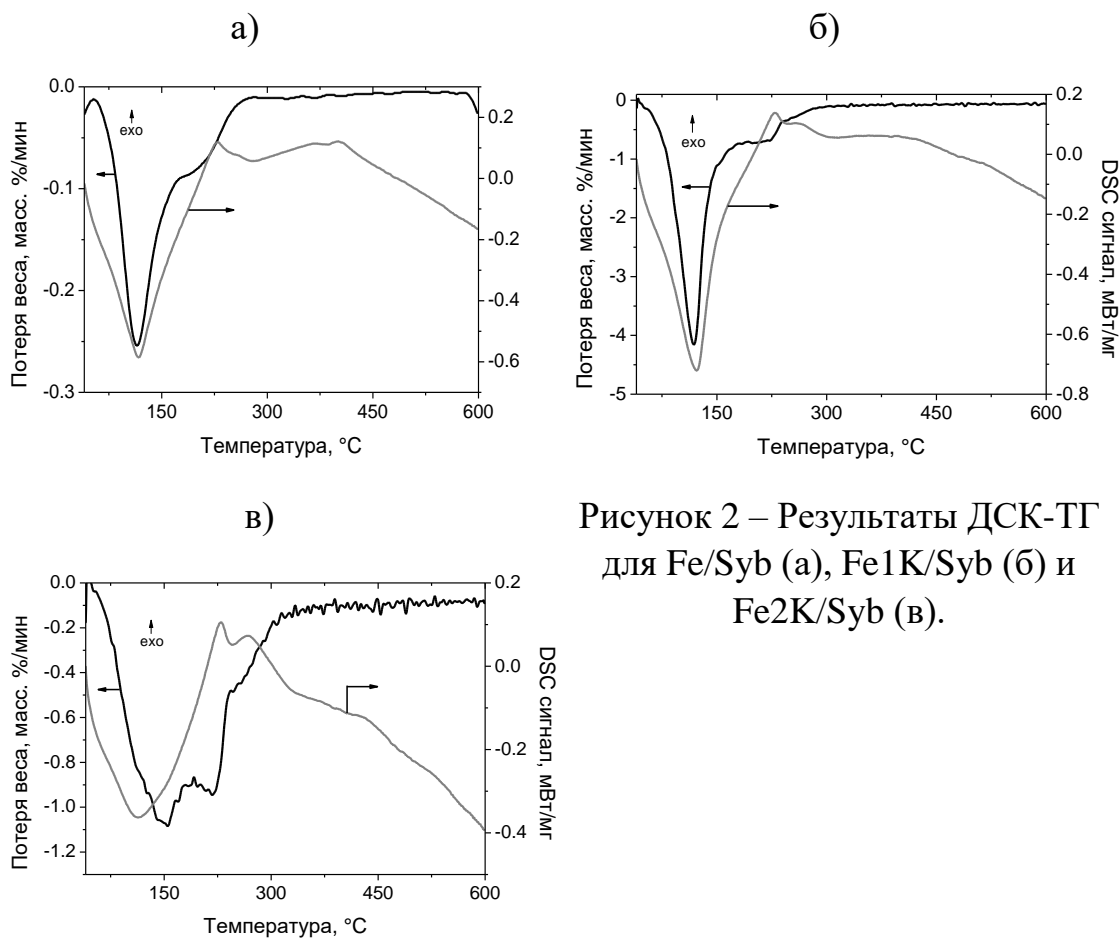


Рисунок 2 – Результаты ДСК-ТГ для Fe/Syb (а), Fe1K/Syb (б) и Fe2K/Syb (в).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00215а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoon S.J., Choi Y.C., Son Y.I., Lee S.H., Lee J.G. // *Bioresource Technology*. 2010. Т. 101. С. 1227.
2. Bartholomew C.H., Bowman R.M. // *Appl. Catal. A*. 1985. Т. 15. С. 59.
3. Jothimurugesan K., Goodwin J.G., Gangwal S.K., Spivey J.J. // *Catal. Today*. 2000. Т. 58. С. 335.
4. Pendyala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G., Hamdeh H.H., Davis B.H. // *Catal. Lett*. 2014. Т. 144. С. 1704.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

П.А.Каплицин, К.Г.Боголицын, А.С.Дружинина, А.Э.Паршина, Д.В.

Овчинников

Северный Арктический федеральный университет имени М.В.Ломоносова

Работа посвящена изучению структуры целлюлозы арктических бурых водорослей. Показано, что целлюлоза водоросли вида *Fucus vesiculosus* находится преимущественно в I α -форме, в то время как целлюлоза *Laminaria digitata* – в I β -форме. В исследуемых образцах обнаружена целлюлоза с низкой степенью кристалличности, схожей по структуре с целлюлозой II, наибольшим ее содержанием характеризуется целлюлоза *Fucus vesiculosus* (58%). Показано, что очищенная водорослевая целлюлоза может рассматриваться как новый, эффективный энтеросорбент.

Структура клеточной стенки арктических бурых водорослей представляет собой сложную матрицу из альгинатов и фукоиданов находящихся на каркасе из микрофибрилл целлюлозы, при этом содержание целлюлозы в биомассе, как правило, не превышает 5% масс. Для целлюлозы, как кристаллизующегося полимера, характерно явление полиморфизма. Нативная целлюлоза относится к структурной модификации «целлюлоза I» [1]. В целлюлозе I выделяют две кристаллические фазы, которые были названы целлюлозами I α и I β [2]. В целлюлозах, полученных из примитивных организмов (бактерии, водоросли), преобладает низкосимметричная фаза I α , тогда как в целлюлозах, полученных из высших растений, преобладает I β фаза. Сосуществование двух полиморфов, имеющих различную стабильность, будет влиять на реакционную способность нативной целлюлозы: так как I α метастабильна, то ее реакционная способность выше, чем у I β , и I α фаза будет участком первичной реакции. В соответствии с этим, целью работы является выделение водорослевой целлюлозы и сравнение фундаментальных и структурных свойств полученных препаратов и целлюлоз высших растений.

Объектом исследований являлись воздушно-сухие образцы водорослей *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*, отобранные в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» в летний период 2015 года в прибрежной зоне Соловецких островов акватории Белого моря.

Водорослевую целлюлозу выделяли в соответствии с предложенной нами схемой переработки биомассы бурых водорослей [3].

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-6.0 в геометрии на отражение и пропускание на монохроматизированном кристаллом пиролитического графита Fe-K α излучении. Сканирование рентгеновских дифракционных картин осуществлялось в интервале углов рассеяния 2 θ от 3 до 145° с шагом 0,1°. Степень кристалличности (СК) целлюлозы определялась методом Руланда. Погрешность результата составляет 5%. В качестве стандартов использовались образцы отоженных металлов: меди и алюминия.

Полученная в соответствии со схемой водорослевая целлюлоза представляет собой порошок буро-зеленого цвета со специфическим запахом, окраска которого обусловлена остаточным содержанием пигментов. Компонентный состав воздушно-сухой целлюлозы представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав водорослевой не очищенной целлюлозы

Образец	Содержание компонентов, мг/г				
	Целлюлоза	Альгиновая кислота	ЛГП	Белки	Минеральные вещества
<i>F. vesiculosus</i>	205 ± 10	145 ± 6	40 ± 1	170 ± 20	68 ± 3
<i>L. digitata</i>	305 ± 20	210 ± 5	41 ± 2	170 ± 20	71 ± 4

Как видно из таблицы 1 основными компонентами полученной матрицы помимо целлюлозы являются альгиновые кислоты и белки. Для извлечения этих компонентов из целлюлозной матрицы использовалась обработка образцов горячей водой в 4 стадии по 60 минут каждая.

В таблице 2 приведен компонентный состав полученных образцов очищенной целлюлозы, в сравнении с исходными водорослями.

Таблица 2 – Сравнительная химическая характеристика образцов исходных водорослей и водорослевой целлюлозы.

Образец	<i>F. vesiculosus</i> (водоросль)	<i>L. digitata</i> (водоросль)	<i>F. vesiculosus</i> (целлюлоза)	<i>L. digitata</i> (целлюлоза)
Содержание компонентов, мг/г				
Целлюлоза	80 ± 10	80 ± 10	320 ± 15	580 ± 30
Альгиновая кислота	264 ± 5	242 ± 5	н.о.	н.о.
ЛГП	-	-	н.о.	н.о.
Белки	38 ± 4	49 ± 5	260 ± 26	350 ± 35

Минеральные вещества	251 ± 12	251 ± 12	42 ± 2	35 ± 2
----------------------	----------	----------	--------	--------

Основным компонентом полученных в ходе очистки образцов является целлюлоза: 580±30 и 320±15 мг/г для *L. digitata* и *F. vesiculosus*, соответственно. Содержание минеральных веществ в образцах невелико: 35±2 и 42±2 мг/г для *L. digitata* и *F. Vesiculosus*, соответственно. Их присутствие обусловлено наличием в водорослевой биомассе солей, а также способностью полисахаридов химически связывать различные металлы.

Степень кристалличности рассчитывалась из рентгенограмм, полученных в геометриях на отражение и просвет. Состав кристаллической составляющей оценивался из рентгенограмм, полученных на отражение. Полученные результаты представлены в таб. 3.

Таблица 3 – Степень кристалличности (СК) и концентрации фаз целлюлозы (С) в кристаллической компоненте.

Вид водоросли	<i>Fucus vesiculosus</i>				<i>Laminaria digitata</i>			
	СК, %	Iα↑↑	Iβ↑↓	ЦII↑↓	СК, %	Iα↑↑	Iβ↑↓	ЦII↑↓
Исходная водоросль	16	66	-	34	28	-	40	60
Не очищенная целлюлоза	24	63	-	37	42	37	51	12
Очищенная целлюлоза	19	42	-	58	40	28	51	21

Исходные образцы *Laminaria digitata* характеризуются значительно большей степенью кристалличности в сравнении с *Fucus vesiculosus* – 28% и 16%, соответственно. Кристаллическая фаза целлюлозы *Fucus vesiculosus* характеризуется преобладанием целлюлозы Iα – триклинная модификация с одним целлобиозным остатком на элементарную ячейку и параллельной ориентацией целлюлозных цепочек. В образце *Laminaria digitata* наблюдается наличие целлюлозы Iβ – моноклинной модификации с двумя целлобиозными остатками на элементарную ячейку и антипараллельной ориентацией целлюлозных цепочек, однако, в соответствии с полученными данными, преобладающим компонентом является целлюлоза II.

Несмотря на то, что существует мало работ, в которых сообщается о существовании природной целлюлозы II [4, 5], некоторые исследователи сообщают о наличии в составе водорослей целлюлоз с низкой степенью кристалличности, близких по строению к целлюлозе II, но таковой не являющейся [6]. Среди макро водорослей выделяется 3 основных группы в

зависимости от состояния целлюлозы, входящей в состав её клеточных стенок [6]. Первая группа – преобладающим компонентом клеточных стенок является целлюлоза с высокой степенью кристалличности. Примерами могут послужить водоросли видов *cladophora*, *chaetomorpha*, *rhizoclinium* и *microducton* [6,7]. Вторая группа: целлюлоза в небольших количествах, с низкой степенью кристалличности, случайно направленными цепочками и структурой схожей со структурой целлюлозы 2 [6]. Примерами в данном случае могут послужить водоросли видов *Enteromorpha sp cristal* (кристалличность 36%) и *Ulva sp.* (кристалличность 53%) [8]. Третий тип характеризуется очень низким содержанием целлюлозы в клеточной стенке, например в водорослях видов *Vaucheria* и *Spirogyra* [6]. В соответствии с этими данными исследуемые образцы *L.digitata* и *f.vesiculosus* относятся ко второму типу.

Таким образом, полученные в соответствии с комплексной схемой переработки водорослей образцы целлюлоз представляют собой аморфные структуры с включениями кристаллических областей, преобладающей модификацией в которых является I α -форма (*Fucus vesiculosus*) и форма близкая к целлюлозе II (*Laminaria digitata*).

Очищенная водорослевая целлюлоза обладает высокой предельной удельной адсорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов: 60 ± 3 и 60 ± 3 мг/г по отношению к ионам кадмия, 105 ± 5 и 128 ± 6 мг/г по отношению к ионам свинца, 130 ± 10 мг/г и 72 ± 3 мг/г по отношению к метиленовому синему для клетчатки *L.digitata* и *F.vesiculosus*, соответственно, при рН водного раствора соответствующих соли и температуре 37°C. Установлено, что механизм сорбции тяжелых металлов водорослевой целлюлозой имеет эндотермический характер с преобладанием хемосорбционных процессов. В соответствии полученными результатами, очищенная водорослевая целлюлоза может рассматриваться как новый, перспективный энтеросорбент.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках научного проекта № 4.3273.2017/ПЧ и гранта РФФИ №16-33-00243. С использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешина Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5-36.
2. Horii F., Hirai A., Kitamura R. CP/MAS ¹³C NMR spectra of the crystalline components of native celluloses // Macromolecules. 1987. № 20. P. 2117–2120.
3. Боголицын К.Г., Каплицин П.А. и др. Современные наукоемкие технологии. 2015. №12. С. 14-19.
4. Nyburg S.C. X-ray. Analysis of Organic Structures. L. F. Fieser and M. Fieser. eds. New York. 1961. 302 p.
5. Kuga S., Takagi R.M. Native folded-chain cellulose II // Polymer. 1993. № 34. P. 3293-3297.
6. Nicolai E., Preston R. D. Cell-Wall Studies in the Chlorophyceae. I. A General Survey of Submicroscopic structure in Filamentous Species // Proc. R. Soc. London B. 1952. P. 140-244.
7. Mihranyan, A. et. al. Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity // International Journal of Pharmaceutics. 2004. 269. 433-442.
8. Jmel M. A. et. al. Physico-chemical characterization and enzymatic functionalization of Enteromorpha sp. Cellulose // Carbohydrate Polymers. 2015.

ЛИГНИН-ПЕКТИН-ГЕЛЕВЫЕ ЧАСТИЦЫ КАК АДСОРБЕНТЫ ЭСТРОГЕНОВ

А.П. Карманов^{1,4}, М.Ф. Борисенков², Л.С. Кочева^{3,4}

¹*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

²*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

³*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

⁴*Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар, Россия*

This study demonstrates the formation of composite supramolecular complexes from citrus pectin and wheat and oak lignin. The construction of pectin/lignin supramolecular complexes that have a combined effect on the mechanism of the enterohepatic circulation (EHC) of estrogen is a promising direction for further research in the field of pharmacology and oncology.

В настоящее время доказаны противораковые свойства пищевых волокон, что объясняется с их способностью снижать уровень половых гормонов (эстрогенов) и прерывать механизм гепато-энтеральной циркуляции эстрогенов, ускоряя их выведение из организма млекопитающих. Ранее нами было показано, что лигнины способны адсорбировать до 90 % стероидных гормонов, что говорит о ключевой роли природных лигнинов в поддержании баланса половых гормонов в организме млекопитающих, в том числе человека. Актуальным является вопрос целенаправленного концентрирования лекарственного препарата в зоне, охваченной патологическим процессом.

В современной фармакологии для направленной доставки лекарственных веществ в органы-мишени широко используются пектин-гелевые частицы (ПГЧ). Целью исследования являлось изучение возможности создания надмолекулярных комплексов из цитрусового пектина и лигнинов, выделенных из вторичной ксилемы пшеницы *Triticum aestivum* L. и древесины дуба *Quercus robur* L., изучение их морфологии, устойчивости к факторам гастро-энтеральной среды и адсорбции эстрогенов.

Препараты лигнина получали по методу Пеппера, затем их переводили в водорастворимое состояние согласно [1]. Лигнин-пектин-гелевые частицы (ЛПГЧ) готовили из 8 %-ого водного раствора цитрусового пектина CU701 и равного к нему объема 5 %-го водного раствора лигнина при постоянном перемешивании и нагревании. Из полученного таким образом раствора, содержащего 4 % цитрусового пектина и 2,5 % лигнина, готовили ЛПГЧ аналогично приготовлению ПГЧ [2]. В качестве стабилизатора использовали глутаровый альдегид.

Согласно данным элементного и функционального анализа, препараты лигнины характеризуются высоким содержанием кислорода (33-36 %) и, соответственно, кислородосодержащих функциональных групп: фенольных гидроксильных и карбоксильных групп, причем по количеству активных функциональных групп препарат дубового лигнина превосходит пшеничный лигнин, в частности, по количеству COOH-групп почти в полтора раза.

Исследования адсорбции эстрогенов на ПГЧ и ЛПГЧ проводили в условиях *in vitro*. В пластиковые пробирки вносили по 0,45 мл этилового спирта и по 0,05 мл рабочих растворов эстрогенов (конечная концентрация гормонов в инкубационной среде – 10 нг/мл), а затем добавляли 10, 20 или 30 ПГЧ или ЛПГЧ. В качестве контроля использовали рабочие растворы эстрогенов в этилового спирта без добавления частиц. Инкубацию проб проводили в течение 1 часа в плотно закрытых пробирках при интенсивном

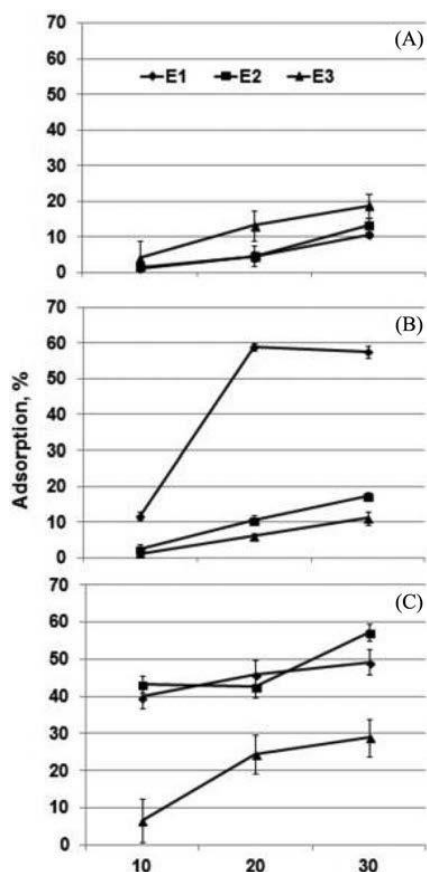


Рисунок 1 – Адсорбция эстрогенов,%. (А) на ПГЧ, состоящих из цитрусового пектина; (В) на ЛПГЧ, состоящих из цитрусового пектина и лигнина пшеницы; (С) на ЛПГЧ, состоящих из цитрусового пектина и лигнина дуба. В среду инкубации добавляли эстрогены E₁ – эстрон; E₂ – эстрадиол; E₃ – эстриол в концентрации 10 нг/мл и тестируемые вещества в количестве 10, 20 и 30 частиц. Каждое значение адсорбции измерено в 6-10 повторностях. Планками отмечены стандартные отклонения.

встряхивании при 37 °С. Определение гормонов в пробах проводили иммуноферментным методом с помощью коммерческих наборов «DRG» (Germany).

В результате проведенных исследований было показано, что все три типа частиц адсорбируют эстрогены (рис. 1). ПГЧ, приготовленные из цитрусового пектина, обладают умеренным сродством к эстрогенам. При добавлении в среду инкубации от 10 до 30 частиц происходит постепенное увеличение доли адсорбированных гормонов, однако этот показатель не превышает 20 % (рис. 1А).

ЛПГЧ из цитрусового пектина и лигнина пшеницы обладают умеренным сродством к E₂ и E₃, связывание которых не превышает 20 % в присутствии 30 частиц сорбента. При добавлении к раствору эстрона 20

частиц адсорбция составляет около 60 % гормона (максимальное сродство). Увеличение количества ЛПГЧ в среде инкубации до 30 частиц не приводит к дальнейшему увеличению адсорбции гормона (рис. 1В). ЛПГЧ из цитрусового пектина и лигнина дуба обладают высоким сродством к E_1 и E_2 : при добавлении в среду инкубации 30 частиц наблюдается адсорбция более 50 % указанных гормонов. Сродство к E_3 можно оценить как среднее: при добавлении в среду инкубации 30 частиц наблюдается адсорбция 30 % E_3 (рис. 1С).

Принципиально важным является то, что добавление лигнина к цитрусовому пектину приводит к значительному увеличению адсорбции эстрогенов. Различия в показателях адсорбции могут быть обусловлены особенностями как топологической, так и химической структуры исходных лигнинов [3].

Изучение морфологии ПГЧ и ЛПГЧ и ее изменения при действии факторов гастро-энтеральной среды показало, что приготовленные из цитрусового пектина ПГЧ, стабилизированные глутаровым альдегидом, устойчивы к воздействию факторов гастро-энтеральной среды (рис. 2А).

Комбинированные надмолекулярные комплексы, полученные из цитрусового пектина CU701 и лигнинов пшеницы и дуба, сохраняют практически неизменной структуру после последовательной обработки растворами, имитирующими условия гастро-энтеральной среды, что свидетельствует об их устойчивости. Отмечены лишь незначительные морфологические изменения их поверхности, заметные на снимках SEM при большом увеличении (рис 2В, 2С).

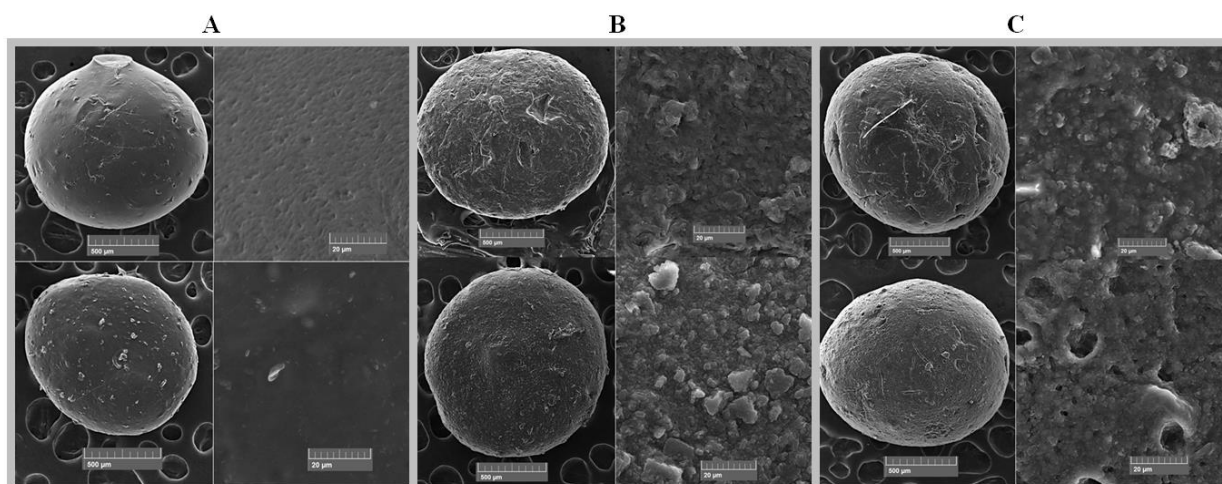


Рисунок 2 – Микрофотографии ПГЧ и ЛПГЧ до и после последовательной обработки растворами, имитирующими условия гастро-энтеральной среды (сканирующий электронный микроскоп (SEM) JEOL JSM-6510LV, США).

(А) ПГЧ из цитрусового пектина; (В) ЛПГЧ из цитрусового пектина и лигнина пшеницы; (С) ЛПГЧ цитрусового пектина и лигнина дуба.

Полученные данные указывают на возможность формирования стабильных надмолекулярных комплексов из цитрусового пектина и природных лигнинов для получения препаратов направленного транспорта лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-11-5-33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. № 2277099 РФ. Способ получения водорастворимого лигнина / Карманов А.П., Кочева Л.С., Борисенков М.Ф., Загирова С.В. 2006. Бюл. № 15. 6 с.
2. Günter E.A., Popeyko O.V., Markov P.A., Martinson E.A., Litvinets S.G., Durnev E.A., Popov S.V., Ovodov Y.S. Swelling and morphology of calcium pectinate gel beads obtained from *Silene vulgaris* callus modified pectins. Carbohydrate Polymers. 2014. V. 103: P. 550-557.
3. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 270 с.

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

А.Ю. Кожевников, М.П. Семушина, А.С. Почтовалова

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Nowadays hydrolysis lignin is used in various fields. One of the major ways of its using is the development of a different sorbents, for example, for detoxification of spills of rocket fuel based on 1,1-dimethylhydrazine. This paper shows the possibility of oxidative modification of the hydrolysis lignin by hydrogen peroxide. We have investigated the changes in the functional structure of the modified sorbent by IR and NMR-spectroscopy. Lignin modification causes increasing of carbonyl and carboxyl groups content in the sorbent, acting as active centers of sorption, therefore, increasing the efficiency of the sorbent. Increasing the treatment time from 15 to 120 minutes and the hydrogen peroxide concentration of 6% to 30% makes no significant effect on the functional composition of lignin.

Ракетно-космическая деятельность (РКД) оказывает существенное влияние на окружающую среду. Особо опасным считается химическое воздействие, возникающее в результате выбросов и проливов жидких ракетных топлив, содержащих несимметричный диметилгидразин (НДМГ, 1,1-диметилгидразин). НДМГ является веществом первого класса опасности, характеризуется высокой летучестью и растворимостью в воде, способностью к миграции и аккумуляции, при его разложении образуются высокотоксичные и канцерогенные продукты [1-3].

В связи с этим, особую актуальность приобрела проблема разработки методов оперативного устранения последствий проливов ракетного топлива. Одним из таких методов является применение эффективных сорбентов, способных связывать НДМГ в малоподвижные формы.

В настоящее время известно множество способов детоксикации НДМГ с использованием модифицированных сорбентов на основе торфа, активированного угля, углерод-минеральных шунгитовых пород [4-6]. Ранее нами была показана возможность использования гидролизного лигнина в качестве сорбента ракетного топлива на основе гидразинов [7].

В данной работе исследуется эффективность окислительной модификации гидролизного лигнина пероксидом водорода, в целях повышения сорбционной емкости лигнина за счёт увеличения количества активных сорбционных центров. Пероксид водорода является одним из

распространенных, безопасных, нетоксичных и доступных окислителей, используемых в различных областях промышленности.

Исходный образец гидролизного лигнина (ГЛ) был отобран из открытых отвалов Онежского гидролизного завода в 2013 г из горизонта 50-60 см по методу конверта из пяти точек с последующим усреднением. Возраст лигнина не менее 15 лет. В таблице 1 представлена его характеристика [8, 9].

Таблица 1 – Характеристика исходного образца ГЛ.

Влажность, %	Зольность, %	Лигнин Классона , %	Функциональный состав, %		
			COOH	COOH+O H	CO
4.2±0.1	2.7±0.2	77±2.0	1.42±0.0 2	5.65±0.12	3.77±0.0 5

Эксперименты проводили при отношении массы сорбента к объему раствора 1:50 и при варьировании времени обработки и концентрации H₂O₂.

Функциональный состав лигнинов анализировали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов лигнинов записывались в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с помощью ИК-спектрометра Vertex70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения GladiATR с алмазной призмой.

¹³C ЯМР-спектры исследуемых образцов лигнина записывались на Фурье ЯМР спектрометре со сверхпроводящим магнитом AVANCEIII 600 МГц с использованием твердотельного датчика. Параметры анализа: ширина спектра – 301 мД; время регистрации спектра – 0,023 с; задержка между импульсами – 5 с; время контакта – 2 мс; длительность протонного импульса – 2,25 мкс; число накоплений – 4096; частота вращений под магическим углом – 10 кГц.

В результате анализа полученных ИК-спектров были рассчитаны относительные оптические плотности (ООП, %) основных полос поглощения, характерных для различных функциональных групп лигнинов. В качестве внутреннего стандарта выбрали полосу поглощения 1512 см⁻¹ (скелетные колебания в ароматическом ядре). Полученные данные представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Влияние времени обработки 30%-ным раствором пероксида водорода на ООП основных полос поглощения ИК-спектров.

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение колебаний	ООП, %					
		Время обработки, мин					
		0	15	30	45	60	120
1704	Валентные С=О	28	41	43	42	45	47
1220	С-О в СООН (частично ОН)	108	149	152	156	151	158
1080	Валентные С-О	198	262	251	253	256	259

Таблица 3 – Влияние концентрации пероксида водорода на ООП основных полос поглощения ИК-спектров (время обработки 2 часа).

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение колебаний	ООП, %						
		Концентрация пероксида водорода, %						
		0	6	10	15	20	25	30
1704	Валентные С=О	28	46	47	49	51	51	47
1220	С-О в СООН (частично ОН)	108	161	158	159	160	158	158
1080	Валентные С-О	198	256	266	270	265	261	259

По результатам эксперимента установлено, что содержание карбонильных групп (1704 см⁻¹) и карбоксильных групп (1080, 1220 см⁻¹) возросло, что свидетельствует об окислении ГЛ. При этом, окисление ГЛ происходит уже при обработке пероксидом водорода с концентрацией 6%. Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующего агента не приводит к значительному увеличению количества сорбционных центров.

В таблице 4 представлено сравнение величин относительных интенсивностей сигналов, соответствующих различным функциональным группам лигнина, по данным ЯМР-анализа. Основные функциональные группы и фрагменты лигнина идентифицировались по величине химического сдвига.

Таблица 4 – Результаты ЯМР-анализа исходного и модифицированного лигнинов.

Структура	Химический сдвиг	Относительная интенсивность	
		ГЛ, исходный	ГЛ, обработанный 6%-м Н ₂ О ₂
-С=О	212	-	-
-СООН -СОХ	174	1.0	1.5

-COO ⁻			
-CH=CH-	148	13.2	13.7
-CH=CH ₂	115	10.9	11.2

Установлено, что у образца ГЛ, модифицированного пероксидом водорода, содержание реакционно-способных по отношению к НДМГ функциональных групп (-COOH, -COO⁻, -COX) увеличивается относительно их содержания в исходном образце. Полоса, отвечающая карбонильным группам, на ЯМР-спектрах не выявлена.

Исследования сорбционной способности модифицированного лигнина показали, что обработка пероксидом водорода положительно влияет на эффективность сорбции по отношению к НДМГ и приводит к её увеличению в 2 раза: $0,0083 \pm 0,0001$ мг НДМГ/ мг сорбента для исходного ГЛ и $0,0157 \pm 0,0001$ мг НДМГ/ мг сорбента для модифицированного ГЛ. Увеличение продолжительности обработки от 15 до 120 минут и концентрации пероксида водорода от 6 до 30 % не влияет на эффективность процесса сорбции.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что модификация ГЛ приводит к увеличению содержания карбонильных и карбоксильных групп в сорбенте выступающих в качестве активных сорбционных центров, при этом эффективность сорбции НДМГ повышается в 2 раза.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choudhary, G., Hansen, H., and Links, 1998, "Human Health Perspective on Environmental Exposure to Hydrazines: a Review," *Chemosphere*, Vol. 37, № 5, pp. 801-843.
2. Kasimov, N. S., Krechetov, P. P., Koroleva, T. V., 2006, "Experimental Studies of Rocket Fuel Behavior in Soils", *Geography*, Vol. 409, №5, pp. 744–746.
3. Rodin, I. A., Moskvina, D. N., Smolenkov, A. D., and Shpigun, O. A., 2008, "Transformations of Asymmetric Dimethylhydrazine in Soils," *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, № 6, pp. 911–915.
4. Жубатов, Ж. К. Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива / Ж. К. Жубатов, М. К. Наурызбаев, А. Д. Товасаров, Д. С. Алексеева, Ш. С. Бисариева // *Вестник Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева*. - 2010. - №1. - С. 186-191.

5. Zarei, A. R., Pedram, A., Rezaeivahidian, H., 2015, "Adsorption of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) from aqueous solution using magnetic carbon nanocomposite: kinetic and thermodynamic study", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, № 40, pp. 1–9.

6. Huan-chun, W., Xiao-li, G., and L. Xiao-meng, L., 2013, "Modification of Activated Carbon and Its Application on Adsorption of UDMH Gas", *Advanced Materials Research Vols.*, Vol. 634-638, pp. 1026–1030.

7. Семушина, М.П. Сорбция несимметричного диметилгидразина, как высокотоксичного компонента ракетного топлива, лигногуминовыми веществами : дис. ... канд. хим. наук : 03.02.08 / Семушина Марина Павловна. – Архангельск, 2015. – 111 с.

8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: «Экология», 1991. – 320 с.

9. Закис Г.Ф. и др. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975, 176 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

*Л.Д. Комиссарова, К.А. Чудинова, Н.Р. Попова, Т.В. Торцева
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова*

Catalytic oxidation of lignin by peracetic acid was investigate. Influence the nature of the lignin, processing time on the oxidative process were studied. Products of oxidation are identified by chromatography-mass spectrometry.

В настоящее время всё большее число исследований направлено на разработку процессов глубокой переработки возобновляемого растительного сырья с целью получения широкого спектра продуктов. Одним из направлений является переработка биомассы и ее производных с использованием катализаторов.

Целью данной работы явилось исследование процессов каталитического окисления лигнинных веществ надуксусной кислотой (НУК).

В качестве объектов исследований использовали диоксанлигнин, выделенный из древесины березы по методу Пеппера; технический сульфатный лигнин, выделенный из полуупаренного черного щелока Архангельского ЦБК методом дробного осаждения (Табл.1).

Таблица 1 – Функциональный состав лигнинных веществ

Препараты лигнина	Сильнокислые карбоксильные группы, %	Карбонильные группы, %	Фенольные гидроксильные группы, %
Диоксанлигнин березы	0,73±0,04	3,61±0,18	1,13±0,06
Технический сульфатный лигнин	1,23 ± 0,30	3,49 ± 0,35	5,2 ± 0,3

В качестве катализатора использовался пероксованадомолибдофосфат натрия, который образуется при взаимодействии $\text{Na}_7[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ (ПОМ) с надуксусной кислотой в соотношении концентраций [ПОМ]:[НУК] =1:40 [1].

Каталитическое окисление лигнина осуществляли в реакционной ячейке при постоянном перемешивании и термостатировании. Контроль за процессом окисления лигнинных веществ осуществляли по содержанию в высокомолекулярных продуктах окисления массовой доли карбоксильных групп, как групп, являющихся концевыми в цепи окислительных превращений. Выделение высокомолекулярной фракции продуктов окисления лигнина осуществляли путем подкисления HCl (конц.) с последующим отделением от раствора на центрифуге, промывки водой до нейтральной реакции и высушивании под вакуумом. Образующийся фугат анализировали на содержание низкомолекулярных продуктов окисления хромато-масс-спектрометрическим методом (Shimadzu QP-2010 Plus) по методике [1].

Результаты исследований показали (Рис.1), что используемый катализатор проявляет каталитическую активность в процессах окисления лигнинных веществ перуксусной кислотой. Он более эффективен при окислении диоксанлигнина березы, правда, при более длительной обработке, что приводит к приращению карбоксильных групп в продуктах окисления по сравнению с экспериментами, проведенными в отсутствие катализатора на 60% ($\tau=2,5$ часа). В случае окисления технического сульфатного лигнина данное приращение составляет 30% ($\tau=0,5$ часа).

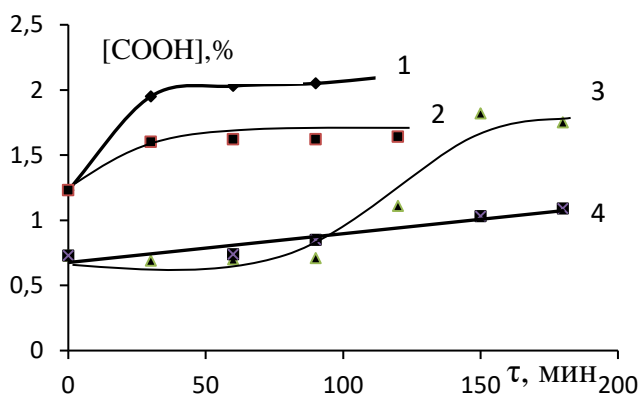


Рисунок 1 – Зависимость содержания карбоксильных групп ([COOH]) в высокомолекулярной фракции продуктов окисления диоксанлигнина березы (3,4) и технического сульфатного лигнина (1,2) надуксусной кислотой от продолжительности окисления в отсутствие (2,4) и присутствии (1,2) катализатора ($c_{\text{лигнина}}=1$ г/л, $t=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 3$, $C_{\text{ПОМ}}=1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{НУК}}=2 \times 10^{-3}$ моль/л).

Методом хромато-масс-спектрологии идентифицированы продукты каталитического окисления лигнинных веществ (Табл.1).

Таблица 2 – Основные продукты реакции каталитического окисления лигнинных веществ перуксусной кислотой ($c_{\text{лигнина}}=1$ г/л, $t=30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 3$, $C_{\text{ПОМ}}=1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{НУК}}=2 \times 10^{-3}$ моль/л)

Диоксанлигнин березы	Технический сульфатный лигнин
ванилин; 2,6-диметоксибензохинон; сиреневый альдегид	ванилин; 4-гидрокси-3-метоксиацетофенон

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.Р. , Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Торцева Т.В., Верхоломова К.М., Покрышкин С.А. Окисление модельных соединений лигнина надуксусной кислотой в условиях гомогенного катализа полиоксометаллатами // Журнал общей химии. 2014.Т.84.№11.Р. 1794-1799.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ФРАКЦИЙ МУМИЁ И ТОРФА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

А.И. Константинов¹, М.И. Савиных², И.В. Перминова¹.

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова;

²ООО «НПФ Сибдальмумиё».

Hydrophobic fractions of two mumiyo (shilajit) and one peat samples were analyzed with a use of NMR spectroscopy. Chloroform and ethanol-benzene extractions of the samples obtained after removing of water solutions were analyzed with solution-state ¹H NMR, while cross-polarization MAS ¹³C NMR technique was used for the solid phase study. The study demonstrated that mumiyo and peat samples differed in the structural organization of methylene chains.

Мумиё представляет собой смолистую субстанцию, обладающую характерным запахом фенольных соединений, которая встречается в скальных породах различных горных регионов. В его состав входят как высокомолекулярные вещества гуминовой природы, так и низкомолекулярные соединения различных классов [1-3]. Ранее нами были проведены исследования водорастворимых препаратов мумиё разных географических регионов в сравнении с фульвокислотами торфа различными физикохимическими методами анализа [3]. Данная работа посвящена исследованию не растворимых в воде фракций мумиё и торфа методами спектроскопии ЯМР.

Были исследованы две пробы мумиё различного географического происхождения: Горного Алтая (Alt) и Якутии (Yak). В качестве препарата сравнения использовали образец торфа из Ярославской области (Peat). Пробы мумиё были измельчены и растворены в дистиллированной воде. Из торфа гуминовые вещества были извлечены щелочной экстракцией. Не растворимые в воде осадки как мумиё, так и торфа были отделены от растворов на центрифуге, высушены в вакуумном шкафу при 40°C и последовательно проэкстрагированы хлороформом и этанол-бензольной смесью (1:1). Полученные экстракты (битумы) мумиё и торфа были исследованы методом ¹H ЯМР на спектрометре «Avance-400» с рабочей частотой на протонах 400 МГц. Вещества, оставшиеся после экстракции, были проанализированы методом спектроскопии ¹³C ЯМР твёрдого тела с кросс-поляризацией в Лаборатории спектральных исследований Института нефтехимического синтеза РАН.

Полученные спектры ^1H ЯМР как хлороформенных, так и этанол-бензольных экстрактов мумиё и торфа (не приводятся) аналогичны. При этом спектры хлороформенных битумов типичны для неразветвлённых длинноцепочечных алканов и жирных кислот. Спектры ^{13}C ЯМР твёрдого тела для образцов мумиё и торфа подобны и имеют сигналы во всех характеристических областях (рис. 1). При этом сигналы метиленовых групп в области 0-45 м.д. для образца торфа отличаются как по форме, так и по интенсивности от аналогичных сигналов в спектрах образцов мумиё, что может свидетельствовать о различной природе алифатических соединений в составе исследуемых объектов.

Таким образом, исследование методом ^1H ЯМР показало, что хлороформенные экстракты как мумиё, так и торфа преимущественно представляют собой смесь длинноцепочечных неразветвлённых алканов и жирных кислот. По результатам спектроскопии ^{13}C ЯМР твёрдого тела, образцы мумиё и торфа различаются характером алкильных фрагментов и могут иметь разную структурную организацию.

Эта работа поддержана РНФ, договор № 16-14-00167. Мы благодарны А. О. Иванову (ИНХС РАН) за помощь в регистрации и интерпретации спектров ^{13}C ЯМР твёрдого тела.

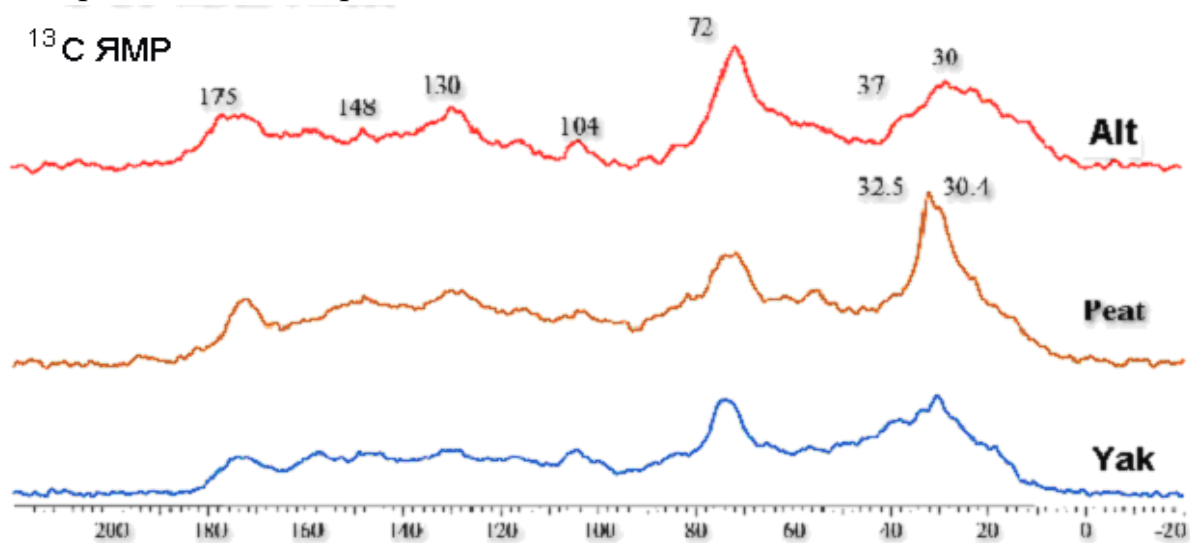


Рисунок 1 - Спектры ^{13}C ЯМР твёрдого тела образцов мумиё и торфа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal S.P., Khanna R., Karmarkar R., Anwer M.K., Khar R.K. Shilajit: A Review // *Phyther. Res.*, 2007, 21, p. 401–405.
2. Wilson E., Rajamanickam G.V., Dubey G.P., Klose P., Musial F., Saha F.J., Rampp Th., Michalsen A., Dobos G.J. Review on shilajit used in traditional Indian medicine // *J. Ethnopharmacol.*, 2011, 136, p. 1-9.

3. Konstantinov A.I., Vladimirov G.N., Grigoryev A.S., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V., Nikolaev E.N. Compositional Study of Mumijo Samples Originated from Different Geographic Area Using Size-Exclusion Chromatography, NMR Spectroscopy and High-Resolution Mass-Spectrometry // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. Springer, Zhejiang University Press, 2013, p. 283-287.

О СОСТАВЕ ТЕРПЕНОВ ЖИВИЦЫ И ХВОИ ЕЛИ

С.В. Коптев, М.В. Богданов

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Изучение устойчивости отдельных деревьев ели и еловых насаждений к влиянию внешних воздействий необходимо для отбора, выявления ценных свойств внутривидовых экотипов, популяций и форм, разработки методов их диагностики, установления закономерностей. Среди факторов защитной устойчивости ели, действующих на механическом, тканевом и клеточном уровнях, важными являются ее биохимические защитные механизмы. Химический состав живицы, соотношение ее компонентов рассматривается многими исследователями, как фактор, ограничивающий развитие гнилей дереворазрушающих грибов [1,2]. Ряд авторов в своих работах отмечают, что синтез таких компонентов, как Δ^3 – карена, α – пинена в составе монотерпенов терпентинного и эфирного масла хвои находится под генетическим контролем [3, 4, 5, 6].

Определение химического состава терпенов непосредственно по образцам живицы ели является наиболее точным и технологичным. Но живицу ели можно получить только в течение короткого периода в летнее время с нанесением дереву поранений. Вторым недостатком является быстрая окисляемость полученной живицы и, как следствие – влияние на результаты оценки и выводы. Хвоя дерева, имея природную защиту в виде слоя воска, лучше сохраняет летучие вещества, находящиеся в ней. Нахождение корреляционных связей в соотношении компонентов эфирного масла хвои и живицы даст более простой метод оценки состава монотерпенов живицы.

Для эксперимента образцы хвои и живицы были взяты с одних и тех же деревьев произрастающих на однородном лесном участке. Деревья имели различные таксационные параметры (таксационный диаметр, возраст, высоту) и качественное состояние (пораженные корневыми гнилями и здоровые).

Для анализа состава терпенов использовали метод газовой хроматографии (ГХ), хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Для идентификации соединений использовался хроматомасс-спектрометр Shimadzu GC-MS QP2010 Plus. Содержание монотерпенов определяли по площади пиков хроматограмм. Примеры хроматограмм живицы и хвои ели (дерево диаметром на высоте 1,3 м.- 31,3 см, высотой – 23,1 м, возрастом – 186 лет, без поражения гнилью) приведены на рисунках 1,2. Всего проведены измерения у 19 образцов живицы и 10 образцов хвои.

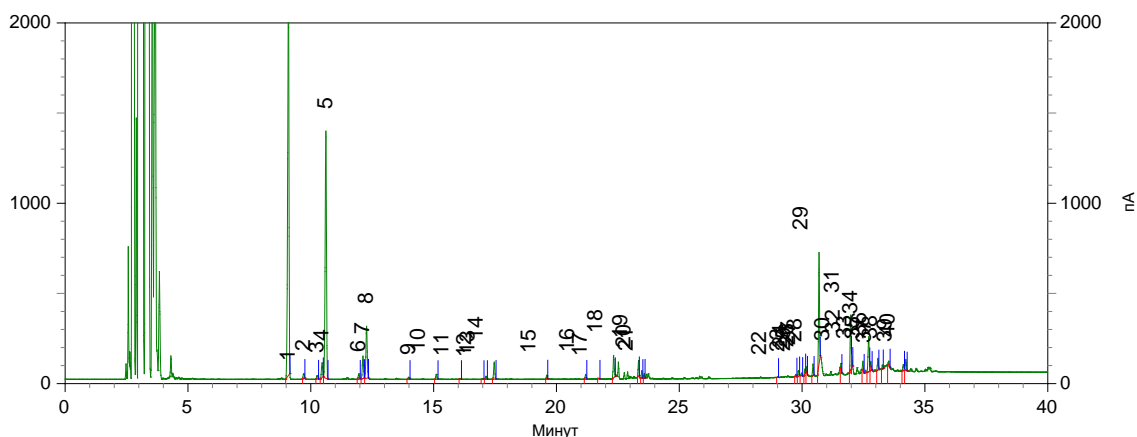


Рисунок 1 – Хроматограмма живицы ели.

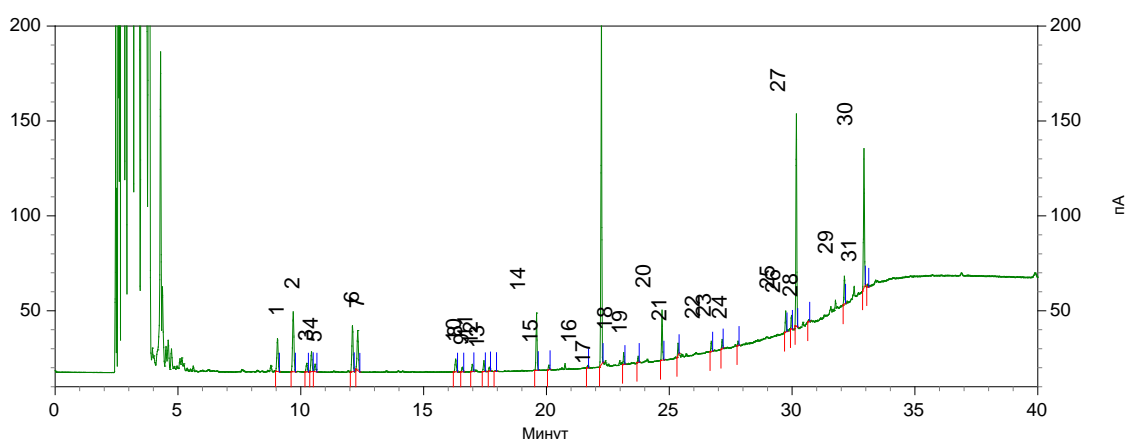


Рисунок 2 – Хроматограмма хвои ели.

Содержание монотерпенов, экстрагированных из живицы и хвои ели, существенно различается. Наибольшая корреляция доли экстрагированных веществ с параметрами деревьев (до 0,70) наблюдается с размерными

характеристиками деревьев – диаметром и высотой как в хвое, так и в живице. Для деревьев, пораженных гнилями, отмечается повышенное содержание в живице α -пинена - вещества под номером 1 (до 38%), при средней величине для всей выборки 28%. Изменчивость содержания основных компонентов живицы колеблется от 25% до 75%, хвои - от 18 до 62%.

Есть основания полагать, что с возрастом содержание некоторых монотерпенов меняется. Величина коэффициента корреляции содержания отдельных компонентов с изменением возраста деревьев составила до 0,97 при средней величине 0,38.

Связь содержания Δ^3 карена с возрастом деревьев характеризуется высоким коэффициентом корреляции. Наблюдается связь между основными терпенами (α -пинен и камфен, α -пинен и β -пинен, Δ^3 карен и борнеолацетат). Наименьшую изменчивость имеет содержание α -пинена, наибольшую - Δ^3 карена. Для других монотерпенов, в том числе представленных в составе живицы ели в наибольшей степени (лимонен, борнеолацетат), а также фенольных соединений каких-либо явных закономерностей не выявлено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Н.И. Корневые гнили хвойных пород/ Федоров Н.И./.- М.: Лесная промышленность, 1984. - 160 с.
2. Чудный А.В., Докучаева М.И. Состав эфирных масел как показатель взаимодействия привоя у внутривидовых и межвидовых прививок сосны // тр. Совещ. по лесной генетике, селекции и семеноводству. Петрозаводск, 1970а, - с. 146-153.
3. Чернодубов А.И., Дерюжкин Р.И., Колесникова Р.Д. Наследование состава эфирного масла из хвои сосны обыкновенной // Изв. Вузов Лесной журнал.-1984.-№2.- С.101-103.
4. Hanover J.W. Genetics of terpenes II.Genetic variance and interrelationships of monoterpenes in *Pinus monticola*.Heredity, 1971, vol.27, N2, p. 237-245.
5. Nissen, L; Zatta, A; Stefanini, I; Grandi, S; Sgorbati, B; Biavati, B; et al. Characterization and antimicrobial activity of essential oils of industrial hemp varieties (*Cannabis sativa* L.). Fitoterapia, 2010. - Vol. 81- p.- 413–419.
6. Rivas Ana Cristina da Silva , Lopes Paula Monteiro, Barro Mariana Maria s de Azevedo, Danielle Cristina Machado Costa, Alviano Celuta Sales and Alviano Daniela Sales. Biological Activities of α -Pinene and β -Pinene Enantiomers. Molecules 2012, Vol. 17, p. 6305 – 6315.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНОВ

*Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, Е.А. Аникеевко, И.И. Пиковской,
Н.С. Горбова*

*Северный (Арктический) федеральный университет, Центр
коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»*

Review comprises the recent data on the development of mass spectrometric methods for the structural analysis of lignin. Special attention is paid to the high-resolution mass spectrometry with ion cyclotron resonance and orbital ion trap mass analyzers. The advantages of atmospheric pressure photoionization technique in lignin mass spectrometry are shown. The methods of mass spectrometry data treatment based on elemental compositions visualization in van Krevelen coordinates and Kendrick mass defect filtering are discussed.

Несмотря на десятилетия активных исследований, лигнины остаются наименее изученными среди биополимеров в силу целого ряда причин. К ним относятся, в первую очередь, нерегулярность и сложность структуры, возможность существования практически неограниченного количества изомеров, высокая лабильность макромолекул, невозможность выделения из тканей растений в неизменном виде. В связи с этим, в течение длительного времени в аналитической химии лигнина доминировали методы, основанные на химической и термической деградации высокомолекулярного соединения с последующей идентификацией и количественным определением образующихся мономеров. Примером такого подхода является нитробензольное окисление, продуктами которого являются простые ароматические альдегиды. Естественно, получаемая таким путем информация дает весьма слабое представление о структуре лигнина и ограничивается характеристикой типов фенольных единиц, входящих в состав макромолекул.

Серьезные успехи в изучении лигнинов были достигнуты благодаря применению методов спектроскопии ЯМР, и, прежде всего, анализу двумерных спектров. Это позволило как разработать экспрессные методы функционального анализа лигнинов, так и получить ценную информацию о связях между структурными фрагментами и их относительной распространенности в макромолекулах. Несмотря на это, ЯМР-спектроскопия не позволяет исследовать отдельные макромолекулы в

сложных смесях и, соответственно, устанавливать последовательность структурных звеньев в молекулах лигнина.

В настоящее время особые надежды возлагаются на внедрение в химию лигнина методов масс-спектрометрии, открывающих возможности для секвенирования макромолекул лигнинов по аналогии с секвенированием белков и пептидов. Соответственно, это позволяет говорить о формировании нового направления химической науки – лигномики. Ее развитие открывает перспективы полной характеристики лигнома растения, т.е. состава и структуры всех присутствующих в растительной ткани лигнинных олигомеров и, в идеале, крупных макромолекул лигнина. Достижение такой амбициозной цели требует создания новой методологии и решения множества теоретических и практических задач. Среди них разработка подходов к получению высококачественных масс-спектров лигнинов в максимально широком диапазоне m/z , преодоление проблем обработки больших массивов масс-спектрометрических данных, создание библиотек тандемных масс-спектров лигнинных олигомеров, изучение направлений фрагментации и активированной соударениями диссоциации характерных для лигнинов структур.

Наиболее впечатляющий прогресс в решении указанных задач достигнут в последние годы благодаря использованию методов масс-спектрометрии высокого разрешения на основе техники ионно-циклотронного резонанса и орбитальной ионной ловушки, дающих возможность одновременно получать элементные составы (брутто-формулы) молекул с массами до 1 кДа. При этом, наибольшая интенсивность сигналов в масс-спектрах и максимальный охват возможных типов структурных фрагментов достигается при применении методов фотохимической ионизации при атмосферном давлении. Так, разработанный нами метод получения масс-спектров, основанный на допированной ацетоном фотоионизации в отрицательном режиме в сочетании с масс-спектрометрией Orbitrap, позволил зарегистрировать в масс-спектре диоксанлигнина ели порядка 2000 индивидуальных соединений, содержащих до 10-11 фенилпропановых звеньев.

Для анализа получаемых масс-спектрометрических данных могут быть использованы методы, применявшиеся ранее для характеристики таких сложных объектов, как природное растворенное органическое вещество (DOM), нефть и гуминовые вещества. В этом плане, большой интерес представляет применение методов визуализации массивов данных на основе диаграмм ван Кревелена и анализа дефектов масс по Кендрику.

Сравнение получаемых образов препаратов лигнина позволяет дать общую характеристику природы исследуемого образца, отслеживать изменения структуры и функционального состава в ходе различных обработок. Серьезные перспективы практического применения могут быть и у предложенного нами метода характеристики структурных фрагментов, основанного на активированной соударениями диссоциации не отдельных ионов-прекурсоров, а всего массива генерируемых макромолекулярных ионов лигнина.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ БИОНАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ГИДРОГЕЛЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

А.М. Михаилиди¹, Sh. Karim Saurov², Н.Е. Котельникова³

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Университет Хельсинки, Хельсинки, Финляндия

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

The hybrid bionanocomposites of deciduous powder cellulose and hydrogels were prepared via reduction of silver ions with a trisodium citrate directly in the sample matrices. The materials containing silver nanoparticles were studied with a wide-angle X-ray scattering (WAXS). Maximum content of silver(0) reduced in the powder matrix was 4.8 mass. % and in the hydrogels was 0.37 mass. %. According to WAXS, the powder cellulose biocomposites had a structure of cellulose I with a crystallinity of about 50% and crystallite transverse sizes of about 3.0 nm, while the biocomposites of the hydrogels had a structure of cellulose II, crystallinity of about 39% and crystallite sizes of about 1.1-1.2 nm. In both cases the higher the crystallinity, the lower the crystallite sizes.

Одной из областей использования целлюлозных материалов является применение в гибридных бионанокomпозиционных материалах (далее – биокomпозиты) в качестве матриц для наночастиц металлов и их стабилизации. Серебро, включая наночастицы серебра (НС), благодаря высокой эффективности, широко используется в последние десятилетия в биомедицине, электронике, катализе, в оптической индустрии и других областях. Высокая антимикробная активность наночастиц серебра явилась

стимулом к созданию широкого спектра продуктов для медицинских целей. Кроме антимикробной, НС также обладают антигрибковой, антивирусной и противовоспалительной активностью [1]. Важной особенностью НС является проявление высокой активности при небольших концентрациях наночастиц.

Нами были получены гибридные биоконпозиты порошковых целлюлоз (ПЦ) и наночастиц серебра путем восстановления ионного серебра из раствора AgNO_3 до нульвалентного состояния с помощью восстановителя трехзамещенного цитрата натрия непосредственно в целлюлозной матрице и показано, что они обладают антибактериальной активностью [2]. Однако, порошкообразная форма ограничивает применение этих композитов. К настоящему времени нами также синтезированы новые функциональные целлюлозные материалы, регенерированные из растворов ПЦ в ДМАА/ LiCl в виде гидрогелей и являющихся суперабсорбентами [2], содержащие наночастицы серебра.

Применение функциональных биоконпозитов требует детального исследования их физико-химических свойств и, прежде всего, структуры полученных соединений. В данном исследовании методом широкоуголового рентгеновского рассеяния изучали влияние вида матрицы – порошковой целлюлозы, полученной из лиственной древесной целлюлозы, и гидрогелей (ГГ), полученных из растворов этой ПЦ, на содержание восстановленного серебра и надмолекулярную структуру биоконпозитов.

Интеркалирование серебра в образцы ПЦ и ГГ проводили в процессе прямого восстановления ионов серебра в матрицах образцов. Введение серебра осуществляли в двухстадийном процессе: диффузии и хемосорбции соли серебра из водных растворов AgNO_3 в матрицы образцов и восстановления ионов серебра. В качестве восстановителя применяли трехзамещенный лимоннокислый натрий (цитрат натрия) [2]. Варьировали концентрации растворов AgNO_3 (от 0.0005 до 0.04 М) и мольные соотношения целлюлоза/ион серебра (от 0.5 до 50) при мольном соотношении цитрат натрия/ион Ag 1.5. В результате были получены биоконпозиты ПЦ и ГГ, содержащие нульвалентное серебро.

При взаимодействии ионов серебра с цитратом натрия последний играет роль не только восстановителя, но и стабилизатора образующихся наночастиц нульвалентного серебра. Восстановление приводит к получению атомов $\text{Ag}(0)$, которые агрегируют в димер $[\text{Ag}(0)]_2$. При дальнейшем взаимодействии цитрата с димером образуются нанокластеры серебра, как представлено на схеме (рис. 1) [3]:

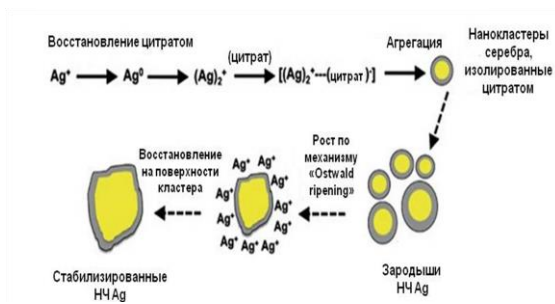


Рисунок 1 – Схематическое представление механизма зарождения и роста частиц серебра, полученных при восстановлении с помощью цитрата натрия [3]

Содержание восстановленного серебра в объеме матриц гидрогелей и порошковых целлюлоз определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа [2]. Рентгеновские исследования проводили в просвечивающем режиме на широкоугловом рентгеновском дифрактометре с применением монохроматизированного $CuK\alpha$ излучения ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). Интенсивность измеряли как функцию рассеивающих углов в области $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Кристалличность образцов рассчитывали с учетом интенсивности поглощения аморфных стандартов.

Результаты сравнительного исследования показали, что содержание восстановленного серебра в ПЦ (макс. 4.8 масс.%) и гидрогелях (макс. 0.37 масс.%) различается более чем в 10 раз (табл.). Рентгенографически образцы ПЦ имели структуру целлюлозы модификации I (Рис. 2, а). При введении серебра надмолекулярная структура биокomпозитов не изменяется, однако присутствие серебра заметно влияет на кристалличность ПЦ в биокomпозите. Так, при увеличении содержания серебра в биокomпозите в 32 раза, кристалличность увеличивается на 8.1%. Однако поперечные размеры кристаллитов ПЦ значительно уменьшаются. Так, размер кристаллитов ПЦ, не содержащей серебра, составляет 4.8 нм, при увеличении содержания размер кристаллитов уменьшается до 3.0-3.25 нм.

Таблица 1 – Рентгенографические параметры биокomпозитов

№	Образец	Макс. содержание Ag, масс. %	Рентгенографические параметры образцов		
			Кристалличность, %	Поперечные размеры кристаллитов целлюлозы, нм	Структурная модификация целлюлозы
1	ПЦ	0	60.0	4.80	I
2		0.15	47.5	—	I
3		0.50	48.8	3.00	I

4		4.80	51.7	3.25	I
1	ГГ	0	—	—	II
2		0.24	27.5	1.21	II
3		0.25	30.6	1.13	II
4		0.37	33.8	1.21	II

Биокомпозиты гидрогелей и серебра в набухшем состоянии не имеют выраженной структурной организации ввиду значительного количества воды (~97 масс.%), однако в процессе высушивания в гидрогелях проявляется структурная организация, характерная для целлюлозы II (Рис. 2, б). При увеличении количества серебра в ГГ, даже при небольшом его содержании, кристалличность биокомпозита также увеличивается (на 18.6%). При изменении содержания серебра в биокомпозитах гидрогелей не происходит заметного изменения размеров кристаллитов, что, по-видимому, объясняется небольшим изменением количества серебра в биокомпозите. Отметим в целом, что размер кристаллитов в биокомпозитах ПЦ значительно больше, чем в биокомпозитах ГГ.

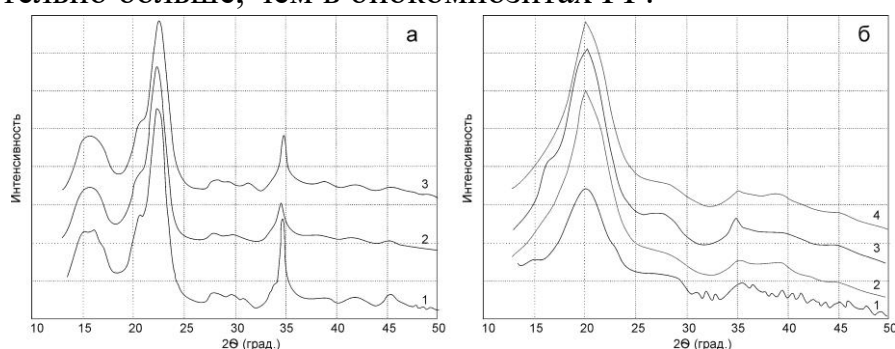


Рисунок 2 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния порошковых целлюлоз (2, а) и гидрогелей (2, б), содержащих восстановленное серебро.

Номера на рис. соответствуют номерам в таблице.

Таким образом, содержание серебра и структурное состояние целлюлозы в композитах ПЦ и гидрогелей существенно различаются. Однако антибактериальная активность биокомпозитов очень близка, что требует дальнейших исследований, проясняющих этот необычный феномен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Liangpeng, L. Qingtao, W. Meng, *et al.* Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity // *Int. J. Nanomed.* 2014. V. 9. P. 2399–2407.

2. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Шахмин А.Л. и др. Получение, характеристика и антибактериальные свойства нанокompозитов целлюлоза – серебро, полученных из растворов в ДМАА/LiCl // Химические волокна. 2015. № 4. С. 40-44.

3. Z.S. Pillai, P.V. Kamat. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 3. P. 945-951.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГНИНА В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА Т-2

З.А. Канарская¹, А.В. Канарский¹, Э.И. Семенов², А.П. Карманов³, Л.С. Кочева⁴, Н.И. Богданович⁵, К.А. Романенко⁵

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия*

²*ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», г. Казань, Россия*

³*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

⁴*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

⁵*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия*

The results of studying of different lignins adsorption ability in relation to T-2 mycotoxin are discussed. It has been established that all lignins have different rates of reversible and irreversible adsorption of mycotoxin that is determined by the quantitative differences in the content of acidic functional OH- and COOH-groups and elemental composition, as well as the size and specific surface lignin of porous structure.

Как известно, лигнины могут быть использованы в качестве сорбционных материалов для извлечения из водных сред различных токсичных соединений, в том числе пестицидов, ионов металлов и ряда органических соединений [1-4]. Ранее установлена их способность к сорбции различных микотоксинов, в частности, микотоксина Т-2 [5]. Последний, является весьма токсичным соединением, обладающим канцерогенным и мутагенным действием. Микотоксины накапливаются в зерновых культурах, зараженных грибами рода *Fusarium* и могут распространяться по пищевым цепочкам и, соответственно, представлять

опасность как для сельскохозяйственных животных, так и для человека. Для профилактики микотоксикозов животных были предложены новые сорбционные материалы на основе как технических, так и природных лигнинов. В настоящей работе представлены результаты исследования химической структуры, капиллярно-пористой структуры и сорбционных свойств ряда диоксанлигнинов, выделенных из ксилемы ряда древесных и травянистых растений.

Адсорбцию Т-2 микотоксина проводили при содержании его в растворе 50 мкг, соотношении токсин: адсорбент 1 : 1000, при рН среды 2,0, температуре 37-39 °С. Определение остаточных количеств микотоксина Т-2 проводили методом тонкослойной хроматографии с биоавтографическим завершением с использованием культуры *Candida pseudotropicalis*. Определяли показатель сорбции микотоксина при рН=2 (А) и его десорбцию при рН=8 (D). Величина А представляет собой среднее значение показателя сорбции, выраженное в процентах от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте. Количество прочно сорбированного микотоксина A_F (%) определяли исходя из разности показателя адсорбции А и десорбции D. Определение удельной площади поверхности и исследование поверхностных свойств образцов проводили с помощью автоматизированной системы ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенной для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием газов.

Как известно, показатели адсорбции могут быть обусловлены как поверхностно-капиллярными свойствами сорбентов, например, величиной удельной поверхности поглощения (УПП), так и структурно-химическими особенностями соединений, влияющими на хемосорбцию. В связи с этим были проанализированы данные, характеризующие химическое строение исследуемых лигнинов, а затем и их поверхностные свойства.

В ходе исследования были определены различные структурно-химические характеристики лигнинов, включая содержание углерода и водорода, а также количество фенольных и карбоксильных групп. Для выявления взаимосвязи между структурно-химическими характеристиками и сорбционной способностью нами использован корреляционный анализ полученных данных. В результате были рассчитаны количественные показатели тесноты корреляционной связи в рамках статистической гипотезы о линейной зависимости между различными «случайными» переменными, и установлены параметры уравнения регрессии, коэффициенты корреляции R и среднеквадратичные погрешности s .

Полученные результаты свидетельствуют о тесной корреляции между количеством кислых функциональных групп и адсорбционной способностью A и A_F исследуемых образцов в отношении микотоксина Т-2. Показано, что взаимосвязь между содержанием COOH -групп и сорбционной способностью исследованных препаратов выражается линейным уравнением $y=24.3x - 35.7$, где $y - A_F$, $x -$ содержание COOH -групп, %. Коэффициент линейной корреляции R между этим показателем составляет 0.88. Фенольные гидроксилы также играют важную роль в процессах адсорбции токсина Т-2. Чем выше содержание OH_{ph} , тем выше показатели адсорбции A и A_F .

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что адсорбция микотоксина обусловлена взаимодействием функциональных групп микотоксина и лигнинного адсорбента. В молекуле микотоксина Т-2 присутствуют активные кислородсодержащие группы типа спиртовых и сложноэфирных группировок, а также двойные связи и оксирановый цикл (рисунок). По-видимому, при взаимодействии адсорбата и лигнинов происходит образование прочных валентных сложноэфирных и простых

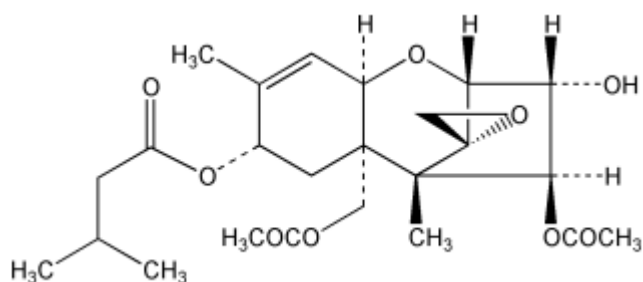


Рисунок 1 – Структурная формула микотоксина Т-2.

эфирных связей.

Для характеристики капиллярно-пористой структуры и поверхностных свойств адсорбентов нами использованы такие показатели, как удельная площадь поверхности, размеры и объем пор.

Анализ корреляционных зависимостей показал, что высокое значение УПП удельная площадь поверхности не гарантирует высоких значений адсорбционной способности A и A_F исследуемых образцов в отношении микотоксина Т-2.

Таким образом, проведено исследование сорбционной способности препаратов лигнина, выделенных из растений различного таксономического происхождения по отношению к микотоксину Т-2. Установлено, что лигнины обладают различными показателями обратимой и необратимой адсорбции микотоксина, что обусловлено количественными различиями в содержании кислых функциональных OH - и COOH -групп и элементного состава. Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных лигнинов приводит к

заклучению о том, что наиболее важную роль для осуществления прочной адсорбции микотоксина Т-2 играют механизмы хемосорбции и образования химических связей, тогда как вклад физических явлений не является существенным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-11-5-33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berrima B., Maatar W., Mortha G., Boufi S., El Aloui L., Belgacem M. N. // Cellulose chemistry and technology. 2016. V. 50. N 5–6. P. 701–709.
2. Van Beinum W, Beulke S, Brown C.D. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. N 2: P. 494–500.
3. Feofilova E.P., Mysyakina I.S. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2016. V. 52. N 6. P. 573–581.
4. Ge Y., Wu S., Qin L., Li Z. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. V. 63. P. 500–505.
5. Kanarskaya Z.A., Kanarskii A.V., Semenov E.I., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A. // Chemistry of Natural Compounds. 2016. Vol. 50. № 6. P. 1073–1077.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СЕВЕРНОГО ТИМАНА

Л.С. Кочева¹, А.П. Карманов², С.М. Снигиревский³, П.А. Безносков¹, В.П. Лютоев¹, О.Ю. Деркачева⁴, С.А. Покрышкин⁵

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия

⁵ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

New data on the chemical structure of organic matter of coal-similar wood and coals of the Northern Timan are presented. For the characteristics of samples it was used gas chromatography mass spectrometry method, Fourier transform IR spectroscopy of diffuse reflection, EPR spectroscopy.

Обнаруженные в ископаемых углях и лигнитах олиголигнолы ароматической природы и метилированные фенилпропановые соединения свидетельствуют об определенной роли биополимеров лигнинового типа в процессах углефикации [1-3]. Целью работы является физико-химическая характеристика образцов углефицированной древесины (УД) и получение новых данных о химической структуре входящих в ее состав органических соединений.

Объектами исследования послужили углефицированные растительные остатки и угли из средне-верхнедевонских (ок. 390-360 млн. лет) отложений Северного Тимана (образцы УД-1-16). Пробы были отобраны на нескольких стратиграфических уровнях из разрезов травянской, устьбемозицкой и покаямской свит. Травянская свита сложена преимущественно светлыми косослоистыми кварцевыми песчаниками. Устьбемозицкая и покаямская свиты являются частью мощного верхнедевонского комплекса терригенных пород, сформировавшегося в прибрежно-морских и дельтовых условиях. Девонские угли Северного Тимана являются одними из самых древнейших на планете.

Для характеристики образцов применены ИК Фурье-спектроскопия диффузного отражения, смесь KBr с образцом 200 mg:1 mg, (спектрометр IR Prestige-21 Shimadzu, Япония); метод ЭПР-спектроскопии (радиоспектрометр X-диапазона (~9400 МГц) SE/X-2547 RadioPAN, Польша) с использованием в качестве эталона концентрации парамагнитных центров сертифицированного образцаДФПГ 910-06/07 с количеством спинов $1.96 \cdot 10^{17}$; деструкцию (пиролиз) проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра GCMS-QP2010 Plus с термодесорбером TD-20 плавным нагревом от 100 до 900 °С со скоростью 50 °С/мин.

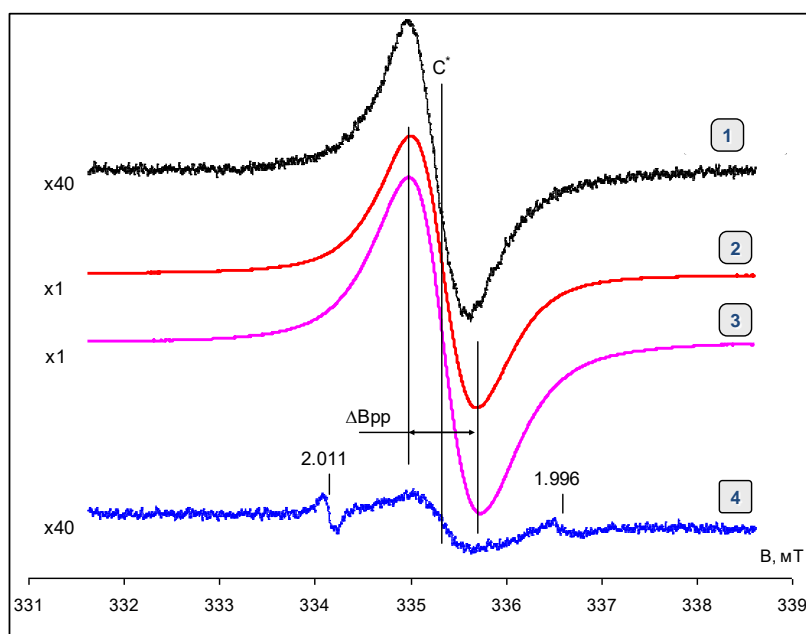


Рисунок 1 – Линия углеродных радикалов в спектрах ЭПР образцов углефицированной древесины: 1 – образец УД-1, 2 – образец УД-4, 3 – образец УД-14, 4 – образец УД-11.

Наиболее интенсивным сигналом в спектрах ЭПР девонских образцов является узкая линия с $g=2.003-2.004$, которая относится к углеродным радикалам C^\bullet . Детальные спектры данной линии приведены на рис. 1, По форме линия близка к лоренцевой, ее ширина по точкам экстремумов (ΔB_{pp}) составляет 0.6-0.8 мТ, характерное значением g -фактора – 2.0036, соответствующее феноксильному радикалу.

Согласно полученным данным, высокая степень углефикации древесины характерна для образцов УД-14–УД-16, концентрации C^\bullet -радикалов в углеродном органическом веществе которых находится в диапазоне $n_{орг.} \sim 10^{20}-2 \cdot 10^{20}$ спин/г.

Метод ИК-Фурье спектроскопии позволяет получать молекулярные спектры органических соединений в состоянии *in situ*. Как показали исследования, ИК-спектры поглощения представляют собой суперпозицию полос ароматических структур, минеральной составляющей, а также алифатических фрагментов и воды. Большая часть образцов содержит существенные количества органического вещества, по-видимому, продуктов трансформации лигнинов; отдельные образцы состоят практически полностью из определенных минералов с минимальной примесью органических соединений. Количественный анализ позволил охарактеризовать ИК-спектры девонских образцов с точки зрения относительного вклада минеральной и органической части.

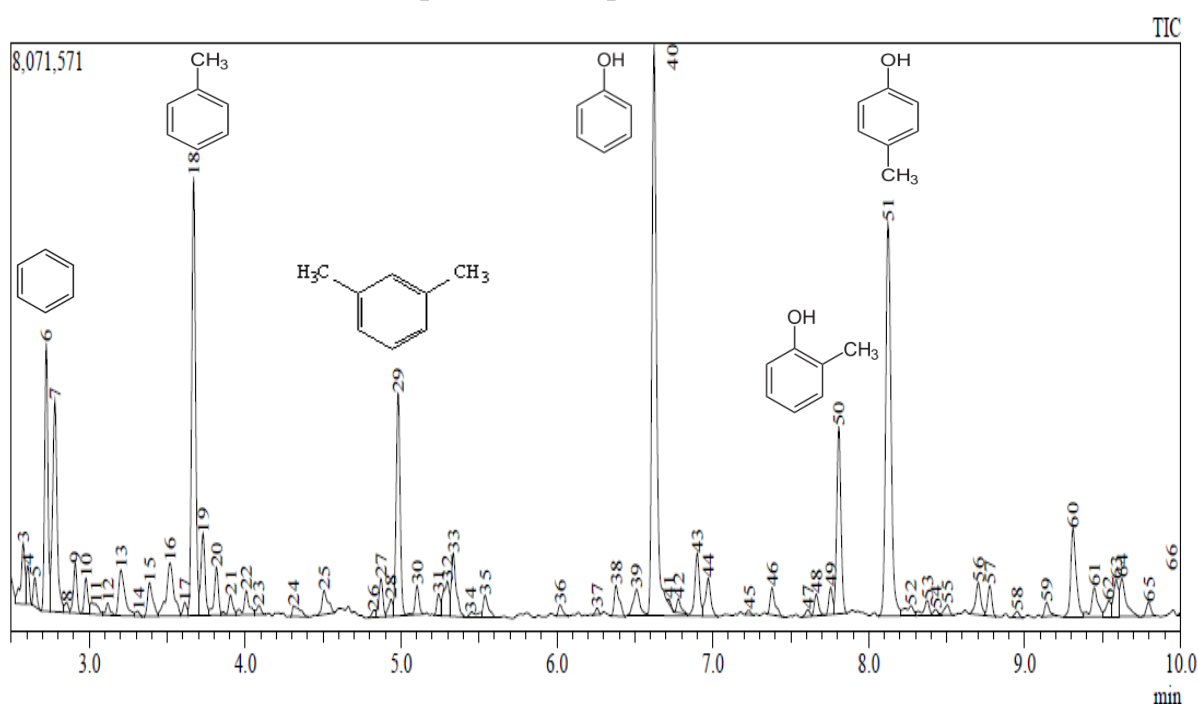


Рисунок 2 – Область мажорных низкомолекулярных продуктов пиролитической газовой хроматограммы образца УД-7.

Проведен анализ низкомолекулярных продуктов деструкции исследуемых образцов методом пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии. Так, для образца УД-7 (рис. 2) к мажорным низкомолекулярным продуктам деструкции относятся ароматические, в том числе фенольные, соединения: бензол (пик № 6), толуол (пик № 18), м-ксилол (пик № 29), фенол (пик № 40), о-крезол (пик № 50), п-крезол (пик № 51).

В целом, основными фенольными соединениями пиролиза исследуемых образцов являются фенол, о-крезол, м-крезол, п-крезол. Сумма площадей пиков фенольных соединений (фактически содержание

лигнина) в девонских образцах на порядок меньше, чем в современных хвойных и лиственных растениях. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что лигнин углефицированных растительных остатков и углей из средне-верхнедевонских отложений Северного Тимана ближе к лигнинам современных мхов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина. М.: ГЕОС, 2010. 340 с.
2. Dutta S., Bhattacharya S., Mallick M., Shukla A.C., Mann U. Preserved lignin structures in Early Eocene Surat lignites, Cambay Basin, Western India // Journal geological society of India. 2012. Vol. 79. P. 345-352.
3. Saikia B.K., Boruah R.K., Gogoi P.K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam // Journal of Earth System Science. 2007. V. 116. № 6. P. 575-579.

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА Т-2

З.А. Канарская¹, А.В. Канарский¹, Э.И. Семенов², А.П. Карманов³, Л.С. Кочева⁴, Н.И. Богданович⁵, К.А. Романенко⁵

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

²ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», г. Казань, Россия

³Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

⁴Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

⁵С(А)ФУ, г. Архангельск, Россия

Рассмотрены результаты изучения химической структуры диоксанлигнинов, выделенных из растений различного таксономического происхождения, и проведена оценка их адсорбционной способности в отношении микотоксина Т-2. Выявлено, что все лигнины обладают различными показателями обратимой и необратимой (прочной) адсорбции микотоксина, что определяется количественными различиями в содержании кислых функциональных ОН- и СООН-групп и элементного состава, а также величиной удельной поверхности и особенностями пористой

структуры лигнинов. Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных лигнинов приводит к заключению о том, что для осуществления прочной адсорбции микотоксина Т-2 наиболее важную роль играют механизмы хемосорбции.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ МАТРИЦЫ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ПРИРОДУ И СВОЙСТВА ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА

А.А. Красикова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, М.А. Гусакова¹, И.Н. Зубов¹, С.С. Хвиузов¹, А.Д. Ивахнов¹

¹Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА РАН, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет имени Ломоносова, Архангельск, Россия

The investigation of the influence of thermochemical activation of lignin-carbohydrate matrix by the methods of steam explosion and supercritical fluid extraction on the physical and chemical properties of representative slightly altered samples of dioxane-lignin was carried out. The samples were extracted from common juniper wood (*Juniperus communis* L.). The presented results evidence the alteration of chemical nature of juniper lignin during the process of thermochemical activation. It leads to the alteration of acid-base and redox properties. The perspectives of application of wood pretreatment in supercritical conditions for the extraction of representative slightly altered samples of lignin were shown.

Согласно физико-химической модели строения и самоорганизации древесного вещества [1], древесная матрица может рассматриваться как термодинамически неравновесная система, в конце формирования которой лигнин находится в двух состояниях – лигноуглеводный комплекс и макромолекулярный клубок. Известно, что извлечь основную массу лигнина из растительной ткани традиционно применяемыми при исследовании полимеров химическими и физическими методами в неизменном виде невозможно в силу его высокой лабильности. В связи с этим, актуальной научной задачей является разработка и применение новых методов выделения репрезентативных препаратов лигнина.

В настоящее время наиболее распространенным методом выделения препаратов лигнина является метод Пеппера [2], недостатком которого является низкий выход выделяемого лигнина. Введение дополнительной стадии предобработки древесины методами взрывного автогидролиза и сверхкритической флюидной экстракции (СКЭ) позволит увеличить выход извлекаемого лигнина за счет высоких температур, давления и механического воздействия.

Структура природного лигнина определяет свойства и поведение растительной ткани при различных воздействиях, поэтому, исследование строения и физико-химических свойств лигнина необходимо проводить на репрезентативных малоизмененных препаратах, выделенных из древесины можжевельника обыкновенного (*Juniperus Communis* L.) [2].

Полученные экспериментальные данные по функциональному составу [3] выделенных препаратов лигнина представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика препаратов лигнина

Образец	Функциональный состав, %				G/S	Выход препарата, %
	ОНфен, ±0,2	СООН, ±0,1	СО, ±0,2	ОСН ₃ , ±0,2		
Исходный образец	2,3	0,7	3,8	16,9	2,50	30,0
После обработки АГ	3,2	0,9	4,0	14,6	2,89	24,0
ДЛМ после обработки СКЭ с этанолом	1,9	0,8	3,7	14,1	2,59	42,0
ДЛМ после обработки СКЭ с уксусной кислотой	2,4	0,7	3,5	н/о	2,65	20,5

Изменение функциональной природы лигнинов, вероятно, вызвано разрывом простых эфирных связей между отдельными структурами лигнина, главным образом, связей β-O-4, что приводит к образованию фенольных гидроксильных групп (табл.1) и дальнейшему окислению алифатических гидроксильных групп пропановой цепи в структурах лигнина. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии показано уменьшение содержания метоксильных групп в процессе обработок за счет протекания реакций деметилирования и разрушения сирингильных структур, что подтверждается увеличением соотношения гваяцильных и сирингильных структур в лигнине.

Полученные данные демонстрируют, что обработка СКЭ с применением в качестве модификаторов уксусной кислоты и этилового спирта не приводит к значительным изменениям функциональной природы лигнинов, и по сравнению с лигнином после обработок взрывным автогидролизом, эти препараты являются малоизмененными. Количество карбонильных и карбоксильных групп в результате обработок как в суб-, так и в сверхкритических условиях, практически не меняется, что свидетельствует об отсутствии значимых окислительных процессов. Помимо этого, использование термохимической активации методом СКЭ с этанолом в качестве предварительной стадии обработки древесины, позволяет увеличить выход диоксанлигнина до 42% за счет выделения неизмененных и неразрушенных структур лигнина, что показывает перспективность применения данной обработки.

Известно, что основными активными реакционными центрами в макромолекулах лигнина являются фенольные гидроксильные группы, определяющие реакционную способность природного полимера в редокс-взаимодействиях. Мерой кислотно-основных взаимодействий является константа кислотной ионизации K_a ($pK_a = -\lg K_a$), а критерием реакционной способности в окислительно-восстановительных процессах – эффективный окислительный потенциал $\varphi_{O_2}^*$. Рассчитанные величины pK_a основных фенольных структур лигнина представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения констант кислотности основных фенольных структур лигнина и окислительного потенциала диоксанлигнина для выделенных образцов

Образец	Показатели констант кислотной ионизации, $\pm 0,2$ ед.			Окислительный потенциал $\varphi_{O_2}^*, \pm 5$ мВ	$\Delta G_{ox}, \pm 1,0$ кДж/моль $OH_{фен}$
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}		
Исходный образец	7,7	10,1	11,5	834	-160,9
После обработки АГ	7,6	9,6	11,7	854	-164,8
ДЛМ после обработки СКЭ с этанолом	7,5	9,5	11,5	843	-162,7
ДЛМ после обработки СКЭ с уксусной кислотой	7,5	9,7	11,4	849	-163,8

Так, наибольшие различия в значениях рКа (наименьшая реакционная способность) характерны для структур II типа лигнина. Данный тип характеризуется наибольшим содержанием сопряженных с бензольным кольцом электроноакцепторных карбоксильных групп. В результате их ионизации, за счет проявления электростатических факторов (электростатического отталкивания фенолят-анионами гидроксид-анионов) затрудняется ионизация конденсированных структур лигнина, что обуславливает повышенное значение рКа данных структур.

Наиболее чувствительным параметром реакционной способности к изменению функциональной природы лигнинов является эффективный окислительный потенциал [1]. Повышенное содержание сопряженных с бензольным кольцом электроноакцепторных групп приводит к наибольшему значению окислительного потенциала (854 мВ) препарата диоксанлигнина, выделенного после автогидролиза, то есть к меньшей реакционной способности лигнина в редокс-взаимодействиях. Для интерпретации различий реакционной способности лигнинов рассчитаны величины $\Delta G_{ox} = -nF\varphi_{02}^*$ (свободная энергия окисления фенольных структур) [3]. Наименьшее значение ΔG_{ox} характерно для препарата диоксанлигнина, выделенного после обработки взрывным автогидролизом, что подтверждает наибольшие изменения его функциональной природы и окислительно-восстановительных свойств.

Известно, что лигноуглеводный комплекс или твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах (раствор 1) представляет собой жесткую композицию из взаимопроникающих сеток лигнина и гемицеллюлоз, расположен между микрофибриллами целлюлозы и связан с ними химическими связями [1], для разрыва которых необходимо жесткое воздействие на матрицу, включающее в себя не только химическую, но и механическую составляющие. В результате обработки взрывным автогидролизом происходит разрушение структуры древесной матрицы, повышение гетерогенности системы и разрыв микрофибрилл целлюлозы вследствие локального повышения давления, что влечет за собой выход твердого раствора 1 в виде лигноуглеводного комплекса. Помимо этого, из-за достаточно жестких условий обработки, в ходе автогидролиза имеют место окислительные процессы, приводящие к изменению функциональной природы лигнина (процессы окисления и деметоксилирования) и обуславливающие изменение его реакционных свойств, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

В свою очередь, твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине (раствор 2) - это образовавшиеся в процессе формирования матрицы нанокластеры

лигнина, представляющие собой макромолекулярные образования, расположенные в межклеточном веществе и соединенные с окружающей углеводной матрицей остаточными водородными связями [1,4]. По своей функциональной природе и полимолекулярным свойствам он отличается от лигнина, находящегося в жесткой композиции сеток. Для выделения данных форм лигнина достаточно мягкого воздействия, в качестве которого выступает сверхкритическая флюидная экстракция СК СО₂ с модификаторами. Гидролиз, имеющий место в ходе такой обработки, направленно действует на Н-связи, но не разрушает фибриллярную структуру целлюлозы, что позволяет сохранить первичную структуру полимеров и выделить лигнин в малоизмененном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. «Физическая химия лигнина», М.: Академкнига, 2010, 492 с.
2. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Khviyuzov S.S., and Zubov I.N. Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50. No 2, pp. 337-341.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
4. Fromm J., Rockel B., Lautner S. et al. Journal of Structural Biology. 2003. Vol.143. pp.77–84.

СТРУКТУРА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

С.М. Крутов¹, Д.В. Евтюгин², Д.С. Косяков³, Е.В. Ипатова¹

¹Санкт-Петербургский лесотехнический университет

²Университет Авейро, Португалия, Авейро

³Центр коллективного пользования научным оборудованием "Арктика», Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

The structure of hydrolysis lignin proposed by M.I. Chudakov was revised in agreement with new experimental data employing modern analytical methods. Structural and functional analysis of hydrolysis lignin was carried out using 1D/2D NMR spectroscopy and tandem electrospray ionization mass-spectrometry (ESI-MS/MS). The update scheme of hydrolysis lignin structure was designed using newly obtained experimental results.

“... а для нас лигнин нечто загадочное и таинственное...”
Профессор Хабаров Ю.Г.

При поиске направлений использования технического гидролизного лигнина (ТГЛ), необходимо учитывать его структурные особенности и такие характеристики, как содержание функциональных групп, элементный состав, степень конденсированности и др.[1]

Важным методом исследования строения полимерных продуктов является пиролитическая хромато-масс-спектрометрия (ПХМС). Нами исследован ряд технических лигнинов: Кировского БХЗ, Архангельского ГЗ, Лобвинского ГЗ и др. Во многом, получены сходные результаты.

На рис. 1 приведена пиролитическая хроматограмма ТГЛ Кировского БХЗ.

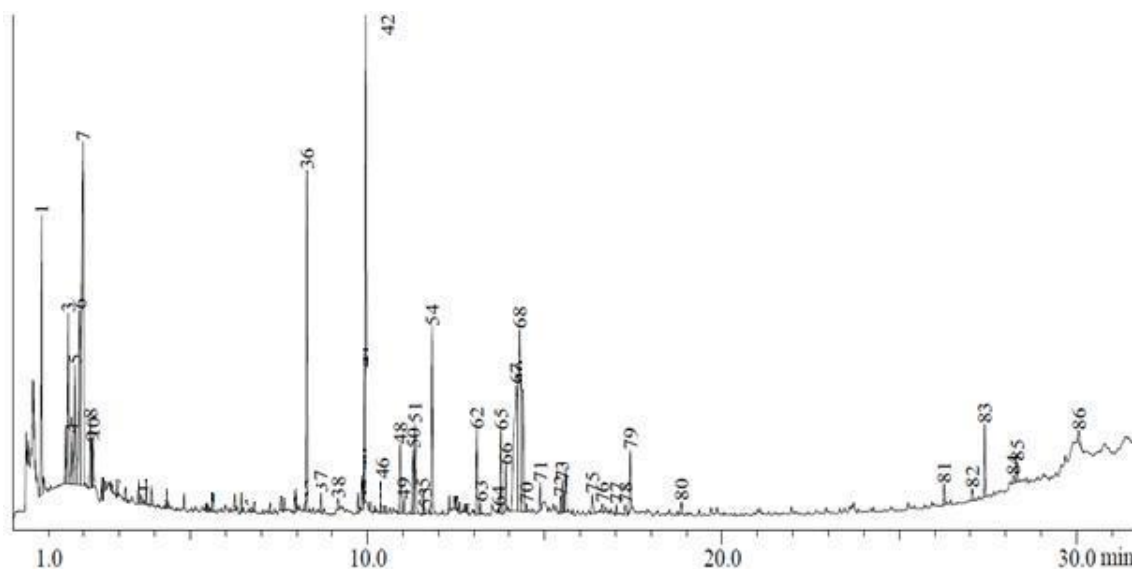


Рисунок 1 – Пиролитическая хроматограмма гидролизного лигнина

Результаты ПХМС показали, что основными компонентами лигнина являются гваякол и производные гваякола: (42) креозол, (50) этилгваякол, (54) винилгваякол, (56) аллилгваякол, (58, 66) пропилгваякол, (62) ванилин, (63, 65) цис-изоэвгенол, (68, 74) ацтилгваякол, (72, 79) кониферол и др. Эти данные подтверждают наличие в основе лигнина гваяцильных структурных единиц.

Сегодня, общее представление о структуре гидролизного лигнина выражено в общепринятой структуре, предложенной М.И. Чудаковым в 1983 г. (рис. 2). В этой структуре обращает на себя внимание высокая степень конденсированности лигнина, вызванная процессами,

происходящими при кислотном гидролизе древесины, а также низкое содержание ОН групп.

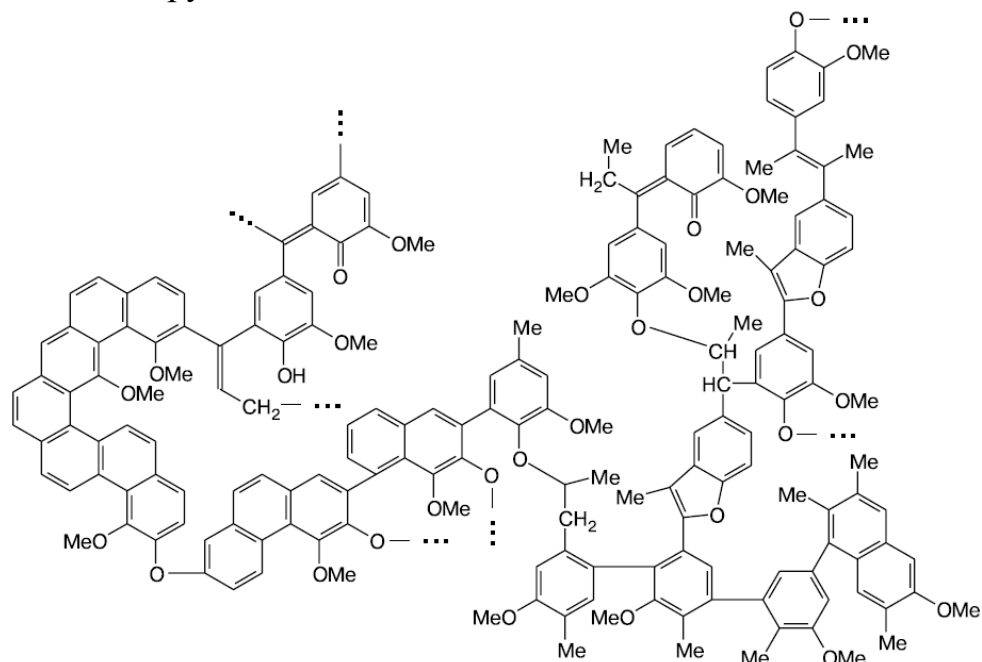


Рисунок 2 – Схема строения фрагмента гидролизного лигнина [1]

Для представленной структуры были рассчитаны элементный состав и содержание функциональных групп (табл. 1).

Таблица 1 – Сравнение элементного и функционального состава гидролизного лигнина по М.И. Чудакову и исследованного Кировского БХЗ

Гидролизный лигнин	Содержание, %					
	С	Н	О	-ОНфен	-ОНобщ	-ОМе
ГЛ по М.И. Чудакову [1]	78,3	6,3	15,9	0,60	0,60	17,6
ТГЛ Кировского БХЗ	65,5	5,8	28,7	3,5*	11,5*	12,2**

*определено методом протонного ЯМР ацелированных образцов;

**учтено содержание остаточных полисахаридов, экстрактивных и неорганических соединений.

Однако, исследуя технические лигнины различных заводов, мы обратили внимание на несоответствие структуры ГЛ по М.И. Чудакову нашим экспериментальным данным по элементному составу и содержанию функциональных групп в ТГЛ.

Для анализа собственно лигнина в ТГЛ был проведен щелочной сольволиз раствором 5% NaOH при температуре 220°C, в течении 2 часов [2]. Полученный очищенный лигнин (ОГЛ), содержащий небольшое количество углеводов (около 4%), был проанализирован методами

количественного протонного (рис. 3) и углеродного ЯМР (в гексаметилфосфортриамиде, (ГМФТА- d_{18}), и ДМСО- d_6 , соответственно) и структурно охарактеризовал методом двумерной ЯМР (HSQC) [3].

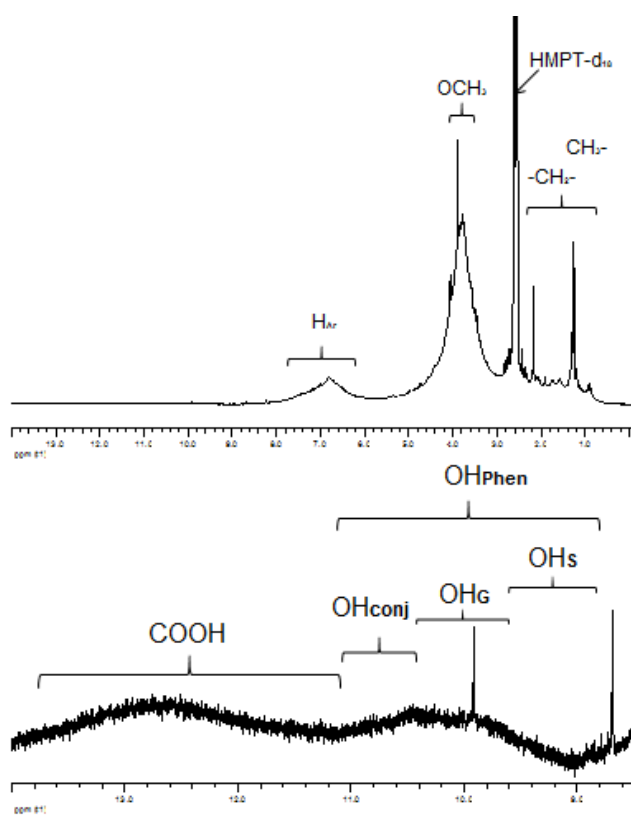


Рисунок 3 – ^1H ЯМР-спектр гидролизного лигнина ОГЛ в ГМФТА- d_{18} .

Результаты анализов структурных элементов и основных функциональных групп ОГЛ представлены в таблице 2. Большая часть фенольных структур являются бензильными (50% от общего числа, OH_G) и сопряженными (32% от общего числа, OH_{conj}) гваяциль-ными структурами. Около 18% фенольных структур являются конденсированными гваяциль-ными и сиригильными (OH_S). Довольно высокое содержание COOH групп обусловлено примесью сахариновых кислот образовавшихся при распаде углеводов в ходе получения ОГЛ. Были также обнаружены структуры феруловой и

ванильной кислот (примерно 40% от общего числа). Карбонильные группы были обнаружены в составе бензальдегидных структур и в составе структур сходных со структурами кетонов Гибберта (примерно 0,10 на одно ароматическое кольцо).

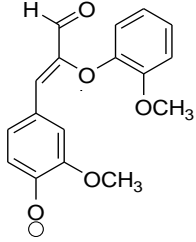
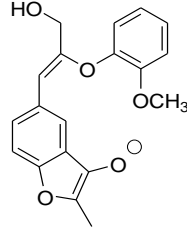
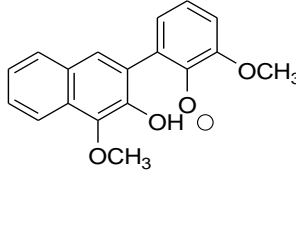
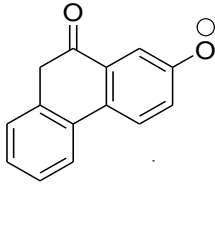
Таблица 2 – Состав ОГЛ полученного из ТГЛ Кировского БХЗ.

Содержание структурных элементов на одно ароматическое кольцо							
β -O-4 связи	Ar-H	Ar-C	Ar-O	- ОНфен	- ОНобщ	COO H	-OMe
0,06	2,07	1,86	2,07	0,22	0,82	0,19	0,48

Найдено также подтверждение высокого содержания конденсированных структур в лигнине ввиду присутствия значительных количеств четвертичных ароматических углеродов в структурных единицах (Ar-C). По видимому, в ходе промышленного гидролиза существенная часть структур лигнина деметируется, что подтверждается низким

содержанием метоксильных групп в ОГЛ. Довольно удивительным выглядит на этом фоне присутствие небольшого количества β -O-4 связей в ГЛ.

Дополнительная информация о ОГЛ была получена путём анализа с использованием тендемойной ионизационной с распылением в электрическом поле масс спектрометрии (ESI-MS/MS). Были установлены соединения с массой в интервалах 200-700 Да, что соответствует ди-, три-, тетра- и пентамерным соединениям [3]. Некоторые характерные для лигнина структуры, предложенные по установленным брутто-формулам и преобладающие в продуктах деструкции, представлены ниже.

			
$C_{17}H_{15}O_5$ 299,0932 m/z	$C_{19}H_{17}O_5$ 325,1089 m/z	$C_{18}H_{15}O_4$ 295,0982 m/z	$C_{14}H_9O_2$ 209,0608 m/z

Как видно из приведенных данных, можно отметить повышенное содержание кислорода и меньшее количество метоксилов, а также различие в соотношении основных функциональных групп, в сравнении со структурой гидролизного лигнина по М.И. Чудакову.

В связи с этим, общепринятая предполагаемая структура гидролизного лигнина требует уточнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина /Чудаков М.И.//Лесная промышленность.- М.,1983 С.127, 200;
2. Ипатова, Е.В. Расщепление технических лигнинов в щелочной среде / Е.В. Ипатова, С.М. Крутов, Д.В. Евтюгин // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии.- 2014, 208.- С. 152-161.
3. Krutov, S.M., Evtugin, D.V., Ipatova, E.V., Santos, S.A.O., Sazanov, Yu.N. Modification of acid hydrolysis lignin for value-added applications by micronization followed by hydrothermal alkaline treatment // *Holzforchung*.- 2015, 69(6).- P.761–768.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В СИНТЕЗЕ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО МАГНИТОАКТИВНОГО СОЕДИНЕНИЯ

*Н.Ю. Кузьяков¹, Ю.Г. Хабаров¹, В.А. Вешняков¹, И.М. Бабкин¹,
Г.В. Панкина²*

*¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17*

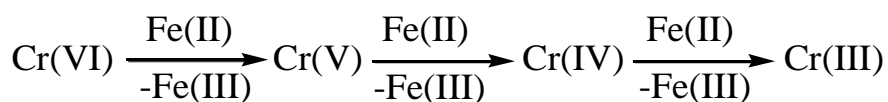
*²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, ул. Ленинские Горы, 1*

The results of studying the synthesis magnetically active compound obtained by condensation of FeSO_4 in the presence of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and lignosulfonates are shown. Ions of chromium is almost completely coprecipitated with the solid phase at the formation of magnetically active compound. The condensation should be carried out after 10 minutes after mixing the solutions of FeSO_4 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Consumption of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ should be 0,16...0,18 mol/mol FeSO_4 for obtaining of magnetically active compound with high relative magnetic susceptibility.

К магнитоактивным соединениям (МАС) относятся магнетит (Fe_3O_4) и ферриты некоторых металлов состава MeFe_2O_4 , которые имеют большое практическое значение. Магнетит можно использовать в качестве катализатора, при обогащении угля, решении экологических проблем, создании материалов медицинского назначения, в печати, сельском хозяйстве и пищевой промышленности, устройствах для магнитной записи информации, геологоразведке. Синтез магнетита в основном проводят из солей Fe(II) и Fe(III) . Менее распространенными являются методы синтеза из растворов только соли Fe(II) , что требует применения окислителей, например, NaNO_2 [1], [2]. Задача исследования состояла в оценке влияния лигносульфонатов (ЛС) на синтез МАС на основе редокс взаимодействий ионов Fe(II) и Cr(VI) .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование МАС из соли Fe(II) происходит при частичном окислении катионов Fe(II) с помощью Cr(VI) , окислительные свойства которого зависят от рН раствора [3]. Для ускорения окислительно-восстановительной реакции рН должен быть меньше 3 [4]. Схему окислительно-восстановительных реакций можно представить в виде последовательных превращений:



Наряду с редокс превращениями происходит ферритизация гидросокомплексов за счет дегидратации. На величину магнитной активности оказывает влияние расход реагентов, продолжительность конденсации и предварительное выдерживание раствора FeSO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Влияние соотношения ионов Cr(VI) и Fe(II) было установлено в опытах, в которых конденсацию МАС проводили из растворов при постоянном расходе FeSO_4 и переменном $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Как видно из рис. 1 максимальная магнитная активность достигается при мольном соотношении Cr(VI)/Fe(II) 0,182 (теоретическая величина 0,222). Различие, по-видимому, обусловлено диспропорционированием катионов Cr(IV) .

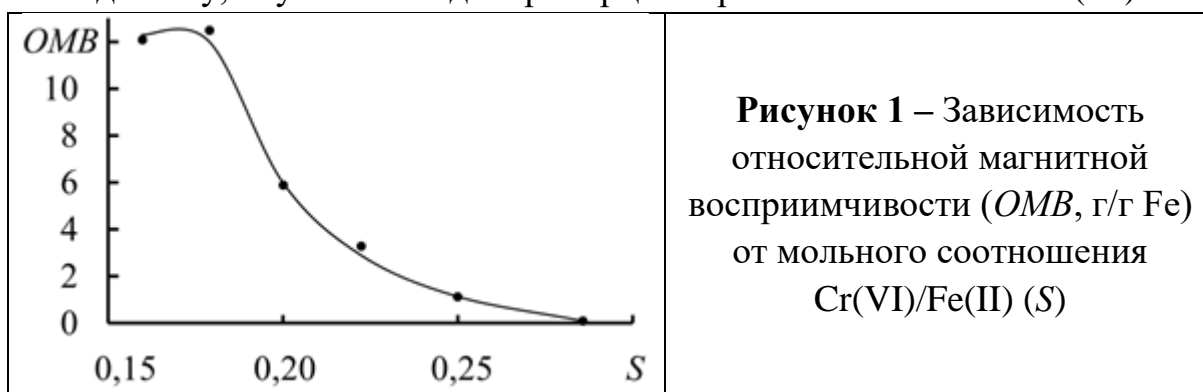


Рисунок 1 – Зависимость относительной магнитной восприимчивости (OMB , г/г Fe) от мольного соотношения Cr(VI)/Fe(II) (S)

Влияние расхода гидроксида натрия. 2 М раствор NaOH добавляли в реакционную смесь для конденсации, которую проводили на кипящей водяной бане в течение 3 мин, в ходе которых проходила седиментация МАС. Как видно из рис. 2 для достижения максимальной магнитной активности необходимо добавлять 5...10 моль NaOH /моль Fe.

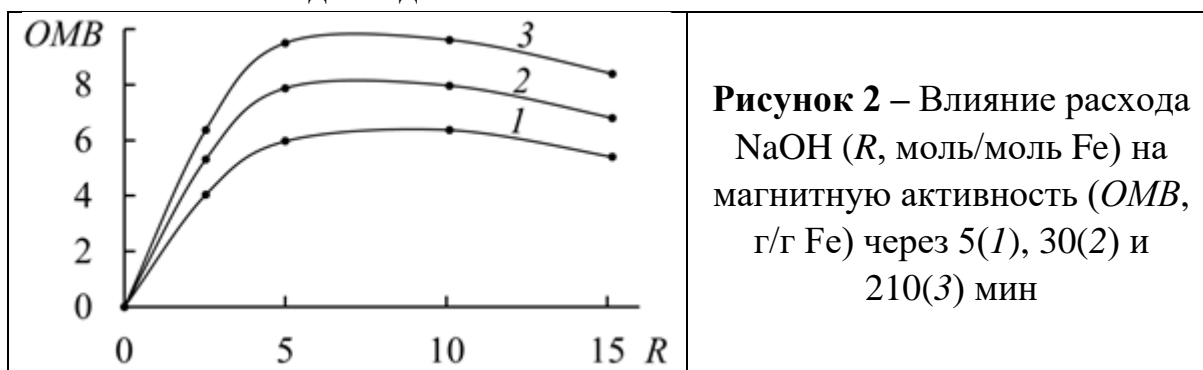
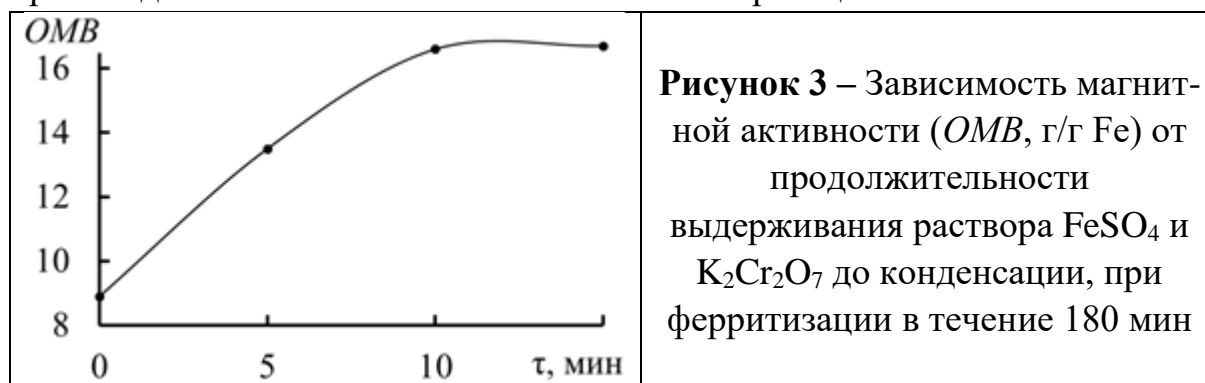


Рисунок 2 – Влияние расхода NaOH (R , моль/моль Fe) на магнитную активность (OMB , г/г Fe) через 5(1), 30(2) и 210(3) мин

Влияние продолжительности выдерживания. При синтезе МАС смесь растворов FeSO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выдерживали в течение 5...15 мин и затем проводили конденсацию с помощью 2 М раствора NaOH . Измерение OMB проводили через 180 мин (рис.3). Как видно из этого рисунка магнитная

активность МАС возрастает в интервале времени выдерживания от 0 до 10 мин и затем остается на постоянном уровне. В период выдерживания происходят окислительно-восстановительные реакции.



Влияние ЛС на синтез магнитоактивного соединения было изучено в экспериментах, проведенных при различных температурах и различных добавках ЛС. Результаты синтеза МАС в присутствии ЛС, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что они влияют на скорость формирования МАС и величину его магнитной активности (МА, мг).

Таблица 1 – Влияние условий синтеза на магнитную активность МАС

№	t, °C	Объём раствора ЛС, мл	МА, мг, через			№	t, °C	Объём раствора ЛС, мл	МА, мг, через	
			10 мин	240 мин	270 мин				10 мин	270 мин
1	25	0	2	9	-	9	50	0	13	80
2		0,5	25	130	-	10		0,5	87	270
3		1	41	170	-	11		1	97	290
4		1,5	21	120	-	12		1,5	60	200
5	40	0	7	-	45	13	100	0	48	-
6		0,5	44	-	199	14		0,5	108	-
7		1	85	-	253	15		1	150	-
8		1,5	47	-	165					

С помощью метода гранулометрии были определены остаточная намагничённость σ_r равна $2,8 \cdot 10^3$ а·м², намагничённость насыщения σ_s

равна $21,7 \cdot 10^3$ а·м² и коэрцитивная сила H_c равна 43,0 Э, т. е. синтезированное МАС относится к ферримагнетикам.

Депонирование токсичных соединений хрома. При синтезе МАС было замечено, что надосадочная жидкость практически не окрашена. Это позволило предположить, что наряду с соединениями железа в осадок переходят ионы хрома. Подтвердить это удалось с помощью электронных спектров фугатов, которые были получены после конденсации МАС и последующего отделения с помощью центрифугирования. Спектры фугатов, полученных при проведении конденсации МАС из растворов $K_2Cr_2O_7$ и $FeSO_4$ в 0,1 М серной и 0,1 М уксусной кислотах, оказались совершенно одинаковыми. На спектре фугата отсутствуют полосы поглощения, характерные для ионов Cr(VI), Cr(III). Следовательно, с помощью предложенного способа удастся не только синтезировать МАС, но и практически полностью депонировать токсичные ионы хрома в виде компактного легко отделяемого от жидкости осадка.

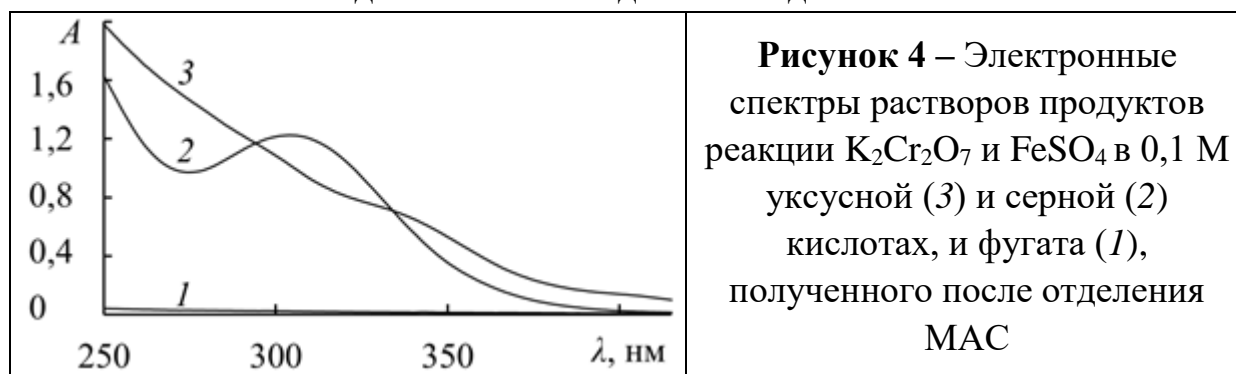


Рисунок 4 – Электронные спектры растворов продуктов реакции $K_2Cr_2O_7$ и $FeSO_4$ в 0,1 М уксусной (3) и серной (2) кислотах, и фугата (1), полученного после отделения МАС

Таким образом, экспериментально установлено, что при подщелачивании раствора содержащего $FeSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ образуется магнитоактивное соединение, которое относится к ферримагнетикам. Конденсация сопровождается практически полным депонированием токсичных соединений хрома. Для получения МАС с высокой магнитной активностью конденсацию необходимо проводить в присутствии лигносульфонатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Nedkov I., Merodiiska T., Kolev S. at al. Microstructure and Magnetic Behaviour of Nanosized Fe_3O_4 Powders and Polycrystalline Films // Monatsh. Chem. 2002. V. 133. N 6. P. 823-828.

[2] Khabarov Y.G., Babkin I.M., Gusakov L.V. at al. Synthesis of a magnetoactive compound based on iron(II) sulfate // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. T. 58. № 1. С. 14-18.

[3] Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. 992 с.

[4] Jardine P.M., Fendorf S.E., Mayes M.A. et al. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 2939-2944.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

*Н.С. Кургузова, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков
Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова*

A range of lignin samples is investigated using differential scanning calorimetry method. The data on the glass transition have been obtained. The relationship between nature of lignin sample and the thermochemical properties is discussed.

Повышенный интерес к изучению лигнина и других материалов на его основе, который наблюдается в последнее время, связан с необходимостью решения ряда проблем: попытками создания новых видов биотоплива, разработкой новых композиционных материалов, а также необходимостью создания безотходного производства и, соответственно, необходимостью утилизации лигнина [1-2].

Большое значение в этом плане имеет изучение термохимических свойств лигнина. Эта задача успешно решается методами термического анализа [3].

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследован ряд препаратов лигнина различного происхождения. Исследования проведены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q2000 (TA Instruments, США) в режиме модулированного ДСК (МДСК).

Лигнин является достаточно сложным объектом исследования, к недостаточности применения традиционного способа ДСК – линейного нагрева с заданной скоростью, поскольку получаемые ДСК-кривые достаточно сложно интерпретировать.

Метод МДСК дает уникальные возможности увеличения получаемой информации. Его особенность заключается в том, что на линейное нагревание с заданной скоростью накладывается синусоидальная модуляция. В результате такого эксперимента мы регистрируем одновременно три сигнала: общий тепловой поток, тепловой поток, связанный с изменением теплоемкости образца (обратимый тепловой поток) и необратимый тепловой поток, связанный с процессами испарения, кристаллизации, разложения (рисунок 1).

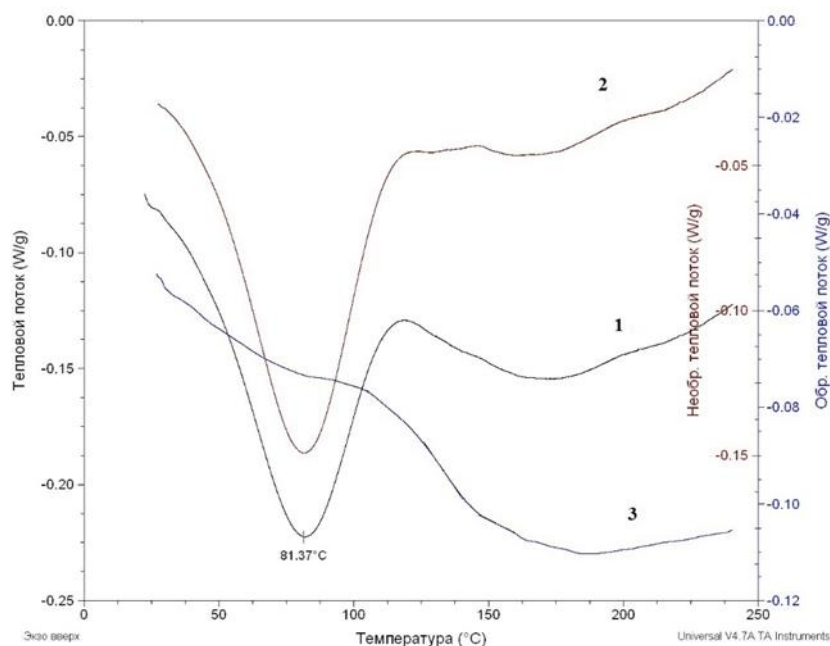


Рисунок 1 – МДСК-кривые, полученные для диоксанлигнина ели. 1 – общий тепловой поток; 2 – необратимый тепловой поток; 3 – обратимый тепловой поток.

Из рисунка видно, что на кривой обратимого теплового потока (2) четко выражена «ступенька», соответствующая переходу стеклования, в то время как на кривой общего теплового потока (1) она сглажена.

Нами были определены переходы стеклования различных препаратов лигнина, выделенных в разное время и из разных пород древесины, проведён сравнительный анализ полученных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heitner C., Dimmel D., Schmidt J. Lignin and Lignans: Advances in chemistry. Boca Raton: CRC Press, 2010. 683 p.
2. Боголицын К.Г, Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига/Учебник, 2010. 450 с.

3. Faris A.H., Rahim A.A., Ibrahim M.N.M., Hazwan M. Investigation of oil palm based Kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 74, April 2017, Pages 115–122.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

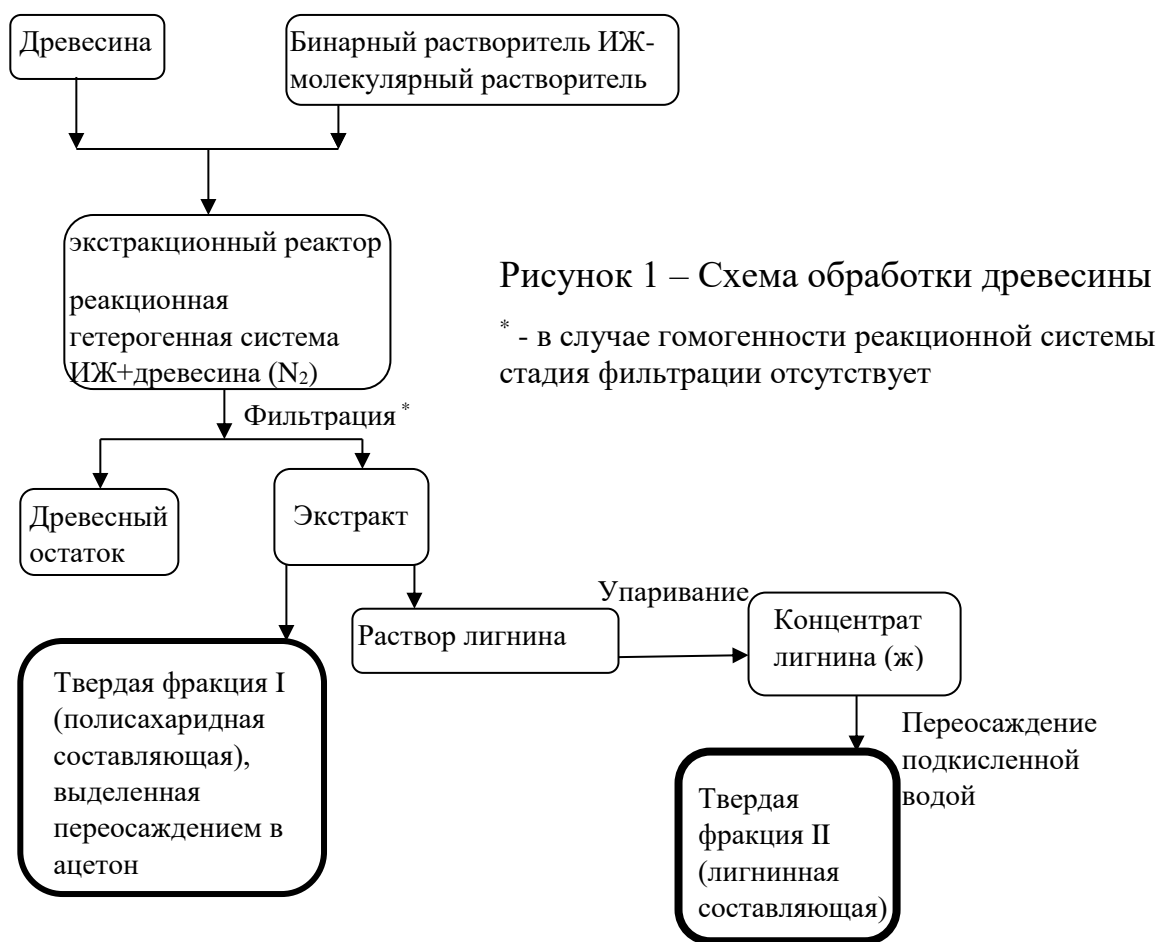
А.В. Ладесов, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, А.В. Белесов

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

It is established that the main factors influencing the process of wood dissolution are the temperature, size and capillary-porous structure of wood particles, as well as the processing time. When binary solvent [bmim]Ac-DMSO is used, complete dissolution of spruce wood is achieved.

Предварительные исследования растворимости компонентов древесины в ионных жидкостях ацетат и метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия и бинарных растворителях на их основе с ДМСО показали, что данные системы обладают хорошими растворяющими свойствами по отношению к лигнинной составляющей древесины. При этом, большой эффект перехода в раствор лигнина и древесины выявлен для системы [bmim]Ac-ДМСО (20% масс). Так, введение соразтворителя к ацетату 1-бутил-3-метилимидазолия привело к повышению растворимости на 75%, к метилсульфату 1-бутил-3-метилимидазолия – на 51,2%. Таким образом, наиболее перспективной бинарной системой для растворения древесины является ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия-ДМСО (20% масс).

С целью исследования процессов растворения древесины в бинарном растворителе ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия-диметилсульфоксид была использована схема, разработанная на основе работы Пинкерта [1] (рисунок 1).



Согласно схеме, еловые опилки помещались в экстракционный реактор, содержащий бинарный растворитель. Термическая обработка проводилась в инертной атмосфере (азот) при постоянном перемешивании. После обработки реакцию гетерогенную систему разделяли путем фильтрации на твердую фракцию древесного остатка и экстракт, из которого путем переосаждения в избыток ацетона отделяли твердую полисахаридную фракцию и раствор лигнина. Раствор лигнина концентрировали на роторном испарителе. Из полученного концентрата выделяли твердую фракцию лигнина путем переосаждения подкисленной до рН 2 водой, фильтрации и лиофильной сушки.

Исследование динамики растворения древесины проводилось с помощью варьирования продолжительности обработки (1, 4, 6 ч), размеров образцов древесины (0,2 мм и 2,5 мм) и температуры обработки (80, 120, 150°C), при этом определяли количество перешедших в раствор компонентов древесины, а также количество твердого остатка.

Сопоставительные исследования влияния капиллярно-пористой структуры и времени обработки показали, что количество твердого остатка при обработке опилок размером 0,2 мм бинарной системой при температуре 80°C снижается на 37,4% (отн) по сравнению с обработкой

опилок размером 2,5 мм, а количество перешедших в раствор лигнинной и полисахаридной составляющих увеличивается в 40 и в 3 раза, соответственно. Наиболее активное растворение древесины и переход компонентов в раствор наблюдается в промежутке от 4 до 6 часов.

Установлено, что при увеличении температуры агрегатное гетерогенное состояние переходит в гомогенное уже при 120°C (таблица 1). Так, при увеличении температуры с 80 до 120°C, количество выделенного из древесины или лигнина возрастает на 18,2% (отн.), полисахаридной составляющей на 106,7%, а при дальнейшем увеличении температуры до 150°C происходит дополнительное увеличение содержания в растворе лигнина и полисахаридной составляющей на 33,6% и 34,6%, соответственно.

Таблица 1 – Зависимость количества выделяемых продуктов от температуры обработки

Температура обработки, °С	Фазовое состояние реакционной системы *	Количество			
		твердого остатка после термической обработки, % от массы древесины	выделенного лигнина, % от лигнина Классона древесины	выделенного лигнина, % от массы древесины	выделенного полисахарида, % от массы древесины
80	ГТР	55,8±2,8	44,8±2,2	12,1±0,6	25,3±1,3
120	ГМГ	0	53,0±2,6	14,3±0,7	52,3±2,6
150	ГМГ	0	70,7±3,5	19,1±1,0	70,4±3,5

*ГТР – гетерогенное; ГМГ – гомогенное состояние

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что основными факторами, влияющими на процесс растворения древесины, являются температура, размер и капиллярно-пористая структура частиц древесины, а также продолжительность обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00807 мол_а, с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pinkert A., Goeke D.F., Marsh K.N., Pang S. Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: investigations on the use of food additive-derived ionic liquids [Текст] / A.Pinkert // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, P. 3124–3136

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ МЕТОДОМ РФА ПВО

*А.В. Малков, В.Г. Татаринцева, Н.А. Кутакова
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова*

The possibility of trace elements content determination in foliage ethanolic extracts by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy method was investigated. Convenient sample pretreatment method was chosen.

Древесная зелень и продукты ее переработки являются ценным сырьем для производства различной продукции, как кормовых добавок, так и компонентов парфюмерно-косметических композиций. Помимо органических, в том числе биологически активных, веществ, древесная зелень содержит минеральную составляющую (макро- и микроэлементы). Микроэлементный состав растительного сырья зависит как от природных факторов (ботаническая принадлежность, состав почвы и др.), так и от антропогенных воздействий (прежде всего – загрязнение окружающей среды). В зависимости от их содержания, присутствие микроэлементов в древесной зелени может быть как полезным, так и опасным (экстремально высокие концентрации). В результате последующей переработки содержание микроэлементов в продукции может оказаться как ниже, так и выше, чем в исходном сырье. Таким образом, изучение микроэlementного состава растительного сырья представляет интерес как с точки зрения безопасности его использования, так и с точки зрения экологического мониторинга.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия полного внешнего отражения представляет собой экспрессный высокочувствительный метод анализа, позволяющий одновременно определять несколько десятков

элементов. Продолжительность измерения при этом не зависит от числа определяемых элементов. Метод ориентирован на работу прежде всего с жидкими образцами (растворы или суспензии).

Целью работы являлась проверка возможности применения метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии полного внешнего отражения для определения содержания микроэлементов в экстрактах древесной зелени.

Объектами исследования служили проба исходной древесной зелени ели европейской (*Picea abies*), отобранной в 2015 году, и спиртовые экстракты, полученные различными методами. Отбор пробы произведен в 20 км от г. Архангельска, в зоне, исключаяющей вредное экологическое воздействие. До проведения исследований образцы хранились в морозильной камере.

Экстракты древесной зелени были получены с использованием этанола в качестве растворителя методом настаивания на водяной бане с обратным холодильником (МН); ультразвуковым методом – нагревание с обратным холодильником в ультразвуковой ванне (УЗ); методом СВЧ-экстракции – в микроволновой печи (СВЧ).

Содержание металлов измеряли на рентгенофлуоресцентном спектрометре полного внешнего отражения S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия) в модификации с модулем высокой эффективности и автоматической загрузкой проб. Параметры измерения: материал прободержателя – кварцевое стекло, материал анода рентгеновской трубки – Мо, ускоряющее напряжение 50 кВ, ток 60 мкА, экспозиция 1200 с.

Измерения проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали раствор Ga в 90 %-ном этаноле концентрацией 100 мкг/дм³. При анализе экстрактов смешивали 50 мкл экстракта, 100 мкл внутреннего стандарта и 50 мкл раствора стабилизатора (Triton X-100). При анализе древесной зелени ее навеску предварительно подвергали полному кислотному разложению в микроволновой печи Topwave (Analytik Jena, Germany) и аликвоту полученного раствора смешивали с раствором внутреннего стандарта. На прободержатель наносили 5 или 10 мкл подготовленной пробы и высушивали на нагревательной панели при температуре 65 °С в течение 300 с. Рассчитанные программным обеспечением спектрометра концентрации элементов, пересчитанные в массовую долю в исходной пробе, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Массовая доля микроэлементов в древесной зелени и экстрактах, полученных различными методами, мг/кг.

Элемент	Исходная зелень	Экстракт		
		МН	УЗ	СВЧ
P	$1,08 \cdot 10^3$	15,4	5,48	3,29
K	$2,58 \cdot 10^3$	75,6	24,2	28,8
Mn	$3,01 \cdot 10^3$	1,52	1,31	0,93
Fe	102	-	-	0,22
Cu	1,62	0,139	0,049	0,149
Zn	31	0,126	0,141	0,072
Br	0,3	0,044	0,049	0,056
Rb	2,8	0,108	0,032	0,025

Таким образом, метод РФА ПВО позволяет экспрессно определять концентрации микроэлементов в этанольных растворах на уровне ppm - ppb. Массовая доля микроэлементов в спиртовых экстрактах древесной зелени значительно ниже, чем в исходном сырье. Содержание минеральных примесей наибольшее в экстрактах, полученных методом настаивания.

ДЕСТРУКЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ *POPULUS TREMULA* ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

Н.А. Мамлеева¹, С.А. Аутлов², А.Л. Кустов¹, А.Н. Харланов¹, Н.Г. Базарнова², В.В. Лунин¹

¹Московский государственный университет имени Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Москва, 119992, Россия. mamleevana@bk.ru

²Алтайский государственный университет, просп. Ленина, 61, Барнаул, Россия.

Transformation of aspen wood under ozone impact is investigated in the research. The substrate conversion is considered following to the sequence: original wood – ozonized wood – holocellulose – cellulose. It is shown that ozone impact results in destruction of lignin, hemicelluloses and, partially, of cellulose. It is supposed that lignin and polysaccharides degradation in situ occurs due to reaction of molecular ozone and radical species generated in in the course of wood ozonation process.

Озонирование является одним из способов предобработки растительной биомассы в процессах получения полисахаридов и моносахаридов. Исследование озонирования растительных субстратов показало, что основные физико-химические характеристики процесса поглощения озона определяются условиями подготовки образца и параметрами озонирования. Важным условием делигнификации под действием озона является присутствие воды, причем эффективность процесса озонирования зависит от её содержания в образце [1].

Цель работы: рассмотреть последовательно превращение субстрата при озонировании - исходная древесина – озонированная древесина (ОД) - холоцеллюлоза (ХЦ) – целлюлоза; охарактеризовать основные направления превращений растительного субстрата при озонировании.

Проведено озонирование образцов древесины осины (*Populus Tremula*) (фракция с размером частиц 0,315 - 0,63 мм); содержание воды (МС) в образцах относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.) - от 8% до 160%. Озонирование проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при 20°C, концентрации озона 90 мг/л и скорости потока 4,5 л/час до полного прекращения поглощения озона. Из кинетических кривых зависимости концентрации озона на входе и выходе из реактора определены значения удельного расхода озона (Q_r) [1].

Содержание лигнина (ЛГ), выходы озонированной древесины (ОД), холоцеллюлозы (ХЦ) и целлюлозы в исходном образце и образцах ОД определены относительно а.с.д. (Табл.1). Целлюлозу выделяли из ХЦ [1].

Степень полимеризации растворов целлюлозы в кадоксене определяли вискозиметрически. ИК– спектры поглощения образцов древесины, ХЦ и целлюлозы регистрировали на спектрометре Equinox 55/S (Bruker).

Состав растворимых в воде продуктов озонирования анализировали на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с помощью UV детектора (Rezex ROA-organic acids column). Неподвижная фаза – 0,005 М H₂SO₄, 65° С, скорость потока 0,5 мл/ мин.

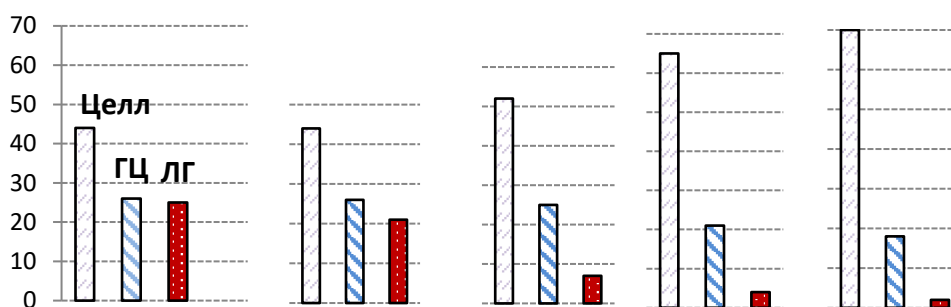
Таблица 1 – Выходы озонированной древесины, холоцеллюлозы и целлюлозы, содержание остаточного лигнина в ОД, выход растворимых соединений и рН контактного раствора в зависимости от удельного расхода озона для образцов с различным содержанием воды в древесине.

№	МС, %	Q_r , ммоль/г а.с.д.	ЛГ, %	Выход ОД, %	Выход раств. соед., %	рН	Выход ХЦ, %	Выход Целл, %
1	8	0	25,3	98±1	2±1	5,6	70±1	42±1
2	8	1,0±0,1	21,5	97±1	2±1	4,6	70±1	43±1
3	30	2,0±0,2	6,1	80±1	15±1	3,9	64±1	43±1
4	55	4,0±0,4	3,8	63±1	39±1	2,0	54±1	41±1
5	160	8,0±0,8	1,7	66±1	40±1	1,9	58±1	46±1

Определение рН контактных растворов свидетельствует об образовании кислот, а результаты анализа состава раствора показали присутствие муравьиной, щавелевой, уксусной и других органических кислот, относительное содержание которых определяется расходом озона.

Из данных по содержанию остаточного ЛГ, выходу озонированной древесины, ХЦ и целлюлозы проведена оценка содержания целлюлозы и гемицеллюлоз (ГЦ) в образцах ХЦ. Например, выход ХЦ составляет 54% у образца № 4; ХЦ характеризуется содержанием целлюлозы 76%. Содержание целлюлозы и ГЦ в соответствующем образце ОД составляет 65% и 21%. С увеличением Q_r до 8 ммоль/Г_{а.с.д.} содержание целлюлозы в ОД возрастает до 70%. Динамику изменения состава ОД по мере увеличения расхода озона иллюстрирует схема на рисунке 1. Видно, что содержание ЛГ и ГЦ в озонированной древесине при увеличении Q_r заметно снижается, соответственно, содержание целлюлозы возрастает. Степень полимеризации целлюлозы, выделенной из древесины после озонирования снижается: от 700 до 220 ($Q_r = 8,0$ ммоль /Г_{а.с.д.}).

Изменение состава ХЦ из озонированной древесины при увеличении Q_r подтверждается ИК- спектрами поглощения (Рис.2А). В области валентных С-Н колебаний спектры представляют собой суперпозицию полос поглощения, соответствующих С-Н колебаниям в целлюлозе, гемицеллюлозах и ЛГ. Максимум при 2927 см⁻¹ в спектре 1 относится к валентным С-Н колебаниям метильных и метиленовых групп ЛГ и гемицеллюлоз со структурой ксилана; полоса 2851 см⁻¹, относится к ЛГ.



Q_r , ммоль /Г а.с.д.	0	1,0	2,0	4,0	8,0
СП целлюлозы	700	700	460	280	220

Рисунок 1 – Изменение состава озонированной древесины и степени полимеризации целлюлозы из ОД при увеличении расхода озона

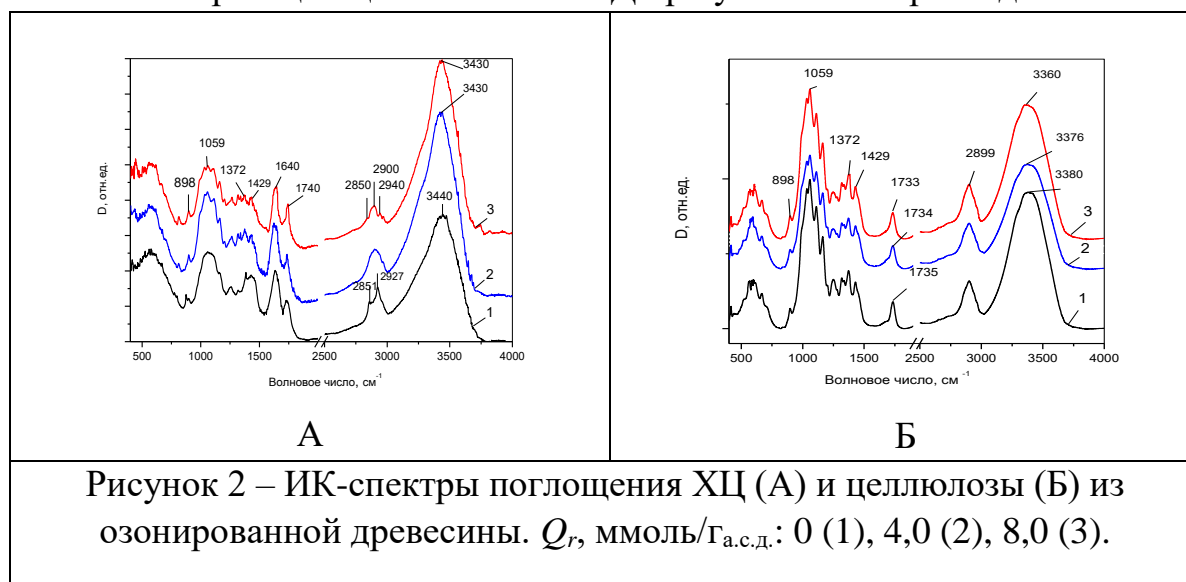


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения ЛГ (А) и целлюлозы (Б) из озонированной древесины. Q_r , ммоль/Г_{а.с.д.}: 0 (1), 4,0 (2), 8,0 (3).

Основное отличие ИК- спектров ЛГ из ОД состоит в увеличении оптической плотности полос поглощения, относящихся к целлюлозе (2899, 1429, 1059, 898 см^{-1}), что указывает на увеличение доли целлюлозы в составе ЛГ из озонированной древесины. В ИК- спектре поглощения целлюлозы (Рис.2Б) полоса 2899 см^{-1} относится к С-Н валентным колебаниям, полосы 1429 см^{-1} и 898 см^{-1} относятся соответственно к ножничным колебаниям метиленовой группы и атома C^1 и колебаниям четырех окружающих его атомов в β -гликозидных структурах. Для оценки степени кристалличности целлюлозы использовали соотношение D_{1429}/D_{898} . Для спектров 1, 2 и 3 соотношение D_{1429}/D_{898} составило 2,31, 2,12 и 2,37, соответственно. Спектр 2 характеризуется наиболее низким значением параметра D_{1429}/D_{898} , что указывает на возрастание аморфности данного образца целлюлозы [2].

Взаимодействие озона с древесиной протекает в аморфных областях лигноуглеводного комплекса (ЛУК), включающих гемицеллюлозы и ЛГ. Ароматические и непредельные структуры представляют собой наиболее легко окисляющуюся озоном часть ЛУК, поэтому доступная реагенту ароматика разрушается в первую очередь. Этот процесс неизбежно приводит к превращениям углеводов ЛУК, связанных с ЛГ ковалентными и водородными связями. Гемицеллюлозы разрушаются следом за ЛГ, что согласуется с их термодинамической неустойчивостью [3]. Целлюлоза также подвергается деструкции, что проявляется в снижении средней степени полимеризации, а также частичной аморфизации. Деструкция лигнина и полисахаридов *in situ* происходит при участии молекулярного озона и радикалов, генерированных в ходе озонирования древесины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-08-00876.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamleeva N.A. Degradation of Polysaccharides and Lignin in Wood Ozonation. [Text] /Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. Vol.42. No.7. pp.10-17.
2. Мамлеева Н.А. ИК- спектры целлюлозы из озонированной древесины. [Текст] /Мамлеева Н.А., Аутлов С.А., Харланов А.Н., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. // Ж. физ. химии. 2015. Т.89. №8. С.1298 - 1304.
3. Bogolitsyn K. Ultramicroscopic composition and supramolecular structure of wood matrix. [Text] /Bogolitsyn K., Chukhchin D., Zubov I., Gusakova M. //Russ. J. Boorg. Chem. 2013. Vol.39(7). P.671-676.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОЗОНИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ. ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ РЕАГЕНТА И СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ

Н.А. Мамлеева, В.В. Лунин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва (Россия) tamleevana@bk.ru*

Data on aspen and pine wood ozonation are presented. An effect of residence time and moisture content (MC) in the wood sample on ozone consumption rate, ozone consumption and ozone conversion degree was analyzed. It is shown that a residence time is a controlling

parameter of ozone conversion degree and the substrate destruction. The principal regularities of ozone absorption by wood of various MC are established.

Несмотря на значительное число работ по обработке растительного сырья озоном, до сих пор отсутствуют систематические исследования по влиянию параметров озонирования на процесс поглощения озона, по существу, определяющих глубину деструкции субстрата. Сопоставление результатов озонирования растительных материалов, проведенного в реакторах различного типа, показало, что наиболее эффективно процесс обработки биомассы озоном протекает в реакторе с неподвижным слоем.

Цель работы: изучить влияние времени пребывания реагента и содержания воды в образце на скорость поглощения, расход и степень превращения озона при озонировании древесины в реакторе с неподвижным слоем.

Исследовали образцы древесины осины (*Populus tremula*) и сосны (*Pinus silvestris*), с размером частиц 0,315 - 0,63 мм и содержанием воды (moisture content - MC) $12 \div 150\%$. $MC = (m_{H_2O}/m_{a.c.o.}) \times 100\%$. Озонирование проводили при $t = 20^\circ C$ в проточной системе. Озон получали из кислорода (озонатор «Медозон-03/8»). Концентрация O_3 - 90 мг/л («Медозон-254/03»). Проводили несколько серий эксперимента, варьируя скорость потока и массу образцов. Из кинетических кривых зависимости концентрации O_3 на входе и выходе из реактора определяли начальную скорость поглощения озона, удельное поглощение (Q_r) и степень превращения $\alpha = Q_r/Q_{inlet}$ (Q_{inlet} - количество O_3 , вошедшего в реактор) [1].

Время пребывания

Для реактора с неподвижным слоем применима модель реактора идеального вытеснения. Согласно этой модели, концентрация исходного вещества и продуктов реакции изменяется по длине реактора от начальной величины до конечной, причем последующие объёмы газа или жидкости не смешиваются, полностью вытесняя их. Промежуток времени, в течение которого газ проходит расстояние между входом и выходом из реактора, называют временем пребывания. $\tau = V/U$, где U - объём газа, поступающего в реактор в единицу времени, V - объём реакционной зоны [2]. В данном случае объём реакционной зоны равен объёму образца $V_{обр.}$, а время пребывания $\tau = V_{обр.}/U$.

Исследованы образцы древесины с различным содержанием воды относительно значения, соответствующего точке насыщения волокна (ТНВ). $MC_{ТНВ}$ соответствует количеству воды, присутствующему в

набухшей стенке клетки. Её называют «связанной» водой. В слое «связанной» воды молекулы образуют водородные связи с гидрофильными участками полимера древесины, и в пределах двух монослоев молекулы адсорбированной воды испытывают влияние носителя. При поглощении ~6% воды наблюдается контракция вследствие сжатия поглощенной воды; объём набухшей древесины оказывается меньше суммы объёмов сухой древесины и воды. При $MC > MC_{ТНВ}$ присутствует и «свободная» вода, которая заполняет полости клеток. С учетом отмеченных особенностей структуры «связанной» воды объём образца $V_{обр}$ рассчитывали из соотношения:

$$V_{обр} = \frac{m_{a.c.d.}}{\rho_{a.c.d.}} (1 + \beta \times MC_{ТНВ}) + \frac{m_{a.c.d.}}{\rho_{H_2O}} (MC - MC_{ТНВ})$$

где $m_{a.c.d.}$, $\rho_{a.c.d.}$ - масса и плотность а.с.д. древесины,

$$\beta = \frac{\rho_{a.c.d.}}{\rho_{H_2O}^*}$$

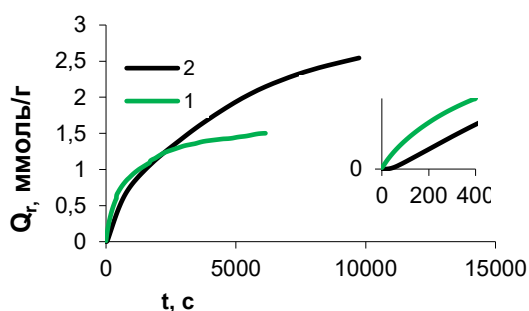


Рисунок 1 – Кинетические кривые зависимости удельного расхода озона при озонировании древесины сосны. Время пребывания 0,7(1), 2,6 с (2). $MC=55\%$.

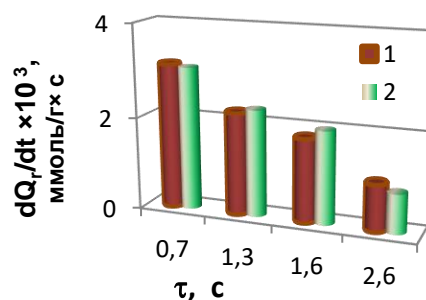


Рисунок 2 – Начальная скорость поглощения озона образцами древесины осины (1) и сосны (2) для различных значений времени пребывания реагента ($MC=55\%$).

$ТНВ$ древесины осины и сосны соответствуют $MC=28\%$. Из данных по плотности древесины при $MC 30\%$ ($\rho = 0,54 \text{ г/см}^3$ (осина), $\rho = 0,55 \text{ г/см}^3$ (сосна)), $\rho_{a.c.d.} = 0,47 \text{ г/см}^3$ (сосна, осина), $\rho_{H_2O} = 1,0 \text{ г/см}^3$, получены значения β и плотности «связанной» воды $\rho_{H_2O}^*$. Для древесины сосны – $\beta = 0,37$, $\rho_{H_2O}^* = 1,26 \text{ г/см}^3$; для осины $\beta = 0,44$, $\rho_{H_2O}^* = 1,07 \text{ г/см}^3$ [1].

При увеличении времени пребывания достигаются более высокие значения расхода озона, процесс поглощения озона замедляется, снижается селективность процесса, так как с увеличением τ в реакцию с озоном

вступает больше функциональных групп субстрата, включая менее реакционно-способные (Рис.1, 2.).

Содержание воды в древесине

На рисунке 3 представлены значения начальной скорости поглощения озона древесиной осины с различным содержанием воды при разных значениях времени пребывания. Максимальное значение скорости соответствует МС 55%, причем с увеличением τ разница скоростей поглощения озона при различных МС снижается. Содержание воды в образце определяет не только скорость поглощения, но и расход озона.

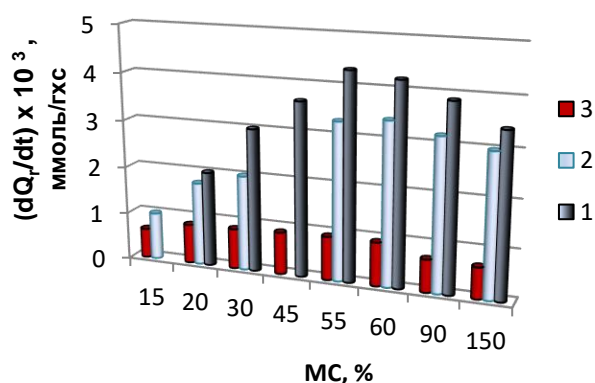


Рисунок 3 – Начальная скорость поглощения озона для различных значений содержания воды в древесине осины и времени пребывания реагента. τ , с: 0,7 (1), 1,3 (2), 2,6 (3).

значениях времени пребывания. Степень превращения озона достигает максимального значения (~20%) при МС 55-60%, уменьшаясь при уменьшении времени пребывания (Рис.4Б).

Исследования озонированных образцов древесины осины методами ИК-, УФ – спектроскопии поглощения и диффузного отражения, определение выхода целлюлозы, степени полимеризации целлюлозы из озонированной древесины, содержания лигнина показали, что отмеченная область максимальной степени превращения O_3 соответствует наиболее глубокой деструкции растительного субстрата. Показано [1], что при МС<55-60% из-за диффузионных ограничений процесс неэффективен. При МС>60 % процесс малоэффективен из-за протекания «нецелевых» реакций O_3 с продуктами озонирования в растворе.

На рисунке 4А приведены зависимости удельного расхода озона, соответствующего завершению озонирования, от МС. Возрастание расхода озона образцом приходится на область МС ≤ 55%, а в области более высоких значений МС расход озона почти не изменяется. Эта закономерность выполняется при разных

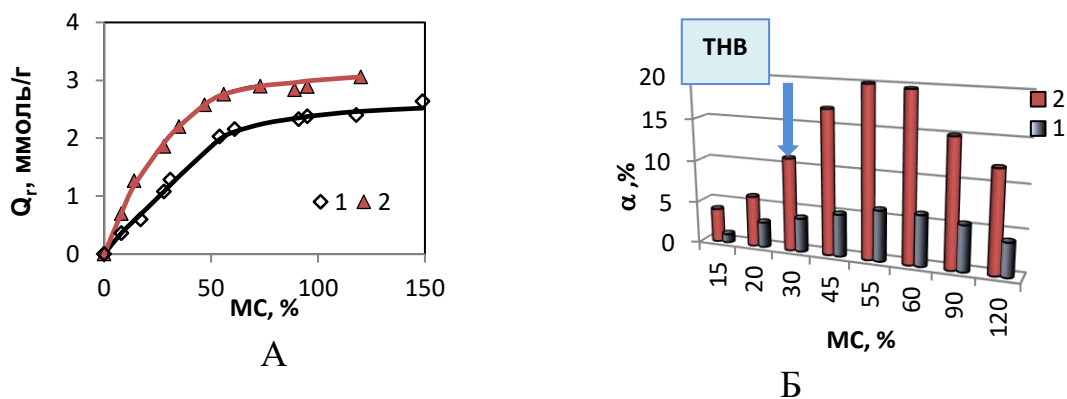


Рисунок 4 – Зависимость удельного расхода (А) и степени превращения озона (Б) от содержания воды в древесине осины при разных значениях времени пребывания τ,с: 0,7 (1), 2,6 (2).

Проведенная оценка влияния времени пребывания реагента и содержания воды в образце показывает, что варьирование этих параметров озонирования может быть использовано для регулирования глубины превращений не только древесины, но и других растительных субстратов. Для их эффективной обработки озоном при выборе условий озонирования должны быть учтены основные физические и физико-химические свойства растительного полимера (плотность, точка насыщения волокна и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-08-00876.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамлеева Н.А. Физико-химические закономерности поглощения озона древесиной [Текст] / Мамлеева Н.А., Лунин В.В. // Ж. физ. химии, т.90, №11, с.1626-1633.
2. Плановская И.П. Кинетика реакций, протекающих в потоке [Текст]: Методическая разработка / И.П. Плановская – М.: Изд-во МГУ имени М.В. Ломоносова 1981.-32 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО (СВЧ) ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОТБЕЛКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова, А.В. Ладесов
ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова

The aim of the study was investigation of the influence of the main factors of the process of bleaching of pulp under the influence of microwave electromagnetic radiation (EMR) on the properties of bleached softwood and hardwood pulp.

Для исследования параметров СВЧ-излучения для процессов делигнификации и отбелики целлюлозы, за основу были приняты условия ведущего предприятия Архангельской области АО «Архангельский ЦБК», представленные в таблице 1. Отбелика сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы производится на данном ЦБК в основном в 5 ступеней в башнях отбелики с промежуточной промывкой на вакуум-фильтрах.

Таблица 1 – Условия проведения отбелики

Условия обработки	Степень отбелики					
	Д ₀ *	Щ ₁	Д ₁ *	Щ ₂	Д ₂ *	К
Реагент	ClO ₂	NaOH	ClO ₂	NaOH	ClO ₂	H ₂ SO ₃
Концентрация реагента, г/л	17,0	40	17,0	40	17,0	3,0
Расход реагента, кг/т	23,0	8	18	8	12	0,5
Концентрация массы, %	10...12					
Температура, °С	60	50	70	70	70	60
Продолжительность, мин.	60	210	120	120	210	5
рН	3,2...3,4	10,5...10,8	3,0...3,5	10,5...10,8	3,0...3,5	3...4

*Концентрация реагента указана в единицах активного хлора

Для реализации отбелки целлюлозы по традиционной схеме и с использованием СВЧ-излучения в лабораторных условиях, на предприятии были отобраны промышленные образцы сульфатной лиственной и хвойной целлюлозы, а также необходимые белящие реагенты (ClO_2).

В соответствии с поставленными задачами в лабораторных условиях был смоделирован процесс отбелки целлюлозы и проведен химический анализ полученных образцов сульфатной целлюлозы.

После определения оптимальных условий отбелки под воздействием СВЧ-излучения лиственной и хвойной целлюлозы на отдельных ступенях, на следующем этапе проведена отбелка целлюлозы в лабораторных условиях по полной схеме максимально приближенно к условиям действующего производства беленой целлюлозы (традиционная пятиступенчатая схема, описанная в табл. 1).

В литературных источниках имеется информация, что использование СВЧ-излучения для технологических процессов отбелки целлюлозы сдерживается тем фактором, что при его воздействии на волокно разрушается структура целлюлозы, которая в основном определяет прочностные и деформационные характеристики целлюлозно-бумажных материалов. Для исследования данного факта было предложено провести исследования структуры целлюлозы методом ИК-спектроскопии после всей схемы отбелки.

Данный метод позволяет идентифицировать как синтезированные, так и природные вещества. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром. ИК-спектроскопия позволяет установить строение и свойства молекулярных соединений, определяемые их природой и системой меж- и внутримолекулярных взаимодействий.

Исследования были проведены в ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова. ИК-спектры образцов целлюлозы определены на приборе Vertex 70 (фирма Bruker Optics, Германия), снимали спектры на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом GladiATR (фирма Pike Tech., США), в программном обеспечении OPUS (ver. 7.0, Bruker) параметры: диапазон измерения $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , 128 сканирований. В качестве фонового спектра использовали атмосферный воздух. После записи спектра образца производили ATR-коррекцию для нормализации интенсивности полос поглощения, при необходимости пики размечали с помощью программы (команда Peak Picking).

Полученные ИК-спектры для лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы представлены на рисунке 1, сходимость спектров целлюлоз отбеленных по традиционной технологии и под воздействием СВЧ-излучения приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты сходимости ИК-спектров образцов целлюлоз, отбеленных под воздействием СВЧ-излучения и традиционным способом

Вид целлюлозы	Степень отбелки					
	Д ₀	Щ ₁	Д ₁	Щ ₂	Д ₂	К
Хвойная	99,72	99,83	99,83	99,74	99,91	99,47
Лиственная	99,94	99,90	99,74	99,91	99,72	99,91

Спектральный анализ лиственных и хвойных целлюлоз, отбеленных под воздействием СВЧ-излучения и традиционным способом показал наличие всех пиков, характерных для целлюлоз. Спектры характеризуются следующими частотами: 3570-3125 см⁻¹ – валентные колебания (ВК) связей в группах СН и СН₂; 1650 см⁻¹ – деформационные колебания (ДК) связей Н-О-Н, обусловлены присутствием связанной воды; 1430, 1370 см⁻¹ – деформационные колебания СН₂; 1340 см⁻¹ – ДК О-Н в СН₂ОН; 1160, 1110, 1060 см⁻¹ – ВК связей С-О.

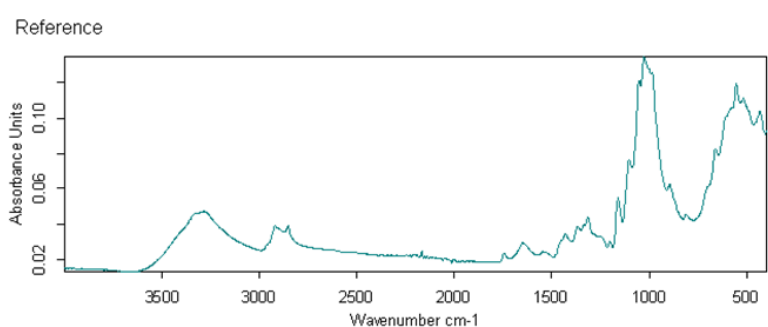
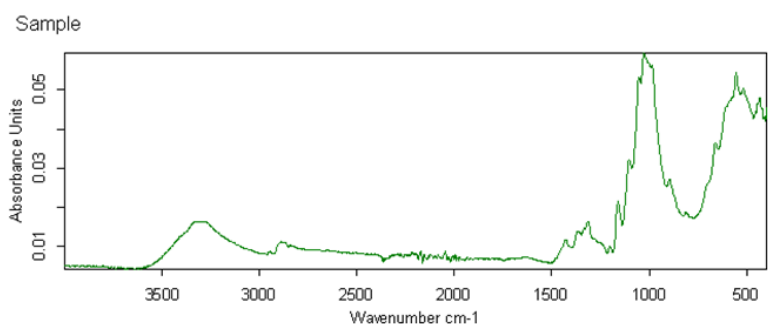
Установлено, что в процессе отбелки под воздействием СВЧ-излучения не происходит существенных изменений в кристаллической структуре целлюлозы, что подтверждается данными таблицы 9, при этом наибольшая сходимость в структуре беленой целлюлозы характерна для хвойной целлюлозы, что свидетельствует о возможности увеличения интенсивности СВЧ-излучения при её отбелке.

В производственных условиях контроль за состоянием кристаллической структуры целлюлозы в последнее время ведут по показателю вязкости целлюлозы. Для подтверждения данных, полученных при ИК-спектроскопии образцов целлюлозы была определена вязкость беленых целлюлоз, результаты представлены в таблице 3.

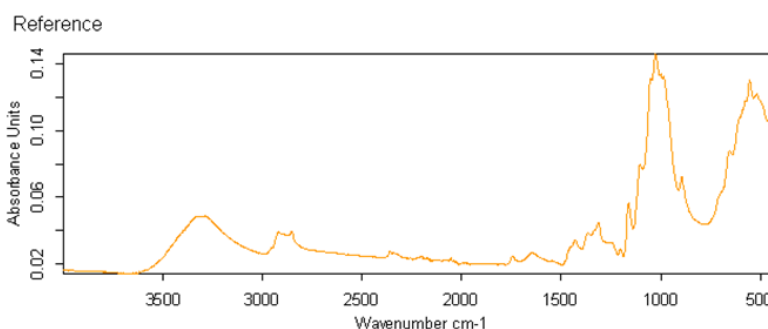
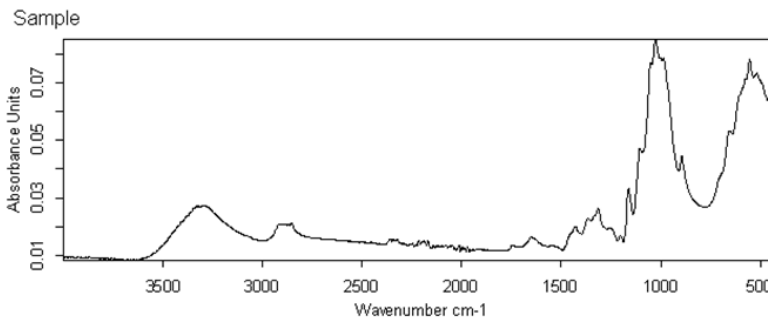
Таблица 3 – Результаты моделирования процесса отбелки хвойной и лиственной целлюлозы по традиционной схеме

Вид целлюлозы	Способ отбелки	Показатели беленой целлюлозы	
		Белизна, % ISO	Вязкость, мг/л
Хвойная	Традиционный способ	82,5	830
	СВЧ-камера	72,5	820
Лиственная	Традиционный способ	87,0	1160
	СВЧ-камера	81,5	1240

Полученные результаты полностью подтвердили данные ИК-спектроскопии и доказали, что СВЧ-воздействие в исследованном диапазоне интенсивности не оказывает разрушительного воздействия на кристаллическую структуру целлюлозы.



Хвойная целлюлоза



Лиственная целлюлоза

Рисунок 1 – Сравнение ИК-спектров образцов лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы отбеленной под воздействием СВЧ-излучения с образцами, отбеленными по традиционной технологии

*Исследование проведено при финансовой поддержке
Правительства Архангельской области, грант № 10-2016-04а.*

РАЗДЕЛЕНИЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Д.В. Овчинников, К.Г. Боголицын, Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*

Separation of main representatives of resin acids is achieved using supercritical fluid chromatography with UV detection and different stationary phases. It is shown that optimum separation is observed for Nucleodur PolarTec column and isopropyl alcohol as eluent modifier.

Смоляные кислоты и их производные используются в различных областях химической промышленности, в частности, при производстве лакокрасочной продукции, бумаги, каучуков и т.д. Основным методом определения данных соединений является газовая хроматография, характеризующаяся высокой длительностью анализа и необходимостью проведения дериватизации [1]. Ряд исследований посвящен разделению смоляных кислот методом жидкостной хроматографии, однако, этот метод не позволяет добиться полного разделения смоляных кислот ввиду их близкой структуры [2,3].

Альтернативой классическим хроматографическим методам может являться метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ), поскольку высокий коэффициент диффузии и малая вязкость элюента позволяет добиваться разделения с высокой эффективностью за малое время [4,5]. Существуют ранние попытки использовать метод СФХ для разделения смоляных кислот, так, в работе [6] показано разделение смоляных кислот с использованием двух последовательно соединенных октадецильных колонок. Тем не менее, анализ в данном случае занимает 50 минут и разделение характеризуется низкой селективностью.

Таким образом, целью исследования является разработка экспрессных подходов для разделения основных представителей смоляных кислот методом СФХ.

Хроматографическое разделение осуществлялось с использованием СФХ-системы Acquity UPC² (Waters, США), включающей насосы для

подачи диоксида углерода и соразворителя, автосамплер, термостат колонок, регулятор обратного давления и диодно-матричный спектрофотометрический детектор.

Для разделения использовались следующие неподвижные фазы: Zorbax Eclipse Plus C8 и C18 (150 x 3.0 мм, 3.5 мкм), HSS C18 SB (150 x 3.0 мм, 1.8 мкм), Accucore C30 (150 x 2.1 мм, 2.6 мкм), CSH Fluoro-Phenyl и VEN 2-EP (150 x 3.0 мм, 1.7 мкм), Nucleodur PolarTec (150 x 2.0 мм, 1.8 мкм). В качестве подвижной фазы использовался диоксид углерода с добавкой метанола или 2-пропанола, содержащего 0.1% трифторуксусной кислоты.

Скорость потока элюента для колонок с диаметром зерна сорбента 3.5 мкм составляла 2.0 мл/мин, для остальных колонок – 1.0 мл/мин, температура и обратное давление составляли 40°C и 150 бар соответственно. Детектирование осуществлялось в диапазоне длин волн 200 – 400 нм со спектральным разрешением 1.2 нм, аналитическая длина волны - 220 нм.

В качестве объекта исследования использовалась канифоль сосновая (СмолТехноХим, Смоленск, Россия). Из точных навесок готовился исходный раствор канифоли в ацетонитриле концентрацией 2000 мг/л, из которого путем разбавления готовили анализируемый раствор с концентрацией 100 мг/л.

Для каждого сорбента изучалось влияние типа соразворителя и его содержания в подвижной фазе на хроматографическое разделение аналитов. Использование метанола не позволило добиться приемлемого разрешения, поскольку он обладает слишком высокой элюирующей способностью, а наилучшие результаты показал изопропанол.

В случаях, когда было достигнуто приемлемое разделение, были рассчитаны хроматографические параметры: фактор удерживания - k' , разрешение - R , селективность - α и число теоретических тарелок - N (таблица 1). Идентификация компонентов осуществлялась путем сравнения их УФ-спектров со спектрами, представленными в литературе, однако, поскольку ряд смоляных кислот не имеет характеристических полос поглощения, не все компоненты удалось идентифицировать.

Показано, что использование сорбентов с октадецильными группами позволяет достичь приемлемого разделения, наилучшие результаты показывает колонка HSS C18 SB – удалось разделить 7 компонентов, хотя для нескольких из них наблюдается разрешение менее 1.

Для колонок Eclipse Plus C8 и Accucore C30 не удалось подобрать условий для разделения, поскольку аналиты слабо удерживаются на данных сорбентах. Аналогичные результаты продемонстрировали неподвижные фазы CSH Fluoro-Phenyl и VEN 2-EP, ориентированные на пи-электронные

взаимодействия.

Наилучшие результаты показал сорбент Nucleodur PolarTec – достигнуто разделение 8 компонентов с приемлемыми разрешениями и селективностью менее чем за 3 минуты (рисунок 1).

Таблица 1 – Параметры хроматографического разделения смоляных кислот

Неподвижная фаза и условия	t_R , min	Компонент	k'	R	α	N, m^{-1}
Eclipse Plus C18 2.0 мл/мин, 40°C, 150 бар 1% iPrOH	0,70	дегидроабиетиновая	1,79	-	-	5710
	0,92	не идентифицирована	2,66	4,19	1,49	2986
	0,96	пальостровая	2,84	0,74	1,07	5168
	1,03	абиетиновая	3,11	1,27	1,09	6553
	1,17	неоабиетиновая	3,67	2,63	1,18	6688
HSS C18 SB 1.0 мл/мин, 40°C, 150 бар 8% iPrOH	1,55	дегидроабиетиновая	1,12	-	-	9981
	2,00	не идентифицирована	1,74	5,64	1,55	6638
	2,05	не идентифицирована	1,81	0,52	1,04	9209
	2,11	пальостровая	1,88	0,73	1,04	14736
	2,19	абиетиновая	2,00	1,27	1,06	17907
	2,54	неоабиетиновая	2,47	4,99	1,24	19739
Nucleodur PolarTec 1.0 мл/мин, 40°C, 150 бар 8% iPrOH	3,59	не идентифицирована	3,91	11,81	1,58	18419
	1,33	дегидроабиетиновая	3,17	-	-	6489
	1,50	не идентифицирована	3,69	2,68	1,17	10170
	1,57	пальостровая	3,90	1,03	1,05	9314
	1,71	абиетиновая	4,37	2,36	1,12	11932
	1,81	не идентифицирована	4,65	1,41	1,07	11414
	2,11	неоабиетиновая	5,60	4,29	1,20	13377
2,20	не идентифицирована	5,87	1,04	1,05	8975	
2,32	не идентифицирована	6,24	1,33	1,06	11102	

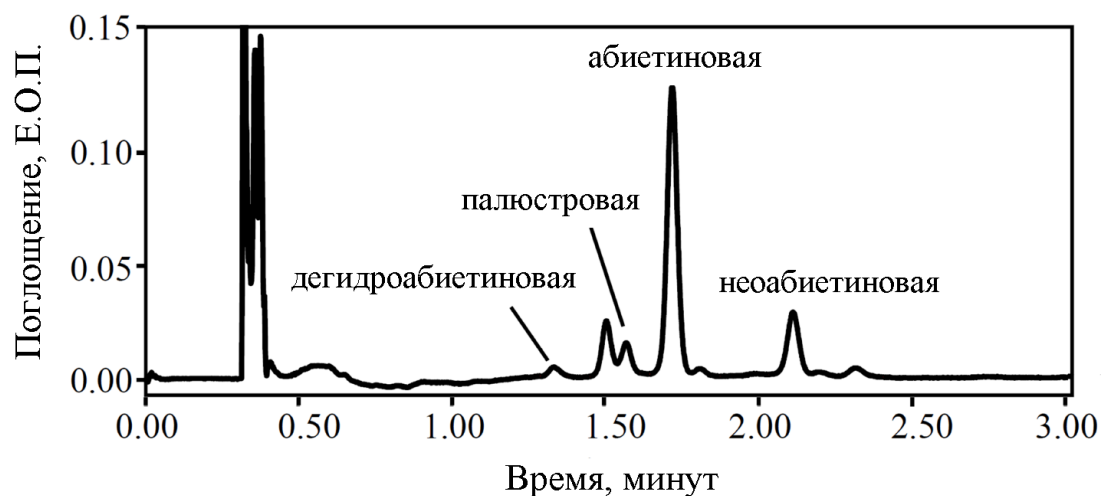


Рисунок 1 – Хроматограмма смоляных кислот на Nucleodur PolarTec

Таким образом, предложен экспрессный способ разделения основных представителей смоляных кислот методом сверхкритической флюидной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. Использование неподвижной фазы Nucleodur PolarTec, содержащей привитые октадецильные цепочки с внедренными полярными группировками и изопропанола в качестве соразтворителя позволяет достичь высокоселективного разделения смоляных кислот за 3 минуты.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.3273.2017/ПЧ. Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ekeberg D., Flæte P., Eikenes M., Fongen M., Naess-Andresen C.F. Qualitative and quantitative determination of extractives in heartwood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1109. – P. 267–272.
2. Rigol A., Latorre A., Lacorte S., Barcelo D. Direct determination of resin and fatty acids in process waters of paper industries by liquid chromatography/mass spectrometry // *Journal of mass spectrometry*. – 2003. – Vol. 38. – P. 417–426.
3. Nilsson U., Berglund N., Lindahl F., Axelsson S., Redeby T., Lassen P., Karlberg A. SPE and HPLC/UV of resin acids in colophonium-containing products // *Journal of Separation Science*. – 2008. – Vol. 31. – P. 2784 – 2790.
4. Samokhin A.S., Revelsky I.A., Chepelyansky D.A., Parenago O.O., Pokrovsky O.I., Lepeshkin F.D., Ustinovich K.B., Revelsky A.I. Supercritical fluid chromatography and its application to analysis and preparation of high-purity compounds // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 6, Issue 7. – P. 769-785.
5. Yamada A., Ezaki Y., Matsuo K., Yarita T., Nomura A. Supercritical fluid chromatography of free resin acids on an ODS-silica gel column // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – Vol. 709. – P. 345-349.

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГНОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

А.С. Орлов, С.Б. Селянина, О.Н. Ярыгина, М.В. Труфанова
Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
РАН, Архангельск, Россия

The research of structural organization of lignin and humus biopolymers at nanolevel (by means of atomic force microscopy and dynamic light scattering) and spectral properties (by means of UV spectroscopy) was performed. They were isolated from humified polymeric matrixes of natural and anthropogenic matters (peat, lignin, wood-decay fungus). It is established that in the process of humification of these various ligno-carbohydrate matrix the similar in nature products were formed. Most likely, this is due to the occurrence of similar redox processes of degradation and condensation.

К основным фундаментальным свойствам биополимеров лигнинной и гумусовой природы относятся: неоднородность структурных элементов, амфифильность, полидисперсность. Анализ таких объектов осложнен вероятностным характером их структуры, отсутствием хорошо изученных образцов сравнения и ограниченной возможностью применения общепринятых методик исследования их структурной организации и физико-химических свойств [1, 2, 3].

Гумификацию, в результате которой из компонентов лигнинной, углеводной и пептидной природы образуются наиболее устойчивые с позиций термодинамики гуминовые вещества, можно рассматривать не только как важнейший природный процесс, но и как способ модификации лигнина, позволяющий получать новые продукты с широким спектром применения [4, 5].

По сравнению с гуминовыми веществами, традиционно получаемыми в промышленности из торфа и угля, информация о лигногуминовых или гуминоподобных (*humic like*) соединениях систематизирована в меньшей степени, что делает целесообразным **анализ и сравнительную оценку их физико-химических свойств.**

В ходе экспериментальной работы с использованием методов динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии выполнено исследование структурной организации биополимеров лигно-гуминовой и гумусовой природы, выделенных из торфа, гумифицированного гидролизного лигнина и дереворазрушающего гриба чага (*Inonotus obliquus*

P), что позволило зафиксировать размеры частиц в растворах и пленках. Установлено, что для частиц и в растворах, и в пленках гуминоподобных биополимеров характерна полидисперсность. Супрамолекулярные частицы, имеющие, по-видимому, ассоциативную природу, в растворах находятся в динамическом равновесии с отдельными макромолекулами, размеры которых составляют 3-15 нм, что сопоставимо с размерами наночастиц других биополимеров лигногуминовой природы.

Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показал, что все биополимеры лигногуминовой природы, полученные в результате разборки гумифицированных полимерных матриц различного генезиса имеют схожие структуру и физико-химические свойства. Это объясняется тем, что в процессе гумификации тех или иных лигнинсодержащих матриц протекают схожие процессы деструкции-конденсации, которые носят, по-видимому, окислительно-восстановительный характер.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках темы (проекта) № 0409-2014-0129 "Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение – функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем" с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина [Текст]: Монография / К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др.; под ред К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. – 2010. – 482 с.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. — 248 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 332 с.
4. Сумерский И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. С-Пб, 2010. 18 с.
5. Грибков И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. С-Пб, 2008. 20 с.

РАСТВОРЕНИЕ ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ В СУБ/СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСАНЕ

*Р.С. Пальцер, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов, Е.В. Шульгина
Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск
regina.paltser@yandex.ru*

Decomposition process of the condensed lignin in supercritical isopropyl alcohol has been researched. Temperature influence on the yield of liquid and hard products of decomposition is determined. The possibility of decomposition of 80% of lignin in case of the yield of liquid products to 40% was shown. As a part of liquid products about 26% of phenolic compounds are revealed.

Диоксан широко применяется в качестве растворителя, поскольку способен растворять вещества различной природы, благодаря наличию в его молекуле двух эфирных атомов кислорода, имеющих незанятые пары р-электронов, которые могут принимать участие в образовании водородных и других типов электронодонорных связей с молекулами растворенного вещества, что приводит к возникновению более или менее устойчивых соединений.

Особое значение как растворитель диоксан приобрел в химии древесины, так как оказался наилучшим средством для мягкого извлечения нативного лигнина из древесных пород различного происхождения для исследований [1].

Известны примеры применения диоксана в сверхкритическом состоянии в химии древесины [2-5]. Критические параметры для него сравнительно не высоки и составляют: критическая температура 313,4 °С, критическое давление 5,17 МПа. Свойства 1,4-диоксана в сверхкритическом состоянии мало изучены, но использование его в данном состоянии в качестве растворителя предполагается возможным и целесообразным, например, при получении биотоплива из древесных материалов, утилизации отходов древесины и других растительных материалов с целью получения полезных продуктов.

Целью данной работы является изучение влияния сверхкритического флюида 1,4-диоксана на химические превращения компонентов еловой древесины.

Еловая древесина в виде опилок отобрана на ОАО «Соломбальский ЛДК». Для исследований использовали фракции опилок с размерами частиц

до 1 мм и от 1 до 3 мм влажностью 8% и содержанием веществ, экстрагируемых органическими растворителями 2,7 %, лигнина Классона (метод в модификации Комарова) 27,3 %, целлюлозы по Кюшнеру 61,9 %.

Обработки проводили с использованием лабораторной реакционной системы TI-LabS-100Control производства TOP Industrie (Франция). Установка представляет собой автоклав объемом 100 мл, выполненный из материала инконель 718, с магнитной мешалкой и блоком управления. Максимальные допустимые температура и давление составляют 700 °С и 800 атм.

В автоклав помещали навеску обессмоленной еловой древесины в виде опилок и заливали 20 мл диоксана. Посредством термопары автоклав с помощью измерителя-регулятора нагревали от комнатной до заданной температуры. Обработку проводили в течение 60 мин, на протяжении которых поддерживали постоянную температуру 300 °С. Достижение критического давления в ходе обработки происходит во второй ее половине, поэтому авторы рассматривают происходящие процессы, как происходящие в суб/сверхкритическом состоянии растворителя. После остывания автоклава производили его вскрытие, жидкую фракцию отделяли от твердой путем фильтрования на стеклянном пористом фильтре под вакуумом. Твердый остаток промывали чистым 1,4-диоксаном, фильтрат добавляли к полученной ранее жидкой фракции. Фильтр с твердым остатком высушивали до постоянной массы и рассчитывали убыль массы навески в процентах от массы абсолютно сухой древесины.

Выбор температуры обработки 300 °С обусловлен тем, что 1,4-диоксан неустойчив выше своей критической точки. Проведенные ранее исследования [6] показали, что даже предварительно очищенный от пероксидов диоксан начинает разлагаться при температуре выше 350 °С.

Убыль массы навески еловых опилок составила $80,8 \pm 1,0\%$, таким образом, в описанных условиях 80 % древесного вещества переходит в растворенное состояние.

Из фильтрата после подкисления его до pH 2,0 в осадок переходил лигнин в количестве $27,6 \pm 0,8\%$, что указывает на возможность 100% выхода лигнина от лигнина Классона. Перешедшую в раствор углеводную составляющую выделить из раствора не удалось.

Сравнительный анализ ИК-спектров полученных препаратов лигнина подтверждает, что образцы являются лигнином и обладают характерным составом. Запись спектров выполняли на ИК-спектрометре IRPrestige фирмы Shimadzu, приставка-НПВО (нарушенного полного внутреннего

отражения) с кристаллом из селенида цинка (число сканирований – 64, спектральный диапазон от 600 до 4000 см⁻¹, программа IRSolution).

Методом эксклюзионной гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Стайер» со спектрофотометрическим детектором UVV 104М фирмы Аквилон определены характеристики полимолекулярных свойств выделенных образцов лигнина. В хроматографе использованы 2 колонки Phenogel 10u 10E3A (матрица – сополимер стирола с дивинилбензолом), 300 × 7,80 мм × 10 мкм. Коэффициент полидисперсности составил 6,9-7,0, среднечисловая молекулярная масса M_n 4480-4530, среднемассовая молекулярная масса M_w 31190-31230. Высокая степень полидисперсности препаратов говорит о том, что в образцах присутствует широкий диапазон молекулярных масс. Варьирование молекулярных масс от низких до высоких указывает на дробление молекул в ходе получения препаратов. Вероятно, это происходит под влиянием жестких условий обработки древесного материала.

Таким образом, 1,4-диоксан в суб/сверхкритических условиях хорошо растворяет еловую древесину, при этом лигнин практически полностью переходит в раствор, однако, ввиду жестких условий обработки имеет место существенное нарушение его нативной высокомолекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарканен, К. В. Лигнины / К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг – М., 1975.
2. Calimli, A., Olkay, A. Supercritical dioxane extraction of spruce wood and of dioxin-lignin and comparison of the extracts with the pyrolysis products/ Separation science and technology. 1982. – V.17(1). – P.183-197.
3. Li, H. Liquefaction of rice straw in sub- and supercritical 1,4-dioxane – water mixtures/ Fuel Processing Technology. – 2009. – V.90. – P.657-663.
4. Mazaheri, H. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: effect of solvents / H. Mazaheri, K. T. Lee, S. Bhatia, A. R. Mohamed // Bioresource technology. – 2010. – Т. 101. – № 19. – С. 7641-7647.
5. Skrebets, T., Ivakhnov, A. Paltser, R. Fir-tree wood liquefaction in supercritical dioxane/ EWLP2016. Proceedings. June 27-July 01, 2016.
6. Пальцер, Р.С., Ивахнов, А.Д., Скребец Т.Э. Устойчивость 1,4-диоксана в сверхкритических условиях /VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». Тезисы докладов. 13-15.09.2016. Архангельск, 2014, с.125-129.

УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ ОБЛЕПИХИ – НОСИТЕЛЬ КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФТ

Г.В. Панкина, В.О. Казак, П.А. Чернавский, В.В. Лунин.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет (Россия)*

В качестве носителя Со-нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша (СФТ) изучен углеродный материал (УМ), полученный на основе биомассы растительного происхождения – древесины (облепиховые опилки). Определен элементный анализ УМ методом энергодисперсионного анализа (ЭДС), концентрация металла-прекурсора – рентгено-флуоресцентным методом (РФС). Показано, что активированный уголь, полученный на основе возобновляемого источника растительного происхождения -облепиховых опилок - может быть использован в качестве структурного промотора Со-содержащего катализатора СФТ. Установлено, что до проведения синтеза ФТ ($T = 205^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$) катализатор 32% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Сакт.}$ необходимо дополнительно подвергнуть циклированию в режиме «восстановление-окисление-восстановление», что позволяет исключить зауглероживание катализатора.

В последнее десятилетие новому поколению углеродных материалов (УМ) на основе природных возобновляемых источников (растительной биомассы) уделяется повышенное внимание. Интерес вызван целесообразностью утилизировать отходы деревообрабатывающих, сельскохозяйственных и др. производств. Проводятся разработки по изучению физико-химических свойств древесины различных пород деревьев, рисовой шелухи, сахарозы, кофейной гущи с целью их использования в качестве носителей катализаторов, в частности, катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) [1]. Основным достоинством УМ, как носителей катализаторов, является их инертность по отношению к прекурсорам или нанесенному металлу, т.е. отсутствует оксид-оксидное взаимодействие (ООВ) между прекурсором и подложкой, приводящее на начальных стадиях приготовления катализаторов к образованию трудновосстанавливаемых промежуточных соединений шпинелеподобных структур[2]. Известно, что металлы VIII группы, нанесенные на высокопористые углеродные носители в виде оксидов, востребованы как катализаторы при селективном получении $\text{C}_2\text{-C}_4$ -алкенов, C_5+ - углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования CO (СФТ).

В настоящей работе изучен углеродный материал на основе растительной биомассы в качестве носителя Со- нанесенных катализаторов СФТ. УМ получали из биомассы растительного происхождения: из древесины (облепиховые опилки) путем ее сжигания при высоких температурах и последующей активации. При приготовлении Со- катализатора на УМ металлический кобальт наносили непосредственно из раствора нитрата кобальта заданной концентрации методом влагоувлажнения или пропитки. Определены физико-химические свойства УМ и

10%Со3О4/Сакт. и 32%Со3О4/Сакт. катализаторов.

Элементный состав угля (масс. %) определяли методом локальной

Название образца	Состав масс. % элементов									
	Со,ЭДС	Со, РФА	Mg	K	Si	Ca	C	Al	O	Прочие*
Соо			0.22	2.5	0.3	1.0	89.2	0.1	6.3	0.7
СНip			0.14	2.1	0.15	0.9	89.2	0.36	6.6	0.9
Со/СНip	8.2	9.0	0.26	2.05	0.4	0.92	76.0	0.37	9.5	2.1
Со/СНip	32.0	28.5	0.29	2.0	0.5	1.2	54.0	0.5	18.0	1.5

* Na, S, P, Cl

энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), а массовое содержание Со (%) определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС).

Удельную поверхность и распределение пор по объемам определяли методом низкотемпературной абсорбции азота (ASAP).

Установлено, что средний размер частиц Со в Со3О4/СНip составляет около 20 нм и соответствует размеру однодоменной частицы. Для однодоменных и суперпарамагнитных частиц металлов со средним размером ≤ 20 нм применение метода магнитной гранулометрии (зависимость $J - H$, где H – величина магнитного поля в кЭ, J - удельная намагниченность в отн. ед.) позволило оценить средние размеры частиц металлов (18-19 нм) на УМ и построить распределения частиц по размерам. Сравнение рассчитанных размеров частиц металлов Со3О4 магнитометрическим методом *in situ* и методом рентгенофазового анализа (XRD) показало хорошее соответствие (см. Табл.).

Для $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}_{\text{oo}}$ на основе углеродного носителя из облепиховых опилок проведен синтез ФТ в условиях $T=205\text{C}$ и $P=1\text{атм.}$ показано, что катализатор $32\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CHip}$ необходимо дополнительно подвергнуть циклированию в режиме «восстановление-окисление-восстановление», что позволяет исключить зауглероживание катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00215а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitri A. Bulushev, Julian R.H. Ross. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. [Текст] //Catalysis Today. -2011. -V. 171. –р. 1-13.

2. Chernavskii P A, Pankina G V, Lunin V. V. Magnetometric methods of investigation of supported catalysts: A review .[Текст] // Russ. Chem. Rev. - 2011. -V.80. -N.6. p. 579-604.

ЛИГНО-ОРГАНОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

С.Д. Пименов, С.М. Крутов, Е.В. Ипатова

Санкт-Петербургский лесотехнический университет

Композиты на основе сополимеров технических лигнинов и различных видов пластиков перспективны для производства покрытий, добавок в нефтебитумные композиции и в других направлениях.

На основе гидролизного лигнина (ГЛК), полиэтилена и полиэтилена с привитым малеиновым ангидридом (ПЭТМА) получены опытные образцы лигно-органопластиков (10%).

Для исследования брали гидролизный лигнин Кировского БХЗ просеянный (размер частиц до 0,5мм) и микронизированный (средний размер частиц 5мкм).

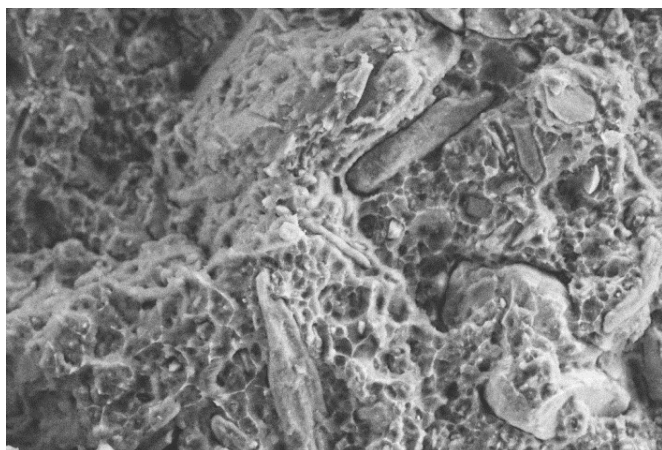


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности ГЛК-ПЭТМА.

Методом ИК-спектроскопии установлено взаимодействие между лигнином и малеиновым ангидридом, привитым к полиэтилену.

Результаты ТГА показали, что введение в состав пластика гидролизного лигнина незначительно влияет на термохимические характеристики получаемых образцов.

Потери массы при деструкции чистого полиэтилена при 440°C составляют 95,2% и 80,3% для лигно-органопластика с содержанием лигнина 10%. Эта разница, вероятно, вызвана переходом лигнина в коксовый остаток, что отражается на остаточной массе – 5,1% для чистого ПЭТ, 5,7% для лигно-органопластика.

Для оценки влияния добавок лигнина в состав полиэтилена проведены реологические исследования (рис. 2) и определение прочностных характеристик получаемых пластиков.

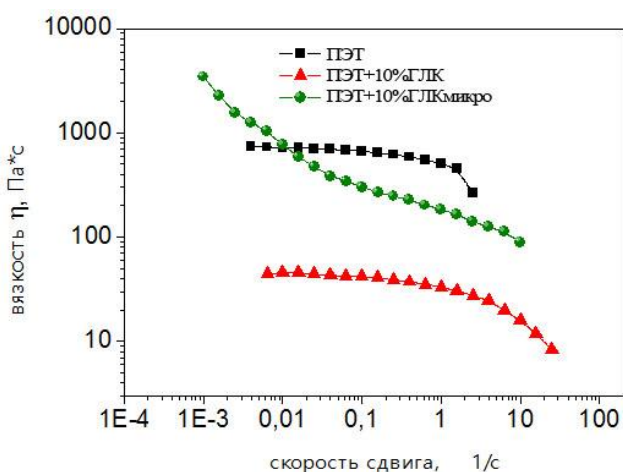


Рисунок 2 – Зависимость вязкости расплава ПЭТ с введенным лигнином

происходит резкое изменение процесса течения расплава, а именно повышается вязкость при низкой скорости сдвига и появляется условный предел текучести (2,5 Па). При повышении скорости сдвига происходит снижение вязкости системы и при достижении скорости сдвига 0,01 с⁻¹ вязкость системы становится ниже чем у чистого ПЭТ. Появление

Вязкость расплава ПЭТ стабильно во времени (в течении 35 минут) и колеблется в пределах 500 - 600 Па·с. В случае чистого ПЭТ вязкость практически не зависит от скорости сдвига.

Введение 10% ГЛК приводит к снижению вязкости расплава до значений от 10 до 45 Па·с.

При добавлении 10% лигнина ГЛКмикро к ПЭТ

условного предела текучести связано с наличием надмолекулярных структур.

Таким образом, использование микронизированного лигнина увеличивает степень сшивки между лигнином и полиэтиленом с привитым малеиновым ангидридом.

Результаты физико-механических тестов свидетельствуют о плотной сшивке между лигнином и полиэтиленом с привитым малеиновым ангидридом, приводящей к понижению прочностных характеристик пластика (табл.1).

Таблица 1 – Механические свойства блочных образцов на основе полиэтилена с гидролизным лигнином.

Наименование образца	Свойства материала		
	E, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПЭ	204 ± 5	12,4±0,4	70,4±6,7
ПЭ+10% ГЛК	298±27	9,03±0,12	10,3±0,6
ПЭ+10% микро. лигнин	192±9	8,71±0,06	40,0±13,1

Таким образом, показана принципиальная возможность получения сополимеров гидролизного лигнина и полиэтилена при использовании связующих компонентов.

Выражаем свою благодарность за помощь в проведении анализов и исследования сотрудникам ИВС РАН Юдину В.Е. и Ваганову Г.В.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОСТАВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский
Институт химии твердого тела и механохимии Российской академии наук, 630128 Новосибирск, Кутателадзе, 18 (Россия)*

The effect of the mechanical activation on the amorphization of α -cellulose and wheat straw was studied. The cellulose crystallinity index was calculated by Segal, Rietveld refinement and the deconvolution method using the Lorentzian function. It has been shown that amorphization of α -cellulose and wheat straw in a planetary activator AGO-2 is more effective than activation in a PM-20 centrifugal roller mill. Under these conditions, agglomeration of α -

cellulose particles was observed. In the case of wheat straw pretreatment in the centrifugal roller mill a considerable amorphization occurs only at high-energy activate mode, agglomeration of the particles are not observed.

Предварительная активация и последующий ферментативный гидролиз лигноцеллюлозных материалов являются одними из основных стадий в переработке растительного сырья для производства биотоплива второго поколения, а также для создания других востребованных химических продуктов [1, 2]. Одним из важных параметров, отвечающих за реакционную способность растительных материалов в последующих реакциях ферментативного гидролиза, является степень кристалличности (СК) целлюлозы [3].

Существует множество методов определения степени кристалличности, основанных на дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии и твердофазный ЯМР ^{13}C [4]. Самым распространенным методом определения СК по порошковой дифракции является метод пикового значения, основанный на эмпирической формуле, предложенной Сегалом. Метод основан на отношении высоты пика I_{002} («пик кристалличности») и высоты минимума между пиками I_{101} и I_{002} («пик аморфности I_{AM} »):

$$\text{СК, \%} = 100 * (I_{002} - I_{\text{AM}}) / I_{002}$$

Второй по распространенности метод расчета СК – метод полнопрофильного анализа Ритвельда, в котором проводится уточнение экспериментально полученной дифрактограммы относительно теоретической структуры. Данный метод требует сведений о кристаллической структуре исходной целлюлозы: элементарная ячейка, пространственная группа и координаты атомов.

Следующий по применимости метод расчета степени кристалличности – метод деконволюции. Для того чтобы выделить из исходного спектра дифракции аморфные и кристаллические вклады, необходимо провести уточнение формы и количества пиков при помощи приближений Лоренца, Войта и др. СК рассчитывается из отношения площади всех «кристаллических» пиков к общей площади:

$$\text{СК, \%} = 100 * S_{\text{crystalline peaks}} / S_{\text{total}}$$

Целью данного исследования является определение предела аморфизации индивидуальной α -целлюлозы и целлюлозы в составе растительного сырья – соломы пшеницы – при механической активации.

Механическая активация α -целлюлозы и соломы пшеницы проводилась в лабораторном планетарном активаторе периодического

действия АГО-2 (ударно-сдвиговой режим) и в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 со сдвиговым режимом воздействия (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск).

При механической активации целлюлозы происходят качественные изменения кристаллической компоненты целлюлозы, протекает ее аморфизация, что должно приводить к снижению степени кристалличности целлюлозы, как в чистом виде, так и в составе растительного сырья.

Таблица 1 – Степень кристалличности и размер частиц α -целлюлозы, активированной на планетарном активаторе АГО-2.

Время активации	СК, %			Размер частиц, мкм
	Сегал	Ритвельд	Лоренц	
Исходная α -целлюлоза	73 \pm 1	93 \pm 1	82 \pm 1	71 \pm 4
2 минуты	59 \pm 3	76 \pm 1	74 \pm 1	76 \pm 4
5 минут	38 \pm 4	70 \pm 1	72 \pm 1	56 \pm 3
10 минут	18 \pm 5	39 \pm 1	57 \pm 1	37 \pm 2
20 минут	13 \pm 2	29 \pm 1	54 \pm 1	30 \pm 2
30 минут	14 \pm 5	17 \pm 1	51 \pm 1	29 \pm 1

Можно заметить (табл. 1), что аморфизация α -целлюлозы достигается за первые 10 минут механической активации, дальнейшая механическая обработка, свыше 10 минут, практически не снижает степень кристалличности и размера частиц.

Механическая активация на планетарном активаторе АГО-2 целлюлозы в составе лигноцеллюлозного сырья – в соломе пшеницы – приводит к тем же закономерностям, что и при активации чистой α -целлюлозы (табл. 2).

Таблица 2 – Степень кристалличности и размер частиц соломы пшеницы, активированной на планетарном активаторе АГО-2.

Время активации	СК, %			Размер частиц, мкм
	Сегал	Ритвельд	Лоренц	
Исходная солома пшеницы	69 \pm 1	80 \pm 1	72 \pm 1	236 \pm 12
2 минуты	68 \pm 3	71 \pm 1	65 \pm 1	189 \pm 10
5 минут	56 \pm 4	56 \pm 1	65 \pm 1	54 \pm 3
10 минут	25 \pm 5	24 \pm 1	50 \pm 1	15 \pm 1
20 минут	18 \pm 2	32 \pm 1	55 \pm 1	18 \pm 1
30 минут	13 \pm 5	66 \pm 1	22 \pm 1	21 \pm 1

Для целлюлозы в составе растительного сырья значения степени кристалличности (табл. 2), полученные различными методами определения, дают меньший разброс.

При смене типа механического воздействия с ударно-сдвигового, реализующегося в планетарном активаторе АГО-2, на сдвиговый, осуществляемый в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20, происходит изменение характера измельчения. В данном активаторе при обработке α -целлюлозы при малой напряженности наблюдается образование крупных агломератов в виде чешуек, что приводит к увеличению размеров частиц (табл. 3), которые разбиваются только при более интенсивном воздействии (при 1200 об/мин).

Таблица 3 – Степень кристалличности и размер частиц α -целлюлозы, активированной на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20.

Режим активации, об/мин.	СК, %			Размер частиц, мкм
	Сегал	Ритвельд	Лоренц	
0	73 ± 1	95 ± 1	82 ± 1	71 ± 4
600	64 ± 3	91 ± 1	77 ± 1	90 ± 5
900	48 ± 4	85 ± 1	71 ± 1	99 ± 5
1200	45 ± 5	84 ± 1	60 ± 1	89 ± 4

В случае лигноцеллюлозного материала, активация в проточном центробежно-роликовом аппарате приводит к большей аморфизации, по сравнению с чистой α -целлюлозой (табл. 4). Также в данном случае не наблюдается агрегация материала.

Таблица 4 – Степень кристалличности и размер частиц соломы пшеницы, активированной на проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20.

Режим активации, об/мин.	СК, %			Размер частиц, мкм
	Сегал	Ритвельд	Лоренц	
0	69 ± 1	67 ± 1	76 ± 1	236 ± 12
600	58 ± 3	61 ± 1	64 ± 1	165 ± 8
900	54 ± 2	66 ± 1	65 ± 1	47 ± 2
1200	47 ± 3	68 ± 1	61 ± 1	38 ± 2

Сравнение значений СК и размеров частиц индивидуальной α -целлюлозы и в составе соломы пшеницы показывает, что при активации на планетарном активаторе АГО-2 целлюлоза аморфизуется пропорционально времени механической обработки. Средний размер частиц α -целлюлозы

снижается с 71 мкм до 29 мкм, для соломы пшеницы размер частиц изменяется с 236 до 21 мкм. В случае обработки в проточном центробежно-роликовом активаторе РМ-20 α -целлюлозы происходит агломерация частиц, что приводит к возрастанию среднего размера частиц до 99 мкм. Для достижения предела аморфизации целлюлозы в составе растительного сырья необходимо увеличивать времена либо энергонапряженность механической активации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия целлюлозных материалов: учеб. пособие, М.: Изд-во МГУ, 1995. 224 с.
2. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 1538-1558.
3. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose. 2005. N. 12. P. 563–576.
4. Avolio R., Bonadies I., Errico M.E., Gentile G., Avella M. A multitechnique approach to assess the effect of ball milling on cellulose // Carbohydrate polymers. 2012. V. 87. P. 265-273.

ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ СОРАСТВОРИТЕЛЯ

*А.С. Попова, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов
Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия),
e-mail: alex772977@gmail.com*

In this work data on phase behavior carbon dioxide – ethanol system effects on supercritical fluid extraction of chlorophylls are determined. Diagrams provided range of chlorophyll yields. This work data at 253 K and 20 MPa for the carbon dioxide + ethanol system are reported. Diagrams are provided in range of 0,240 – 0,310 molar parts of ethanol.

Растворители, применяемые в виде сверхкритических флюидов, должны отвечать следующим требованиям: обладать достаточной растворяющей способностью, иметь относительно низкие критические параметры для простоты обращения, низкую вязкость, высокую плотность и коэффициент диффузии, быть нетоксичными и невоспламеняемыми. Практически, диоксид углерода отвечает всем данным требованиям и в сверхкритическом состоянии является растворителем большинства органических соединений, является средой для проведения некоторых синтезов. Однако, диоксид углерода как в суб-, так и в сверхкритических условиях будет являться неполярным растворителем. Для увеличения полярности, для извлечения, например, хлорофиллов, требуются добавки соразтворителей. Наиболее часто в качестве соразтворителя применяется этанол.

Известно [1, 2], что система этанол – сверхкритический CO_2 (СКCO_2) находится в гомогенном состоянии в зависимости от соотношения мольных долей компонентов.

В данной работе было сделано и проверено предположение о наилучшей растворимости извлекаемых веществ, хлорофиллов, в условиях гомогенности экстрагирующей бинарной системы СКCO_2 – этанол. В качестве объектов для проведения экстракции были выбраны ель обыкновенная и багульник болотный. На основании ранее выполненных работ [3, 4] были подобраны мольные доли этанола (S) в диапазоне 0,240 – 0,310 для изучения влияния состояния системы на процесс экстракции. Процесс проводили непрерывно при давлении 200 атм и температуре 80 °С в течение 60 мин. Относительная погрешность при проведении трех параллельных экспериментов составила не более 4 % для экстракции хлорофиллов ели обыкновенной и не более 2 % для извлечения хлорофиллов багульника болотного. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1, 2.

Из приведенных результатов исследований видно, что при давлении 200 атм и 80 °С оптимально извлечение хлорофиллов в области, где бинарная система СКCO_2 - этанол однофазна. В области мольных долей этанола 0,279 – 0,298, где система гетерогенна, наблюдаются меньшие выходы пигментов. Выход пигмента достигает максимума, 93,65 % для хлорофилла ели обыкновенной и 64,25 % для хлорофилла багульника болотного в гомогенной области (мольные доли этанола 0,240 и 0,310, соответственно).

Таким образом, исследование влияния мольной доли этанола, как соразтворителя, на экстракцию хлорофилла из двух видов растительного

сырья в сверхкритических условиях, показало, что гомогенизация смеси СКСО₂ – этанол способствует более высокому проценту извлечения целевых веществ.

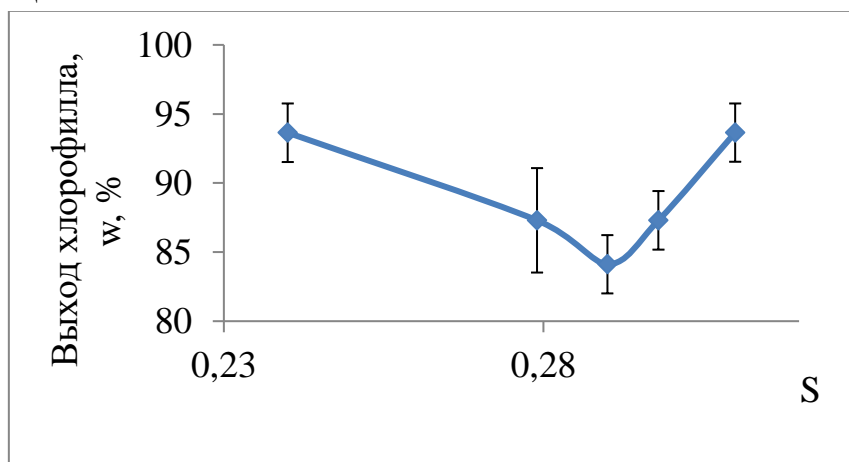


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения хлорофилла от мольной доли спирта в системе СКСО₂-сорастворитель

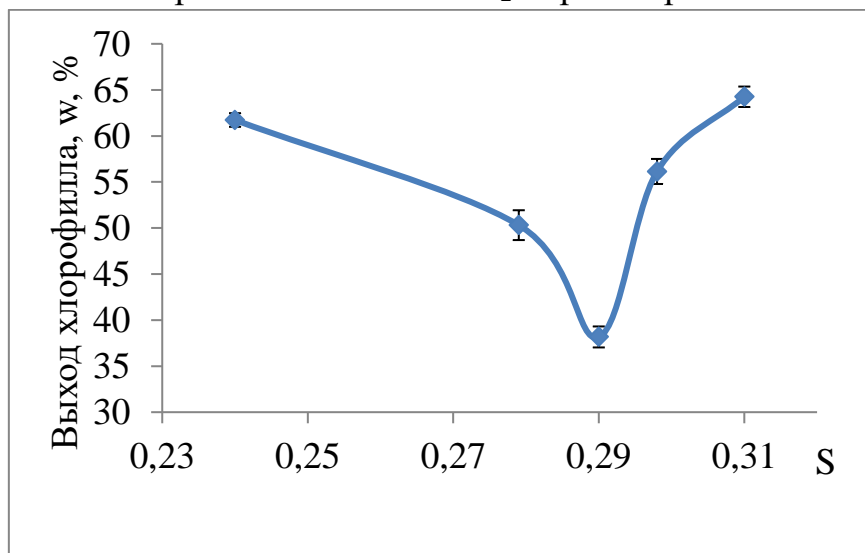


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения хлорофилла от мольной доли спирта в системе СКСО₂-сорастворитель

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) Ana M., Fabio P., Pedro F., Fernando P., Lucio C. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling// The Journal of Thermodynamics. – 2011. – № 10. P. 11 – 31

2) Viorel F., Sergium S., Dan G. High pressure phase equilibrium in carbon dioxide + ethanol system// The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – № 1. – P. 1454 – 2331

3) Матвеева М.В., Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г. Фазовое поведение системы сверхкритический диоксид углерода – этанол.// Физикохимия растительных полимеров. – 2015. – С. 126 – 128

4) Коршаков С.А., Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э. Выделение хлорофиллов из хвои ели методом сверхкритической флюидной экстракции.//Материалы V Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – 2014. – С. 51 – 54

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

Н.Р. Попова, А.С. Выучейская

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.

Ломоносова

n.porova@narfu.ru

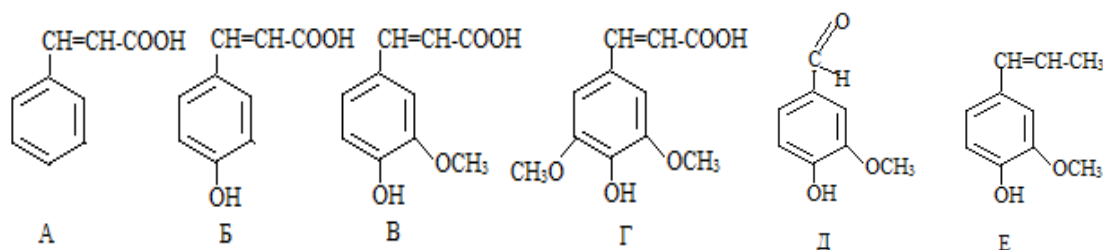
The influence of the main parameters (pH, nature and concentration of the irradiated compound) is investigated on the kinetics of the photoconversion lignin model compounds. The values of the quantum yield of phototransformation reactions are determined. Products of transformation are identified by chromatography-mass spectrometry.

Фотохимические процессы нашли широкое применение в разных областях промышленности. В частности, данные процессы используются в синтезе органических веществ, которые невозможно получить другим способом; в фотоокислительной технологии очистки сточных и природных вод от растворенных высокотоксичных органических веществ, устойчивых к биологическому разрушению. Также одним из промышленных аспектов применения фотохимических процессов является поиск стабилизаторов полимерных материалов, т.е. веществ более чувствительных к УФ-излучению; либо создание полимерных материалов, способных разрушаться под действием УФ-излучения. Немало работ, связанных с изучением процессов фотохимического старения бумаги (в частности, снижения белизны бумаги), фотохимической модификации и разложения лигнина. Фундаментальный интерес к фотохимическим процессам, а также

к изучению их механизмов обусловлен отсутствием достаточных теоретических основ происходящих реакций.

В связи с этим, целью данной работы является исследование процессов фотохимических превращений модельных соединений лигнина (МСЛ).

Объектами исследования являлись соединения, моделирующие структурное звено хвойного (феруловая кислота(В), ванилин(Д), изоэвгенол(Е), лиственного лигнинов (синаповая кислота(Г)), лигнина однолетних растений (кумаровая кислота(Б)), коричная кислота(А):



Облучение растворов модельных соединений лигнина осуществляли на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (Varian, США) в течение 90 минут, с отбором пробы через каждые 15 минут. Длина волны возбуждения соответствовала максимуму поглощения модельных соединений лигнина.

Кинетические исследования фотопревращений МСЛ осуществлялись спектрофотометрическим методом (Specord 200, Analytic Yena) путем измерения оптической плотности облученных проб по соответствующим характеристическим полосам поглощения. В качестве кинетического параметра использовали начальную скорость реакции, которую рассчитывали путем дифференцирования зависимости $c_{\text{ов}} = f(\tau)$ и расчета скорости при τ равном 0.

Идентификацию продуктов окисления осуществляли хромато-масс-спектрометрическим методом (Shimadzu QP-2010 Plus) по методике [1].

Постоянное значение pH поддерживали с помощью буферных растворов и контролировали pH-метр-иономером Эксперт-001. Исследования проводили при температуре 25°C.

Предварительные спектрофотометрические исследования по фотопревращению модельных соединений лигнина показали, что в отсутствие облучения изменений в спектре МСЛ не наблюдалось.

Исследование влияния pH на кинетику фотопревращения модельных соединений лигнина показало, что pH среды по-разному оказывает влияние на начальную скорость процесса (Рис.1). Это обусловлено, прежде всего, кислотно-основным взаимодействием модельных соединений со средой и природой данных соединений. Факт отсутствия изменений в спектре

ванилина при фотооблучении указывает на то, что двойная связь в алифатической цепи является реакционным центром процессов фотопревращений.

Результаты исследования влияния концентрации МСЛ на кинетику фотопревращения показали, что зависимость начальной скорости процесса от концентрации вещества имеет экстремальный характер (Рис.2), что, вероятно, обусловлено процессами дезактивации фотовозбужденных частиц за счет их столкновения с невозбужденными молекулами.

Низкие значения квантовых выходов фотохимических превращений МСЛ (табл.1), определенные актинометрическим методом [2], свидетельствуют о большой роли процессов дезактивации. В качестве таковых рассмотрены процессы флуоресценции. Установлена обратная зависимость между квантовым выходом и интенсивностью флуоресценции (табл.1).

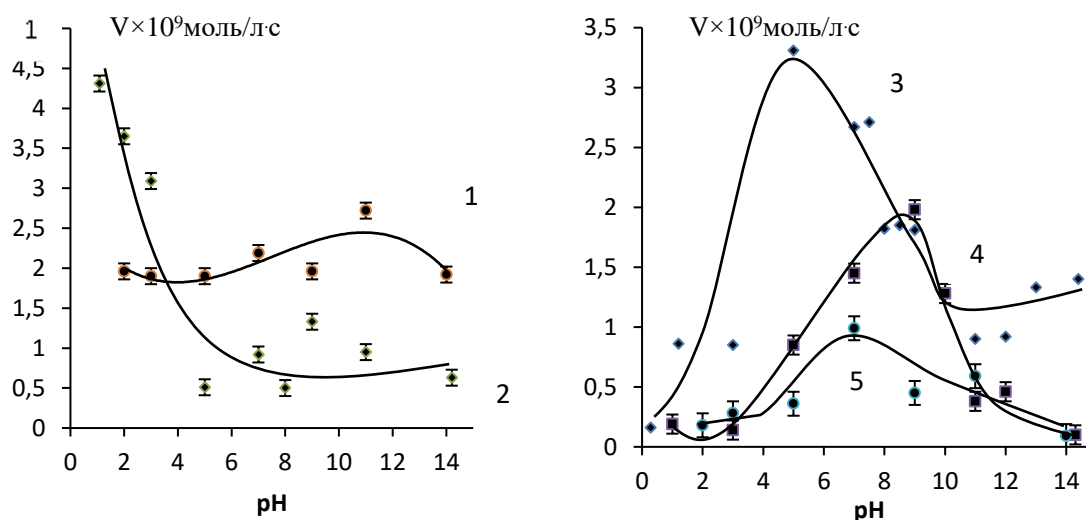


Рисунок 1 – Зависимость начальной скорости процесса фотопревращения модельных соединений лигнина от pH раствора: 1-кумаровая кислота; 2-коричная кислота; 3-феруловая кислота; 4 - синаповая кислота; 5 - изоэвгенол.

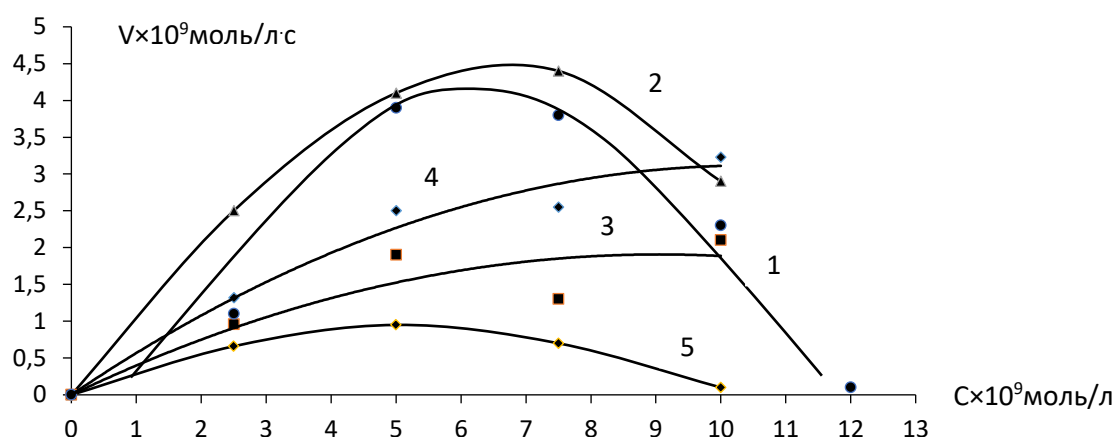


Рисунок 2 – Зависимость начальной скорости процесса фотопревращения феруловой кислоты (1), коричной (2), синаповой (3), кумаровой (4) кислот и изоэвгенола (5) от концентрации модельного соединения лигнина

Методом хромато-масс-спектрологии идентифицированы продукты фотопревращения МСЛ. Установлено, что основной фотохимической реакцией является транс-цис-изомеризация, а именно превращение более стабильного транс-изомера МСЛ в цис-изомер (Рис.3). В случае феруловой кислоты одновременно с изомеризацией происходит образование ванилина, которое свидетельствует о протекании окислительных процессов в присутствии молекулярного кислорода.

Таблица 1 – Значения квантового выхода (ϕ), интенсивностей флуоресценции, образующихся продуктов при проведении процесса фотопревращения МСЛ

Модельное соединение	Длина волны облучения, λ , нм	pH	ϕ	Интенсивность флуоресценции, отн.ед.
Коричная кислота	277	1	0,196	9
Феруловая кислота	310	5	0,174	205
Кумаровая кислота	330	11	0,164	218
Синаповая кислота	306	9	0,090	195
Изоэвгенол	257	7	0,024	>1000

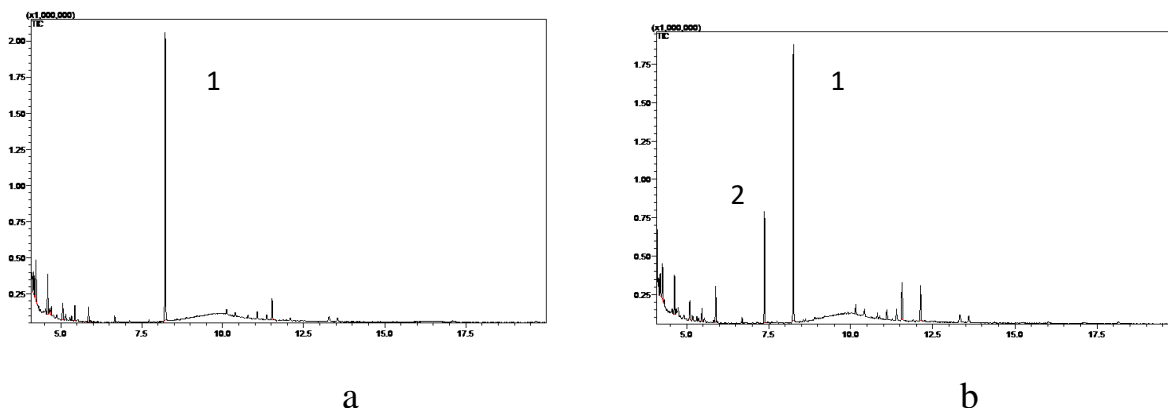


Рисунок 3. Хроматограмма растворов коричной кислоты, рН 1: а) без облучения; б) после облучения (пик 1 - транс-форма; пик 2 - цис-форма)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.Р., Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Торцева Т.В., Верхоломова К.М., Покрышкин С.А. Окисление модельных соединений лигнина надуксусной кислотой в условиях гомогенного катализа полиоксометаллатами // Журнал общей химии. 2014.Т.84.№11. Р. 1794-1799.
2. Калверт Д., Питтс Д. Фотохимия. М.: Мир. 1968. 672 с.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД ЛЕСНЫХ КУЛЬТУР

А.В. Попов, Я.В. Казаков, Н.А. Бабич

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

CHEMICAL COMPOSITION OF SOFTWOOD FOREST CROPS Anton Popov, Yakov Kazakov, Nickolay Babich. Northern (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov

The data on the comparison of the chemical composition of introduced pine and of a pine ordinary grown in the Arkhangelsk region in one habitat of growing. The obtained data will help determine how introduced pine competitiveness compared to other conifers for use in the manufacture of high-quality types of pulp, paper and paperboard with desired properties.

Целлюлозно-бумажное производство остается ведущей отраслью химической переработки древесины. На качество технической целлюлозы ключевое влияние оказывают свойства и качество древесного сырья. Мировые лидеры в производстве целлюлозы все большее внимание уделяют

искусственному выращиванию лесов, что ускоряет рост древесины и снижает производственные затраты на доставку сырья на предприятие.

В странах северо-западной Европы получило широкое распространение выращивание на плантациях пород древесины, ранее в этих районах не произраставших [1]. Хорошие результаты достигнуты при плантационном выращивании сосны скрученной, ареал естественного произрастания которой составляют страны американского континента. Получение достоверной информации о химическом составе древесины новых для нашего региона лесных культур является актуальным как для исследователей, так и производителей.

Исследование хода роста сосны скрученной в сравнении с ростом сосны обыкновенной показало, что средний годовой прирост на 1 га экспериментальных культур – до 9 м³, сосны обыкновенной – до 5,2 м³ [2]. Установлено, что эта порода обладает быстрым ростом и хорошей сопротивляемостью к болезням и вредителям леса [3].

Сравнение свойств дикорастущей сосны обыкновенной и выращенной в питомнике сосны скрученной выполнено на образцах древесины одного возраста, отобранных в Архангельской области в одном регионе. Для химического анализа [4] использована измельченная в лабораторных условиях до фракции размером от 0,10 до 0,25 мм древесина. Определение содержания целлюлозы производилось азотно–спиртовым методом; лигнина – с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова; пентозанов – по фурфуролу. При определении экстрактивных веществ, растворимых в хлористом метиле и этаноле, экстракция проводилась в аппарате ускоренного действия. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1 – Сравнительный химический состав древесины дикорастущих и интродуцированных пород

Компоненты	Экспериментальные данные		Литературные данные [4]	
	Сосна обыкновенная	Сосна скрученная	Сосна обыкновенная	Ель европейская
Целлюлоза	50,9±2,0	49,8±2,0	52,0	52,5
Лигнин	25,9±1,5	24,6±1,5	28,0	28,0
Пентозаны	8,2±1,0	6,3±1,0	8,0	8,0
Экстрактивные вещества, растворимые в хлористом метиле	1,42±0,1	0,89±0,1	4,0...6,0	1,7...3,0
Этиловом спирте	1,87±0,1	1,06±0,1		
Зольность	0,20±0,05	0,16±0,05	0,28	0,30

При близкой величине содержания целлюлозы и лигнина, древесина сосны скрученной имеет пониженное содержание пентозанов, экстрактивных веществ и золы, что вызывает оптимизм при обсуждении возможности ее химической переработки.

Выращивание древесины в искусственных условиях является перспективным способом повышения продуктивности лесов. Получение достоверной информации о химическом составе древесины лесных культур и бумагообразующих свойствах ее волокон, является актуальным и позволяет оценить пригодность их при производстве получения высококачественных видов целлюлозы, бумаги и картона с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

7. Мерзленко М.Д., Бабич. Н.А. Теория и практика искусственного лесовосстановления: учеб. пособие / Архангельск: Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2011. 239 с.

8. Молодцов В.Г. Интродукция сосны скрученной в странах северо-западной Европы //Лесное хозяйство, 1985. №2. С.76–77.

9. Hangner Stig. Pinus contorta: Sweden s third confer. “Forest Ecol and Manag.”, 1983, 6, n. 3, pp. 185–199.

10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНИНА П-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.Н. Карпушина, С.К. Козлова
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

Acylation process performed lignin p-hydroxybenzoic acid in the presence of thionyl chloride in the environment of carbon tetrachloride. The kinetics of lignin acylation of p-hydroxybenzoic acid and the thermodynamic characteristics of the activated complex acylation

Лигнин является доступным и важным сырьем для органического синтеза, источник которого постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза. Тем не менее, возможности его использования изучены явно недостаточно и ограничиваются несколькими примерами. В России, в результате переработки древесины, на долю лигниновых отходов приходится более 1,5 млн. тонн/год. Из этого количества используется примерно 20-25%, главным образом как топливо, и в качестве удобрений. Незначительное количество лигнина подвергается химической переработке, в частности, для получения ванилина, нитролигнина, в производстве фенолформальдегидных смол. Исследование путей его модификации и применения являются актуальными для использования в строительстве, в приготовлении лакокрасочных изделий, в производстве удобрений, сорбентов различных направлений, и т.д.

Также большой интерес представляет собой химическая модификация лигнинов, с целью получения продуктов с заданными свойствами, такими как – биологическая активность, сорбционная активность. С целью придания подобных свойств лигнину нами было изучено ацилирование сульфатного лигнина п-оксибензойной кислотой.

В ходе проделанной работы сульфатный лигнин обрабатывался хлорангидридом п-оксибензойной кислоты в среде четыреххлористого углерода. Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями (схема 1) [1]:

- добавление тионилхлорида к п-оксибензойной кислоте и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия (I);
- обработка сульфатного лигнина ацилирующей смесью с получением сложных эфиров лигнина с ароматической оксикислотой (II).

По окончании реакции ацилированный лигнин высушивали от четыреххлористого углерода, промывали до нейтральной среды от непрореагировавшей кислоты, высушивали и доводили до постоянной массы.

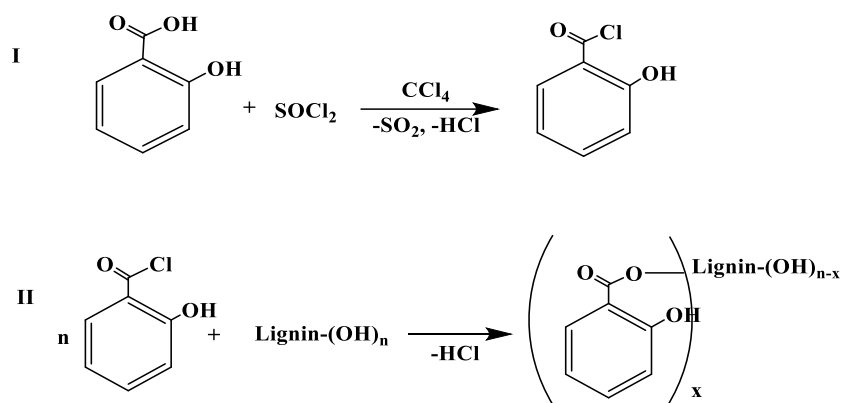


Рисунок 1 – Стадии процесса ацилирования лигнина п-оксибензойной кислотой

В полученных продуктах определяли выход (в %). В процессе ацилирования выход продукта составляет от 90 до 170%, что свидетельствует о приросте массы продуктов за счёт присоединения п-оксибензойной кислоты.

Количество прореагировавших гидроксильных групп в продуктах лигнина рассчитывали по отношению к гидроксильным группам в исходном лигнине на основании количества связанной кислоты. В ходе проведения анализа на содержание алифатических и ароматических гидроксильных групп, было установлено, что общее количество гидроксильных групп в сульфатном лигнине равно 11,8, при этом первичных (алифатических) OH – групп в среднем составляет 9,1, а ароматических гидроксильных групп – 2,7.

Таблица 1 – Количество прореагировавших гидроксильных групп в продуктах лигнина

Время проведения синтеза (ч)	Температура проведения синтеза (°C)			
	25	35	45	55
1	0.70	1.47	1.71	2.15
2	1.94	2.78	3.08	3.28
3	2.25	4.42	4.86	5.46
5	5.02	5.25	6.03	7.90

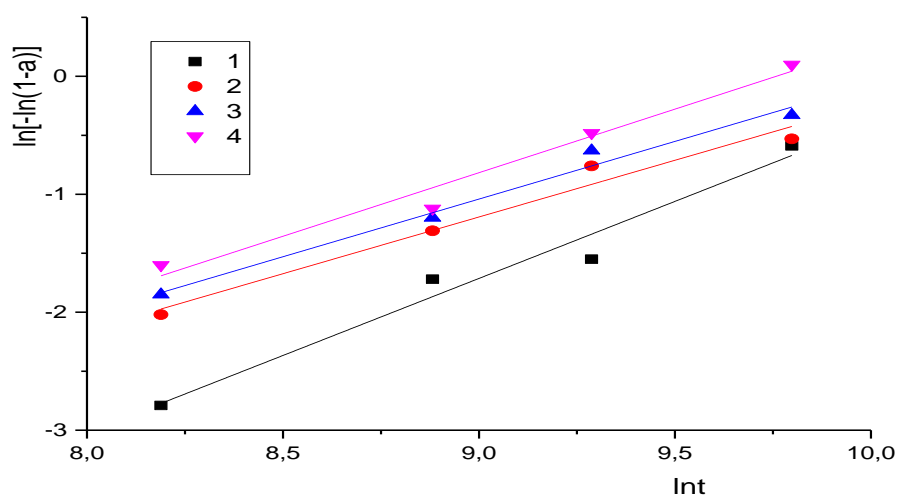
Приведенные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в ацилированном лигнине. Количество связанных гидроксильных групп не превышает экспериментально установленного максимального количества OH – групп в сульфатном лигнине. Это свидетельствует о том, что ацилируются только алифатические группы лигнина.

По данным степени замещения в полученных продуктах ацилирования лигнина проведены расчеты кинетических закономерностей реакции ацилирования. Ацилирование лигнина протекает в гетерогенной среде, поэтому обработку полученных данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln \tau + \ln K$$

где α – степень превращения; τ – время проведения синтеза.

По полученным данным построены кинетические кривые и определены константы скорости реакции.



1 – 25 °C; 2 – 35 °C; 3 – 45 °C; 4 – 55 °C

Рисунок 2 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования лигнина п-оксибензойной кислотой

Значения термодинамических параметров активированного комплекса реакции ацилирования лигнина с п-оксибензойной кислотой определены с применением уравнения Эйринга и составляют: $\Delta H^\ddagger=37.3$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger=215$ Дж/(моль·К). Полученные значения энтальпии активации указывает на энергетические затраты, необходимые для диффузии ацилирующего агента к гидроксилам лигнина и образования переходного комплекса. Исходя из полученного значения энтропии активации, можно предположить, что происходит быстрое разрушение активированного комплекса с переходом в продукты реакции [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

2. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.

3. Протопопов А.В., Бобровская С.А., Ворошилова А.В., Клевцова М.В. Сложные эфиры целлюлозы с ароматическими оксикислотами из плодовой оболочки овса // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, - 2016, - № 2 - С. 171-176.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПИРОЛИЗОМ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

К.А. Романенко¹, Н.И. Богданович¹, А. Смирнова¹, Н.В. Жолнерович², В.Л. Флейшер²

¹ - Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

² - Белорусский государственный технический университет, г. Минск

Given the urgency of utilization of secondary resources of chemical processing of wood, the aim of this work was to obtain carbon adsorbents from hydrolytic lignin. As a method of activation has been selected thermochemical method using potassium hydroxide as activating agent. The experiment was required to investigate the influence of process parameters on the yield and properties of the activated carbon.

За последние годы в связи с ростом промышленных мощностей чрезвычайно обострилась проблема утилизации отходов. В особенности это коснулось таких многотоннажных отраслей, как лесоперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная промышленности. Что касается последней, то основной отход производства, а именно гидролизный лигнин в промышленных масштабах накопился во многих странах постсоветского пространства. Около 40% его использовалось в качестве топлива при получении технологического пара, остальное вывозилось в отвалы.

Прогнозные оценки его запасов в отвалах составляют миллионы тонн[1]. Несмотря на множество предложенных решений по переработке гидролизного лигнина в продукты, нужные народному хозяйству, все они не нашли широкого промышленного применения. Наиболее

распространенным на данный момент методом утилизации лигнина является его сжигание в топках котельных, что нельзя считать рациональным.

Альтернативой сжиганию является осуществление процесса квалифицированной его переработки в режиме пиролиза с получением активных углей (АУ) – ценных адсорбентов. Как известно, области применения активных углей все больше расширяются.

В настоящее время для синтеза активного угля наблюдается тенденция использования методов термохимической активации сырья, поскольку эти методы позволяют получать адсорбенты с заданными адсорбционными свойствами и параметрами пористой структуры.

При термохимической обработке растительной ткани масса лигнина уменьшается в несколько раз, а его химическая активность возрастает [2].

Определяющими факторами при синтезе АУ с использованием методов термохимической активации являются выбор и дозировка активирующего агента, а также температура процесса. Учитывая актуальность утилизации вторичных ресурсов химической переработки древесины, весьма своевременным является изучение возможности получения активных углей из гидролизного лигнина с использованием гидроксида калия в качестве активирующего агента.

Цель настоящей работы – изучение свойств углеродных адсорбентов, полученных термохимической активацией Бобруйского гидролизного лигнина с гидроксидом калия.

Таким образом, был реализован центральный композиционный ротатабельный униформ - план второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях [3]. В качестве меняющихся параметров были температуры предпиролиза ($T_{п/п}$) и термохимической активации ($T_{тх}$), а также дозировка активирующего агента. Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования, λ	Уровни факторов				
		- 1,682 ($-\alpha$)	-1	0	1	1,682 ($+\alpha$)
Температура предпиролиза, °С	30	350	370	400	430	450

Температура пиролиза, °С	45	600	630	675	720	750
Расход КОН, г/г	0,24	1,00	1,16	1,40	1,64	1,80

Полученный уголь в дальнейшем подвергался выщелачиванию, и была исследована его сорбционная активность по четырем основным сорбатам: метиленовой голубой, йод, по парам воды и гексана.

По полученным экспериментальным данным построены поверхности отклика, показывающие влияние параметров двухстадийной термохимической обработки гидролизного лигнина на адсорбционные свойства АУ.

Адсорбционная активность по йоду (A_{I_2} , рис.1) характеризует преимущественно развитие микропористой структуры активного угля.

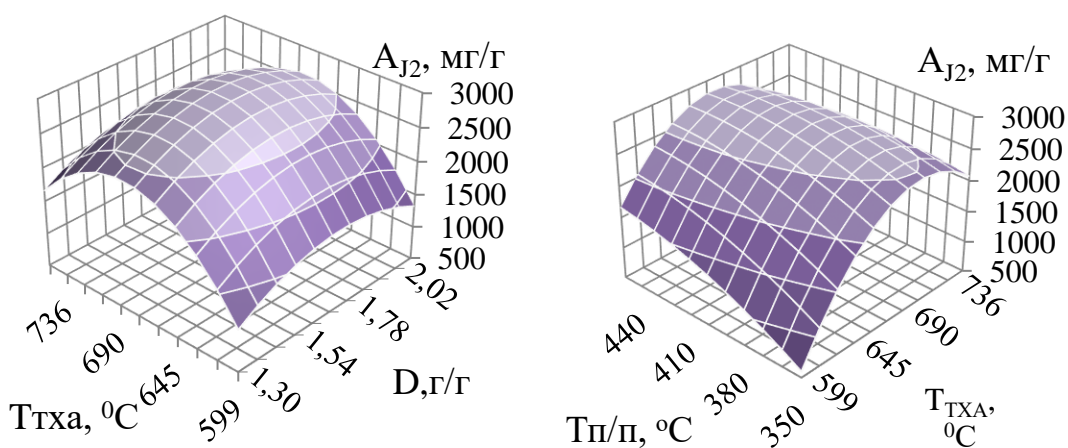


Рисунок 1 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на адсорбционные свойства АУ по йоду.

Как видно из представленных графических зависимостей повышение температуры термохимической обработки лигнина оказывает положительное влияние на адсорбционную активность АУ по йоду.

При повышении температуры предпиролиза влияние температуры термохимической обработки на адсорбционную активность АУ по йоду усиливается.

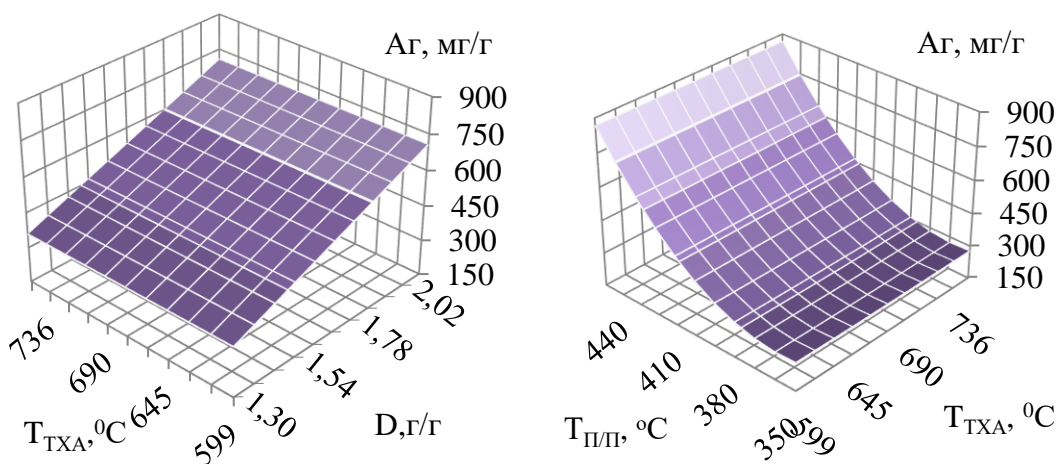


Рисунок 2 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на адсорбционные свойства АУ по гексану.

На адсорбцию по гексану (рис.2) влияет как температура пиролиза, так и дозировка щелочи, с повышением которых адсорбция возрастает.

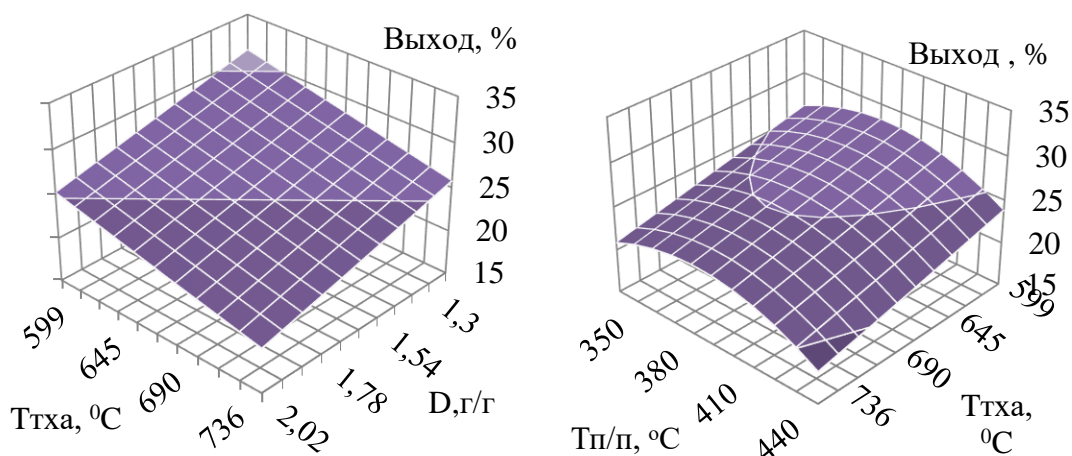


Рисунок 3 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на выход АУ.

Поверхность отклика показывает, что наибольший выход наблюдается при температуре предпиролиза, являющейся центром плана, то есть около 400 °С. Увеличение дозировки щелочи положительного влияния на выход адсорбента не оказывает.

В результате эксперимента было установлено, что характер изменения адсорбционных свойств образцов АУ, представленных в виде поверхностей отклика, указывает на одинаковый характер зависимостей от условий

термохимической гидролизного лигнина (рис. 1-3). При повышении температуры термохимической обработки гидролизного лигнина, а также увеличении расхода активирующего агента адсорбционные свойства АУ улучшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкая М.Г. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович – Архангельск,
2. Романенко К.А. Влияние термохимической активации гидролизного лигнина с гидроксидом калия на свойства углеродных адсорбентов / К.А. Романенко, М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович, А.В. Канарский – Казань: Издательство КНИТУ.2015.
3. Богданович Н.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах / Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин - Архангельск, 2010.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Ю.Н. Сазанов

Институт высокомолекулярных соединений РАН

Lignins find numerous practical applications, and the so-called hydrolysis (technical) lignin is the most common material. Various modifications of this product are used in manufacture of construction materials, in oil production, in chemical industry, medicine, and agriculture. At the end of the 20th century, methods of heat treatment of lignins were developed, and carbonized lignins are now being introduced for use as precursors for carbon materials. Major research-and-production programs and projects are devoted to production of highly efficient multi-purpose adsorbents on the basis of lignin raw materials; lightweight, durable and low-cost carbon fibers are produced.

В настоящее время на первый план исследования прикладных направлений использования лигнина выходят проблемы, связанные с получением углеродных материалов на их основе. Этот интерес основан на наличии в лигнине значительного количества углерода, который в основном содержится в конденсированных структурах, как нативного лигнина

(ароматические фрагменты прекурсоров), так и в продуктах его термохимической обработки. Многочисленные исследования в этом направлении опираются на определённые преимущества лигнина как прекурсора углеродных материалов и изделий на их основе. К ним относятся: дешевизна исходного продукта – технический лигнин является многотоннажным отходом деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства; по сравнению с ископаемым сырьём и отходами химической промышленности лигнин обладает преимуществом экологически безопасного продукта; использование лигнина в качестве углеродных прекурсоров позволяет в некоторых процессах совмещать основную направленность переработки с дополнительными направлениями, связанными с использованием побочных продуктов углефикации лигнинов.

Важным направлением утилизации технических, гидролизных лигнинов является превращение их в углеродные сорбенты, обладающие высокой эффективностью при их использовании для очистки воздушных и водных потоков от техногенных примесей. К настоящему времени известны многочисленные способы термической и химической активации лигнинов, позволяющих получать на их основе углеродные сорбенты с высокими адсорбционными характеристиками. В нашей стране ещё в 1962г в работе [1] показаны возможности получения активированных углей для производства эффективных адсорбентов. С тех пор эта проблема не потеряла своей актуальности и в ряде последующих работ. Лигнинная продукция использовалась для расширения ассортимента углеродных адсорбентов для очистки сточных вод от ряда органических и неорганических производственных загрязнений. Совершенствовали методы модификации лигнинного сырья, проходила апробация извлечения различных веществ в следовых количествах на лабораторных установках и на полупромышленном оборудовании. В обзоре [2] дана ретроспектива термохимической переработки лигнинов в активированные угли. Упомянуты многочисленные патентные разработки 20-50х годов прошлого века, приведшие к получению АУ очистки сточных вод. Описаны принципы и основные параметры паро-газовой активации различных лигнинов и влияние технологических показателей на эффективность действия адсорбентов. Выделены наиболее перспективные пути дальнейшего усовершенствования АУ на основе различных лигнинов. В некоторых работах подчеркивается необходимость комплексного подхода к использованию всего спектра отходов деревоперерабатывающей промышленности [3,4].

Одним из главных путей развития прикладных направлений использования лигнина является производство углеродных волокон. За последние полвека создание и использование углеродных материалов и в частности волокон заняло лидирующее положение среди главных проблем материаловедения. История этого процесса и практические достижения в области создания различных углеродных материалов и изделий на их основе отражены в обширной научной и прикладной литературе [5-11].

Постоянный рост потребности углеродных материалов и расширение сферы их применения вызвал необходимость в поиске путей удешевления производства этих материалов. Одним из перспективных путей в этой области явилась идея использования биовоспроизводимых ресурсов. По ряду показателей внимание привлёк лигнин, причем основным показателем перспективности этого продукта явилась его дешевизна.

За последнее время в литературе различного профиля стали появляться статьи, в которых, опираясь на низкую стоимость лигнина, как отходного продукта деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства, ставится вопрос о приоритете лигнина в качестве исходного сырья для получения углеродных волокон.

Согласно проведённым поискам и расчетам использование лигнина для этих целей конкурентоспособно традиционным путям использования минеральных ресурсов и продукции нефтехимического синтеза. При применении простейших способов выделения и очистки лигнина стоимость волокон прекурсоров углеродных волокон составляет \$0,85 за кг, что значительно ниже стоимости прекурсора из ПАН-волокон (\$2,2-6,6 за кг). По другим оценкам это различие может достигать десятикратной величины [12]. Таким образом, финансовые проблемы предопределили резкое расширение исследований по модификации свойств лигнина и способов его выделения и очистки. Кроме того большей проблемой является утилизация огромных количеств накопленного лигнина, как отходов производства. Для достижения положительного экономического эффекта в решении обеих задач стали развиваться новые методы промышленной обработки используемой биомассы такие, как органосольвентные способы, использование ионных жидкостей, принципы «зелёной химии». Традиционные деревоперерабатывающие комбинаты перепрофилировались в биоочистительные предприятия с выпуском лигнинной продукции повышенной степени очистки. Рост потребности в создании новых высококачественных УВ выявил две важные задачи, без решения которых возникали определённые трудности в реализации растущих потребностей в производстве УВ. К ним относились

экологические проблемы технологии и безопасности труда. Второй задачей являлись финансовые трудности, связанные с различными факторами рыночной экономики. В связи с указанными проблемами за последнее время большое внимание стало уделяться использованию биовосстанавливаемым природным ресурсам, среди которых лигнин занимает ведущее место, как по низкой стоимости, так и по безопасности его продукции.

Уже в 1965г появляются первые патенты о производстве УВ на основе лигнина, в которых зафиксирована низкая стоимость исходных продуктов и значительное превосходство по адсорбционным показателям, по сравнению с традиционными адсорбентами. Указано так же на уникальную способность лигнинных волокон повышать свои прочностные показатели при карбонизации в противоположность другим волокнистым прекурсорам. К производству лигнинных прекурсоров для формования УВ стали привлекаться лигнины различной природной генерации и лигнины, отличающиеся технологией извлечения из исходного растительного сырья. Указано о возможности формировать волокна из различных видов лигнина: неочищенного крафт-лигнина, фракционированного и очищенного продукта, химически модифицированного, пластифицированного и биолигнина после ферментативной обработки лигноцеллюлозных материалов. Однако опытные партии волокон, приготовленных из различных лигнинов, имели диаметр более 30μm, поверхность изобиловала трещинами, а прочность не превышала 0,66 ГПа и модуль менее 45 ГПа.

Используя весь арсенал фракционирования и очистки, удалось после соответствующей термообработки получить углеродные волокна с диаметром около 7,5μm, растяжением $1,63 \pm 0,29\%$, пределом прочности 660 ± 230 МПа, модулем упругости $40,7 \pm 6,3$ ГПа. В последующем изготовлены качественные волокна из стандартного крафт-лигнина, подвергнутого предварительной термообработке в вакууме. В качестве пластификатора в расплав лигнина вводилось около 5% полиэтиленоксида, что позволило повысить выход УВ до 45%. Вакуумная термообработка, очевидно, способствует удалению примесей, затрудняющих волокнообразование и кроме того препятствует термоокислению, сопровождающему формование волокон в воздушной атмосфере. В сочетании с паровзрывной методикой термообработки с высокой скоростью нагрева (до $60 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$) получены углеродные волокна с выходом 43,7% и величиной разрывного напряжения более 400 МПа. В этой технологической схеме в качестве активатора взрывного процесса использовался фенол при температуре 180 °С в присутствии толуолсульфокислоты. Проведённая реакция позволила почти вдвое

повысить выход реакционной массы модифицированного лигнина, пригодного для формирования волокон.

Следует отметить, что за последнее время вопросы экономической оценки использования новых технологий и производства новой товарной продукции всё чаще обсуждаются на страницах химических журналов прикладного профиля. Эти проблемы затрагивают так же развитие путей производства углеродных волокон и оценку рентабельности использования новых источников сырья для этих целей.

Так в [13,14] акцентировано внимание на способах получения дешёвых углеродных волокон из лигнина. Предложен способ улучшения качества прядильного состава лигнинного прекурсора путем тщательной очистки крафт лигнина. После экстракции сырого продукта органическими растворителями прядильная смесь обогащается низкомолекулярными фракциями лигнина, которые выполняют роль пластификатора и обеспечивают необходимый режим формирования прекурсорных волокон. Проводимые операции существенно понижают температурные характеристики расплава по сравнению с сырым крафт-лигнином, исключая тем самым образование шивок при продолжительном прогреве выше 200°C. Понижение температуры стеклования очищенного лигнина до 88°C обеспечивает стабильное формирование прекурсорных волокон в пределах скоростей 120-400 м·мин⁻¹. Образовавшиеся волокна с диаметром 10-12µm подвергались термоокислению в воздушной атмосфере до 250°C со скоростью нагрева 0,05 град·мин⁻¹. Далее при карбонизации окисленных волокон в атмосфере азота до 1000°C со скоростью 2 град·мин⁻¹ были получены достаточно прочные углеродные волокна (σ 0,52±0,2 ГПа и E28,6±3ГПа) с максимальным выходом около 50% по углероду. Несмотря на относительно низкие показатели по прочности проведённые эксперименты показали возможность применения малозатратной технологии формирования волокон из «чистого» технического лигнина. В последующей работе тех же авторов указано, что повышение прочности прекурсорных и углеродных волокон можно добиться совмещением на разных стадиях производства волокон с другими полимерами или органическими присадками.

С этой целью проводится активация функциональных групп лигнина и химического соединения – партнёра с последующим взаимодействием обеих компонентов через активированные функции. Одним из путей усовершенствования технологии приготовления прекурсоров УВ на основе лигнина является использование синтетических полимеров. Полимеры могут выполнять различные функции в смеси с лигнином, быть

пластификаторами, антиоксидантами, образовывать различные физико-химические связи с функциональными группами лигнина. Известны многие работы, в которых в качестве полимерных компонентов в смеси с лигнином использовались полиэтиленоксид, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиакрилонитрил, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, целлюлоза и различные наноразмерные соединения,

Касаясь особенностей процесса термоокисления прекурсорных волокон из лигнина, обращают на себя внимание операции, связанные с особенностями формования волокон при их экструзии с высоким давлением, значительными сдвиговыми напряжениями в фильере и продолжительным периодом времени в расплавленном состоянии, при котором возможны налипания в камере экструдера. Это явление может возникать из-за частичной полимеризации низкомолекулярной фракции лигнина при широком молекулярно-массовом распределении.

Другой проблемой технологического плана является различия в процессе формования отдельных волокон и жгутовых материалов. В этом случае происходит неконтролируемая адгезия (слипание) отдельных волокон при незначительном нарушении теплового режима, как по скорости нагрева, так и по абсолютной величине температуры в экструдере. При этом наблюдается изменение температуры стеклования, величина которой может приближаться к температуре термодеструкции, или снижаться до критической величины, при которой не происходит размягчение (плавление) исходной массы лигнина и, по существу, прекращается процесс волокнообразования. Отмеченные трудности требуют коренного изменения технологии формования лигнинных волокон и их превращения в УВ, отличной от существующих методов производства волокон из синтетических полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Векшегонов Ф.Я., Козлов В.И. Гидролизный лигнин как сырьё для производства активированных углей 1962. Труды УРЛесТИ. вып.18. Свердловск.
2. Богданович Н.И. Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. Добеле Г.В. // Лесн. ж. 1996. №6. С.101.
3. Ахмина Е.И. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. 1983. М.Наука 115с.
4. Арбузов В.В. Копозиционные материалы из лигнинных веществ. 1991. М. «Экология» 208с.

5. Carrot S.P.J.M., Carrot M.M.L.R. //Bioresource Techn.2007.V.98. P.2301.
6. Шендрик Т.Г., Симонова В.В., Кучеренко В.А. и др. // Хим.тв. топл. 2007. №1. С.44.
7. Kubo S., Urakai Y., Sano Y. // Carbon. 1998. N7-8. P.1119.
8. Urakai Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y. // J. Wood Sci. 2001. V.47. P.465.
9. Kubo S., Kadla J.F. // J. Polymer Envir. 2005. V.13. N2. P.97.
10. Cotoruelo L.M., Marques M.D., Diaz F.J. et al // Separ. Sci. Techn. 2007. V.42. P.3363.
11. Ruiz-Rosas R., Bediu L., Lallave M. et.al. // Carbon 2010. V.48. P.696.
12. Özgür Seydibeoglu M. // J. Biomed. Biotechn. 2012. V.16. P.1.
13. Baker D.A., Rials T.G. // J. Appl. Polymer Sci. 2012. V. 124. P.227.
14. Baker D.A., Rials T.G. // J. Appl. Polymer Sci. 2013. V. 126. P.713.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНИНА С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

С.В. Сбитнева¹, Т.Н. Луговицкая¹, С.С. Набойченко²

¹Саратовский национальный исследовательский госуниверситет имени Н.Г. Чернышевского 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

Colloidal-chemical properties of Lignosulfonate-sodium dodecylsulfate-water were studied by IR spectroscopy, conductometry and tensiometry methods. Multicomponent mixtures of the surfactants exhibit synergy of physico-chemical action.

Эффективным направлением в производстве цветных металлов являются гидрометаллургические технологии с использованием автоклавных режимов. Основные взаимодействия в автоклавных условиях зависят от кинетики и механизма процессов, протекающих на границе раздела фаз «руда – серноокислотный раствор» с участием газообразных реагентов (кислорода, водорода и др.), а также от образования и

взаимодействия в процессе выщелачивания новых фаз – элементарной серы, нерастворимых сульфатов и сульфидов. Для устранения негативного влияния этих новых фаз, в частности элементарной серы, уже более 40 лет используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) – технические лигносульфонаты (ЛС). Промышленное использование ЛС выявило снижение эффективности их функционального действия по мере увеличения продолжительности автоклавного выщелачивания. Поэтому разработка новых поверхностно-активных композиций для процессов автоклавного выщелачивания полиметаллического сырья является промышленно важной задачей.

В настоящей работе предпринята попытка приготовления смесей ЛС с широко изученным ПАВ – додецилсульфатом натрия (DSNa) и исследованы их некоторые коллоидно-химические свойства.

Использовали различающиеся по молекулярным массам фракции ЛС – НМФ ($M_w = 9250$ а.е.м.) и ВМФ ($M_w = 46300$ а.е.м.) и додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) аналитической степени чистоты. В растворах ЛС – DSNa варьировали концентрации одного компонента, концентрация второго компонента оставалась постоянной. Коллоидно-химические свойства смесей ($C_{ЛС} 0 \div 0.64$ г/дм³; $C_{DSNa} 0 \div 0.64$ г/дм³) устанавливали в изотермических условиях. Определяли удельную электропроводимость $\alpha_{уд}$, См·м⁻¹ (кондуктометр «Анион 4120»); поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, Дж/м² (прибор Ребиндера) в диапазоне температур 16 - 75 °С. ИК-спектры растворов смесей регистрировали на ИК-фурье-спектрометре «Spectrum One».

Известно, что ЛС проявляют свойства анионноактивных олигомерных электролитов, способных незначительно снижать $\sigma_{ж-г}$, а DSNa является типичным анионным ПАВ, проявляющим высокую поверхностную активность. Предварительные кинетические исследования показали, что равновесные значения $\sigma_{ж-г}$ смешанных растворов ЛС – DSNa, устанавливаются в течение суток при $T = 20$ °С. Зависимости $\sigma_{ж-г} = f(C_{DSNa})$ в присутствии постоянных количеств ЛС расположены ниже, чем для раствора чистого DSNa (рис.). Причем чем выше C_{DSNa} , молекулярная масса ЛС и температура, тем в большей степени происходит снижение $\sigma_{ж-г}$ (рис. а, б, в).

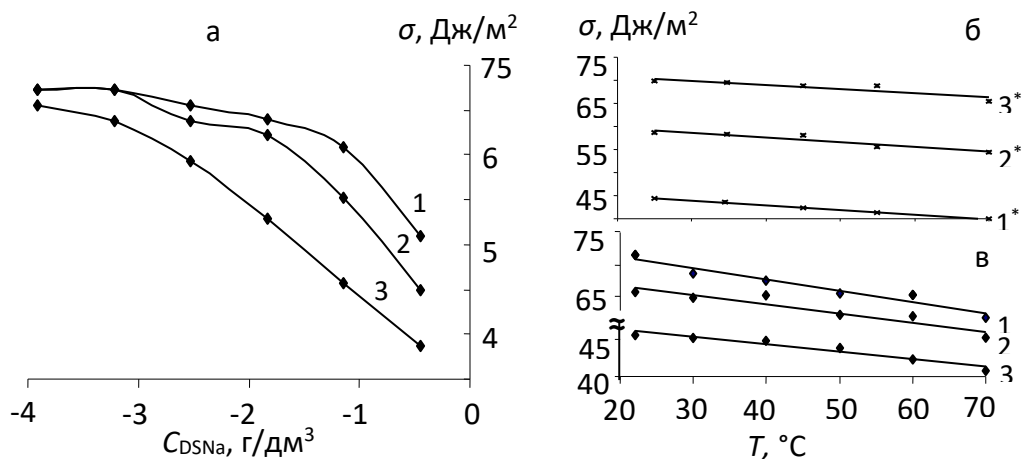


Рисунок 1 – Влияние концентрации DSNa (а) и температуры (б, в) на поверхностное натяжение растворов в присутствии добавки ЛС а: T 20°C, $C_{ЛС} = 0.16$ г/дм³; б: $C_{НМФ} = 0.16$ г/дм³; 1, 1* - $C_{DSNa} = 0.02$ г/дм³; 2, 2* - $C_{DSNa} = 0.16$ г/дм³; 3, 3* - $C_{DSNa} = 0.64$ г/дм³; в: $C_{ВМФ} = 0.16$ г/дм³.

Значения удельной электропроводности водных растворов смесей ЛС – DSNa во всем диапазоне исследуемых концентраций выше, чем для индивидуальных растворов DSNa – H₂O, ЛС – H₂O. В ИК-спектрах смесей имеются характеристические полосы поглощения ЛС в областях 3300 – 3200 см⁻¹ и полосы DSNa - 800-1000, 1200-1300 см⁻¹.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что одноименно заряженные олигоэлектролиты и ПАВ эффективно взаимодействуют между собой (ион-дипольные и гидрофобные взаимодействия). Установлено что смеси ЛС – DSNa при $C_{ЛС} = 0.16$ г/дм³ и C_{DSNa} 0.02-0.64 г/дм³ обнаруживают синергизм по поверхностному натяжению и электропроводности, что указывает на образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю.В. Севастьянова, М.А. Молодцова, И.В. Сеземов

Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова

It is shown that for obtaining of semi-finished products for printing, it is desirable to use a mixture of hardwood timber. Semi-finished products made of a mixture of spruce and pine have low strength and deformability, due to anatomical structure and density of these rocks. To increase

strength, coniferous semi-finished products the necessary research in the conditions of delignification and hot grinding.

Возможность повторной переработки, механизация изготовления, малый объем в сложенном виде, низкая стоимость и другие положительные качества делают картонную тару основным видом транспортной упаковки. Объемы производства картонной тары постоянно увеличиваются. Обязательным условием для гофрированного картона должно быть соответствие прочностных свойств требованиям потребителей, что необходимо при упаковке продукции различного характера с минимальными затратами. Сохранение прочностных показателей компонентов тарного картона при росте скорости гофроагрегатов является поводом для поиска новых видов сырья для их изготовления.

Проведено лабораторное моделирование процесса получения лиственной и хвойной полуцеллюлозы с целью сравнения свойств полуфабрикатов высокого выхода из различных пород древесины. Для получения результатов максимально сопоставимого с производственными условиями образцы технологической щепы для проведения эксперимента были отобраны непосредственно с транспортера перед варочным котлом.

Основные условия проведения представлены в таблице 1, варьируемыми факторами являлись – расход общей щелочи на варку и продолжительность горячего размола. Горячий размол массы проводился в ЦРА в специализированных стаканах. Вторая ступени размола проводилась в мельнице PFI для определения энергии затрачиваемой на размол.

Таблица 1 – Основные условия проведения лабораторной варки полуцеллюлозы

Параметры	Режим варки
Продолжительность пропарки при 100°C, мин	30
Продолжительность варки при 172 °C, мин	30
Концентрация ОЩ в БЩ, г Na ₂ O/л	110
Гидро модуль варки	3

Из полученных полуфабрикатов были изготовлены лабораторные образцы массой 125 г/м² при степени помола 22±2 °ШР для определения характеристик качества, которые перед испытаниями прошли кондиционирование согласно ГОСТ ИСО 187-2012 Целлюлоза, Бумага,

Картон. Стандартная атмосфера для кондиционирования и испытания. Метод контроля за атмосферой и условиями кондиционирования.

Проведены испытания по следующим показателям: ГОСТ Р ИСО 534-2012 Бумага и картон. Определение толщины, плотности и удельного объема; ГОСТ 28686-90 (СТ СЭВ 6781-89) Бумага для гофрирования. Метод определения сопротивления торцевому сжатию (ССТ) гофрированного образца; ГОСТ ИСО 1921-1-96 Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью (L); ГОСТ 13525.8-86 (СТСЭВ 4239-83) Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию (П); ГОСТ 20682-75 (СТ СЭВ 30001-81) Бумага для гофрирования Метод определения сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца (СМТ); ГОСТ 10711-97 Бумага и картон Метод определения разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT); ГОСТ 28686-90 (СТ СЭВ 6781-89) Бумага для гофрирования Метод определения сопротивления торцевому сжатию (ССТ) гофрированного образца. Полученные результаты представлены в таблице 2.

В ходе эксперимента установлено, что при равных условиях процесса варки хвойной и лиственной древесины с целью получения полуцеллюлозы, щепы из смеси березовой и осинной древесины делигнифицируется значительно быстрее, число Каппа лиственной ПЦ находится на уровне от 80 до 110 единиц, в то время как данный показатель для хвойной – от 140 до 150 единиц. При этом выход полуфабриката из хвойного сырья выше примерно на 3 %.

С увеличением расхода активной щелочи на варку происходит существенный рост показателей механической прочности лиственной полуцеллюлозы, для хвойного полуфабриката данной тенденции в условиях проведенного эксперимента не обнаруживается.

Необходимо отметить, что для хвойной полуцеллюлозы практически не выявлено влияния продолжительности горячего размола и расхода активной щелочи на число Каппа и показатели механической прочности, что еще раз подтверждает доминирующее влияние продолжительности процесса для варки хвойного сырья.

Основные показатели прочности хвойной полуцеллюлозы в целом существенно ниже показателей прочности лиственного полуфабриката – разрывная длина, сопротивление продавливанию ниже практически в 2 раза, также существенно ниже остальные показатели качества, которые нормируются в полуфабрикатах для изготовления бумаги для гофрирования.

Таблица 2 – Условия получения полуцеллюлозы

Условия варки ПЦ				Анализ отработанного щелока			Показатели варки лиственной ПЦ				Характеристики лиственной ПЦ***							
Смесь пород	Расход общей щелочи, %	Продность размола, мин	Степень помола после первичного размола, °ШР	рН	Сухие вещества, %	Сод-е ост. акт. щелочи, г/л	Кол-во непровара, %	Выход, %	Число Каппа, ед.	Содержание экстрактивных веществ, %	Показатели образцов		Прочностные показатели					
											Плотность, г/см ³	Толщина, мкм	L, м	П, кПа	RCT, Н	SCT, кН/м	CCT, Н	CMT ₃₀ , Н
Осина/береза	9	15	11	12,3	9,85	2,56	14,9	76,3	105	0,33	0,531	227	4010	250	235	3,28	300	170
		20	13	12,3	9,39	1,78	4,4	75,8	90	0,30	0,583	210	4670	260	240	3,55	275	195
	10	15	12	12,5	10,29	4,01	36,4	75,0	110	0,30	0,613	190	4610	300	225	3,44	255	180
		20	14	12,4	9,72	3,85	10,0	74,8	80	0,33	0,637	185	5230	350	255	3,49	260	185
	11	15	11	12,4	11,91	2,27	6,1	73,8	105	0,29	0,647	175	5930	405	245	3,86	270	185
		20	15	12,3	11,97	2,26	2,4	73,7	85	0,38	0,652	170	6100	435	260	3,65	335	225
Ель/сосна	10	15	10	12,0	-	-	-	79,0	150	-	0,471	250	2600	155	-	2,09	162	110
		20	13	12,0	-	-	-	78,0	145	-	0,450	250	2950	150	-	2,22	167	110
	12	10	9	12,0	-	-	-	77,0	150	-	0,446	250	2150	150	-	2,18	160	110
		20	13	12,0	-	-	-	77,0	140	-	0,484	250	2700	165	-	2,26	174	110
	14	15	10	12,0	-	-	-	76,2	150	-	0,482	250	2500	155	-	2,25	184	130

Кроме основных показателей прочности волокнистых полуфабрикатов исследованы их основные характеристики деформативности, установлено, что полуфабрикаты из хвойной древесины существенно уступают по данным характеристикам образцам из смеси лиственных пород.

В результате проведенной работы показано, что для получения полуцеллюлозы предназначенной для бумаги для гофрирования наиболее предпочтительным является использование смеси лиственных пород древесины. Полуцеллюлоза из смеси еловой и сосновой древесины обладает низкими показателями прочности и деформативности, что обусловлено строением и плотностью данных пород. Для повышения уровня показателей прочности хвойной полуцеллюлозы необходимо проводить исследования для подбора условий варки и горячего размола.

СПОСОБНОСТЬ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ К СВЯЗЫВАНИЮ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ

Т.С. Скрипкина, Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков

Институт химии твердого тела и механохимии Российской академии наук, 630128 Новосибирск, Кутателадзе, 18 (Россия)

Sorption capacity towards humic acids was investigated for the number of lignocellulosic materials with different structure and chemical composition. In addition to physical sorption due to porosity, the most considerable contribution in humic acid binding is made by chemical sorption which is provided by lignin component of the plant cell wall structure. Sorption capacity toward humic acids increases in the order cellulose—delignified lignocellulose—rice husk— wood sinker—lignin due to an increase in the content of lignin interacting with humic acids. The possibility of developing the method for modification of lignocellulosic materials in order to increase their sorption characteristics toward humic acids was investigated.

Сорбционная способность гуминовых кислот широко известна и используется в разработках сорбентов на их основе. Способность гуминовых кислот к образованию прочных связей с неорганическими и органическими материалами может быть использована так же для их сорбции на какой-либо частице-ядре, которое может придавать гуминовым

сорбентам необходимые функции, например дополнительную сорбционную ёмкость, флотационную способность (в случае очистки водоёмов), гидрофобность или гидрофильность, в зависимости от области их применения.

В качестве такого ядра теоретически могут выступать частицы различных неорганических и органических материалов. К первым относятся различного рода углеродные сорбенты и разновидности силикагеля, характеризующиеся высокой площадью поверхности. Ко вторым можно отнести лигноцеллюлозные материалы, обладающие композитным строением и широким диапазоном химического состава, что позволяет варьировать их свойства. Лигноцеллюлозные материалы являются возобновляемым сырьём и могут быть переработаны и модифицированы биотехнологическими методами.

Связывание гуминовых кислот с материалами растительного происхождения остаётся малоизученным.

В связи с этим, целью работы являлось изучение сорбционной ёмкости лигноцеллюлозных материалов с различным составом по отношению к гуминовым кислотам и анализ возможности её увеличения.

Для оценки вклада физической и химической сорбции гуминовых кислот ряд лигноцеллюлозных материалов подбирали таким образом, чтобы охватить широкий спектр состава и поверхностных характеристик, встречающихся в растительном сырье.

Удельная площадь поверхности материалов, а также содержание в них целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина представлены в табл. 1.

По степени увеличения содержания лигнина материалы образуют следующий ряд: целлюлоза микрокристаллическая, частично делигнифицированная солома пшеницы, топляк, рисовая шелуха и гидролизный лигнин. Образец из частично делигнифицированной соломы пшеницы обладает наибольшей площадью поверхности за счёт удаления из её структуры лигнин-гемицеллюлозного матрикса.

Таблица 1 – Содержание целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и удельные площади поверхности исследуемых материалов

	$S_{уд}$, м ² /г	целлюлоза, %	гемицеллюлозы, %	лигнин, %
микрокристаллическая целлюлоза	6.5 ± 0.3	92.0 ± 0.9	2.1 ± 0.1	< 0.05
частично делигниф. солома пшеницы	16.0 ± 0.9	89.0 ± 0.9	1.1 ± 0.1	3.0 ± 0.1

сосна - топляк	8.6 ± 0.5	74.0 ± 1.0	18.4 ± 0.5	11.9 ± 0.7
рисовая шелуха	13.1 ± 0.7	44.0 ± 2.0	23.2 ± 0.7	21.0 ± 2.0
гидролизный лигнин	9.9 ± 0.5	0.20 ± 0.01	3.0 ± 0.1	80.0 ± 0.9

Эксперименты по нанесению гуминовых кислот (с последующей десорбцией незакрепленных гуминовых кислот при рН, приближенному к рН реального водоёма – Новосибирского водохранилища¹²) показали, что подобранные материалы проявили различную способность к связыванию гуминовых кислот.

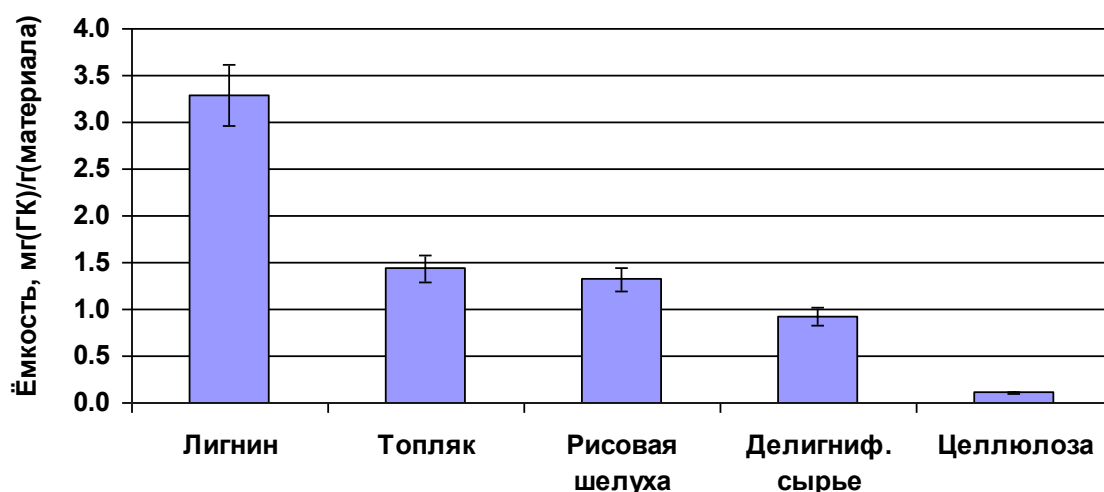


Рисунок 1 – Ёмкость органических материалов по отношению к гуминовым кислотам, с учётом десорбции.

В ряду целлюлоза – делигнифицированная лигноцеллюлоза – рисовая шелуха – топляк — лигнин сорбционная ёмкость лигноцеллюлозных материалов увеличивается. При этом для топляка, обладающего вдвое меньшей площадью удельной поверхности, чем делигнифицированная солома пшеницы, характерно более высокое значение ёмкости по отношению к гуминовым кислотам.

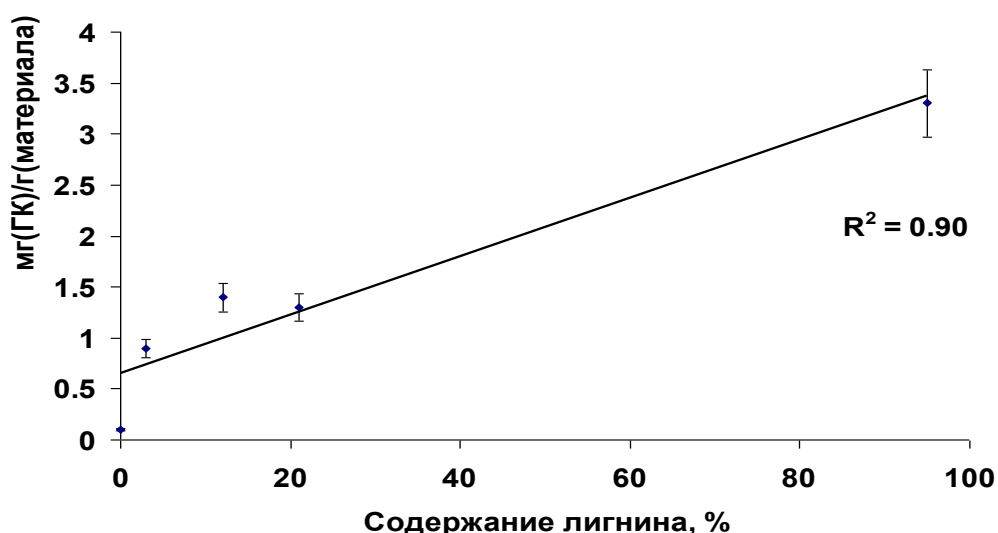


Рисунок 2 – Зависимость ёмкости лигноцеллюлозных материалов по отношению к гуминовым кислотам от содержания лигнина.

Материалы, содержащие лигнин, обладают повышенной по сравнению с целлюлозой адсорбционной способностью. Сорбционная ёмкость по отношению к гуминовым кислотам линейно (рис.3) повышается при увеличении в сырье доли лигнина. Высокая степень сродства гуминовых кислот к лигнину объясняется присутствием в гуминовых кислотах и лигнинах групп сходной природы, например ортофенольных фрагментов [1]. Подобное сходство эволюционно обосновано, гуминовые кислоты являются продуктами глубоких превращений лигнинов и флавоноидов [2]. Связывание гуминовых кислот с фрагментами лигнина осуществляется за счёт полярных взаимодействий, катионных мостиков, ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Спиртовые гидроксильные группы гуминовых кислот могут взаимодействовать с лигнином за счёт образования р-гидроксibenзил-эфирных химических связей.

Распределение лигнина на поверхности частиц играет большую роль в способности сырья связывать гуминовые кислоты. Для увеличения доли лигнина на поверхности провели механохимическую обработку растительных материалов (тростника и соломы пшеницы) в лабораторном механохимическом активаторе типа «аттритор» (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) при температуре расстекловывания лигнина. При данных условиях обработки лигнин растительного сырья претерпевает фазовый переход в высокоэластичное состояние и покидает структуру клеточной стенки, концентрируясь на поверхности образовавшихся частиц, что было показано с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [3]. Полученные лигноцеллюлозные материалы характеризуются

повышенной сорбционной ёмкостью по отношению к гуминовым кислотам за счет связывания с функциональными группировками лигнина и дополнительной физической сорбции в порах, образующихся в результате высвобождения лигнина из структуры растительного сырья.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. S. Swift Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods, Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 1996. p. 1011-1069.
2. C. Vardachari, K. Ghosh, Plant Soil., 1984. V. 77., p. 305-313.
3. Подгорбунских Е.М., Рябчикова Е.И., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Изменения структуры полимеров клеточной стенки при термомеханическом воздействии на высоколигнифицированное растительное сырье // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 473. № 2. С. 181-184.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА МЕТОДАМИ СТА-ДСК

*Т.В. Слекишина, Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков
Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова*

A wide range of lignin model compounds is investigated using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry method. The data on the melting points, enthalpy and decomposition temperatures have been obtained. The gaseous products of thermal decomposition were studied by IR-spectroscopy. The relationship between the structure of lignin model compounds and the nature of melting and thermal degradation processes is discussed.

На протяжении многих лет большое число исследователей проявляют повышенный интерес к изучению реакционной способности лигнина [1].

Большой интерес представляет сравнительное исследование термофизических свойств и процессов плавления и термического разложения ряда низкомолекулярных соединений, моделирующих структурное звено лигнина.

Несмотря на то, что в этой области проведено достаточно много исследований [2-5], в большинстве случаев они преследуют другие цели, а соединения не рассматриваются модели структурного звена лигнина.

В данной работе методом совмещённого термического анализа (СТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы процессы фазовых переходов и термической деструкции ряда соединений, моделирующих структурные фрагменты макромолекул лигнина гваяцильного, сиригильного и п-оксифенильного типов.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью сопряжённой системы синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) и Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 фирмы Bruker (Германия) с внешней газовой кюветой. Данная система позволяет сочетать методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при одном измерении. Во время эксперимента непрерывно регистрировались ИК-спектры газообразных продуктов термического разложения.

В ходе эксперимента получались и дифференциальные ТГ-кривые (ДТГ), представленные на рисунке 1.

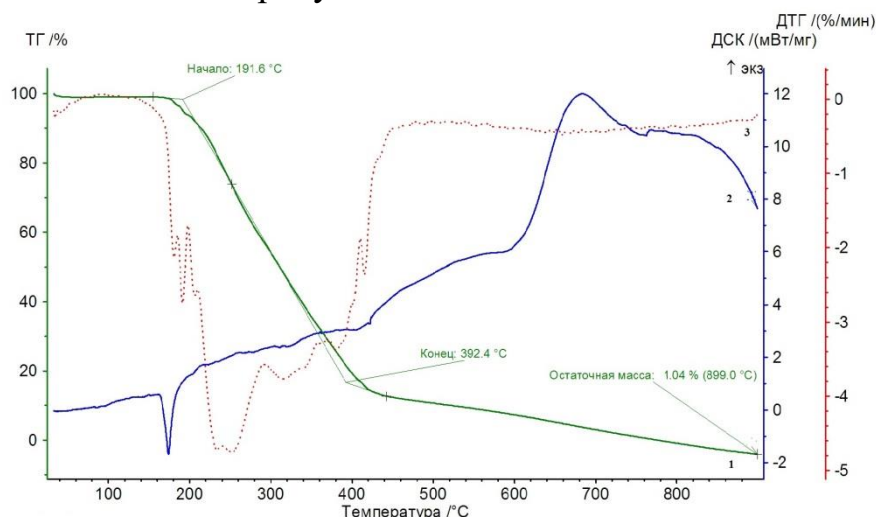


Рисунок 1 – Зависимости, полученные для феруловой кислоты. 1 – ТГА-кривая; 2 – ДСК-кривая; ДТГ – кривая.

Для получения более полной картины процесса плавления провели дополнительный анализ методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q2000 (TA Instruments, США) в режиме модулированного

ДСК (МДСК), который позволяет добиться более высокой чувствительности, а также разделить сложные суммарные тепловые эффекты на более простые составляющие, что облегчает интерпретацию полученных результатов.

В ходе эксперимента выявлен сложный и характер плавления и термического разложения ряда модельных соединений, свидетельствующий о возможном процессе изомеризации в момент плавления и кристаллизации одной из форм в момент плавления другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г, Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига/Учебник, 2010. 450 с.
2. Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. // *Holzforschung*. 2012. V. 66. № 3. P. 323–330.
3. Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2011. V. 92. P. 76 – 87.
4. Tack Y., Oh J.H. // *Arch. Pharm. Res.* 2003. V. 26. №12. P.1002-1008.
5. Temprado M., Roux M.V., Chikos J.S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 94. № 1. P. 257-262.

РАСТВОРЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н.А. Соболев, К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
n.sobolev@narfu.ru

A chemical behavior of the humic acids in subcritical protolytic solvents was carried out. Was shown that in case of dissolution of humic acids, processes of destruction were not appeared.

В окружающей среде гумификация является одним из важнейших процессов торфообразования. Процесс гумификации протекает путём трансформации биомолекул из упорядоченных и организованных структур, характерных для живой природы, до хаотично-полимеризованных, гетерогенных гуминовых кислот (ГК), структура которых более свойственна неживой природе. Гуминовые кислоты характеризуются высокой степенью разупорядоченности структуры и полидисперсностью.

В настоящее время существует множество способов извлечения гуминовых кислот из природных матриц. Основу этих методов составляет экстракция слабыми растворами щелочей и щелочных солей. Однако, применение данных методов выделения ГК сопровождается рядом проблем, среди которых основной является модификация гуминовых кислот в процессе взаимодействия с растворителем, а также искусственная гумификация компонентов матрицы под действием щелочей.

Для предотвращения химической модификации ГК в процессе растворения предложено использование относительно мягких протолитических растворителей в субкритических условиях. Однако, для перевода растворителей в субкритическое состояние требуются высокие температура и давление, которые также могут оказать влияние на химическую структуру гуминовых кислот.

В связи с этим целью работы является исследование поведения ГК в протолитических растворителях в субкритическом состоянии.

Для этого в качестве объекта исследований нами был выбран стандарт гуминовых кислот – Humic acid technical (Sigma-Aldrich), в качестве растворителей – вода и изопропиловый спирт. Растворение гуминовых кислот осуществляли с применением системы ускоренной экстракцией растворителями под давлением ASE 350 (Dionex) с проточной стальной экстракционной ячейкой объемом 10 мл. Для определения степени растворения гуминовых кислот и оптимальных условий проведения процесса экстракции полученный раствор упаривали до суха в сушильном шкафу при температуре 75 °С. Степень растворения определяли, как соотношение массы сухого остатка после экстракции к массе навески, вносимой в экстрактор.

В результате исследований выявлено, что применение чистого изопропилового спирта в качестве растворителя невозможно вследствие нерастворимости стандарта гуминовых кислот в диапазоне температур 100...200 °С и числе циклов 1-4.

При использовании субкритической воды наблюдалось растворение гуминовых кислот: при температуре 100 °С и при числе циклов 4 степень

растворения составила 39%, а при температуре 200 °С при том же числе циклов степень растворения увеличилась до 90%.

С целью выявления процессов деструкции ГК был проведен сравнительный анализ ИК - спектров и спектров молекулярно-массового распределения (ММР) исследуемого образца до и после растворения. Экспериментальные данные были получены с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика». Запись ИК спектров производилась на ИК-спектрометре Bruker Vertex-70v, спектры ММР были получены с использованием системы эксклюзионной хроматографии на базе жидкостного хроматографа LC-20 Prominence.

В результате анализа методом ИК-спектроскопии установлено незначительное изменение относительных полос поглощения при 1580 и 1380 см⁻¹ - характерных для карбоксилат-ионов, что говорит о переходе ГК из Н-формы в анионную, и обуславливает процессы их растворения.

Изменение среднemasсовой и среднечисловой молекулярной массы гуминовых кислот до и после растворения невелико и находится в пределах погрешности используемого метода.

Таким образом, на основании проведенной работы можно заключить, что применение субкритической воды в качестве нового растворителя гуминовых кислот является перспективным. Степень растворения ГК достигает 90%, при этом не происходит химической модификации исследуемого образца. Использование изопропилового спирта в качестве растворителя не представляется возможным. В то же время, следует отметить необходимость дальнейших исследований, направленных на поиск и подбор оптимальных протолитических растворителей гуминовых кислот.

ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМНОЙ И ГУМИНОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТОРФА

А.Р. Цыганов¹, А.Э. Томсон¹, С.Б. Селянина², В.П. Стригуцкий¹, Т.В. Соколова¹, В.С. Пехтерева¹, М.В. Труфанова²

¹ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси», г. Минск

²ФБГУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, г. Архангельск, Россия

It is found that increase of peat bituminosity with increase of degree of decomposition is due to the exchange interaction of the π -electrons of systems of molecular polyconjugation of humic acids and "quasipolyconjugation" of bitumen (their presence is due to the synergistic effect of interaction of separated aromatic rings and hydrogen bonds of functional groups). This interaction leads to the formation of original associates that explains the increase of humic substances content in compositions with bitumens while increase of decomposition degree.

Наряду с гуминовыми веществами битумы являются важнейшей групповой составляющей торфа [1, 2]. В [3] обращено внимание на повышение битуминозности торфа с усилением степени разложения, которое имеет место только для верхового торфа [2, 4] и не наблюдается для низинного и переходного. При этом в [4] отмечено влияние ботанического состава верхового торфа на повышение его битуминозности с ростом степени разложения. Поскольку содержание водорастворимых и легкогидролизуемых соединений при этом снижается [2], то речь может идти только об увеличении относительного содержания битумов.

Вследствие существенного различия в структуре и свойствах битумной и гуминовой составляющих торфа первую, казалось бы, можно было рассматривать как инородную примесь по отношению к гуминовому остову торфа. В то же время в работе [5] при удалении битумов, составляющих всего 1 % органической массы торфа, наблюдалось 3-х кратное повышение интенсивности сигнала ЭПР при одновременном изменении его параметров, что объяснялось авторами экранирующим действием битумов по отношению к молекулярным структурам компонентов торфа, препятствующим межмолекулярному взаимодействию структур полисопряжения. При этом, однако, оставался открытым вопрос о механизмах устойчивости олеофильных молекул битумов с макромолекулами гуминовых веществ.

В связи с этим целью представляемой работы является сопоставление структурных особенностей битумной и гуминовой составляющих торфа, определяющих возможность их взаимодействия.

Для ее достижения была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку наличие сигнала ЭПР является характерной особенностью торфяных битумов [6], а парамагнетизм твердых горючих ископаемых (ТГИ) обусловлен структурными особенностями их как образований в целом [6, 7]. Основными объектами исследования являлись битумы, выделенные из образцов торфа умеренно-континентального климата используемыми для этих целей экстрагентами [1, 2].

Вследствие бесструктурности спектров ЭПР ТГИ упор был сделан на анализ релаксационных параметров парамагнитных центров (ПМЦ). Исследования выполнены на модернизированном спектрометре, позволяющем регистрировать сигналы ЭПР при различных фазовых соотношениях между опорным и полезным сигналами синхронного детектора [7]. В данной работе определялся параметр $\Delta\varphi$ – разность фаз между опорным напряжением и напряжением модуляции, при которой наблюдается минимальный сигнал. Для коротких T_1 (время спин-решеточной релаксации) ненасыщающийся сигнал имеет $\Delta\varphi=90^\circ$ с увеличением T_1 $\Delta\varphi$ уменьшается.

На основе полученных данных было выявлено, что парамагнетизм битумов обусловлен образованием ассоциатов, включающих соединения с одиночными ароматическими кольцами и водородными связями функциональных групп, синергический эффект взаимодействия которых придает битумам ТГИ свойства полимеров с развитой системой сопряженных связей (системы «квазиполисопряжения»).

Анализ сотен образцов ГК, выделенных (при несоблюдении одинаковых условий экстракции) из проб верхового торфа, отобранных на различных месторождениях, показал, что параметры сигнала ЭПР находятся в узком диапазоне [10], поскольку их парамагнетизм обусловлен классическими молекулярными системами полисопряжения.

Формирование же вышеупомянутых ассоциатов в значительной мере определяется содержанием и природой функциональных групп, что объясняет вариабельность параметров сигнала ЭПР битумов в отличие от гуминовых кислот (ГК) с классическими молекулярными системами полисопряжения. Отмечено, что, в первую очередь, существенное влияние оказывает природа экстрагента.

По мнению авторов, обменное взаимодействие между π -электронами систем молекулярного полисопряжения ГК и «квазиполисопряжения» битумов приводит к формированию своеобразных ассоциатов, что объясняет повышение содержания гуминовых веществ в композиции с битумами с усилением степени разложения [2]. Более того, авторами установлена независимость параметров сигнала ЭПР битумов одного месторождения от степени разложения пробы торфа.

Данная концепция подтверждается высокой степенью корреляции интенсивности сигнала ЭПР и оптической плотности совокупности битумов разных месторождений, выделенных при различных условиях экстракции, со степенью ароматичности С/Н ($r=0.96$ и 0.95), поскольку для ГК, характеризующихся наличием классических молекулярных систем полисопряжения, также наблюдается подобная корреляция. Именно совместное существование систем «квазиполисопряжения» и молекулярных систем полисопряжения ГК определяет и большее содержание битумной составляющей в буром угле по сравнению с торфом [1].

Исследования, выполненные с фракциями ГК, выделенными из верхового пушицевого торфа ($R=45\%$) путем последовательного ступенчатого снижения рН 1 н раствором HCl [11] свидетельствует о взаимодействии битумной составляющей торфяной залежи именно с гуминовыми веществами. И в этом случае удаление хлороформом битумной части препаратов ГК приводит к существенному возрастанию концентрации ПМЦ, но при этом вследствие однородности органического вещества, в отличие от низинного тростникового торфа [5] практически не влияло на его параметры. В общем случае рост сигнала превышал содержание хлороформрастворимого вещества. Особенно наглядно это проявлялось для кислой фракции, выделенной при рН осаждения 3.8-2.0. Несмотря на низкое содержание в ней хлороформрастворимых веществ (всего 0.4 %) их удаление усиливало интенсивность сигнала ЭПР почти в 2 раза.

Для образцов торфа, отобранных на месторождениях Европейского Севера России, обезбитуминирование также приводит к усилению их сигнала, превышаемому содержание экстрагируемого вещества. При этом для образца, отобранного на т/м Иласский болотный массив, усиление интенсивности сигнала в 3.3 раза сопровождается изменением его параметров. Представленный результат, в совокупности с приведенными выше, свидетельствует об универсальности феномена образования ассоциатов битумов и гуминовых веществ, независимо от геоклиматических условий формирования торфяных месторождений.

Предложенная концепция ассоциатов битумов с ГК и выполненная на ее основе интерпретация экспериментальных данных полностью согласуется с представлением о торфяных битумах как коллоидных олеофильных системах [14].

Работа выполнена при поддержке ФФИ РБ (Проекты X12P-147 и X14P-233) и РФФИ (проекты 12-03-90018-Бел_а и 14-05-90011-Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Мн.: Наука и техника, 1989. 127 с.
2. Лиштван И.И., Терентьев А.А., Базин Е.Т. Физико-химические основы технологии торфяного производства. Мн.: Наука и техника, 1983. 232 с.
3. Лиштван И.И., Король Н.И. Основные свойства торфа и методы их определения. Мн.: Наука и техника, 1975. 320 с.
4. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.
5. Белькевич П.И., Минкевич М. И., Стригуцкий В.П. // Доклады АН БССР. 1973. Т. 17. № 6. С. 525.
6. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П. // Природопользование: Сб. науч. тр. 2013. Вып. 24. С. 134.
7. Навоша Ю.Ю. ЭПР-спектроскопические исследования строения полисопряженных природных (гуминовые кислоты) и синтетических макромолекулярных образований и их модификаций с металлами: Дис... канд. физ.-мат. наук. Мн.: ИХФ АН СССР, 1982. 159 с.
8. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1990. № 4. С. 7.
9. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г. и др. // ХТТ. 2006. № 4. С. 3.
10. Лиштван И. И. Исследование физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в торфяных системах с целью регулирования их свойств / Дисс... д-ра техн. наук. Калинин, 1969.

АГРОСОРБЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Ю.Я. Спиридонов¹, В.М. Мухин², Н.Л. Воропаева³, К.А. Романенко⁴, Н.И. Богданович⁴, Н.В. Черная⁵

¹ – ФГБНУ «ВНИИ фитопатологии», р. п. Большие Вяземы

² – ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

³ – ГНУ «ВНИИ рарса Россельхозакадемии», г. Липецк

⁴ – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

⁵ – Белорусский государственный технический университет, г. Минск

Active carbons produced on basis of straw of wheat, rye, oats, rape and other agricultural crops are presented in the work. The investigation results of their structural properties are the evidence of their application large outlook to solve the most important AIC problems.

Экологическая безопасность сельскохозяйственного производства и качество пищевых ресурсов являются одними из основных приоритетов современности во всех странах мира, в том числе и России. Продукция с брендом «Зеленые технологии» является самой востребованной в настоящее время на «цивилизованном» рынке. Анализ, проведенный мировыми экспертами, показывает, что среди угроз национальной безопасности, связанных с состоянием окружающей среды, именно загрязнение водоемов и питьевой воды, а также общая проблема пестицизации земель и экологическая чистота продуктов питания стоят на 3 месте после радиационного загрязнения местности и разлива нефтепродуктов. 50 млн. гектаров почв сельхозугодий России, на которых выращивается продукция растениеводства (зерновые, масличные, овощные, кормовые и др.), загрязнены остатками пестицидов и продуктами их полураспада выше установленных норм. В силу своих физико-химических свойств активные угли (АУ) позволяют решать практически весь спектр задач защиты окружающей среды: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы [1]. Следует отметить, что удельное производство АУ (как одного из важнейших факторов экологизации) в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год, тогда как в России в настоящее время этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год.

Наша страна обладает огромными запасами различного углеродсодержащего ежегодно возобновляемого растительного сырья, на основе которого создаются уникальные наноструктурированных материалы

- активные угли (АУ) с разнообразными физико-химическими характеристиками, параметрами пористой структуры, которые и определяют возможные сферы их применения (сельское хозяйство, медицина, пищевая промышленность и многие другие) [2]. Учитывая актуальность утилизации вторичных ресурсов химической переработки древесины, объемы которых в настоящее время в России составляют десятки миллионов тонн в год, весьма своевременным является поиск и изучение возможности получения различных новых наноматериалов из гидролизного лигнина как крупнотоннажного отхода гидролизных производств с использованием разнообразных активирующих агентов.

Синтез и изучение свойств углеродных адсорбентов, полученных нами термохимической активацией гидролизного лигнина при варьировании условиями этого процесса с привлечением метода математического моделирования, позволили разработать новые наноструктурированные сорбционноемкие материалы различного назначения с суммарным объемом пор до $1,24 \text{ см}^3/\text{г}$, микропор - до $0,87 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбционной активностью по йоду - до 118%, по метиленовому голубому - до 363 мг/г.

Адсорбционные свойства высокопористых углеродных материалов зависят как от характера их поверхности, так и от текстурных характеристик: удельной поверхности, размеров пор и распределения пор по размерам. Одним из эффективных методов исследования последних является классическая низкотемпературная адсорбция азота, используемая уже почти столетие без принципиальных изменений методики. Развитие метода шло по пути совершенствования аппаратного оформления и в настоящее время типичными стали автоматические адсорбционные установки, например, ASAP 2020 Micromeritics и «Сорби-MS».

Для исследования пористой структуры ПАУ «Карболин» была измерена изотерма адсорбции азота при температуре кипения жидкого азота ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) на установке ASAP-2020 MP. Для наглядности изотерма представлена на рисунке 1.

Изотерма адсорбции имеет I тип по классификации ИЮПАК, характерный для микропористых твердых тел, у которых преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объем пор других размеров.

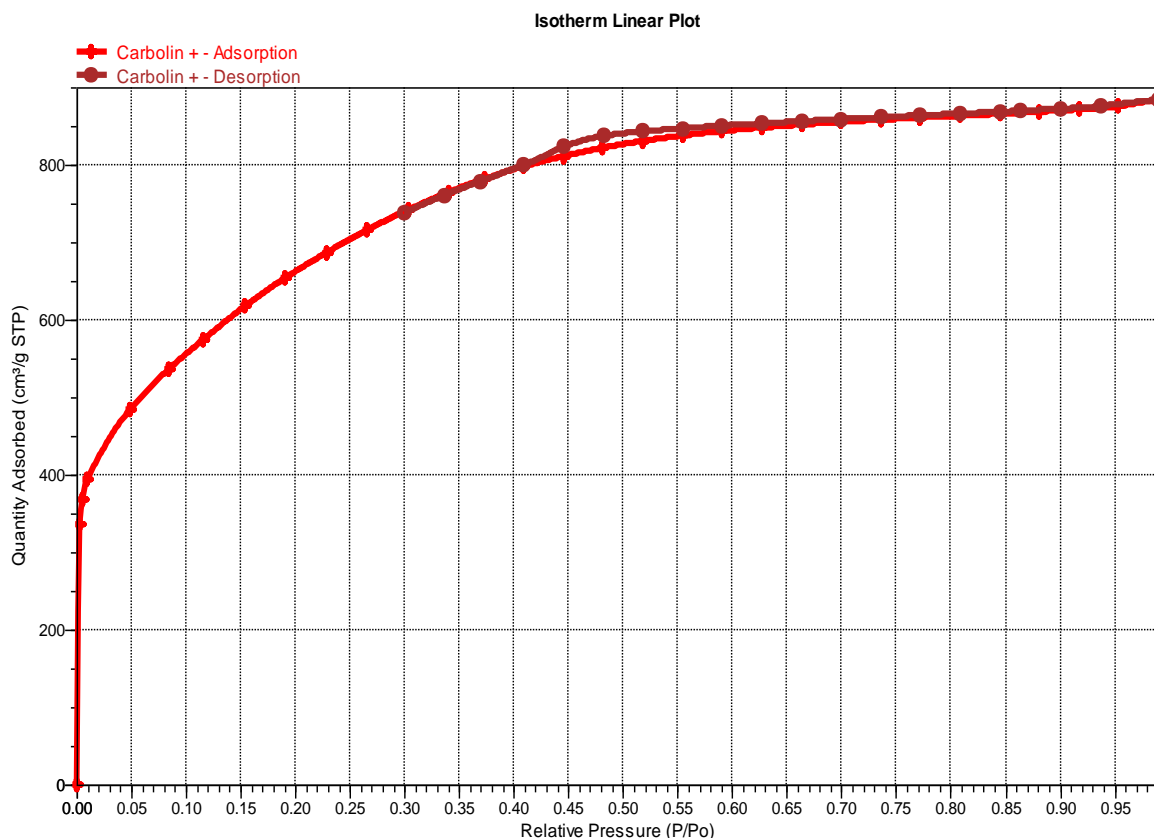


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции образца «Карболин»

Проведена сравнительная оценка детоксикационной активности синтезированных нами различных (19 образцов) наноматериалов по уровню детоксикации гербицида Зингер, СП (на основе метсульфурон-метила) на тест – растениях подсолнечника в условиях вегетационного опыта ЛИК и выявлено, что АУ «Карболин» из всех исследованных образцов наиболее эффективно (на 60-70%) способен снижать токсическое действие изученного препарата. АУ «Карболин» в различных дозах внесения в почву (100 - 400 кг/га) при разных дозах препарата Зингер СП снимал токсический эффект действия гербицида на развитие растений в 2-6 раз в зависимости от применяемого количества АУ и средства защиты растений, что открывает огромные перспективы его применения для детоксикации почв от остаточных количеств пестицидов, продуктов их полураспада и получения экологически чистой сельскохозяйственной продукции.

В таблице 1 приведены результаты исследования АУ «Карболин» по уровню детоксикации гербицида Зингер СП.

Таблица 1 – Результаты исследования АУ «Карболин» по уровню детоксикации гербицида Зингер СП.

Доза препарата Зингер СП, г/га	Доза угля, кг/га	Масса тест-растений, г по повторениям				Среднее значение массы, г	Снижение массы, %
		I	II	III	IV		
1,5	100	5,8	6,4	6,4	5,8	6,10	41,3
1		8,7	8,5	9,7	9,9	9,20	11,5
1,5	200	10,6	9,6	10,8	10,3	10,33	0,6
1		8,6	8,4	9,6	8,9	8,88	14,7
1,5	400	8,5	9,1	8,4	10,3	9,08	12,7
1		10,0	8,9	6,9	10,5	9,08	12,7

Углеродные адсорбенты, получаемые термохимической активацией гидролизного лигнина с NaOH, в 2 - 4 раза превосходят по своим адсорбционным свойствам промышленно выпускаемые активные угли на предприятиях России.

На основании данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определено, что удельная поверхность углеродных адсорбентов, полученных из гидролизного лигнина в оптимальных условиях синтеза, достигает 1600 м² по БЭТ, а пористая структура представлена на 90% супермикропорами.

Целесообразно продолжение скрининга эффективных образцов активных углей, способствующих снижению уровня загрязнения почвы от остатков гербицидов с целью проведения в дальнейшем сравнительной оценки их андидотной эффективности в полевых условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Коновалова А.И., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Карпачев В.В. Активные угли изежегодно возобновляемых углеродсодержащих сельскохозяйственных отходов для экологизации АПК // Сборник тезисов VII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, 2016, С. 148 – 151.

2. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Романенко К.А // ЕСУ, 2014, № 7, С. 19-21.

СРАВНЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЗДОРОВОЙ И СУХОСТОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

К.О. Татарский, Ю.В. Севастьянова

*ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова*

Целью данной работы является исследование химического состава экстрактивных веществ сухостойной и здоровой древесины ели, используя современное высокотехнологическое научное оборудование. Для достижения данной цели решались следующие задачи: определить количество экстрактивных веществ в подготовленных пробах опилок, полученных из щепы здоровой и сухостойной древесины ели; провести качественный и количественный химический анализ экстрактов, полученных из опилок здоровой и сухостойной древесины ели.

Пробы, полученные из разных частей ствола древесины ели, были проэкстрагированы этиловым спиртом, качественный анализ экстрактов проведен методом газовой хроматографии в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика».

Таблица 1 – Количество экстрактивных веществ в образцах древесины ели, %

Часть ствола	Здоровая			Сухостойная		
	№ 1	№ 2	Среднее значение	№ 1	№ 2	Среднее значение
Верх	1,89	1,95	1,92	1,85	1,97	1,91
Середина	1,85	1,87	1,86	1,70	1,65	1,67
Низ	2,15	2,19	2,17	1,60	1,56	1,58

Результаты показывают, что сухостойная древесина отличается пониженным содержанием экстрактивных веществ, в отличие от здоровой. Наименьшее количество экстрактивных веществ обнаружено в комлевой части ствола сухостойной древесины и по направлению к кроне содержание ЭВ увеличивается, в то время как в здоровой древесине содержание ЭВ незначительно изменяется по всей длине ствола. Можно предположить, что очаг поражения и заболевания древесины расположен в комлевой части и движется вверх по всей длине ствола, и в связи с негативным воздействием на древесину содержание экстрактивных веществ уменьшается. Обобщая результаты анализа можно сделать вывод, что разница в количестве экстрактивных веществ сухостойной и здоровой древесине, является незначительной.

Методом газовой хроматографии и хроматомасс-спектро스코пии было проведено исследование химического состава экстрактов здоровой и сухостойной древесины. Условия газовой хроматографии:

Хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro.

Капиллярная колонка: HP-INNOWAX, 60m ×0,25mm×0,50µm. Газ носитель – азот. Детектор – ПИД. Начальная температура – 80 °С (5 минут). Конечная температура – 250 °С (47 минут). Скорость подъема 2,5 град/мин. Объем пробы – 2 мкл. Деление потока – 10:1. Температура испарителя – 280 °С. Температура детектора – 300 °С. Частота опроса детектора 20 Гц. Поток поддувочного газа для детектора (азот) – 48 мл/мин. Скорость газа-носителя в колонке – 2мл/мин. Поток воздуха 300 мл/мин, водорода 30 мл/мин. Общее время анализа – 120 мин.

Условия хроматомасс-спектроскопии:

Хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro.

Капиллярная колонка: HP-5, 30m ×0,32mm×0,5µm. Газ носитель – азот. Детектор – ПИД. Начальная температура – 100 °С (6 минут) до 150 °С со скоростью подъема 5 град/мин, конечная температура – 320 °С (15 минут) со скоростью подъема 10 град/мин. Время анализа – 48 минут. Объем пробы – 2 мкл. Деление потока – 10:1. Температура испарителя – 300 °С. Температура детектора – 325 °С. Поток поддувочного газа для детектора (азот) – 25 мл/мин. Скорость газа-носителя в колонке – 1мл/мин.

Для идентификации соединений использовался хроматомасс-спектрометр Shimadzu GC-MS QP2010 Plus (капиллярная колонка: HP-5MS и 17MS, 30m ×0,32mm×0,25µm, газ носитель – гелий) с подобной температурной программой анализа.

Результаты, полученные методом хроматомасс-спектроскопии дают более полное представление о химическом составе присутствующих в пробах жирных и смоляных кислотах и представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Вещества и их количество в экстрактах здоровой и сухостойной древесины ели, %

Номер	Имя	Процент площади пика на спектре, %					
		Здоровая			Сухостойная		
		Верх	Середина	Низ	Верх	Середина	Низ
Жирные кислоты	Пальмитиновая кислота	1,728	1,519	0,921	4,298	5,769	3,806
	Пальмитоолеиновая	0,624	0,422	0,374	0,924	1,908	1,176
	Стеариновая	0,311	0,462	0,188	1,456	1,411	0,960
	Олеиновая	5,365	6,217	6,108	9,865	9,574	8,896
	Линолевая	11,861	18,040	18,517	21,746	18,914	21,155
	Альфа-линоленовая	7,923	11,149	12,288	12,831	11,576	13,616
	Эйкозотриеновая	1,152	1,604	1,586	2,409	1,767	2,145
	Трикозановая	0,711	1,114	1,146	1,196	1,219	1,263
	Лигноцериновая	1,689	0,757	0,901	2,352	3,245	3,869
Смоляные кислоты	Изопимаровая	4,897	10,645	10,057	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
	Палюстровая и Левопимаровая	10,398	8,280	7,876	2,730	2,292	2,349
	Пимаровая	2,054	2,390	2,248	3,984	3,893	3,795
	Сандаракопимаровая	2,497	1,917	1,678	2,111	1,956	1,833
	Дигидроабietiиновая	0,855	0,208	0,248	0,255	0,250	0,279
	7-оксо-дегидроабietiиновая	47,935	35,276	35,865	33,843	36,226	34,859
Итого		100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Таблица 3 – Список веществ, обнаруженных в составе экстрактивных веществ всех проб древесины ели

№	Название
1	Nonanedioic acid, dimethyl ester
2	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) (Ацетон)
3	Vanillin
4	Hexadecanoic acid, methyl ester
5	Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester
6	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)
7	11-Octadecenoic acid, methyl ester
8	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
9	6-Octadecenoic acid, methyl ester
10	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)
11	1-Phenanthrenecarboxylic acid,
12	Methyl dehydroabietate
13	Tetracosanoic acid, methyl ester
14	Squalene
15	Methyl 7-hydroxyabieta-9(11),8(14),12-trien-18-oate
16	7-oxo-dehydroabietic acid, methyl ester
17	Ergost-5-en-3-ol, (3.beta.)
18	Stigmast-5-en-3-ol
19	Cholesta-3,5-dien-7-one
20	6-Octadecenoic acid, methyl ester

Таблица 4 – Список уникальных веществ, обнаруженных в составе экстрактивных веществ всех проб здоровой и сухостойной древесины ели

Номер пробы	Название
Сухостойная древесина	Methyl abietate
	Docosanoic acid, methyl ester
Здоровая древесина	Cyclohexanemethanol, 4-hydroxy-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl Thunbergol

Компонентный состав газовой хроматографии проб не отличается разнообразием веществ и представляет собой смесь жирных и смоляных кислот приблизительно в соотношении 50 % на 50 % для здоровой древесины и 60 % на 40 % для сухостойной.

Следует отметить, что в пробах сухостойных экстрактов отсутствует изопимаровая кислота, которая относится к ряду смоляных кислот. В связи с данным фактом, можно сделать вывод, что из-за отсутствия изопимаровой кислоты, уменьшилось количество экстрактивных веществ в сухостойной

древесине, так как в здоровой древесине её относительное количество составляло до 10 % от общего количества веществ.

СРАВНЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАСТИТЕЛЬНОГО И БАКТЕРИАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*И.В. Тышкунова, Д.Г. Чухчин, А.В. Малков, К.С. Болотова, Е.В. Новожилов,
Л.В. Майер*

*Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия*

It is demonstrated that crystallinity degree of microbially-produced microcrystalline cellulose is maximal in comparison with other cellulose-containing materials. Topochemical differences of bacterial and cotton celluloses are shown after acid hydrolysis thereof.

Бактериальная целлюлоза (БЦ) не содержит примесей гемицеллюлоз и лигнина, обладает более упорядоченной структурой, чем другие виды целлюлоз и может являться эталонным объектом для сравнительного анализа степени кристалличности целлюлоз. При синтезе БЦ в качестве продуцента использовали симбиотическую популяцию живых микроорганизмов, представляющую собой смешанную культуру уксуснокислых бактерий р. *Acetobacter* с дрожжами. Культивирование клеток проводили на синтетическом глюкозном субстрате. Нарращивание биомассы и культивирование продуцентов целлюлозы проводили с использованием термостата Environmental Shaker-Incubator ES-20 BioSan. Моделирование температуры и влажности среды обеспечивали в климатической камере Binder KBWF. Полученную БЦ гомогенизировали и обрабатывали диоксидом хлора в течение 2 ч. Образец БЦ лиофильно высушивали на установке FreeZone (Labconco, США).

Образцы МКЦ получали из БЦ кипячением ее в 2,5 н HCl в течение 2,5...8 ч. Пробы отмывали от кислоты до нейтральной реакции и лиофильно высушивали. Оценку размера и формы микрокристаллитов МКЦ проводили методом электронной микроскопии на микроскопе SEM Sigma VP ZEISS. Для записи дифрактограмм использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Диапазон сканирования по углу 2θ :

10...70°, скорость сканирования 0,5 град/мин, шаг 0,02°. Степень кристалличности БЦ рассчитывали по новому методу [1]. После гидролиза в течение 4 ч степень кристалличности МКЦ бактериального происхождения имеет максимальное значение (рис. 1). Значение этого показателя примерно выше в 2 раза, чем у исходной БЦ.

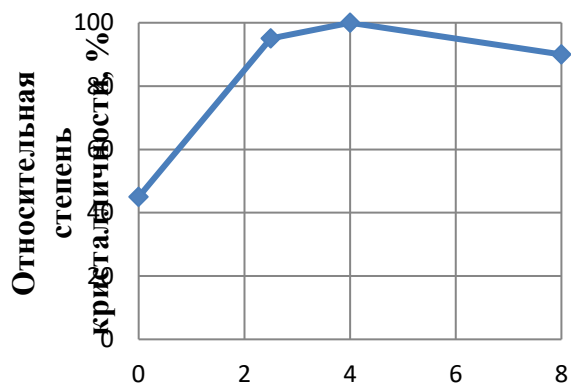


Рисунок 1 – Зависимость степени кристалличности МКЦ бактериального происхождения от продолжительности кислотного гидролиза БЦ

Степень кристалличности других целлюлозосодержащих материалов относительно МКЦ из БЦ составляет для древесины ели – 35,7 %, для сульфатной хвойной беленой целлюлозы - 41,7 %, для МКЦ из хлопка – 72,7 %.

Обнаружены топохимические отличия образцов БЦ и растительной (хлопковой) целлюлозы после их кислотного гидролиза (рис. 2). В микрофибриллах хлопковой целлюлозы регулярно чередуются аморфные и кристаллические участки. После гидролиза аморфных участков остаются веретенообразные кристаллиты длиной 200-300 нм (рис. 2а).

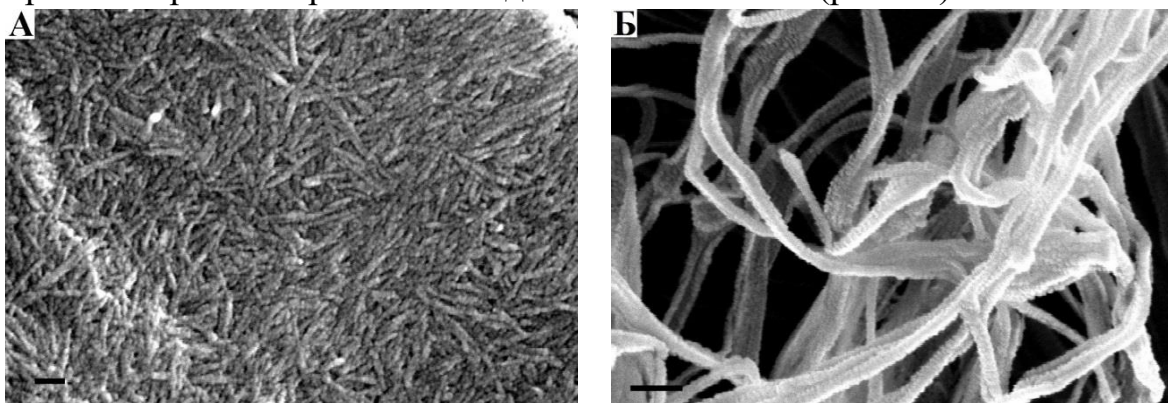


Рисунок 2 – Образцы микрокристаллической целлюлозы:
а – МКЦ из хлопковой целлюлозы, б – МКЦ из бактериальной целлюлозы .
Масштабная линейка 100 нм

При гидролизе БЦ микрофибриллы уменьшаются в диаметре без укорочения (рис. 2б), то есть аморфные участки микрофибрилл БЦ расположены только на их поверхности.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный

университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 15.8815.2017/БЧ) Минобрнауки РФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чухчин Д.Г., Малков А.В., Тышкунова И.В., Майер Л.В., Новожилов Е.В. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ // Кристаллография. – 2016. – № 3. – С. 375-379.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНА МХА *POLYTRICHUM COMMUNE*

Н.В. Ульяновский¹, Д.С. Косяков¹, И.С. Шаврина¹, И.И. Пиковской¹, О.Ю. Хорошев¹, С.Л. Шестаков¹, С.А. Покрышкин¹, А.П. Карманов²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Dioxane lignin preparation was isolated from moss *Polytrichum commune* and characterized by the methods of high-resolution mass spectrometry, NMR spectroscopy, IR spectroscopy, elemental analysis, exclusion chromatography, pyrolytic gas chromatography/mass spectrometry. The data obtained can be considered as a reliable evidence of presence of lignin in mosses. They demonstrate that moss lignin belongs to the H/G class and close to the lignins of grasses.

Мхи (бриофиты), насчитывают более 10 000 видов растений [1] и могут рассматриваться в качестве потенциального источника широкого круга ценных биологически активных соединений. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию компонентного состава мхов, до сих пор нет однозначного мнения о наличии в них лигнина.

В ранних работах (60-70 г.г.) установлено присутствие лигнина в некоторых видах «гигантских» мхов, в которых данный полимер, по мнению авторов, выполняет лишь механическую функцию, а все остальные бриофиты характеризуются его отсутствием [2]. В обзоре Венга и Чапла [3], ссылаясь на применение сильно устаревших методов, подвергаются сильной критике исследования, показавшие наличие данного полимера в водорослях и мхах. В качестве основного доказательства отсутствия лигнина авторы приводят отрицательные результаты иммуноферментного

анализа на фенольные мономерные соединения – предшественники лигнинных веществ.

Тем не менее, в работе [4] показано, что кукушкин лен (*Polytrichum commune*) – один из наиболее распространённых многолетних листостебельных мхов – содержит более 10% лигниноподобных соединений. С помощью классических методов физикохимии полимеров установлены конформационные и топологические характеристики макромолекул, сделан вывод о близости изучаемого препарата лигнина к древесным лигнинам хвойных пород.

Целью настоящей работы являлось выделение препарата диоксанлигнина из мха *Polytrichum commune* и его комплексная характеристика.

Диоксанлигнин выделен из воздушно-сухого мха, после удаления экстрактивных веществ ацетоном в аппарате Сокслета, по методу Пеппера [5]. Выход полученного препарата составил 8%. Препарат подвергался дополнительной очистке переосаждением в диэтиловый эфир.

Для определения молекулярно-массовых характеристик полученного препарата использовали метод эксклюзионной хроматографии. Результаты анализа: $M_n = 1140$ Да, $M_w = 2750$ Да, показатель полидисперсности (M_w/M_n) составил 2.4.

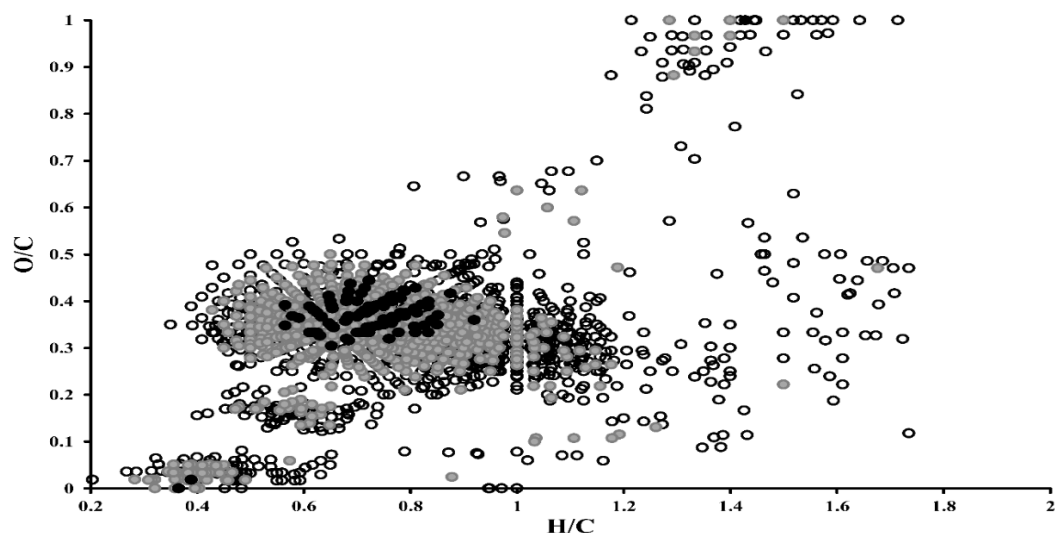


Рисунок 1 – Диаграмма ван Кревелена препарата диоксанлигнина *Polytrichum commune*, где ○ – пики с интенсивностью в масс-спектре менее 1%, ● - с интенсивностью от 1 до 10%, ● - с интенсивностью более 10%.

Масс-спектры высокого разрешения (70000 FWHM) регистрировались с использованием масс-спектрометра Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США) на основе орбитальной ионной ловушки. С целью

наиболее полной характеристики выделенного препарата диоксанлигнина, с учетом определенных брутто-формул для каждого иона в спектре, построена диаграмма ван Кревелена (Рисунок 1). Область в диапазоне Н/С от 0.4 до 1.2 и О/С от 0.2 до 0.5 является основной и содержит максимальное количество пиков, в том числе наиболее интенсивных. Она характерна для типичных лигнинов и содержит точки, соответствующие олиголигнолам. Помимо этого, также наблюдаются в значительных количествах лигноуглеводные комплексы (Н/С от 1.2 до 1.8 и О/С от 0.8 до 1.0) и конденсированные полиароматические соединения (Н/С от 0.3 до 0.7 и О/С от 0.0 до 0.1).

Методом пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии установлено соотношение гваяцильных (G), сирингильных (S) и *para*-оксифинильных (H) структур диоксанлигнина *Polytrichum commune*, которое составило 35, 7 и 58% соответственно. Данное соотношение позволяет отнести выделенный препарат к лигнинам Н/G типа, характерным для травянистых растений.

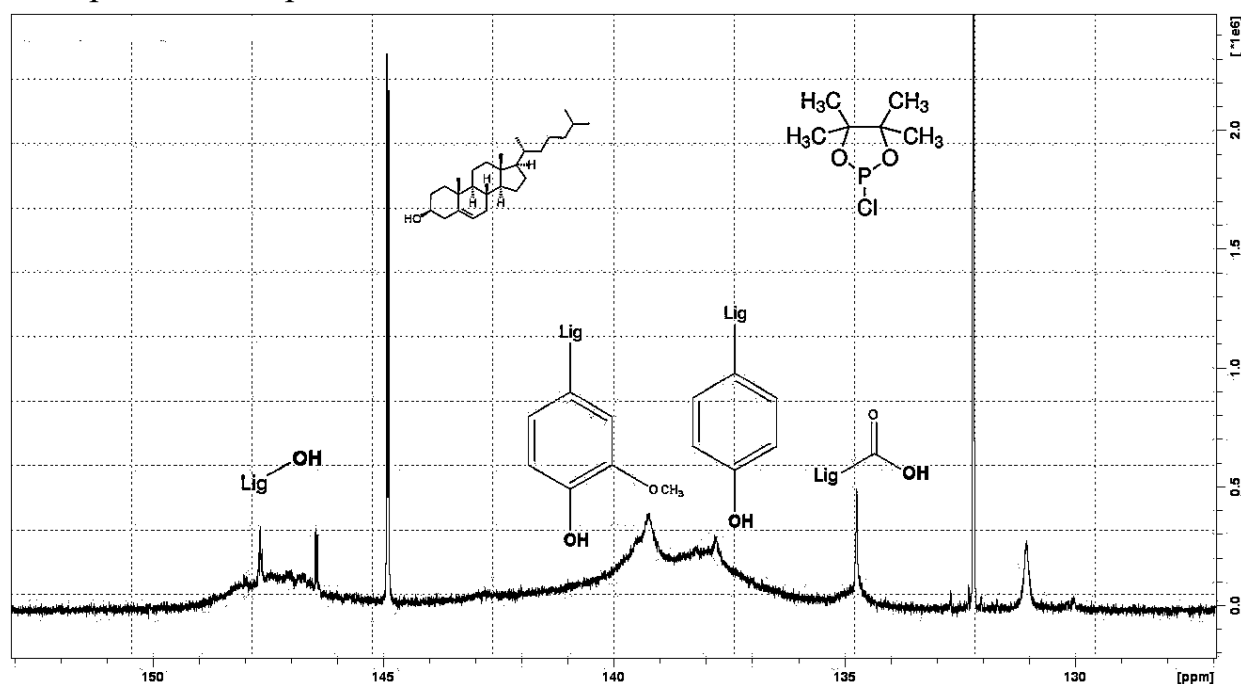


Рисунок 2 – ЯМР спектр фосфитилированного образца лигнина на ядрах P^{31} для определения содержания гидроксильных групп.

Расчет содержания функциональных групп проводили на основе данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C (метоксильные группы) и ^{31}P (гидроксильные группы с предварительной дериватизацией фосфитилирующим агентом) с использованием внутренних стандартов.

Согласно полученным данным, массовая доля групп –OCH₃ в образце составила 4.1 ± 0.2%, алифатических гидроксильных групп – 2.1 ± 0.1%, фенольных – 6.1 ± 0.3% и карбоксильных – 0.36 ± 0.02 %. Результаты функционального анализа хорошо согласуются с данными пиролитической ГХ-МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделенный препарат диоксанлигнина мха *Polytrichum commune* на основе данных инструментального анализа может быть отнесен к типичным лигнинам, характерным для травянистых растений. Полученные результаты являются доказательством присутствия лигнинов в тканях растений отдела бриофитов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troitsky A.V., Ignatov M.S., Bobrova V.K., Milyutina I.A. Contribution of genosystematics to current concepts of phylogeny and classification of bryophytes // *Biochemistry*. 2007. Vol. 72. P. 1368–1376.
2. Siegel S.M. Evidence for the presence of lignin in moss gametophytes // *American Journal of Botany*. 1969. Vol. 56. P. 175–179.
3. Weng J.K., Chapple C. The origin and evolution of lignin biosynthesis // *New Phytologist*. 2010. Vol. 187. P. 273-285.
4. Карманов А.П., Кочева Л.С., Карманова Ю.А. Исследование лигнина мха *Polytrichum commune* // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 109-114.
5. Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium // *Canadian Journal of Chemistry*. 1959. Vol. 37. P. 1241-1248.
6. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Anikeenko E.A., Gorbova N.S. Negative ion mode atmospheric pressure ionization methods in lignin mass spectrometry: A comparative study // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2016. Vol. 30. P. 2099-2108.

ХАРАКТЕРИСТИКА СУБКРИТИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ КОРЫ БЕРЕЗЫ

*Д.И. Фалев, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, С.А. Покрышкин,
А.С. Почтовалова
Северный (Арктический) федеральный университет, Центр
коллективного пользования научным оборудованием "Арктика"*

Natural pentacyclic triterpenoids, possessing a high biological activity, are of great interest as a raw material for the production of drugs with a wide spectrum of action. Therefore, the development of highly efficient methods of extraction of such compounds from plant biomass is very important.

In the present study it was shown that the pressurized extraction can be considered as the most effective method of triterpenoids isolation. The characteristic of the chemical composition and antioxidant activity of the birch bark extracts obtained with different subcritical solvents was done using the methods of gas chromatography/mass spectrometry and high-resolution orbitrap mass spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Экстрактивные вещества древесных растений, наряду с основными составляющими биомассы (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы) имеют большое значение как экологически чистый возобновляемый источник широкого круга ценных соединений, обладающих высокой биологической активностью. Среди них особого внимания заслуживают пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ), широко известные гепатопротекторными, противовирусными, противоопухолевыми и антибактериальными свойствами [1].

Наиболее богата тритерпеноидами (до 40%) внешняя часть коры (береста). В ней доминирует бетулин, на который приходится 10-35% в зависимости от вида березы, места и условий ее произрастания, возраста дерева и других факторов [3]. Несмотря на распространенность объекта исследования, полный химический состав экстрактивных веществ бересты до сих пор не выяснен, а имеющиеся в литературе публикации могут содержать противоречивые сведения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкостная экстракция под давлением (экстракция субкритическими растворителями, ЖЭД) при работе с биомассой растений часто демонстрирует наилучшие результаты по сравнению другими методами

экстракции за счет возможности выбора широкого круга экстрагентов с различной полярностью и использования весьма высоких температур и давления [4]. Было установлено что наилучшие результаты по извлечению ПЦТТ, с использованием системы ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex, США), получаются при экстракции метанолом, температуре 100°С и рабочим давлением 100 атмосфер.

Для понимания специфики действия различных экстрагентов, разработки путей дальнейшего использования получаемых экстрактов, а также создания новых аналитических методик определения различных компонентов необходимо иметь информацию о химическом составе и свойствах экстрактивных веществ, выделенных методом ЖЭД.

В таблице 1 приведены данные об общем выходе экстрактивных веществ при извлечении различными растворителями при оптимальных температурах, а также величины их антиоксидантной активности (АА), являющейся интегральной характеристикой присутствия в экстрактах целого ряда ценных биологически активных соединений (прежде всего, фенольной природы).

Таблица 1 – Выход экстрактивных веществ и антиоксидантная активность экстрактов бересты в единицах тролокса.

Экстрагент	Температура, °С	Выход экстрактивных веществ, г/кг			Антиоксидантная активность, г/кг	
		Всего	ПЦТТ	Другие	Для бересты	Для экстрактивных веществ
Вода	200	97.7	0.44	97.3	58.6	600
Метанол	100	448	312	136	118	265
Этанол	100	408	292	116	115	283
Изопропанол	100	405	281	124	114	282
Ацетонитрил	200	415	298	117	160	387
Хлороформ	150	393	289	104	97.7	249
Дихлорметан	150	373	269	104	91.4	245
Ацетон	150	445	298	147	123	278
Гексан	200	309	252	57.4	30.3	98

Идентификация индивидуальных компонентов экстрактов методом ГХ-МС (рис. 1) показала, что все органические растворители в оптимальных условиях дают близкие наборы соединений, относящихся в основном к классам углеводородов (главным образом C_{11} – C_{17}), сесквитерпенов (α -бергамотен, α -сантален и др.) жирных спиртов и кислот (генэйкозанол, 1,2-дипальмитин, 1,3-дипальмитин, α -моностеарин, 2-монопальмитин и др.), а также стероидов (ланостерин, стигмастерин, β -ситостерин) и пентациклических тритерпеноидов.

Учитывая естественные ограничения газохроматографического анализа, связанные с невозможностью изучения термолабильных, высокомолекулярных и нелетучих соединений, для более полной характеристики экстрактов использован метод масс-спектрометрии высокого разрешения с химической ионизацией при атмосферном давлении.

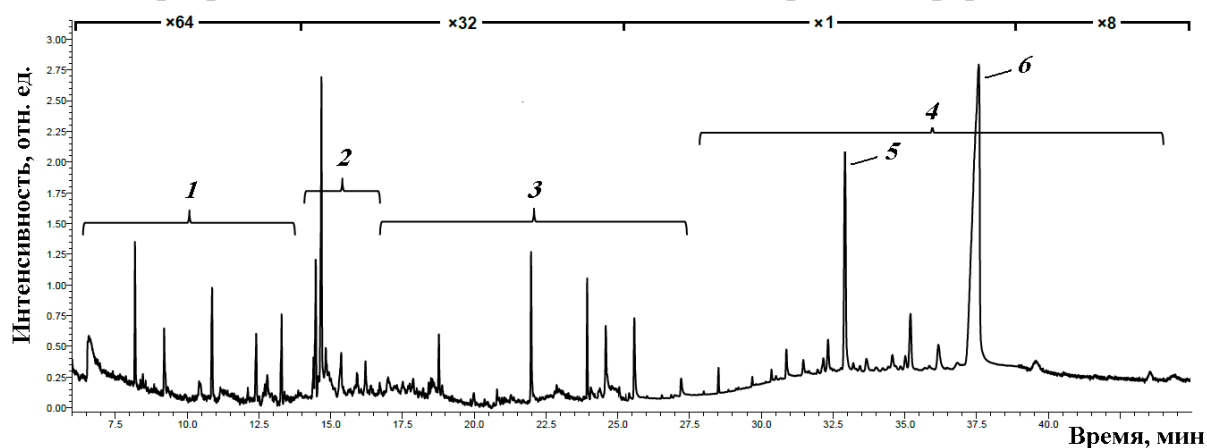


Рисунок 1 – ГХ-МС хроматограмма метанольного экстракта березовой коры (1- углеводороды, 2 - сесквитерпены, 3 - жирные спирты и кислоты, 4 - стероиды и тритерпеноиды, из которых: 5 - лупеол, 6 - бетулин).

Для выявления небольших различий в чрезвычайно сложных масс-спектрах органических экстрактов нами использован хемометрический метод главных компонент [5]. Диаграммы счетов и нагрузок, представленные на рисунке 2, показывают, что для адекватного анализа данных достаточно рассмотрения двух главных компонент (PC1 и PC2), охватывающих в сумме 66% всех наблюдаемых различий. При этом наблюдается закономерная группировка растворителей в зависимости от их свойств (рис. 2а). По данным графика нагрузок (рис. 2б) алифатические спирты наиболее сильно отличаются присутствием в масс-спектрах экстрактов ионов с m/z 177.1273, 331.2841 и 359.3152, относящимся к соединениям с брутто-формулами $C_{12}H_{16}O$, $C_{19}H_{38}O_4$ и $C_{21}H_{42}O_4$ соответственно. Первое может быть приписано множеству алкилзамещенных фенольных структур, а два других, по видимому,

являются глицериновыми эфирами жирных кислот. Специфика неполярных экстрагентов (дихлорметан, гексан) наиболее сильно проявляется в извлечении наиболее липофильных тритерпеноидов (моноолов) с брутто-формулой $C_{30}H_{48}O$, дающих протонированные молекулы с m/z 425.3776. Ацетон, сильно выделяющийся среди растворителей по величине компоненты PC2, проявляет большую избирательность в извлечении ряда низкомолекулярных веществ, например C_6H_8O и $C_7H_{10}O_2$ (m/z 97.0647 и 127.0754), имеющих, вероятно, фурановую природу.

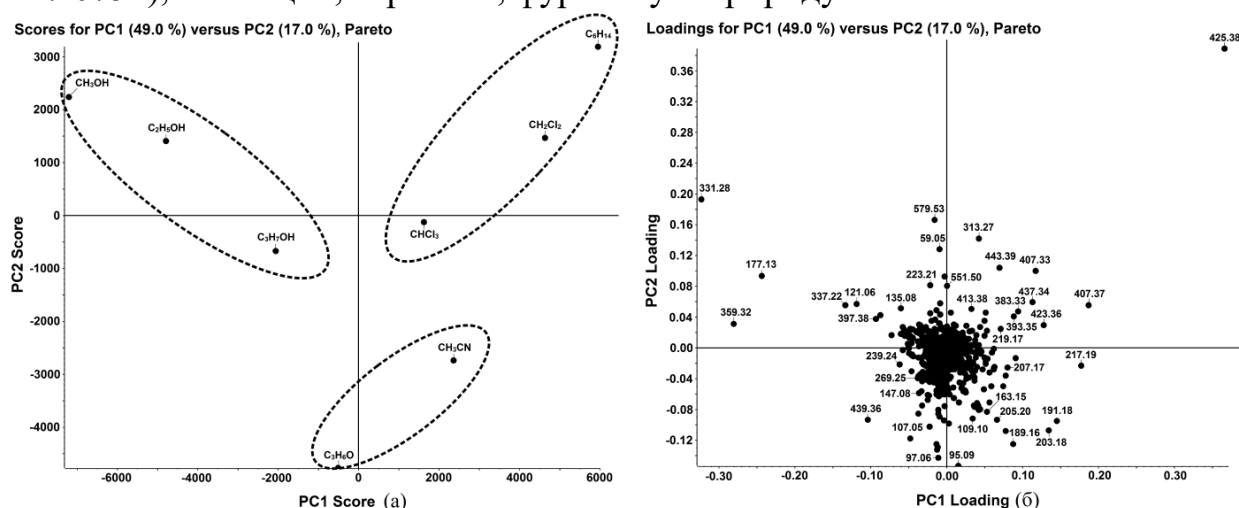


Рисунок 2 – Сравнение масс-спектров экстрактов бересты, полученных с использованием различных растворителей, методом анализа главных компонент. Диаграммы счетов (а) и нагрузок (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракция субкритическими растворителями является наиболее экспрессным и эффективным методом извлечения пентациклических тритерпеноидов из растительного сырья.

Установлено, что исследованные органические растворители в оптимальных условиях извлекают сходный набор экстрактивных веществ, отличаясь при этом определенной избирательностью по отношению к определенным классам соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Alakurtti, T. Makela, S. Koskimies, J. Yli-Kauhaluoma, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2006, **29**, 1.
2. А.Н. Кислицын, *Химия древесины*, 1994, **3**, 3.
3. G.A. Tolstikov, O.B. Flekhter, E.E. Shultz, L.A. Baltina, A.G. Tolstikov, *Chem. Sustain. Develop.*, 2005, **13**, 1.
4. Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, Д.И. Фалёв, Масс-

спектрометрия, 2013, 4, 237. [D.S.Kosyakov, N.V. Ul'yanovskii, D.I. Falev, J. Anal. Chem. (Int. Ed.), 2014, 69, 50.]

5. R.G. Brereton, Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2003, 489 p.

МЕТОДЫ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИКОВ

О.А. Фридман, А.В. Сорокина

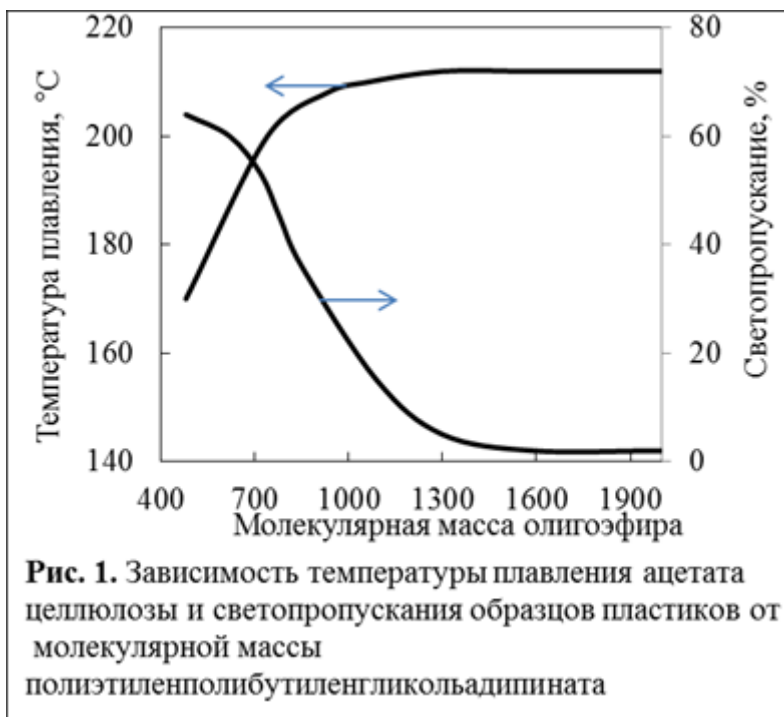
Владимирский государственный университет, г. Владимир

e-mail: eklip.nauka@mail.ru

Considered the possibility of chemical modification of plasticized cellulose acetate by introducing into the melt of reactive oligomeric compound - diisocyanate oligoester. The introduction of small amounts of diisocyanate oligoester significantly change the rheological, thermal and mechanical properties of cellulose acetate plastics.

Метод физической модификации ацетата целлюлозы – пластификация, единственный в настоящее время способ получения термопластичных материалов на основе этого полимера. В литературе описаны разнообразные методы химической модификации ацетата целлюлозы, но они основаны на предварительном переводе полимера в раствор [1]. Такого рода модификация представляет практический интерес только в том случае, когда конечной целью является получение волокон или плёнок. При получении пластиков химическое модифицирование необходимо вести в расплаве. В тоже время, перевод ацетата целлюлозы в расплав невозможен без применения пластификаторов, которые, в отличие от растворителей, остаются в полимерном материале после завершения процесса формования изделий. Однако возможно совместное применение методов физической и химической модификации.

В настоящей работе методом привитой сополимеризации по реакции конденсации проведена химическая модификация пластифицированного диэтилфталатом ацетата целлюлозы. Ацетат целлюлозы имел среднюю



степень замещения 2,5. Таким образом, на две мономерные единицы приходилась одна незамещённая гидроксильная группа, а на одну макромолекулу ацетата целлюлозы 100 – 150 незамещённых гидроксильных групп. В качестве сополимера использовался реакционноспособный олигомер – олигоэфирдиизоцианат.

Выбор

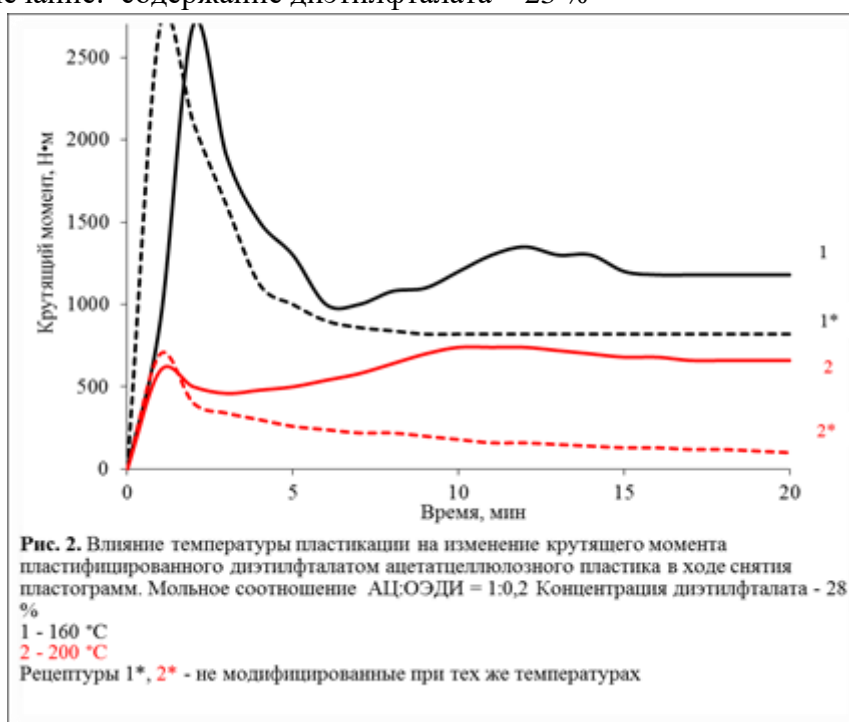
химического состава и молекулярной массы олигоэфира основывался на результатах исследования пластифицирующего действия на ацетат целлюлозы сложных олигоэфиров с различной молекулярной массой.

Как видно из рис.1, олигоэфиры с молекулярной массой ниже 650 по эффективности пластифицирующего действия близки к диэтилфталату, тогда как олигоэфиры с молекулярной массой более 1600, в отсутствие диэфирных пластификаторов, не оказывают пластифицирующего действия на ацетат целлюлозы. Этот вывод основывается на том обстоятельстве, что начиная с молекулярной массы 1000, температура плавления ацетата целлюлозы почти не зависит от величины молекулярной массы олигоэфира, а, судя по светопропусканию образцов пластиков, система является двухфазной. Однако смеси ди- и олигоэфирных пластификаторов даже в весовом соотношении 2:1 термодинамически совместимы с ацетатом целлюлозы. При этом даже олигоэфир с молекулярной массой 2000, проявляет в смеси с диэтилфталатом пластифицирующий эффект.

Таблица 1 – Влияние концентрации полиэтиленбутиленгликольадипината (ММ-2000) на свойства композиции ацетат целлюлозы - диэтилфталат

Содержание олигоэфира, %	Изгибающее напряжение, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость кДж/м ²	Теплостойкость, °С	Температура хрупкости, °С
0	77	54	13	57	94	0
4,8	71	48	17	77	90	0
9	63	44	23	65	85	0
13	55	37	24	99	83	- 5
17	51	36	24	96	86	0
23	40	31	29	95	88	- 5

Примечание: содержание диэтилфталата – 23 %



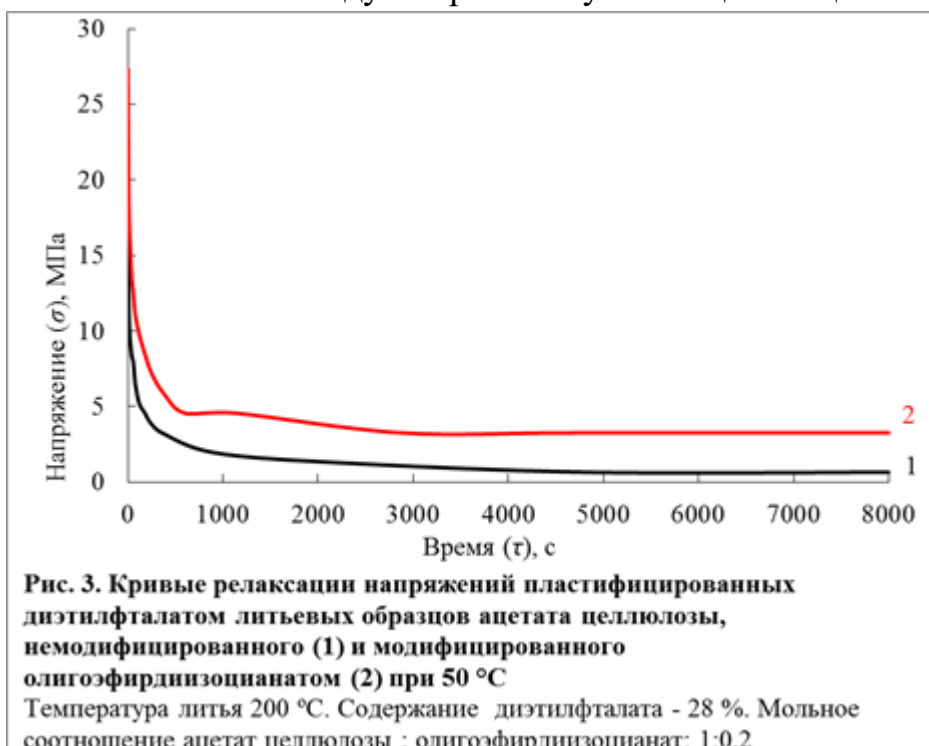
Основываясь на литературных данных [2-3] , можно предположить разнообразные схемы модификации ацетата целлюлозы олигоэфирдиизоцианатом. Вероятность прохождения реакции по той или иной схеме, по-видимому, зависит от температуры и продолжительности процесса.

При температурах выше 190°С изоцианатные группы, главным образом, расходятся на сшивание макромолекул ацетата целлюлозы. Это обстоятельство предопределило выбор молекулярной массы олигоэфира,

так как бифункциональные соединения на основе олигоэфира с молекулярной массой менее 1500, сшивают ацетат целлюлозы уже при низких температурах, что делает невозможным последующее формование изделий.

Химическую модификацию ацетата целлюлозы олигоэфирдиизоцианатом проводили в смесителе роторного типа, сконструированном таким образом, чтобы перемешиваемые потоки расплава были тангенциально направлены по отношению друг к другу. Ацетат целлюлозы, низкомолекулярный пластификатор - диэтилфталат, стабилизаторы и олигоэфирдиизоцианат помещали в камеру двухроторного смесителя, разогретую до заданной температуры в интервале от 160 до 200°C. Процесс термопластичности и химической модификации вели в течение 20 минут, контролируя его по изменению величины крутящего момента на приводе роторного смесителя. Полученные пластограммы приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, введение в расплав ацетатцеллюлозного пластика олигоэфирдиизоцианата приводит к росту вязкости расплава, в тем большей степени, чем выше температура процесса и, как следствие, повышению величины крутящего момента.

Наряду со снижением величины показателя текучести расплава (ПТР), повышение крутящего момента напрямую свидетельствует об образовании «мостиков» между макромолекулами ацетата целлюлозы.



Наиболее полно эффект модификации проявляется в росте условно-равновесного напряжения в ходе снятия кривых релаксации напряжения при 50°C (рис.3). Последнее очень важно в целях предотвращения коробления изделий в ходе их эксплуатации. Именно коробление изделий в конечном итоге препятствовало расширению областей применения ацетатцеллюлозных пластиков, ограничиваясь только изготовлением изделий, армированных металлом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фридман О.А., Сорокина А.В.* Перспективные направления синтеза и химической модификации ацетатов целлюлозы // *Химия растительного сырья*. 2014. № 1. С. 37-52.
2. *Саундерс Дж. Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. Москва, Химия, 1968.
3. *Prisacariu C.* Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. Springer-Verlag.Wien, 2011.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ КАРТОНА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА ФЕРМЕНТАТИВНЫМ МЕТОДОМ

И.А. Хадыко, М.А. Немирова, Е.В. Новожилов
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

Cardboard samples pretreatment was performed by deflaking and mechanical breakdown with the presence of liquid nitrogen. Available to the action of amylolytic enzymes amount of starch was defined after pretreatment of cardboard.

Макулатура из гофротары широко используется в качестве вторичного сырья на бумажных фабриках России. При переработке макулатуры крахмалопродукты частично остаются на волокне, частично переходят в окружающую волокна жидкость, что приводит к их накоплению в массе и оборотной воде при повторных циклах использования [1,2].

Для определения количества крахмала в картоне и макулатуре перспективным направлением является использование амилолитических ферментных препаратов. В методе SCAN P 91:09 [3] используют термостабильные амилазы, но для экстракции крахмала из картона

используют высокотемпературную щелочную обработку, которая может приводить к деструкции частично разрушенного крахмала.

Целью работы является оценка доступности крахмала картона для действия амилолитических ферментов после предварительного механического разрушения структуры картона.

Для испытаний был выбран трехслойный гофрокартон производства ОАО «Архангельский ЦБК» марки Т-23 (Кабардинский). Для выработки этого картона использовали бумагу для гофрирования и картон крафт-лайнера. Оба вида картонно-бумажной продукции были изготовлены из смеси небеленой сульфатной хвойной целлюлозы и лиственной нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы (в разных соотношениях) без добавления крахмала. Расход крахмального связующего, взятого склеивания слоев гофрокартона, был известен по данным производства. Расчетное количество крахмала на основании общего его расхода составило 22,5 кг на 1 т гофрокартона. Потери крахмального связующего отсутствовали, оно полностью оставалось в составе готовой продукции – гофрокартона.

В качестве метода обработки использовали криомеханическую обработку. Известную навеску гофрокартона после набухания в воде и замораживания в жидком азоте пропускали через ручную мельницу, охлажденную с помощью жидкого азота. В полученную массу добавляли дистиллированную воду. Волокнистую суспензию подвергали ферментативной обработке амилолитическими препаратами компании Novozymes (Дания): сначала вносили альфа-амилазу BAN 480L (активность 480 KNU/g), через 1 час обработки добавляли глюкоамилазу Saczyme (активность 750 AGU/g) и выдерживали еще 1 час. Условия обработки: температура 60 °С, среда – 0,05 М Na-ацетатный буфер pH 5.0. Далее определяли концентрацию глюкозы глюкозооксидазно-пероксидазным методом на глюкозиметре Энзискан-Ультра фирмы ООО НПФ «Лабовэй». По концентрации глюкозы рассчитывали содержание крахмала в картоне, оно составило – 19,0 мг/г картона.

Для подготовки использовали также механическое разволокнение гофрокартона в воде. Разволокнение проводили на блендере при 2% концентрации массы в течение 2 мин. Проводили ферментативную обработку суспензии волокнистой массы амилазами, после чего определяли концентрацию глюкозы, также как после криомеханической обработки. При таком способе подготовки было определено 18,6 мг крахмала на 1 г картона,

Предварительное разволокнение картона, а также его криомеханическая дезинтеграция не позволяют определить все количество крахмала, содержащее в образце картона из первичных полуфабрикатов. Это свидетельствует о том, что уже после первого цикла производства на стадии склейки листов гофрокартона, часть крахмального связующего глубоко проникает в микроструктуру волокон. Компоненты клейстера обладают высокой способностью к впитыванию в пористую структуру бумажного листа, а их удержанию способствует усадка, сжатие и ороговение волокон в процессе сушки гофрокартона. Для определения содержания крахмала в картоне необходимо применение химических реагентов для экстракции крахмала из структуры волокон.

Исследование выполнено при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 15.8815.2017/БЧ) Минобрнауки РФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности Сев. (Арктич.) Федер. Ун-т. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. – 364 с.
2. Hernadi, A., LeleI. Using α -amylase to improve the secondary fiber quality // *Papiripar.* - 2004. – Vol. 48. – No 3. - P. 97-106.
3. SCAN-P 91:09 SCAN-W 13:09. Paper, board and process waters. Starchcontent. - Accepted 2008. – 10 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГНИНА

С.С. Хвиузов¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, М.А. Гусакова¹, А.С. Волков², Г.Д. Копосов²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

The electrical and physical properties of the polymer matrix on the basis of polystyrene with lignin were characterized by the method of the dielectric impedance spectroscopy in an alternating electric field in the frequency range from 10^{-2} to 10^7 Hz. Complex permittivity, dielectric loss factor, conductivity of lignin and films made of lignin in polystyrene were defined.

Одной из важнейших задач природопользования является использование возобновляемых растительных полимеров. Лигнины за счет особенностей их строения (ароматической природы и наличия системы сопряжений в макромолекулах, реакционной способности, высокого содержания углерода) обладают электропроводящими свойствами [1], что позволяет рассматривать их как ценное сырье для производства новых видов материалов [2,3]. В связи с этим, целью данной работы является исследование электрофизических свойств малоизмененного препарата лигнина и композиционного материала на его основе.

В настоящее время неразрушающий метод импедансной спектроскопии получил широкое распространение для изучения электрофизических свойств различных материалов. Принцип данного метода состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе, отношение данных величин называют импедансом. Метод импедансной спектроскопии заключается в измерении частотных зависимостей действительной Z' и мнимой Z'' компонент комплексного импеданса. При анализе экспериментальных результатов частотные зависимости Z' и Z'' аппроксимируют расчетными значениями импеданса модельной электрической цепи (приближение эквивалентных схем) [4].

В качестве объекта исследования нами выбран репрезентативный малоизмененный препарат диоксанлигнина, выделенный из можжевельника в количестве 35% от его содержания в древесине. Выделенный препарат лигнина охарактеризован данными функциональной природы: содержание фенольных гидроксильных групп составляет 2,5, карбонильных – 3,7, карбоксильных – 0,7%.

Методом диэлектрической импедансной спектроскопии с помощью спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия) охарактеризованы электрофизические свойства лигнина в переменном электрическом поле в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^7 Гц. По величине удельной электропроводности в диапазоне частот 10^{-2} -10 Гц лигнин относится к диэлектрикам, а в диапазоне частот 10^5 - 10^7 Гц – к полупроводникам [5]. Полученные нами величины удельной электропроводности в диапазоне 10^{-14} - 10^{-7} См/см характерны для лигнинов [2]. Лигнин в воздушно-сухом состоянии способен адсорбировать воду, что приводит к увеличению электропроводности. В связи с этим, для дальнейших исследований нами использован композиционный материал, представляющий лигнин, внедренный в полистирольную матрицу.

Для получения пленок лигнина в раствор полистирола в толуоле вносили заданный объем раствора лигнина в диоксане и высушивали при комнатной температуре. Концентрация лигнина в пленках составила от 2 до 33%, равномерность распределения лигнина была подтверждена методом ИК-спектроскопии. На рисунке 1 представлены зависимости удельной электрической проводимости лигнина и пленки лигнина в полистироле, концентрацией 22%.

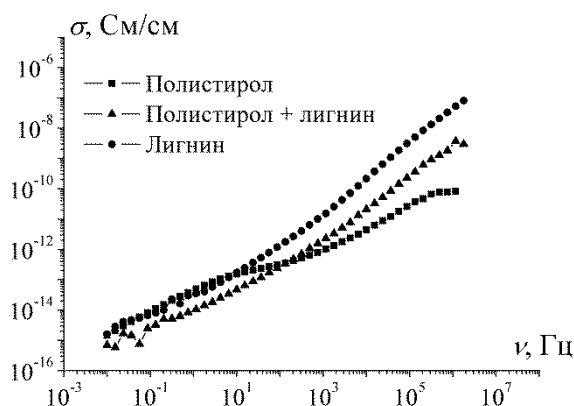


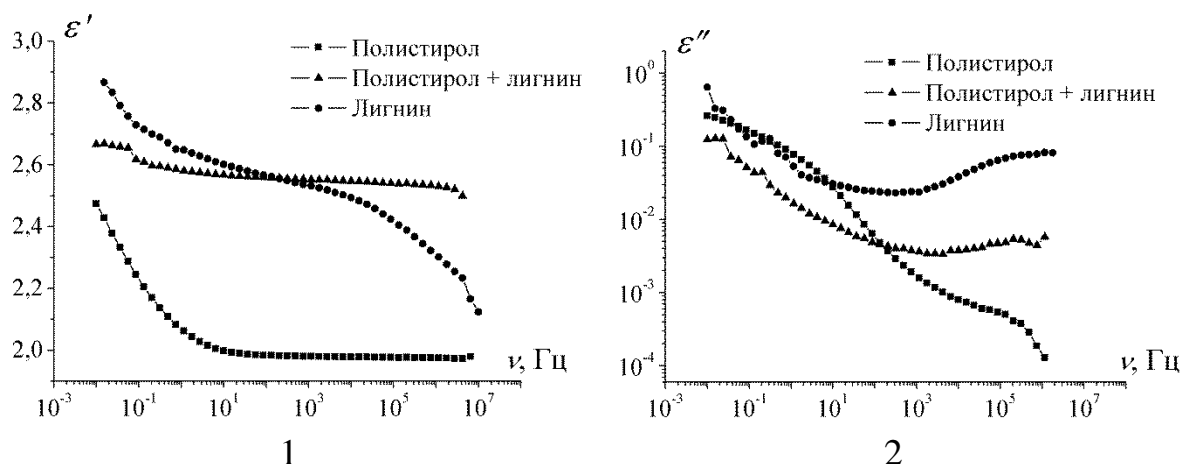
Рисунок 1 – Зависимость изменения удельной электрической проводимости от частоты электрического поля

По величине удельной электропроводности полистирол относится к диэлектрикам в исследуемом диапазоне частот электрического поля. Введение в матрицу полистирола лигнина в количестве более 22% приводит к росту электропроводности, что, вероятно, обусловлено образованием достаточной сетки лигнинного полимера, проводящего электрический ток. Данный эффект свидетельствует о большей электропроводности лигнина по сравнению с полистиролом.

В полимерах с сопряженными двойными связями реализуется, как правило, электронный механизм проводимости. Природный лигнин имеет полифункциональный состав и содержит метоксильные, фенольные и алифатические гидроксильные, кетонные и альдегидные группы, обладающие электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, которые вместе с ароматическими кольцами и ненасыщенными углерод-углеродными связями за счет системы сопряженных π -связей обеспечивают электропроводные свойства природного полимера. В последние годы развивается модель механизма проводимости в полимерных диэлектриках, основанная на понятии «полиэлектролита», имеющего заряженные звенья. Мономерное звено приобретает заряд после диссоциации, в результате которой образуется заряженное полимерное звено и «противоион». Согласно этой концепции, носителями заряда в полимере являются

противоионы, тогда как заряженные звенья – неподвижны [5]. В макромолекулах лигнина диссоциирующими группами выступают фенольные гидроксильные и карбоксильные группы.

Взаимодействие диэлектрика с электрическим полем сопровождается поляризацией вещества. Параметр действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' характеризует поляризацию диэлектрика при данной частоте электрического поля, а фактор диэлектрических потерь ϵ'' – потери энергии электрического поля за счет релаксационных процессов и проводимости, изменения данных величин от частоты электрического поля представлены на рисунке 2.



1 – действительная часть, 2 – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости

Рисунок 2 – Зависимость изменения компонент диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля

В неполярных диэлектриках дипольный момент, индуцируемый электрическим полем, возникает за счет электронной или атомной поляризации. При низких частотах в диапазоне 10^{-2} -10 Гц за счет поляризации молекул полимера наблюдается возрастание величины ϵ' . Наибольшие значения ϵ' характерны для лигнина, что обусловлено наличием дополнительной ориентационной поляризации функциональных групп лигнина. Введение лигнина в матрицу полистирола также приводит к увеличению ϵ' композиционного материала. В диапазоне частот 10^{-2} - 10^2 Гц наблюдается увеличение фактора диэлектрических потерь за счет большей поляризации молекул. Наибольшие величины параметра ϵ'' в диапазоне частот 10- 10^2 Гц для полистирола, а в области частот 10^2 - 10^7 Гц для лигнина обусловлены относительно большей электропроводностью полимеров в данном диапазоне частот. Таким образом, полученные данные показывают, что введение в матрицу полистирола лигнина, обладающего

электропроводными свойствами в области высоких частот, позволяет значительно изменить электрофизические свойства композиционного материала на его основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла «строение – функциональная природа – свойства» природных матриц арктических экосистем».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины, М.: Экология, 1994, 288 с.
2. Гнеденков С.В., Опра Д.П. и др. Литиевые химические источники тока на основе гидролизного лигнина // Электрохимическая энергетика, 2013, т. 13, № 1. с. 23-33.
3. Gindl-Altmatter W., Fürst C. et al. Electrically conductive kraft lignin-based carbon filler for polymers // Carbon, 2015, Vol. 89, pp. 161-168.
4. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник ДВО РАН, 2006, № 5, с. 6-16.
5. Гороховатский Ю.А., Карулина Е.А., Темнов Д.Э. Физика полимерных диэлектриков, СПб.: РГПУ, 2013, 124 с.

АНАЛИЗ ПОРОДНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ И ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПОТОКЕ ЛИСТВЕННОЙ БЕЛЁНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*М.А. Холмова, Е.О. Окулова, А.Ю. Окулов
Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В.Ломоносова*

We analyzed the species composition of the production of wood chips and pulp fibers after cooking. We are assessing the impact of the species composition of the pulp on its physical and mechanical properties. It was found that the species composition of wood chips and fibers after cooking is different. The mechanical strength in the pulp samples correspond to the literature data.

В Северо-западном регионе в настоящее время при производстве листовых полуфабрикатов в основном используется древесина берёзы и осины. Известно, что эти породы отличаются по плотности и химическому составу, а образцы технической целлюлозы, полученные из этих пород, по физико-механическим характеристикам. В связи с этим при производстве листовых полуфабрикатов необходимо осуществлять контроль породного состава древесины в технологическом потоке. При отсутствии такого контроля предприятия сталкиваются с различными трудностями, например, ухудшение стабильности показателей качества получаемой продукции, возникновение смоляных затруднений.

Поэтому целью настоящего исследования было проведение анализа породного состава сырья и волокнистого полуфабриката в технологическом потоке листовых белёной целлюлозы. Для этого с технологической линии производства белёной целлюлозы были проведены отборы образцов технологической щепы с линии загрузки варочного котла и образцы волокнистых полуфабрикатов из выдувного резервуара и после первой ступени промывки. Было сделано три суточных отбора образцов строго через 10 дней. Отбор образцов проводили с задержкой по времени (то есть отбирали образец волокнистого полуфабриката с учётом прохождения его по потоку относительно отбора образца щепы) через каждые 3 часа. Итого один отбор состоит из 8 параллельных образцов в сутки.

Породный состав щепы определяли при обработке образца 1 % раствором гидроокиси натрия. Породный состав волокнистых полуфабрикатов анализировали при помощи метода компьютерной визуализации. Результаты анализа представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Анализ породного состава технологической щепы

Номер отбора	Содержание осины, %								Отклонение, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	49,3	40,9	60,6	62,0	54,0	63,7	52,6	53,1	7,5
2	-	39,3	49,9	30,7	35,3	36,2	46,7	24,5	8,8
3	20,1	12,0	12,9	21,9	21,6	53,7	37,7	40,0	14,7

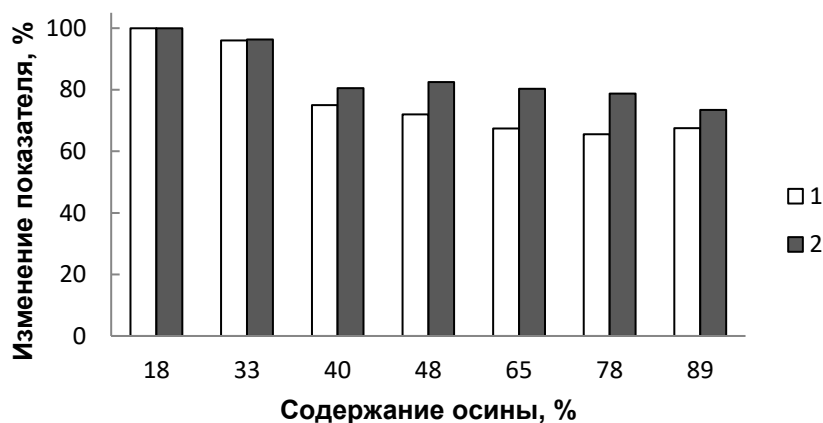
Выявлено, что породный состав щепы в исследуемых образцах колебался от 12 до 64 %. Что касается породного состава волокнистого полуфабриката, то для образцов, отобранных из выдувного резервуара, этот показатель изменяется в диапазоне от 24 до 84 %, а для образцов после первой ступени промывки от 18 до 90 % (по отношению к осине).

Таблица 2 - Анализ породного состава волокнистого полуфабриката

Номер отбора	Содержание осины, %								Отклонение, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	
до промывки									
1	74,4	81,1	83,6	54,2	54,9	54,6	62,8	72,4	12,2
2	-	56,2	69,4	47,1	37,0	67,4	55,0	33,6	13,9
3	23,9	37,4	29,1	65,1	34,3	64,3	60,9	44,4	16,5
после первой ступени промывки									
1	65,3	70,4	89,5	82,2	78,2	80,8	84,2	70,3	8,2
2	-	53,8	67,7	48,5	41,8	74,3	57,4	43,4	12,2
3	23,2	32,3	18,0	63,3	33,3	58,7	47,7	41,5	16,2

Численное значение соотношения осины и берёзы в щепе и в полуфабрикате, полученной из этой щепы не совпадало. Причём, в щепе значения количества осиновой породы всегда были ниже на 1,5 - 42 %. Вероятно, это связано из-за разницы методов определения породного состава щепы и волокнистых полуфабрикатов.

После определения породного состава волокнистые полуфабрикаты были подвергнуты размолу на мельнице Йокро до степени помола 20 °ШР и были изготовлены лабораторные образцы массой 1м² 75 г, у которых были определены физико-механические показатели (разрывная длина и сопротивление продавливанию) (рисунок 1). За 100 % были приняты свойства полуфабриката с содержанием осины 18 %.



1 – сопротивление продавливанию, 2 – разрывная длина

Рисунок 1 – Влияние породного состава волокнистого полуфабриката на его физико-механические показатели

Показатели механической прочности оказались прогнозируемы - у образцов с повышенным содержанием осины показатели разрывной длины, сопротивление продавливанию были ниже, чем у образцов с повышенным содержанием берёзы.

Выводы:

1. Среднее отклонение фракционного состава щепы в технологическом потоке производства лиственной белёной целлюлозы достигает 7,5 – 14,7 %.

2. Среднее отклонение фракционного состава полуфабриката в технологическом потоке производства лиственной белёной целлюлозы достигает 8,2 – 16,5 %.

3. Изменение содержания осины в диапазоне от 18 до 89 % приводит к снижению механической прочности на 27 - 32 %.

*Работа выполнена в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АНАТОМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ РАСТЕНИЙ

*Д.Г. Чухчин, Е.В. Новожилов, К.С. Болотова, А.А. Гурьянова
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*

New data about cellulases and hemicellulases functions concerning modification of plant polysaccharides during building and reorganization of fibre wall are obtained. It is found that exosomes participate in wall structure formation of tracheid and libriform fibre.

Процессы биосинтеза углеводов растениями интенсивно изучаются [1-6]. Основу структуры анатомических элементов растений составляют полисахариды. Живые клетки синтезируют разные полисахариды на разных стадиях развития растений. Ксилоглюкан в первичной стенке связывает целлюлозные микрофибриллы с образованием водородных связей. На отдельных этапах процесса биосинтеза активную роль играют пектиновые вещества и каллоза – линейный полисахарид, построенный из остатков глюкозы, соединенных связью 1-3. Особую функцию выполняет крахмал, который является резервным углеводом. Главными структурными компонентами стенок древесных волокон являются целлюлоза и

гемицеллюлозы, среди которых основными являются ксилан и маннан. Однако во многих случаях не установлены ключевые этапы образования полисахаридных компонентов растений.

В клеточных стенках растений найдены различные ферменты-гидролазы: пектиназы, ксилоглюканэндотрансглюкозидазы, эндо-1,3-β-глюканазы и 1-4 β-D-глюканазы, ксиланазы, маннаназы [1-6]. Очевидно, эти гидролазы включены в модификацию растительных полисахаридов, многие из них принимают участие в реорганизации стенок анатомических элементов: волокон, трахеид, сосудов. Однако физиологическая роль многих ферментов остается предметом дебатов. Не вызывает сомнений только ферментативный гидролиз крахмала под действием амилаз. Особенно много вопросов возникает по поводу участия в биохимических процессах в растениях целлюлаз и гемицеллюлаз [1-6].

Новый подход при подготовке проб древесины, основанный на использовании криомеханической обработки, и микроскопические исследования с помощью микроскопа SEM Sigma VP ZEISS позволили нам получить оригинальные экспериментальные данные. Эти данные потребовали новых подходов к объяснению процессов ферментативной деструкции при формировании структуры анатомических элементов растений. Нами впервые установлено, что древесные волокна, как и сосуды и сердцевинные лучи, изначально построены из рядов изодиаметрических клеток [7]. Установлено, что структура волокна формируется разрушением перегородок между клетками внутри общей оболочки. Гидролиз материала стенки клетки происходит на определенном этапе формирования волокна. В формировании структуры стенок трахеид и волокон либриформа принимают участие экзосомальные везикулы (экзосомы) (Рис. 1А).

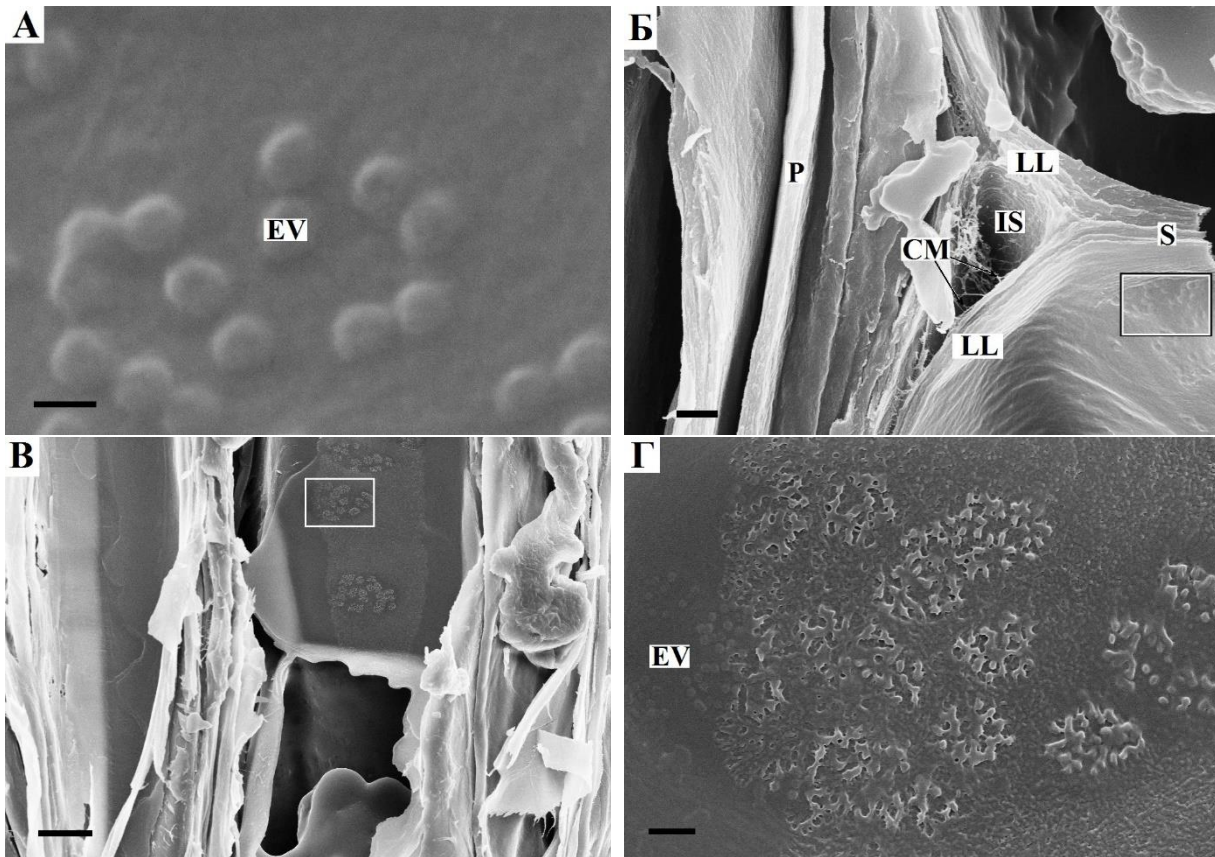


Рисунок 1 – Процесс разрушения клеточных стенок с участием ферментов-гидролаз, транспортируемых экзосомами (образец – ветка березы *Betula pubescens*)

А – экзосомы на внутренней поверхности стенки клетки;

Б – ферментативное разрушение перегородок между клетками аксиальной паренхимы во вторичной флоэме (прямоугольником выделена область локализации экзосом);

Б' – ферментативное разрушение клеточных стенок с участием экзосом. (прямоугольником выделена область, представленная на рис. 1Г);

Г – ферментативная деструкция стенок клеток аксиальной паренхимы во вторичной флоэме.

СМ – целлюлозные микрофибриллы, EV – экзосомы (экзосомальные везикулы),

LL – ламиллярный слой клеточной стенки, P – первичная стенка, S – септа (перегородка), IS – межклеточное пространство.

Масштабные линейки: А – 100 нм, Б – 500 нм, Б' – 5 мкм, Г – 500 нм

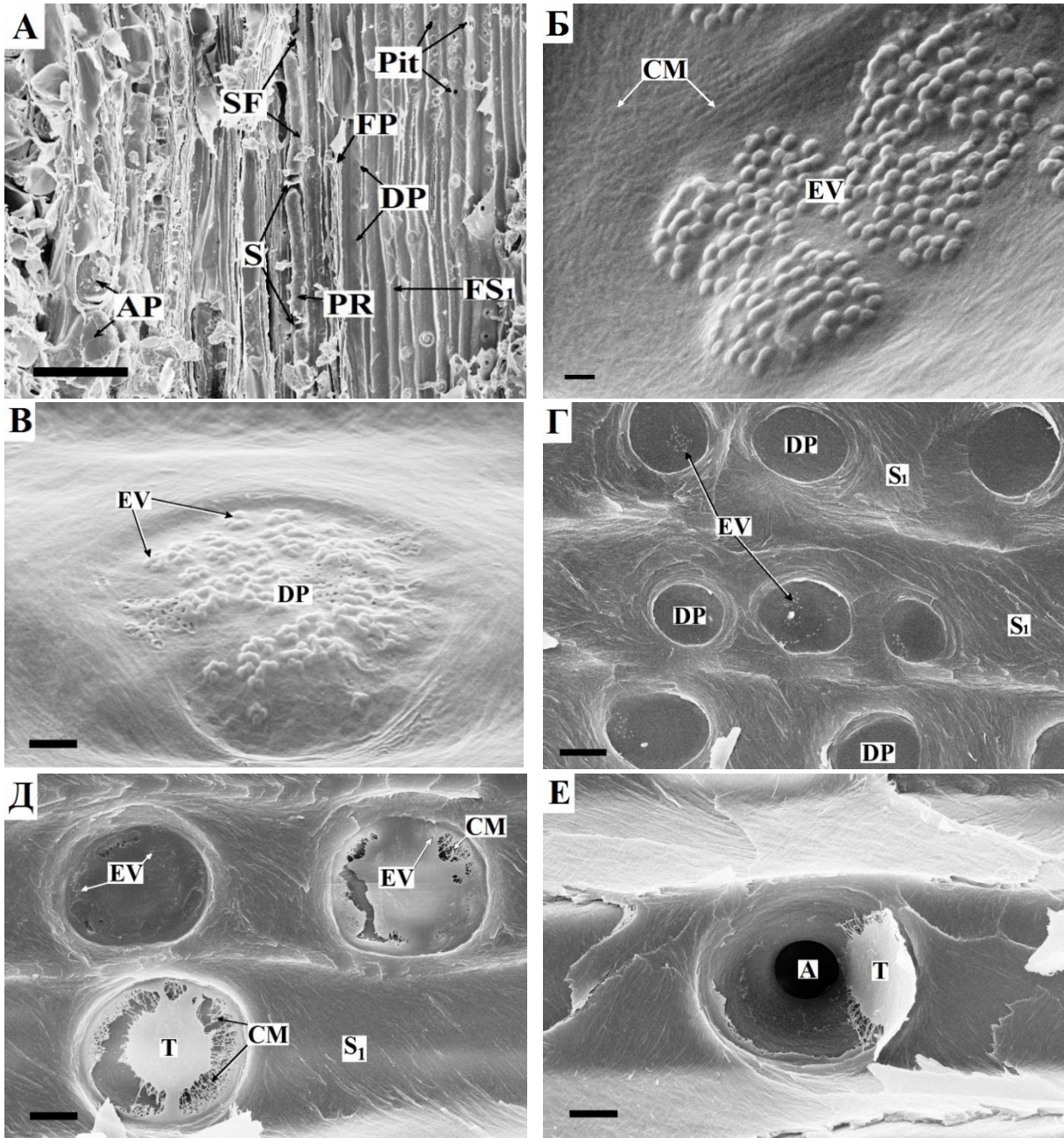


Рисунок 2 – Процесс образования окаймленных пор в трахеидах ели *Picea abies* с участием ферментов-гидролаз, транспортируемых экзосомами. А – радиальный скол флоэмы и ксилемы ветки ели *Picea abies*; Б – экзосомы на внутренней поверхности наружного слоя S_1 трахеиды ели; В, Г – углубления в местах формирования пор в слое S_1 трахеид ели; Д – ферментативная деструкция матрикса первичной стенки Р в месте образования поры и формирование торуса окаймленной поры; Е – вид окаймленной поры со смещенным торусом и раскрытой апертурой. А – апертура поры, АР – аксиальная паренхима, СМ – целлюлозные микрофибриллы, DP – будущая пора, EV – экзосомы (экзосомальные везикулы), FS_1 – волокно, имеющее слой S_1 , FP – волокно, имеющее только первичную стенку Р; Pit – пора, PR – протопласт, S – септа (перегородка), S_1 – наружный слой S_1 вторичной стенки трахеиды, SF – перегородчатое волокно, T – торус. Масштабные линейки: А – 50 мкм, Б – 200 нм, В – 500 нм, Г – 5 мкм, Д – 2 мкм, Е – 2 мкм.

В стенках анатомических элементов флоэмы и ксилемы наблюдаются многочисленные отверстия, называемые порами. Предложена теория (Evert 2006), согласно которой поры в элементах ксилемы развиваются в плазмодесмосодержащих поровых полях в первичных стенках клеток. Образование пор объясняют неутолщением стенки волокон в процессе ее отложения. Мы впервые установили, что поры в волокнах формируются после образования слоя S1 вторичной стенки волокна. Также впервые установлено, что в формировании структуры окаймленных пор трахеид и простых пор волокон либриформа участвуют экзосомы. Обнаружено, что идет локальный гидролиз полисахаридов в местах локализации будущих пор (рис. 2).

Таким образом, получены новые данные о роли целлюлаз и гемицеллюлаз при модификации растительных полисахаридов в процессе строительства и реорганизации стенок волокон.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке базовой части государственного задания (проект № 15.8815.2017/БЧ) Минобрнауки РФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evert R. 2006. Esau's Plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development. 3rd ed. Wiley-Interscience.
2. Cosgrove D. 2016 Plant cell wall extensibility: connecting plant cell growth with cell wall structure, mechanics, and the action of wall-modifying enzymes J. Exp. Bot. (2016) 67 (2): 463-476.
3. Горшкова Т.А. Растительная клеточная стенка как динамичная система / Т.А. Горшкова. М.: Наука, 2007.
4. Minic Z, Jouanin L. 2006. Plant glycoside hydrolases involved in cell wall polysaccharide degradation. Plant Physiol. Biochemistry. 44. (7–9). 435–449.
5. Schröder R, Atkinson R, Redgwell R. 2009. Re-interpreting the role of endo-beta-mannanases as mannan endotransglycosylase/hydrolases in the plant cell wall. Ann Bot. 104(2):197-204.
6. Zhao Y., Song D., Sun J., Li L. 2013. Populus endo-beta-mannanase PtrMAN6 plays a role in coordinating cell wall remodeling with suppression of

secondary wall thickening through generation of oligosaccharide signals. *Plant J.* 74(3): 473-485.

7. Chukhchin D., Bolotova K., Novozhilov E., Aksenov A. 2016. New mechanism of xylem fibre formation from cambial cells. 14th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Autrans – FRANCE. 23-26.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР К АНАЛИЗУ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ЛИГНИНОВ

С.Л. Шестаков, Д.С. Косяков, А.Ю. Кожевников, Н.В. Ульяновский, Ю.А. Попова

*Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным
оборудованием «Арктика»*

The subject of research is the modification of ^{31}P NMR analysis of different types of hydroxyl groups in the lignin samples. ^{31}P NMR spectra are registered using deuterated and nondeuterated solvents in order to compare them. It is obtained that the use of nondeuterated solvent in mixture doesn't influence on the chemical shifts of the ^{31}P NMR spectra and the results of quantitative estimation of the content of different hydroxyl groups in lignin macromolecule. The method is approbated on the sample of dioxane lignin of different types of woods and the quantitative analysis of hydroxyl groups content is implemented.

Определение функционального состава лигнинов является актуальной задачей физикохимии растительных полимеров. Одним из наиболее информативных методов анализа является спектроскопия ядерного магнитного резонанса, к достоинствам которой следует отнести точность и достоверность определения состава, а также то, что образец не разрушается при исследовании. Однако серьезным недостатком ЯМР-спектроскопии является относительно низкая чувствительность, что требует больших концентраций образца. Кроме того, изучение лигнинов методами ЯМР затруднено вследствие их сложной структуры и невозможности растворения некоторых лигнинов в распространенных дейтерированных растворителях.

В работе предложена модификация методики исследования лигнинов методом спектроскопии ^{31}P -ЯМР, описанной в работах [1, 2]. Согласно

данной методике, образцы предварительно фосфитилируются с помощью 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксофосфолана, в результате чего протоны в гидроксильных группах лигнина заменяются фосфорсодержащими остатками. Фосфитилирование позволяет исключить быстрый протонный обмен между гидроксильными группами образца и определять содержание ОН-групп разных сортов: алифатических, гваяцильных, сирингильных, *p*-оксифенильных и карбоксильных.

Реакция фосфитилирования происходит в смеси растворителей, которая содержит пиридин и хлороформ. Для ЯМР-спектроскопии применяются дейтерированные растворители, что, в случае использования пиридина- d_5 многократно увеличивает стоимость анализа. В данной работе предлагается модификация методики путем применения обычного пиридина вместо дейтерированного. Показано, что спектры, зарегистрированные с применением обычного пиридина, практически полностью идентичны спектрам, зарегистрированным в пиридине- d_5 . На рис. 1 приведено сопоставление спектров ^{31}P -ЯМР лигнина березы, зарегистрированных в дейтерированном и обычном пиридине.

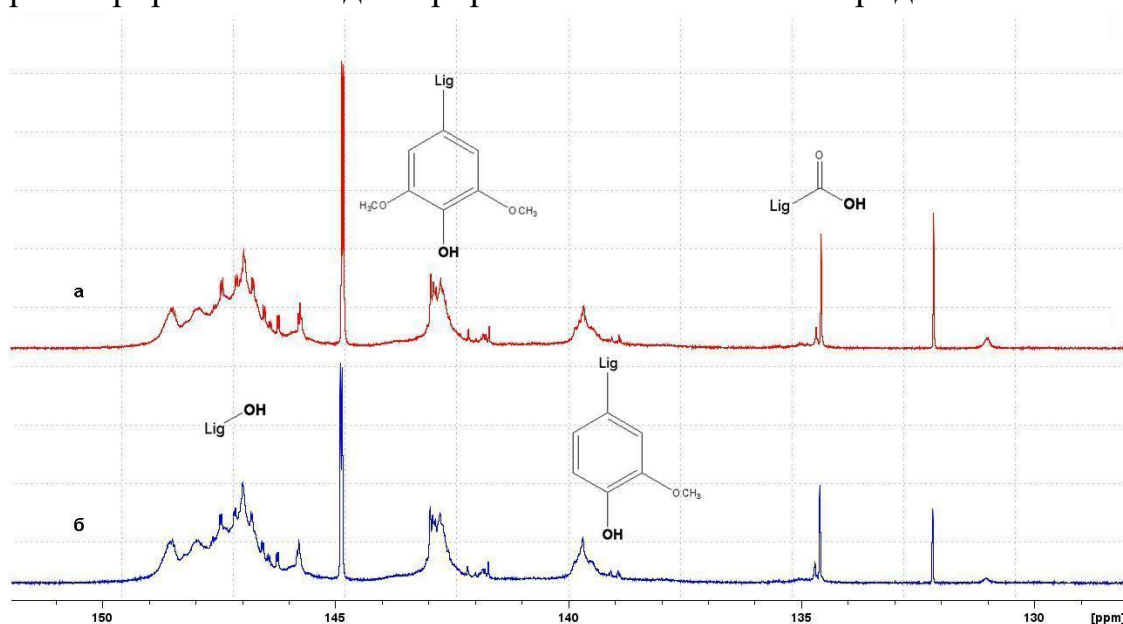


Рисунок 1 – Сопоставление спектров ^{31}P -ЯМР лигнина березы, растворенных в смесях с использованием дейтерированного (а) и недейтерированного пиридина (б).

С применением модифицированной методики были зарегистрированы спектры ^{31}P -ЯМР для диоксанлигнинов, полученных из различных пород древесины. Для каждого лигнина также были рассчитаны массовые доли гидроксильных групп разного сорта. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные значения массовых долей (в %) гидроксильных групп в образцах лигнина различного происхождения.

Функциональные ОН-группы	Диоксанлигнины				
	Ель	Сосна	Береза	Рябина	Ольха
Карбоксильные	0,03	0,05	0,17	0,09	0,11
Гваяцильные	2,23	2,2	0,92	0,48	0,89
Сирингильные	0,51	0,23	1,72	1,95	1,58
Алифатические	5,22	5,88	5,12	6,62	6,51

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granata A. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. [Текст] / Granata A., Argyropoulos D.S. // J. Agric. Food Chem. – 1995. – Vol. 43. – № 6. – P. 1538-1544.

2. Balakshin M. On the quantification of lignin hydroxyl groups with ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy. [Текст] / Balakshin M., Capanema E. // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2015. – Vol. 35. – № 3. – P. 220-237.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КАТИОНА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

*Н.В. Шкаева, Т.Э. Скребец, Д.С. Косяков, С.А. Покрышкин
Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова*

Three ionic liquids based on the 1-butyl-3-methylimidazolium cation were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) method. The data on the melting points, specific enthalpy and decomposition temperatures have been obtained. The gaseous products of thermal decomposition were studied by pyrolytic gas chromatography-mass spectroscopy and IR-spectroscopy. The relationship between the structure of ionic liquids and their thermochemical properties is discussed.

В настоящее время наблюдается рост интереса к изучению процесса ожигения древесины ионными жидкостями [1,2]. Авторы работ полагают, что свойства ионных жидкостей позволяют считать их перспективными реагентами для переработки древесной массы. В связи с этим

представляется важным исследование термической стабильности ионных жидкостей и их термофизических свойств.

Ранее ряд авторов проводили исследования в этой области [3-5], однако термическая стабильность ионных жидкостей на сегодняшний день исследована не в полной мере, а полученные данные различаются между собой.

В данной работе методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследована термическая стабильность трёх ионных жидкостей: ацетата, хлорида и метилсульфата 1-бутил-3-метилимидазолия.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью сопряжённой системы синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) и Фурье-ИК спектрометра Tensor 27 фирмы Bruker (Германия) с внешней газовой кюветой. Данная система позволяет сочетать методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при одном измерении.

Дополнительно газообразные продукты термического разложения ионных жидкостей были исследованы методом пиролитической газовой масс-спектрометрии на газовом спектрометре GC-MS QP2010 Plus.

Типичные ТГА-, ДСК- и дифференциальные ТГ- кривые (ДТГ), полученные в ходе каждого эксперимента, представлена на рисунке 1.

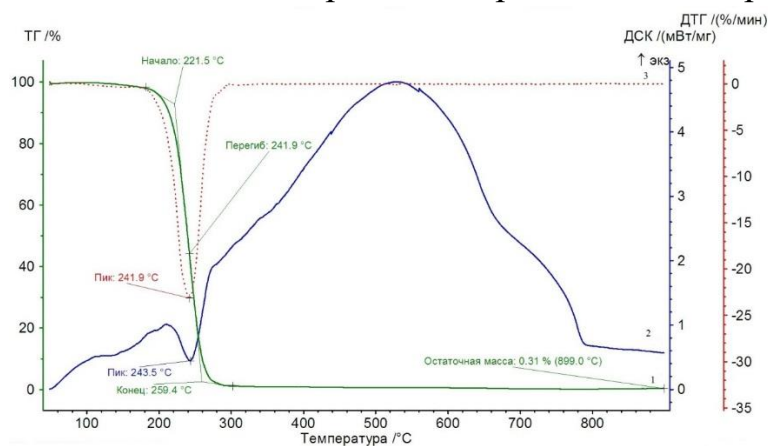


Рисунок 1 – Зависимости, полученные для ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия: 1 – ТГА-кривая; 2 – ДСК-кривая; ДТГ – кривая.

В ходе эксперимента не найдено подтверждение гипотезы авторов работ [3] и [5] о последовательной термической деструкции катиона и аниона. Процесс термического разложения всех трёх ионных жидкостей протекает одностадийно и в достаточно узком диапазоне температур (порядка 30°), что подтверждается анализом газообразных продуктов разложения методами ИК-спектроскопии и пиролитической газовой масс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han Sh., Li J., Zhu Sh., Chen R., Wu Y., Zhang X., Yu Z. Potential applications of ionic liquids in wood related industries // BioResources. 2009. Vol. 4, N2. Pp. 576–601.
2. Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов. Растворение древесины в ионных жидкостях на основе имидазолия // Химия растительного сырья. 2016. №2. С. 13–18.
3. Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. Thermochim. Acta 2004, 412, 47-53.
4. Adela Ferná'ndez, Jose' S. Torrecilla,* Julia'n Garcí'a, and Francisco Rodri'guez. Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1979-1983.
5. John D. Holbrey, W. Matthew Reichert, Richard P. Swatloski, Grant A. Broker, William R. Pitner, Kenneth R. Seddon and Robin D. Rogers. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. Green Chemistry, 2002, 4, 407–413.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ГЕПТАНА

А.А. Шутова, Е.А. Лагунова, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков,

Н.А. Макаревич

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск*

Annotation: The study of adsorption properties of porous solids requires knowledge of the area of their surface and internal structure. The value of the specific surface $s_{уд}$ determines the amount of substance adsorbed by unit mass of the adsorbent, allows you to compare the results of theoretical calculations of adsorption, surface energy, work and heat of adsorption with experimental results. In turn, the type of the internal structure of the sorbent, the nature of the distribution of pore sizes determine a range of properties of solid materials.

На всех стадиях развития человек был тесно связан с природой. Но по мере развития индустриального общества все чаще проблемой современного мира становится загрязнение окружающей среды. На сегодняшний день в условиях неблагоприятной экологической обстановки и необходимости импортозамещения, все большее значение имеет разработки в области высокоэффективных углеродных адсорбентов.

Широкое применение активным углям (АУ) продиктовано доступностью сырья для их производства, относительно невысокой стоимостью, низким расходом в процессе, универсальностью позволяющей получать АУ для любого адсорбционного процесса, возможностью многократной регенерации без заметного ухудшения свойств. [1]

Изучение адсорбционных свойств твердых пористых тел требует знания площади их поверхности и внутренней структуры. Величина удельной поверхности $s_{уд}$ определяет количество вещества, адсорбируемого единицей массы адсорбента, позволяет сравнить результаты теоретических расчетов адсорбции, поверхностной энергии, работы и теплоты адсорбции с экспериментальными результатами. В свою очередь, тип внутренней структуры сорбента, характер распределения пор по размерам определяют целый комплекс свойств твердых материалов.

Исследование кинетики адсорбции позволяет определить продолжительность процесса, а, следовательно, размеры адсорберов и их производительность.

Исследуемый активный уголь получен путем термохимической активации. Уголь обладает следующими основными характеристиками: объем микропор по уравнению Horvath-Kawazoe 0,49 см³/г; объем микропор по Dubinin-Radushk 0,43 см³/г; суммарный объем пор по ВЕТ ($V_{\Sigma пор}$) равен 81 см³/г; удельная поверхность мезо- и макропор по уравнению T-plot 415 м²/г; удельная поверхность по Langmuir 1997 м²/г; удельная поверхность по ВЕТ 1086 м²/г. [2]

Анализ проводили при комнатной температуре. В качестве адсорбтива использовали – гептан. Навеску каждого образца примерно по 0,1 г активного угля взвешивали с точностью до 0,0003. Помещали в предварительно взвешенную нано-корзинку и оставляли в колбе, наполненную гептаном. Процесс адсорбции проводился в изотермических условиях. Взвешивание нано-корзинки производили первые 10 мин через 2 мин, в последующем каждый час в течение 3-4 часов и через 24 часа. Адсорбцию паров определяли по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m_n} \cdot 1000, \quad (1)$$

где m_1 – масса нано-корзинки с навеской угля после взаимодействия с адсорбатом; m_2 – масса нано-корзинки с навеской угля до взаимодействия с адсорбатом; m_n – масса навески.

На рис. 1 представлена зависимость адсорбции A от продолжительности процесса.

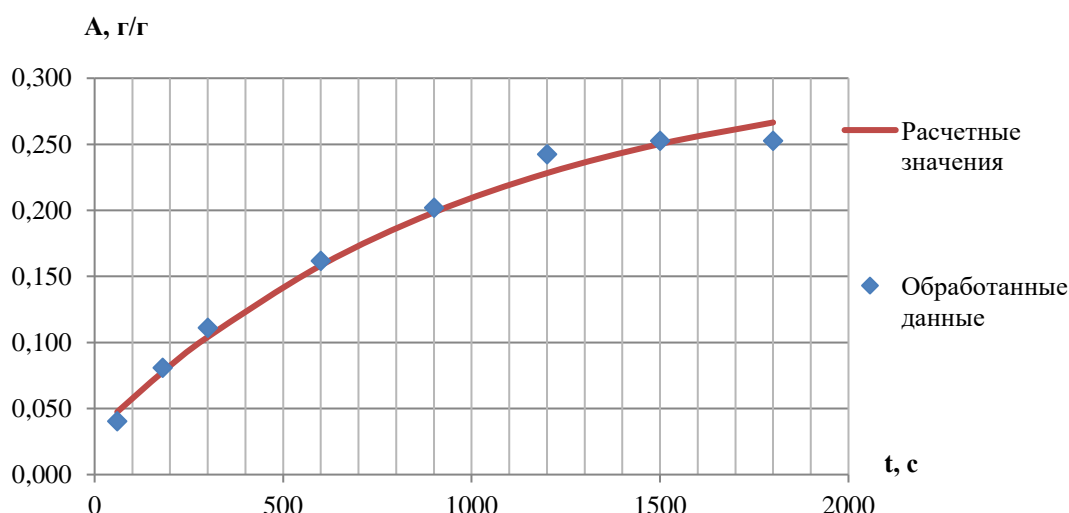


Рисунок 1 – Зависимость адсорбции гептана от продолжительности обработки углем.

При описании внутридиффузионной кинетики физической адсорбции можно применить модель квазигомогенного пористого тела. Уравнения, описывающие кинетику адсорбции гомогенными пористыми телами, описаны в [4, 5, 6].

Решения этих уравнений для постоянных коэффициентов диффузии хорошо изучены [7, 8, 9, 10] и для гранул адсорбента правильной геометрической формы получены аналитические решения.

Считая процесс адсорбции внутридиффузионным и принимая форму частиц угля, близкой к шарообразной, кинетику процесса можно описать с достаточной точностью известным уравнением:

$$E = B \cdot \exp(-\pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2), \quad (2)$$

где E – степень «недонасыщения», равная $1 - A/A^*$, A^* – равновесная адсорбция;

B – коэффициент, определяемый экспериментальным путем;

D – приведенный коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

τ – продолжительность адсорбции, с;

R – приведенный радиус частиц угля, м.

Логарифмируя уравнение (2), получим прямолинейную зависимость

$$\ln E = \ln B - \pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2 \quad (3)$$

По опытным и расчетным данным строили график зависимости $\ln E$ от τ , приведенный на рис. 2. Из графика видно, что зависимость близка во всем диапазоне к прямой, следовательно, процесс адсорбции протекает по регулярному режиму, характерному для внутридиффузионной кинетики. Коэффициент аппроксимации составляет 0,9662.

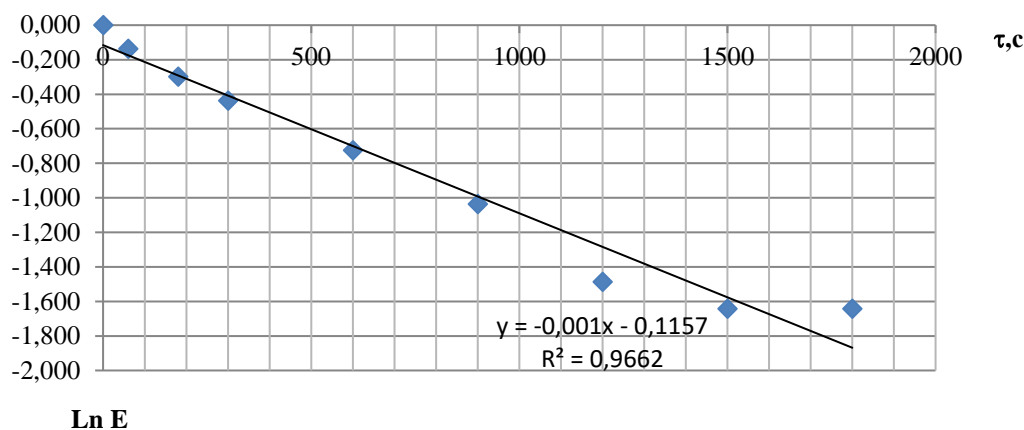


Рисунок 2 - Зависимость $\ln E = f(\tau)$ при адсорбции гептана активным углем (выделение регулярного режима адсорбции)

По тангенсу угла наклона аппроксимирующей линии рассчитывается коэффициент внутренней диффузии D , равный $2,53 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. По величине коэффициента диффузии рассчитывается по уравнению (2) степень «недонасыщения» и по ней адсорбция в данный момент времени. На рис. 1 линией показана расчетная зависимость адсорбции от продолжительности процесса, которая соответствует экспериментальным данным отмеченным маркерами.

Вывод: Предложена методика исследования и расчета кинетики адсорбции гептана активным углем в статических условиях. Показано, что при достижении определенного времени кинетика процесса адсорбции с достаточной точностью характеризуется регулярным режимом, что в значительной степени упрощает расчет процесса адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов / Н.И. Богданович // ИВУЗ «Лесной журнал», 1998, № 2, с. 120-132.
2. Анализ пористой структуры активных углей термохимической активации с КОН еловых опилок / Шутова А.А., Романенко К.А. // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2016: сборник материалов конференций / сост.Н.В. Баталова; Сев. (Арктич.)

федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Электронные текстовые данные. – Архангельск: ИД САФУ, 2016. – с.542-546.

3. Богданович Н.И. Углеродные адсорбенты на основе лигноцеллюлозных материалов / Н.И. Богданович, Ю.А. Саврасова, Н.А. Макаревич, М.Г. Белецкая // ИВУЗ «Лесной журнал», 2012, №1, с. 107-112.

4. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Иностр. Лит-ра. 1948. 504 с.

5. Райчанко А.И. Математическая теории диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка. 1981. 364 с.

6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 600 с.

7. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А., Волощук А.М., Товбин Ю.К., Толмачев А.М., Авраменко В.А. Физическая химия адсорбционных явлений. – М.: Издательская группа «Граница». 2011. – 304 с.

8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1076. 512 с.

9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 126 с.

10. Злотарев П.П., Радущкевич Л.В. // Ж. физ. химии. 1969.Т. 43.№ 3. 754 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ПЕНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*

Subject of research is the production of polyurethane foam (PUF) using liquid products of thermal processing wood waste. Innovativeness of the project is to develop a new material using renewable feedstock produced from waste wood, which allows creating more environmentally friendly products and reducing the cost of the final product. Obtaining a lower cost PUF will expand the use of polyurethane in the construction and other industries. This will contribute to the development of the industrial complex. Studies have shown the feasibility of the project.

Конкретными задачами в рамках проблемы, на решение которой направлен проект, являются переработка низкокачественной древесины и отходов лесного хозяйства, улучшение экологической обстановки России и мира, уменьшение стоимости пенополиуретана (ППУ) и энергосбережение за счет расширения применения ППУ для тепло- и гидроизоляции в строительстве и других отраслях промышленности.

Полиуретаны получают взаимодействием соединений, содержащих изоцианатные группы (компонент Б) с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными (компонент А) [1]. Исследование жидких продуктов термической переработки (пиролизная жидкость, бионефть) низкокачественной древесины, отходов деревообрабатывающих предприятий показало целесообразность использования их в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении ППУ [2]. В лабораторных условиях получен новый рецепт полиольного компонента с содержанием бионефти, катализаторов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), физических вспенивателей и проведены исследования свойств полученных образцов ППУ.

Установлено, что для повышения прочности и снижения хрупкости для продуктов пиролиза необходим удлинитель цепи в виде полиэтиленгликолей с соотношением от 20 до 50% в составе компонента А. В качестве катализаторов наилучшие результаты показало соотношение 0,5% Т-33 и 1,5% SnOct. ПАВ в целом не влияет на пену при увеличении его содержания более 2%. Исследование влияния физических вспенивателей показало, что с увеличением содержания в ППУ циклогексанона время старта пенообразования не изменяется, а время подъема пены увеличивается. При этом с увеличением содержания циклогексанона пена становится качественно лучше: твердая, эластичная, объемная, мелкопористая, формоустойчивая. Содержание пиролизной жидкости до 50% не оказывает отрицательного влияния на пенообразование, при 80% наблюдается увеличение времени подъема и снижение высоты и качества пены. Исследование влияния содержания пиролизной жидкости на время пенообразования показало, что лучшее пенообразование характерно для ППУ с содержанием 50% пиролизной жидкости с 20% физического вспенивателя. При увеличении содержания пиролизной жидкости в полиольном компоненте плотность ППУ, в основном, уменьшается. Однако при концентрации пиролизной жидкости до 50% в составе полиольного компонента изменение плотности пены незначительно. При увеличении доли пентана плотность практически не изменяется. Высота пены с

содержанием бионефти, при использовании в качестве физического вспенивателя пентана, уменьшается, а при использовании циклогексанона – увеличивается. При увеличении содержания бионефти также наблюдается небольшое увеличение коэффициента теплопроводности. Данные результаты обосновывают целесообразность проекта. Необходимо провести дальнейшие исследования по определению физико-механических свойств полученных пенополиуретанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Д. Фирш К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1968;
2. Яковлева А.Е. Получение полиуретановой пены и исследование ее плотности и пенообразующей способности в зависимости от содержания жидкости / А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев // Воронежский научно-технический Вестник. – 2014. – № 3 (9). – С. 102-105.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО АБЛЯЦИОННОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

*А.Е. Яковлева, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*

A method for phenol-formaldehyde resin production with phenol substitution by liquid products of birch fast pyrolysis has been developed. Tests of the resin strength have shown that phenol substitution at 60% led to strength increase by 6%.

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) нашли широкое применение в изготовлении древесно-стружечных плит, в производстве фанеры. Однако в связи с истощением запасов и непрерывным ростом стоимости ископаемых ресурсов становится актуальной задача замещения фенола возобновляемым сырьём[1, 2].

В этой связи проведены исследования по получению резольной ФФС с применением жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза березы (бионефти).

Бионефть содержит замещённые фенолы и олигомеры лигнина, которые, несмотря на сниженную функциональность, потенциально могут использоваться в качестве компонента для производства фенолформальдегидных смол [3].

Проблемой замещения фенола в фенолоформальдегидных смолах продуктами быстрого пиролиза древесины является наличие сахаров, органических кислот, щёлочи, нейтральных веществ, которые затрудняют процесс синтеза резольных смол. Поэтому, в первую очередь, в лабораторных условиях была проведена их нейтрализация.

Далее производился синтез фенолформальдегидной смолы с использованием формалина и едкого натра с замещением фенола пиролизной жидкостью в количестве 20, 40, 60, 80 и 100%.

Полученная фенолформальдегидная смола представляла собой однородную вязкую жидкость, при этом ее цвет изменялся от красновато-коричневого до темно-вишнёвого и чёрного цвета в зависимости от содержания в ней пиролизной жидкости.

Для определения клеящих свойств полученной смолы был изготовлен клей, по коммерческому рецепту. Цвет клея также изменялся от содержания в ней ФФС, содержащей различное количество бионефти: чем больше бионефти содержит ФФС, тем темнее цвет клея.

Для исследования клеящих свойств клея были склеены образцы фанеры из девяти листов шпона размером 100x100, предварительно высушенные в сушильном шкафу при 40-45°C до содержания летучих веществ и влаги 10-12%. Образцы выдерживались в прессе 13 минут при рабочей температуре 145-150°C и давлении 1,96-2,45 МПа (20-25 кгс/см²).

Испытания на прочность при изгибе, проведенные на универсальной испытательной машине Goteh UAI-7000 M, показали, что с увеличением содержания нейтрализованной пиролизной жидкости, прочность сначала уменьшается (для 20% бионефти), затем наблюдается ее увеличение. При замещении 60% фенола бионефтью в составе фенолформальдегидной смолы прочность увеличивается на 6% по сравнению с контрольным образцом.

Образцы фанеры, полученные в ходе данного исследования, можно охарактеризовать положительно как по внешним, так и по прочностным показателям.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности замещения фенола жидкими продуктами термической переработки древесины в количестве до 40% и до 60% без существенного изменения прочности получаемого клеевого соединения. В дальнейшем необходимо провести исследования других свойств клеящей смолы (содержание свободного фенола, формальдегида и т.д.) и клея.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Effendi, H. Gerhauser, A.V. Bridgwater. Production of Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 12 (8): 2092-2116;
2. Wei Zhang, Yufeng Ma, Chunpeng Wang, Shouhai Li, Mingming Zhang, Fuxiang Chu. Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops and Products* 2013; 43: 326-333;
3. Грачев А.Н., Прочность клеевого шва резольной фенолформальдегидной смолы при модификации продуктами быстрого пиролиза древесины / Грачев А.Н., Забелкин С.А., Яковлева А.Е., Файзрахманова Г.М., Башкиров В.Н. // Вестник Казанского технологического университета – 2014. – Т. 17. № 16. – С. 28-30.

ГИДРОЛИЗ ОЛИГОМЕРНЫХ УГЛЕВОДОВ ДРОЖЖАМИ *D.HANSENI* И *G.PULLULANS*

А.К. Яковлева¹, З.А. Канарская¹, А.С. Аксенов²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

The paper discusses cellulose and xylanase activities of *D. hansenii* and *G. pullulans* yeasts. The highest bioconversion rate during cultivation of yeasts on enzymatically hydrolysates of sugar beet pulp were obtained at 20 °C.

Известно, что дрожжи рода *Candida* не утилизируют олигомерные углеводы. Для повышения выхода биомассы этих дрожжей в гидролизном производстве проводят инверсию сахаров. Этот процесс энергетически затратный и требует дополнительного оборудования. Кроме того, полной инверсии углеводов не происходит и в дальнейшем они попадают в сточные воды предприятия, перегружая очистные сооружения органическими веществами.

Цель настоящей работы – определение ксиланазной и целлюлазной активности дрожжей *D.hansenii* и *G.pullulans* при культивировании на ферментализатах клетчатки свекловичного жома.

Из клетчатки жома выделяли олигомеры углеводов, которые использовали в качестве модельной среды при определении целлюлазной и ксиланазной активностей дрожжей.

Выделение олигомерных углеводов проводили ферментативным, используя ферменты, которые применяются в текстильной промышленности для полировки тканей из хлопковых нитей.

Предварительные исследования показали целесообразность использовать совместно два фермента: лакказы (DeniLite II S)- расход 0,25 % и целлюлаза (Валюмакс А376)- расход 0,5 %. Условия биокаталитической обработки: температура 50 °С, гидромодуль 1: 25, рН= 6,0- 6,5, продолжительность 8 ч при перемешивании. Ферментализат после отделения центрифугированием от клетчатки содержал РВ - 0,39 %, после инверсии олигомерных углеводов содержание РВ - 0,74 %

Определение ксиланазной и целлюлазной активности проводили методом, основанным на определении содержания образовавшихся при ферментативном гидролизе целлюлозы (фильтровальной бумаги) и ксиланов редуцирующих сахаров.

Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Влияние температуры культивирования дрожжей *D.hansenii* и *G.pullulans* на питательной среде из ферментализатов клетчатки свекловичного жома на ксиланазную активность. *

Ксиланазная активность, IU/ml			
<i>D. hansenii</i> H ₄₆₅₁	<i>D. hansenii</i> H ₄₃₃	<i>D. hansenii</i> H ₁₈₋₃	<i>G. pullulans</i> KB ₁₋₃₄
<u>0,096 ± 0,005</u>	<u>0,079 ± 0,003</u>	<u>0,064 ± 0,003</u>	<u>0,082 ± 0,004</u>
<u>0,106 ± 0,004</u>	<u>0,099 ± 0,004</u>	<u>0,086 ± 0,005</u>	<u>0,112 ± 0,006</u>
0,086 ± 0,004	0,072 ± 0,003	0,075 ± 0,004	0,099 ± 0,005

*температура культивирования, °С, в числителе - 15, в средней части – 20, в знаменателе - 25

Таблица 2 – Влияние температуры культивирования дрожжей *D.hansenii* и *G. pullulans* на питательной среде из ферментализатов клетчатки свекловичного жома на целлюлазную активность. *

Целлюлазная активность, FPU/ml			
<i>D. hansenii</i> H ₄₆₅₁	<i>D. hansenii</i> H ₄₃₃	<i>D. hansenii</i> H ₁₈₋₃	<i>G. pullulans</i> KB ₁₋₃₄
$0,643 \pm 0,023$	$0,383 \pm 0,018$	$0,458 \pm 0,025$	$0,523 \pm 0,027$
$0,708 \pm 0,035$	$0,511 \pm 0,022$	$0,569 \pm 0,029$	$0,634 \pm 0,031$
$0,662 \pm 0,031$	$0,485 \pm 0,031$	$0,430 \pm 0,018$	$0,569 \pm 0,029$

*температура культивирования, °С, в числителе - 15, в средней части – 20, в знаменателе - 25

Анализ представленных результатов показывает, что дрожжи *D.hansenii* и *G. pullulans* обладают целлюлазной и ксиланазной активностями. При этом проявление активностей зависит от температуры культивирования, которая 20 °С для этих дрожжей является оптимальной.

Способность штаммов дрожжей *D. hansenii* H₄₆₅₁ и *G. pullulans* KB₁₋₃₄ проявлять ксиланазную и целлюлазную активности и, соответственно, утилизировать олигомеры углеводов указывает на целесообразность их применения в гидролизно-дрожжевом производстве для исключения стадии инверсии сахаров.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ SHIMADZU ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.В. Хрипун, И.Л. Гринштейн

Группа компаний АНАЛИТ, 199106, Санкт-Петербург, В.О., 26 линия д.15, кор.2, лит. А, офис 9.06

Shimadzu Corporation together with Analit Company offer wide range of products for investigation, quality control and ecological monitoring of plant polymers and products of their processing. Full scale of services, including licensed theoretical and practical training on base of own accredited laboratory, methods and applications development can be provided by Analit in addition to turnkey laboratory equipment.

Растительные полимеры находят все большее применение в различных областях жизнедеятельности человека. Наряду с традиционным применением в строительстве и производстве бумажной продукции,

активно исследуются возможности использования природных полимеров в качестве альтернативных источников энергии, компонентов новых типов композиционных материалов и др. Для внедрения и поиска новых применений структура, свойства и поведение природных полимеров в различных условиях должны быть всесторонне изучены. Помимо этого, эксплуатационные свойства готовой продукции должны проходить всесторонний регулярный контроль, а сами производства - вести непрерывный мониторинг на предмет вредных выбросов, возможных в процессе производства.

Группа компаний АНАЛИТ вместе со своим стратегическим партнером, компанией Shimadzu (Япония), предлагает весь спектр оборудования для исследований и мониторинга в сочетании с комплектами аттестованных методик выполнения измерений, лицензированным обучением и методической поддержкой на базе собственной аккредитованной лаборатории. Это позволяет нам обеспечивать комплексное оснащение исследовательских и производственных лабораторий любого уровня.

Компания Shimadzu является одним из крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования и выпускает практически всю линейку современного оборудования для изучения химических, физико-химических и механических свойств, а компания АНАЛИТ дополняет всем необходимым для реализации исследований на всех стадиях (оборудование для пробоотбора и пробоподготовки, вспомогательное оборудование, мебель и реактивы):

- спектральное оборудование для определения молекулярного состава и свойств: УФ-ВИД спектрофотометры, ИК-Фурье спектрометры и микроскопы, спектрофлуориметры, Раман-люминесцентные спектрометры и микроскопы. Использование техники ИК- или КР-микроскопии позволяет оценивать качество производимой продукции на предмет состава и однородности распределения компонентов в образцах (например, в бумаге), а также изучать природу и состав возможных микровключений;

- хроматографическое и масс-спектрометрическое оборудование для определения молекулярного состава и свойств, а также идентификации микроорганизмов: газовые и жидкостные хроматографы, газовые и жидкостные хроматомасс-спектрометры, MALDI масс-спектрометры, а также все необходимое вспомогательное оборудование. Сочетание техники пиролиза с возможностями газовых хроматографов и хроматомасс-спектрометров позволяет с высокой чувствительностью и селективностью

исследовать продукты переработки биополимеров, а также изучать природу отложений, образующихся в процессе переработки.

- оборудование для определения элементного состава в широчайшем диапазоне концентраций: рентгенофлуоресцентные спектрометры, атомно-абсорбционные спектрофотометры, ICP-спектрометры и ICP-MS спектрометры, и все вспомогательное оборудование, необходимое для подготовки проб и реагентов (включая собственные разработки - мобильное «Чистое Рабочее Место» и др.), позволяющее существенно улучшить воспроизводимость и правильность результатов анализа.

- оборудование для исследования физико-механических, термических и термомеханических свойств: универсальные испытательные машины, твердомеры и микротвердомеры, вискозиметры, оборудование для термоанализа (ТГА/ДТА, ДСК, ТМА), климатические камеры.

- оборудование для определения интегральных показателей, исследования поверхности, фазового состава, размеров частиц: ТОСН-анализаторы (для экспрессного определения содержания различных форм углерода и азота в жидких и твердых пробах), рентгеновские дифрактометры, атомно-силовые микроскопы и электронно-зондовые микроанализаторы, лазерные анализаторы размеров частиц.

Все предлагаемое оборудование внесено в Государственный Реестр средств измерений, имеет сертификаты и методики поверки, а также программное обеспечение и руководства на русском языке.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

А.В. Протопопов, С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, С.А. Бецина, О.В. Мясникова, Т.А. Фоминых
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

Study the process acylation lignin by salicylic acid in the presence of thionyl chloride in the environment of carbon tetrachloride. The kinetics of acylation lignin by salicylic acid and the thermodynamic performance of the transition complex in the acylation lignin by salicylic acid.

Для исследователей в области переработки отходов деревообрабатывающей промышленности, в первую очередь технических лигнинов и лигнинсодержащих материалов (лигносульфовых кислот), стоит важная задача: поиск способов модификации технических лигнинов, при котором затраты энергии, реагентов и, соответственно, негативные последствия для человека и окружающей среды будут минимальными, а переработка отходов деревоперерабатывающей промышленности станет многотоннажной. Лигнин в настоящее время широко используется, как в исходной форме, так и в модифицированной, однако до сих пор остаётся проблематика крупнотоннажной переработки и утилизации технических лигнинов. Исследования, ведущиеся в настоящее время в области утилизации отходов деревопереработки направлены на поиск новых, более дешёвых и менее энергоёмких способов переработки лигнина, а также новых областей применения этого материала, как в первоначальной, так и изменённой формах [1].

Нами был изучен процесс ацилирования сульфатного лигнина салициловой кислотой. Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями (схема 1) [1]:

- взаимодействие салициловой кислоты с тионилхлоридом при постоянной температуре в среде четыреххлористого углерода (I);
- обработка сульфатного лигнина ацилирующей смесью с получением сложных эфиров лигнина с салициловой кислотой (II).

По окончании реакции ацилированный лигнин переносят на фильтр Шотта, высушивают от четыреххлористого углерода, промывают до нейтральной среды водой от непрореагировавшей кислоты, высушивают и доводят до постоянной массы.

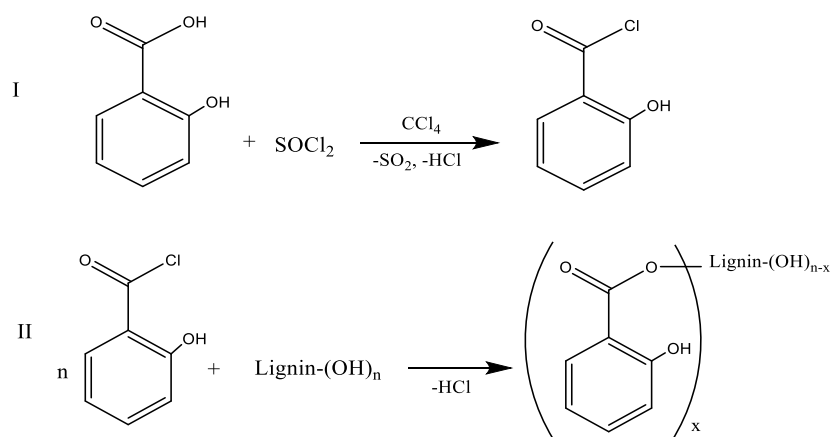


Схема 1 – Стадии процесса ацилирования лигнина салициловой кислотой.

В полученных продуктах определяли выход (в %) и степень замещения по отношению к количеству гидроксильных групп в исходном лигнине.

Таблица 1 – Степень замещения в продуктах лигнина

Температура проведения синтеза (°С)	Время проведения синтеза (ч)			
	1	2	3	5
25	0,17	0,42	0,59	2,20
35	0,74	1,34	1,66	2,73
45	1,60	1,98	2,44	4,96
55	1,93	3,36	3,80	5,87

В процессе ацилирования выход продукта составляет от 90 до 150%, что свидетельствует о небольшом приросте массы продуктов за счёт присоединения салициловой кислоты.

Приведенные данные показывают, что с увеличением температуры и продолжительности синтеза возрастает количество связанных гидроксильных групп в ацилированном лигнине. Количество связанных гидроксильных групп не превышает экспериментально установленного максимального количества ОН – групп в сульфатном лигнине. Это свидетельствует о том, что ацилируются только алифатические группы лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин. Модифицирование древесины осины с целью получения м-аминобензоатов целлюлозы // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2010, № 3. - С. 225-228.

Алфавитный указатель

- Alen R. 66
Karim Saurov Sh. 116
Pakkanen H. 66
Аксенов А.С. 268
Амосов А.С. 13
Аникеенко Е.А. 114
Анциферова Д.С. 58
Аутлов С.А. 148
Бабич Н.А. 185
Бабкин И.М. 15, 137
Бадогина А.И. 19
Базарнова Н.Г. 23, 148
Башкиров В.Н. 40, 264, 266
Безносков П.А. 124
Белесов А.В. 143
Белый В.А. 28
Белькович В.В. 32
Бенько Е.М. 36
Бецина С.А. 272
Бикбулатова Г.М. 40
Бобровская С.А. 187, 272
Богданов М.В. 111
Богданович Н.И. 58, 120, 127, 191, 220, 260
Боголицын К.Г. 49, 74, 80, 93, 128, 143, 161, 178, 213, 244
Бойцова Т.А. 49, 80
Болотова К.С. 228, 251
Борисенков М.Ф. 97
Бровко О.С. 49, 80
Булина Н.В. 174
Буренков С.В. 42
Бычков А.Л. 44, 174, 207
Валеева А.Р. 40
Вальчук Н.А. 49
Варакин Е.А. 62
Васильев А.В. 9
Васина Д.В. 78
Вешняков В.А. 15, 137
Власова Е.Н. 32
Возняковский А.П. 53
Волков А.С. 244
Воропаева Н.Л. 58, 220
Ворошилова А.В. 187, 272
Выучейская А.С. 181
Галимзянова А.Р. 62
Горбова Н.С. 114
Грачёв А.Н. 40, 42, 264, 266
Гринштейн И.Л. 270
Гурьянова А.А. 251
Гусакова М.А. 128, 244
Данилов В.Е. 49
Деркачева О.Ю. 66, 70, 124
Дружинина А.С. 74, 93
Евтюгин Д.В. 132
Жеребкер А.Я. 78
Жильцов Д.В. 80
Забелкин С.А. 40, 42, 264, 266
Зубов И.Н. 128
Иванченко Н.Л. 85, 213
Ивахнов А.Д. 49, 87, 128, 167, 178
Ипатова Е.В. 132, 172
Ишанходжаева М.М. 70
Казак В.О. 90, 170
Казаков Я.В. 62, 185
Канарская З.А. 120, 127, 268
Канарский А.В. 120, 127
Каплицин П.А. 74, 93
Карманов А.П. 97, 120, 124, 127, 230
Карпушина А.Н. 187
Кожевников А.Ю. 102, 256
Козлова С.К. 187
Комиссарова Л.Д. 106
Константинов А.И. 109
Копосов Г.Д. 244

Коптев С.В. 111
Коптелова Е.Н. 19
Корельская Ю.С. 58
Косяков Д.С. 13, 114, 132, 141,
143, 161, 211, 230, 234, 256, 258
Котельникова Н.Е. 32, 116
Кочева Л.С. 28, 97, 120, 124, 127
Красавцева В.А. 28
Красикова А.А. 128
Крутов С.М. 53, 132, 172
Кузьяков Н.Ю. 15, 137
Кургузова Н.С. 141
Кустов А.Л. 36, 148
Кутакова Н.А. 19, 146
Лагунова Е.А. 260
Ладесов А.В. 143, 157
Ломовский О.И. 44, 174
Луговицкая Т.Н. 201
Лунин В.В. 36, 148, 152, 170
Лютоев В.П. 124
Майер Л.В. 228
Макаревич Н.А. 260
Малков А.В. 146, 228
Мамлеева Н.А. 148, 152
Михаилиди А.М. 32, 116
Молодцова М.А. 157, 203
Мухин В.М. 58, 220
Мясникова О.В. 272
Набойченко С.С. 201
Немирова М.А. 242
Николае Е.Н. 78
Новожилов Е.В. 228, 242, 251
Новосёлов Н.П. 11
Овчинников Д.В. 74, 93, 161
Окулов А.Ю. 248
Окулова Е.О. 248
Орлов А.С. 165
Паламарчук И.А. 49, 80
Пальцер Р.С. 167
Панкина Г.В. 90, 137, 170
Паршина А.Э. 74, 93
Перминова И.В. 78, 109
Пехтерева В.С. 216
Пиковской И.И. 13, 114, 230
Пименов С.Д. 172
Плахин В.А. 15
Подгорбунских Е.М. 174, 207
Покрышкин С.А. 124, 230, 234,
258
Попов А.В. 185
Попова А.С. 178
Попова М.С. 23
Попова Н.Р. 106, 181
Попова Ю.А. 256
Почтовалова А.С. 102, 234
Протопопов А.В. 187, 272
Романенко К.А. 58, 120, 127, 191,
220
Савиных М.И. 109
Сазанов Ю.Н. 195
Сапрыкина Н.Н. 32
Сашина Е.С. 11
Сбитнева С.В. 201
Севастьянова Ю.В. 157, 203, 224
Сеземов И.В. 203
Селянина С.Б. 165, 216
Семенов Э.И. 120, 127
Семушина М.П. 102
Скребец Т.Э. 87, 141, 167, 178,
211, 258
Скрипкина Т.С. 207
Слекишина Т.В. 211
Смирнова А. 191
Снигиревский С.М. 124
Соболев Н.А. 213
Соколова Т.В. 216
Сорокина А.В. 238
Спиридонов Ю.Я. 220

Стригуцкий В.П. 216
Строкова Н.Е. 90
Сухов Д.А. 66
Татаринцева В.Г. 146
Татарский К.О. 224
Томсон А.Э. 216
Торцева Т.В. 106
Третьяков С.И. 19, 260
Труфанова М.В. 165, 216
Тышкунцова И.В. 228
Ульяновский Н.В. 13, 114, 161,
230, 234, 256
Фалёв Д.И. 234
Федоров А.В. 66
Федорова Т.В. 78
Фоминых Т.А. 272
Фридман О.А. 238
Хабаров Ю.Г. 15, 137
Хадыко И.А. 242
Харланов А.Н. 148
Харыбин О.Н. 78
Хвиюзов С.С. 128, 244
Холмова М.А. 248
Хорошев О.Ю. 230
Хрипун А.В. 270
Цыганов А.Р. 216
Чернавский П.А. 90, 170
Чимитдоржиева Э.О. 28
Чудинова К.А. 106
Чухчин Д.Г. 36, 49, 228, 251
Шаврина И.С. 230
Шестаков С.Л. 230, 256
Шкаев А.Н. 85
Шкаева Н.В. 141, 211, 258
Шульгина Е.В. 167
Шутова А.А. 260
Яковлева А.Е. 264, 266
Яковлева А.К. 268
Ярыгина О.Н. 165



КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА БАЗЕ ОБОРУДОВАНИЯ SHIMADZU

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ:

определение фенолов и ПАУ, содержания общего органического углерода и азота, макро- и микроэлементов в сточных водах; анализ промышленных выбросов (формальдегид, терпены, серосодержащие соединения и др.).



ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ:

контроль качества сырья, изучение продуктов переработки древесины и производных лигнина; анализ сахаров; определение молекулярно-массового распределения; исследование жирнокислотного состава.



ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ:

определение элементного состава различных объектов.



ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОДУКТОВ ЕЁ ПЕРЕРАБОТКИ:

анализ микровключений, изучение эксплуатационных свойств бумаги.



ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ:

определение пределов прочности, коэффициента трения, твердости, ударной вязкости, деформационных характеристик; определение температуры и теплоты фазовых переходов; определение коэффициента термического расширения; пластичность и др.





АНАЛИТ


ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

SHIMADZU
Excellence in Science


СОВРЕМЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



Комплексное оснащение лабораторий под ключ



Сервисное и методическое сопровождение
оборудования любого уровня сложности



Разработка и производство лабораторного
оборудования



Обучение персонала лабораторий с выдачей
удостоверения о повышении квалификации



Проектирование лабораторий

199106, Санкт-Петербург
26-я линия В.О., д.15, корп.2, лит. А, офис 9.06
Тел./факс: (812) 325-55-02, 325-40-08
info@analit-spb.ru

Офис в Москве: (495) 640-76-31
Офис в Уфе: (347) 233-88-31
Офис в Н.Новгороде: (831) 228-46-85 (87)
Офис в Казани: (843) 519-46-17

**Компания «ГалаХим» предлагает
все необходимое для успешной работы в лаборатории!**



Реактивы

Реактивы по каталогам Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, Honeywell, Fluorochem, TCI, Acros, Toronto Research Chemicals, Strem



Все для ЯМР

Растворители, ампулы, крышки, пипетки, очистители со склада в Москве

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители и многое другое
- Лабораторное стекло и пластик



Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Компаний «ГалаХим» предлагает систему ВЭЖХ Hitachi Chromaster со скидкой 30%!



- Японское качество и надежность
- Блочно-модульная схема
- Максимальное рабочее давление 600 бар
- ПО Мультихром на русском языке
- 6 возможных детекторов
- Полное соответствие GLP/GMP, внесен в Госреестр средств измерений РФ
- Сервисное обслуживание и обучение пользователей

Система Chromaster с градиентным насосом, автосамплером, термостатом колонок, УФ детектором и рабочей станцией с ПО — **2 630 000 рублей***

Подарок:
Обучение персонала в течении 3 дней - бесплатно!
Количество участников не ограничено!

* На оборудование предоставляется гарантия 2 года! Доставка включена в указанную стоимость.