



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.014:66.092.088

Д.Г. Чухчин, Н.А. Матонина, **О.М. Соколов**

Северный (Арктический) федеральный университет

Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет более 80 печатных работ в области химической переработки древесины.  
E-mail: dimatsch@mail.ru



Матонина Наталья Александровна родилась в 1977 г., окончила в 2000 г. Поморский государственный университет, аспирант кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета.  
Тел.: (8182) 21-61-45

**ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ (ЭПП)**

Предложен основной механизм деструкции целлюлозных материалов при воздействии ЭПП.

*Ключевые слова:* электронно-пучковая плазма, ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, дегидратация, пиролиз, деструктурированная целлюлоза.

Для плазмохимической обработки целлюлозы (как и подавляющего большинства других органических материалов) используют только низкотемпературную плазму, поскольку при высокой температуре возможен лишь пиролиз [8]. Низкотемпературная плазма может быть равновесная ( $T_e \approx T_i \approx T_a$ ) и неравновесная ( $T_a \approx T_i \ll T_e$ ), где  $T_a$ ,  $T_i$ ,  $T_e$  – температура соответственно атомов, ионов и электронов в плазме [7].

Применяемая в промышленности газоразрядная неравновесная низкотемпературная плазма [13] ограничена в выборе плазмообразующих газов и создается при давлении порядка нескольких десятков паскалей, что приводит к крайне низкой концентрации активных частиц. Кроме того, воздействие этой плазмы оказывает влияние только на поверхностный слой толщиной в несколько микрон.

Электронный пучок создает плазму из любого газа, а температура обрабатываемого образца, например, при давлении 1000...2000 Па не превышает 100 °С. При этом электроны могут проникать в материал на сотни микрон [9].

Для создания равновесной плазмы плазмообразующему газу энергия может быть передана теплопередачей в виде поступательного движения молекул. Возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы, а тем более образование радикалов и ионов происходит лишь при высокой температуре. Следует отметить, что в многоатомных газах обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы может быть замедлен [6].

В плазме, образованной электронным пучком, в первую очередь образуются ионы, радикалы и химически активные молекулы, насыщенные вращательной и колебательной энергией. При этом поступательная энергия тяжелых частиц остается низкой. Например, при температуре 40 °С ЭПП может иметь такую же концентрацию ионов, как и равновесная плазма при 1000 °С [2].

При попадании частиц плазмы на молекулы целлюлозы происходит локальное увеличение энергии ее элементарных звеньев, которые при этом должны превращаться в наиболее энергетически выгодные структуры. Аналогичные процессы происходят при пиролизе целлюлозы: распад на левоглюкозан, дегидратация, дегидрирование, ароматизация и обугливание. Однако при пиролизе все звенья образца целлюлозы получают энергию одновременно, и продукты пиролиза интенсивно взаимодействуют друг с другом. Пиролиз в вакууме позволяет удалить из зоны нагрева левоглюкозан и получать продукт с высоким выходом. Авторами работы [8] установлено, что распад целлюлозы (ее кристаллической части) при пиролизе до левоглюкозана идет по цепному механизму.

Природная целлюлоза имеет кристаллические и аморфные области. Безреагентное изменение типа кристаллической решетки целлюлозы, т. е. разрыв внутри- и межмолекулярных водородных связей, возможен только при температуре более 200 °С [12]. Однако высокая энергия плазмообразующих частиц способна локально перераспределять водородные связи без существенного нагрева всего образца.

ЭПП состоит из «быстрых» электронов, способных проникать в любые области целлюлозы и разрушать там любые химические связи, и остальных частиц, которые взаимодействуют с поверхностью образца и частично проникают в аморфные участки [4].

Экспериментально доказана интенсивная модификация целлюлозы, крахмала, древесины, торфа, бурых углей, хитозана и возможность получения в результате их пучково-плазменной обработки продуктов с ценными свойствами [3].

Нами установлено, что при обработке лиственной сульфатной беленой целлюлозы ЭПП ( $U_{\text{пучка}} = 30\ 000\ \text{В}$ ,  $I = 5\ \text{мА}$ , плазмообразующий газ –  $\text{H}_2\text{O}$ ) резко снижается степень полимеризации, увеличивается растворимость в воде и 5 %-м растворе  $\text{NaOH}$  (табл. 1). Целлюлоза приобретает желтоватый оттенок, утрачивает волокнистую структуру и становится хрупкой.

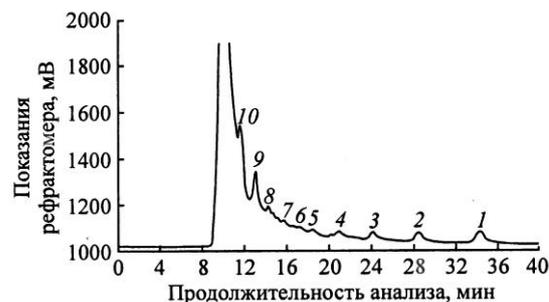
Таблица 1

## Состав обработанной ЭПП сульфатной лиственной беленой целлюлозы

Продолжительность обработки, мин	Водорастворимые вещества, %	Щелочерастворимые вещества, %	Остаток после щелочной экстракции, %	Степень полимеризации остатка
0	1,8	6,8	93,2	960
2	22,7	45,3	54,7	460
10	77,4	100	0,0	–

При анализе водного экстракта плазмохимически обработанной целлюлозы хроматографическим методом с помощью колонки «Rezex RSO-Oligosaccharide Ag<sup>+</sup> 4 %» обнаружены олигомерные продукты деструкции целлюлозы со степенью полимеризации (СП) от 1 до 10 и более. С уменьшением СП до 6 концентрация углеводов в экстракте снижается (рис. 1), а далее резко возрастает.

Рис. 1. Хроматограмма олигосахаридных продуктов деструкции целлюлозы (цифрами от 1 до 10 обозначена СП продуктов деструкции)



Исходя из вышеизложенного, макромолекулярную деструкцию целлюлозы при воздействии ЭПП можно представить как изменение молекулярно-массового распределения (рис. 2).

Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение исходной (1) и обработанной ЭПП в течение 2 (2) и 10 мин (3) целлюлозы



Таблица 2

**Характеристика водорастворимых веществ,  
выделенных из сульфатной лиственной беленой целлюлозы после обработки ЭПП**

Продолжительность обработки, мин	рН водного экстракта	РВ, %	
		до инверсии	после инверсии
0	5,66	–	–
2	3,95	35,5	68,5
10	3,48	42,3	61,6

Особый интерес представляет изучение химических изменений, происходящих в целлюлозе при воздействии ЭПП. Их можно обнаружить химическим, спектрометрическим и хроматографическим анализом продуктов обработки.

Из табл. 2 видно, что обработка ЭПП ведет к накоплению карбоксильных групп, снижению степени полимеризации продуктов деструкции и частичному разрушению РВ. Необходимо отметить, что окрашивающие вещества в образцах полностью растворимы в воде и щелочи, так как остаток после экстракции такой же белый, как исходная целлюлоза.

Исследование УФ-спектров водорастворимых веществ показывает наличие карбонильных групп, о чем свидетельствует полоса поглощения с максимумом при 260 нм. Это же подтверждает и ИК-спектр, где появляется широкая полоса в области 1720...1750 см<sup>-1</sup>, характеризующая разнообразные С=О-связи.

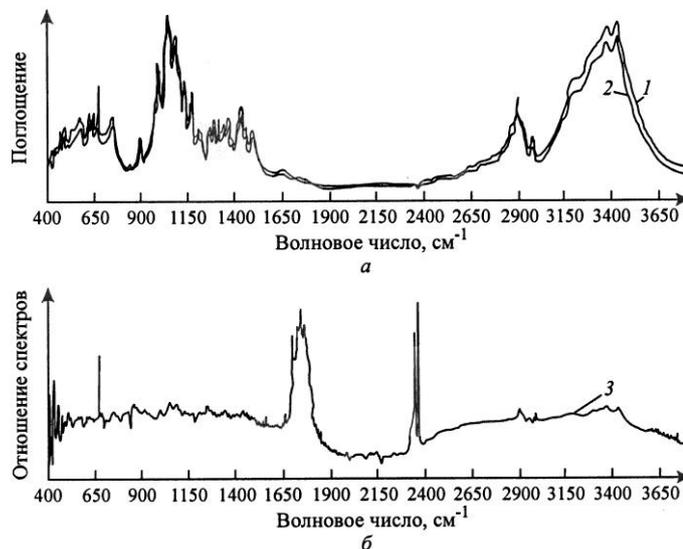
Целью данной работы являлось изучение механизма деструкции целлюлозных материалов при воздействии ЭПП.

При анализе состава обработанной ЭПП древесины осины обнаружено, что содержание РВ, определяемое после гидролиза разбавленной кислотой [9], повышается всего от 25 до 32 %, а содержание щелочерастворимых веществ (10 % NaOH) – от 23 до 75 %. Это могло произойти потому, что в условиях анализа разбавленная кислота не способна проникать в кристаллические участки целлюлозы, а щелочь вызывает их набухание и последующее растворение деструктированной целлюлозы.

Для установления механизма воздействия ЭПП на целлюлозу были подвергнуты обработке микрокристаллическая целлюлоза, целлофан, волокна сульфатной хвойной беленой целлюлозы, целлюлоза в составе древесины, а в качестве низкомолекулярной модели целлюлозы – целлобиоза.

Методами УФ-, ИК-спектроскопии и различными видами ВЭЖХ определены продукты деструкции целлюлозы. Установлено, что при увеличении длительности или энергоемкости обработки наблюдается образование хромофорных групп. Обнаружено значительное содержание карбоксильных и карбонильных групп [9]. Целлюлозные образцы утрачивали волокнистую структуру и приобретали хрупкость. Поверхность целлюлозы, обращенная в сторону плазменного пучка, приобретала желтый оттенок. Водная экстракция по методике [10] полностью обесцвечивала целлюлозу, что также подтверждается ИК-спектрами.

Рис. 3. ИК-спектры целлобиозы (а) и отношение (2/1) спектров (б, кривая 3): 1 – исходная; 2 – обработанная ЭПП целлобиоза



Кроме сульфатной беленой целлюлозы, обработке подвергали образцы целлофана (пленка толщиной 28 мкм), которые также желтели и становились хрупкими. ИК-спектры отражения записывали с обеих сторон. Глубина проникновения ИК-излучения в образец составляла менее 2 мкм. Тыльная сторона пленки на спектрах практически не имела отличий по сравнению с необработанным целлофаном. Небольшие изменения были связаны с уменьшением интенсивности полос, ответственных за скелетные колебания пиранозного кольца и С–О–С-связи. Спектр обработанной ЭПП стороны имел массу отличий, особенно, в области с максимумом  $1720\text{ см}^{-1}$ . Такие изменения характерны для  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$  групп [1, 5]. Имелось увеличение интенсивности полос в области  $1560\dots 1670\text{ см}^{-1}$  (максимум –  $1625\text{ см}^{-1}$ ). Вероятно, эта область является суперпозицией пиков кристаллизационной воды, С=С-связей и асимметричных валентных колебаний СОО-групп. Кроме того, наблюдалось уменьшение содержания ОН-групп, С–О–С-связей одновременно с ростом содержания  $\text{CH}_3-$  и  $\text{CH}_2-$  групп.

В отличие от целлофана, обработанная ЭПП целлобиоза имела более четкий спектр (рис. 3), а основное изменение наблюдалось в области  $1745\text{ см}^{-1}$ , что более характерно для С=О-групп в кислотах и лактонов [1, 5].

Электрон с высокой энергией способен разрушить тысячи любых химических связей, в том числе и в кристаллической решетке, но образовавшиеся при этом ионы и радикалы не могут пространственно удалиться друг от друга, и вероятность рекомбинации этих ионов и радикалов очень высока. Результатом такого воздействия может быть только нагрев образца [11]. Исключение составляет разрыв 1-4-β-гликозидной связи, при котором вместо макромолекулы получается два остатка и образуется молекула лево-глюкозана (рис. 4). Подобная реакция наблюдается при пиролизе целлюлозы [8] с высокой степенью кристалличности в вакууме. Там она носит цепной

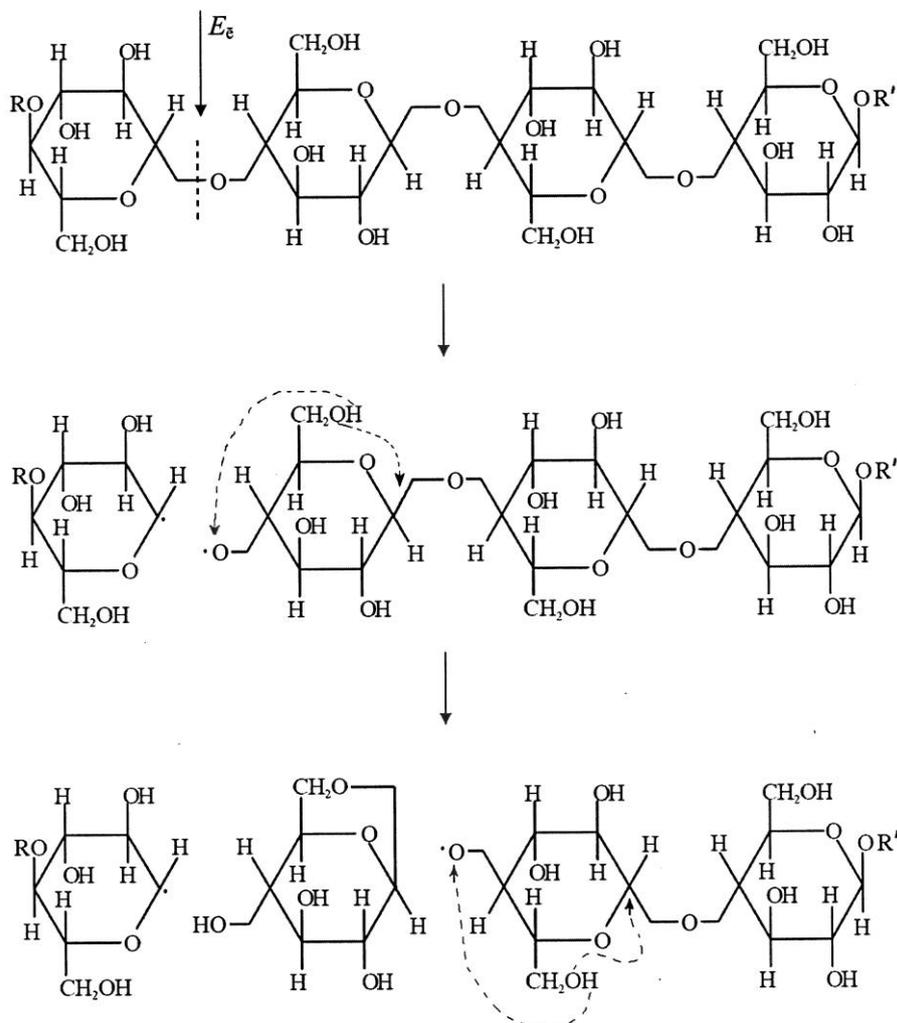


Рис. 4. Схема деполимеризации макромолекул кристаллической целлюлозы под действием электронного излучения

характер, так как все звенья макромолекулы в результате нагрева имеют примерно одинаковую энергию, необходимую для дегидратации с образованием левоглюкозана. При ЭПП обработке образец имеет низкую температуру, а энергию, необходимую для дегидратации, получают отдельные элементарные звенья. Поэтому дальнейшей деполимеризации не происходит.

Главным процессом, протекающим как в условиях пиролиза, так и в условиях ЭПП обработки, является деструкция посредством дегидратации. Поэтому продукты этих реакций должны быть аналогичны. Однако элементный анализ целлюлозы и целлобиозы, обработанных ЭПП при значительно больших энергозатратах, выявил повышение содержания углерода на 3,0 и 10,8 %,

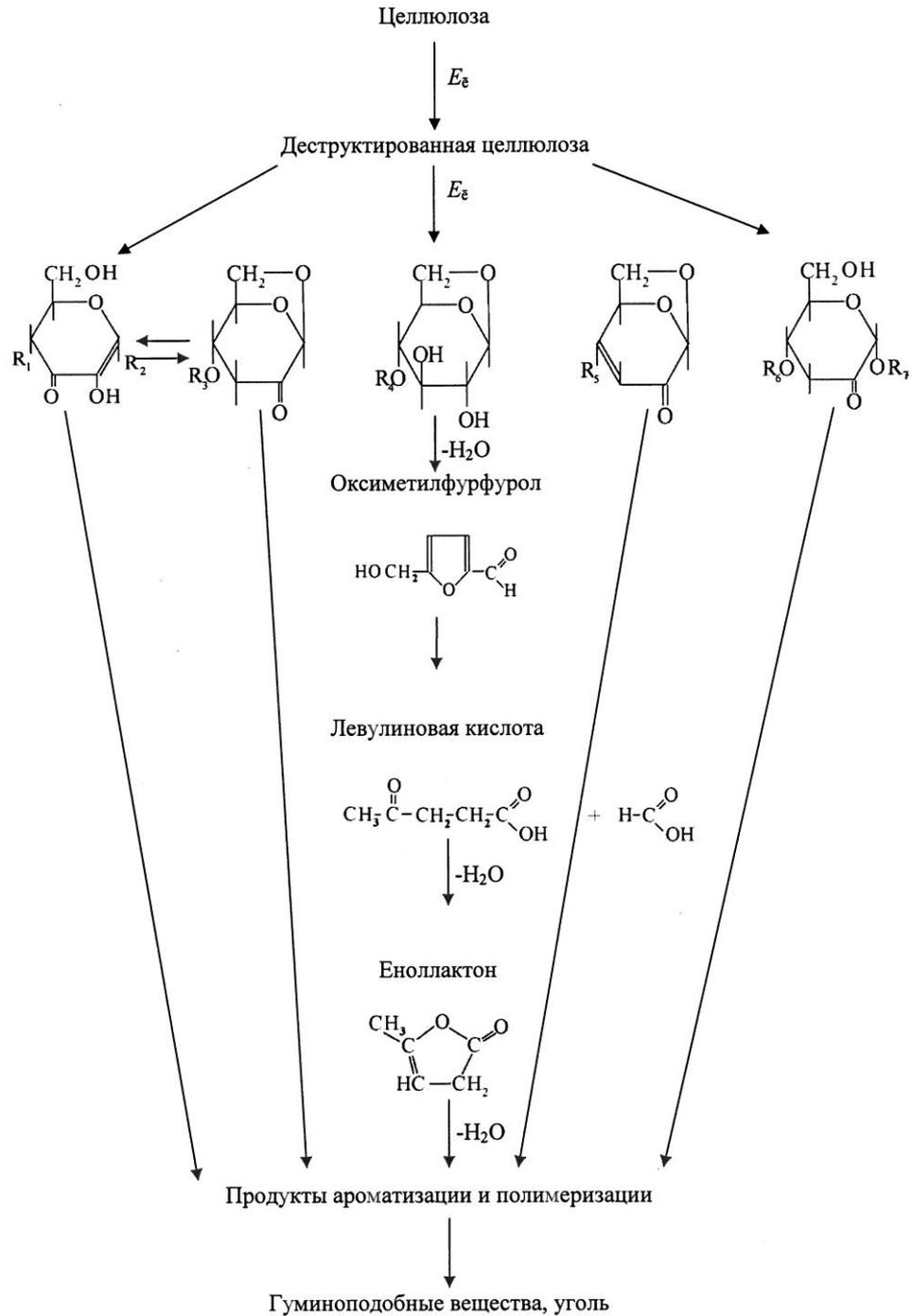


Рис. 5. Схема дегидратации целлюлозы и продуктов ее распада ( $R_1$ - $R_7$  – остатки фрагментов целлюлозы или H)

водорода на 0,3 и 0,8 % за счет снижения содержания кислорода на 3,4 и 11,5 % соответственно. Данные изменения не могут быть следствием только дегидратации. Расчет показывает, что рост содержания водорода может быть объяснен за счет удаления из образца таких молекул, как CO, CO<sub>2</sub> или HCOOH. Наиболее вероятный механизм этого процесса может быть представлен схемой, приведенной на рис. 5. При этом дегидратация сопровождается выделением муравьиной кислоты. Подобное разложение целлюлозы хорошо изучено и имеет место как при нагреве в кислой среде, так и в процессе пиролиза. Образующиеся далее продукты нелетучи даже в условиях вакуума, имеют хромофорные группы, поглощающие в УФ и видимом излучении (регистрируется потемнение пробы в процессе обработки ЭПП). Водные экстракты образцов имеют кислый характер. Хроматографически с УФ-детектором в них обнаружены вещества, время выхода которых совпадает с временем выхода леволиновой кислоты, еноллактона и фенола. В пользу этого говорит и тот факт, что даже с плазмообразующим газом аргоном наблюдается деструкция целлюлозы и рост содержания карбоксильных групп.

Эксклюзионная хроматография проведена с помощью колонки BioSep-SEC-S3000. Характеристики колонки: эффективность – 30 000 теоретических тарелок; размер пор – 29 нм; поверхность пор модифицирована C18; элюент – 0,1 М фосфатный буфер; pH 6,86; добавка – 0,05 % NaN<sub>3</sub>; скорость элюирования – 1 мл/мин; температура – 30 °С; УФ-детектор при 280 нм; зависимость между продолжительностью элюирования и молекулярной массой определяется уравнением  $\ln(M) = -0,1935t^2 + 1,9141t + 9,0025$  при коэффициенте аппроксимации  $R^2 = 0,9944$  (например инсулин:  $M = 5350$  Да и  $t = 10,28$  мин). После  $t = 11,00$  мин колонка работает не по эксклюзионному механизму, а как обычная обращенно-фазовая). Хроматограмма показывает наличие в экстракте фрагментов деструктированной целлюлозы с массами 15 кДа и более, интенсивно поглощающих УФ-излучение.

Из хроматограмм (рис. 6) видно, что водные экстракты обработанных ЭПП образцов целлюлозы с разной степенью кристалличности практически совпадают по составу, однако меняется соотношение концентраций низкомолекулярных продуктов, классифицируемых как еноллактон и леволиновая кислота. Основной пик содержит водорастворимые олигосахариды, имеющие хромофорные группы.

Рис. 6. Хроматограммы водных экстрактов (1, 2) обработанной ЭПП целлюлозы и леволиновой кислоты (3) (колонка BioSep-SEC-S3000): 1 – целлофан; 2 – микрокристаллическая целлюлоза; 4 – еноллактон; 5 – фенол

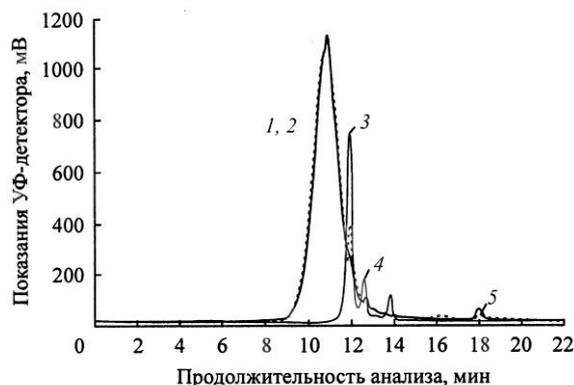
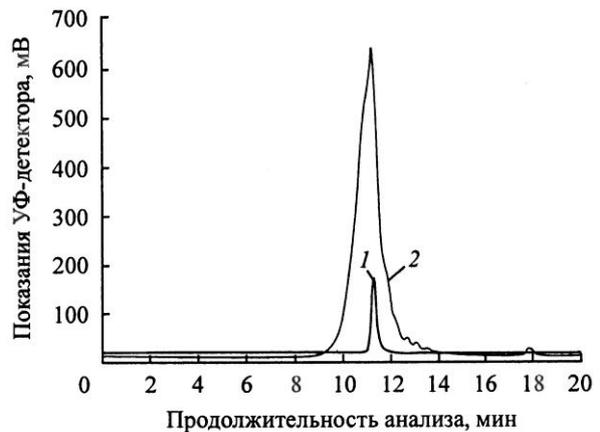


Рис. 7. Хроматограмма целлобиозы, обработанной ЭПП (колонка BioSep-SEC-S3000): 1 – данные рефрактометра (детектируется целлобиоза); 2 – данные УФ-детектора при 280 нм (детектируются только продукты ЭПП-обработки)



При подобном анализе обработанной ЭПП целлобиозы выявлено присутствие в водном экстракте высокомолекулярных веществ (масса до 15 кДа), имеющих хромофорные группы (рис. 7). Таким образом, при обработке ЭПП происходит не только деструкция целлюлозы, но и полимеризация продуктов деструкции.

Обобщив представленные данные можно сделать предположение об основных механизмах деструкции целлюлозы в ЭПП (см. рис. 5).

Процессы в верхней части рис. 5 должны наблюдаться в кристаллических областях целлюлозы и при малых энергозатратах, а реакции более глубокой дегидратации – при больших энергозатратах и преимущественно на поверхности образца. В пользу этого говорит тот факт, что почти все карбонильные и карбоксильные группы удаляются из обработанных ЭПП образцов водой.

Не исключен также обратный процесс гидратации, поскольку в плазме содержится вода и  $H^+$ . Установлено, что около 0,5 % обработанной ЭПП целлобиозы превращается в глюкозу.

Таким образом, при обработке ЭПП целлюлозы протекают процессы дегидратации, сопровождаемые уменьшением молекулярной массы целлюлозы, ароматизацией и обугливанием (соответственно увеличением молекулярной массы продуктов дегидратации).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул / Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 590 с.
2. Бычков В.Л., Васильев М.Н. Исследование воздействия электронно-пучковой плазмы на целлюлозные материалы // Химия высоких энергий. – 1997. – Т.31, № 2. – С.137–140.
3. Васильев М.Н. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. – М.: Наука, 2001. – Т.11. – С. 436 .

4. Васильева Т.М., Чухчин Д.Г. Исследование влияния пучково-плазменной модификации фибрин-мономера на его биологические свойства // Химия высоких энергий. – 2008. – Т.42, № 5. – С.451–455.

5. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.

6. Закономерности взаимодействия электронно-пучковой неравновесной плазмы с целлюлозой / И.В. Александров [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, Вып. 12. – С. 2042–2048.

7. Калинин Б.А. Радиационно-пучковые технологии обработки материалов // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 4. – С.11–16.

8. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм кинетика, продукты, новые процессы – М.: Лесн. пром-сть, 1990. – 312 с.

9. Модифицирование целлюлозосодержащих материалов в электронно-пучковой плазме / М.Н. Васильев [и др.] // Лесн. журн. – 1997. – № 6. – С. 83 – 88. – (Изв. высш. учеб. заведений).

10. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1965. – 412 с.

11. Роговин З.А. Химия целлюлозы – М.: Химия, 1972. – 520 с.

12. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 512 с.

13. Шарнина Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Иваново, 2006. – 32 с.

Поступила 30.12.09

D.G. Chukhchin, N.A. Matonina, O.M. Sokolov

Northern (Arctic) Federal University

### **Destruction of Pulp under Influence of Electron-beam Plasma**

The main mechanism of pulp materials destruction under the influence of electron-beam plasma is proposed.

Keywords: electron-beam plasma, ultraviolet spectroscopy, infrared spectroscopy, dehydration, pyrolysis, destructed pulp.

---