

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Материалы Второй Всероссийской научно-практической
Интернет-конференции с международным участием*

(6-7 октября, 2016, Карелия, Россия)

Научно-инновационный центр
Красноярск, 2016

УДК 53+54+66
ББК 2.24.7
С873

Ответственные за выпуск:

Маркин В. И., Котельникова Н. Е., Алешина Л. А.

Связь по интернет, общее редактирование:

Котельникова Н.Е., Осауленко Р.Н., Алёшина Л.А., Логинова С.В.

Обработка содержательной части тезисов:

Котельникова Н.Е., Алешина Л.А., Фофанов А.Д., Мелех Н.В.

Компьютерная верстка, художественное редактирование:

Сидорова О.В., Артамонов О.Н.

Электронное издание сетевого распространения

С873 Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе : Материалы Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием (6-7 октября, 2016, Карелия, Россия). – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. – 164 с. – DOI: [10.12731/nkras.ru/SFHS.2016.164](https://doi.org/10.12731/nkras.ru/SFHS.2016.164)

ISBN 978-5-906314-57-4

В сборник вошли тексты докладов, представленных на Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием, проходившей на базе Кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВО Петрозаводском государственном университете 6-7 октября 2016 г.

Сборник предназначен для преподавателей, аспирантов, студентов и научных работников, занимающихся проблемами исследования физико-химических свойств и структуры полимерных материалов, разработкой технологии получения новых функциональных наноразмерных и композиционных материалов на основе растительных полимеров, а также физико-химическими основами технологии бумаги и картона и влиянием исходного сырья на их структуру и свойства.

Интернет-конференция проведена в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

ISBN 978-5-906314-57-4

© ФГБОУ ВО «Петрозаводский
государственный университет», 2016
© ФГБОУ ВО «Алтайский государственный
университет», 2016
© Научно-инновационный центр, 2016

Содержание

1. Открытие конференции	6
1.1. Вступительное слово Председателя программного (научного) комитета, представителя редакции журнала «Химия растительного сырья», доцента кафедры органической химии АлтГУ, к. х. н. Маркина Вадима Ивановича	6
1.2. Вступительное слово Председателя Организационного комитета, к.ф.-м.н., доцента КФТТ ПетрГУ Алешиной Людмилы Александровны.....	6
1.3. Вступительное слово заведующего кафедрой физики твердого тела ПетрГУ, д.ф.-м.н., профессора, Гуртова Валерия Алексеевича	7
2. Состав Оргкомитета.....	8
3. Состав программного (научного) комитета	9
4. Информация по количеству докладов и заявок по секциям	9
5. Статистика заявок и докладов по городам	10
Решение Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ»	10
Секция 1. Структура, свойства и химическая модификация растительных полимеров....	13
<i>Алешина Л. А. "Рентгенография целлюлоз"</i>	<i>14</i>
<i>Грачева Н. В., Желтобрюхов В.Ф., Каблов В.Ф. "Физико-химические свойства меланинов лузги подсолнечника",</i>	<i>19</i>
<i>Демин В. А., Мухрыгин К.С. "Потенциометрия реакций остаточного лигнина с кислородными соединениями хлора"</i>	<i>22</i>
<i>Дружинина А. С., Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Овчинников Д.В., Паршина А.Э., Шульгина Е.В., Алешина Л.А. "Структура и физико-химические свойства целлюлозы арктических бурых водорослей"</i>	<i>27</i>
<i>Иоелович М. Я. "Фазовые переходы нанокристаллитов целлюлозы"</i>	<i>32</i>
<i>Ишанходжаева М. М., Деркачева О.Ю., Асхатова Н.А. "Исследование растворимости образцов целлюлозы в ацетате и хлориде 1-аллил-3-метилмидазолия".....</i>	<i>36</i>
<i>Казакова Е. Г., Удоратина Е. В. "Деструкция лигноцеллюлозного сырья гетерополикислотами".....</i>	<i>41</i>
<i>Колосов П. В., Маркин В. И., Базарнова Н. Г. "Превращения целлюлозы в составе растительного сырья при его карбоксиметилировании после предварительной обработки в различных условиях"</i>	<i>44</i>
<i>Король В. Ф., Лахмоткина Г.Н. "Методика и результаты определения структуры растительных полимеров - нерастворимых пищевых волокон оболочек продовольственного люпина, гречихи, пшеничных отрубей и порошкообразных овощей"</i>	<i>48</i>

<i>Короткова А. М., Лебедев С. В. "Изменение уровня гидроксильного радикала ·ОН в проростках пшеницы в ответ на действие наночастиц Si⁰ и SiO²"</i>	55
<i>Логинова С. В., Латуга А. А., Смирнов М. В., Пикулев В. Б. "Изменение структуры областей ближнего упорядочения микрокристаллической целлюлозы при ее измельчении"</i>	57
<i>Мелех Н. В. "Моделирование структуры лигнина"</i>	61
<i>Прусский А. И. "Компьютерные модели целлюлоз различного происхождения"</i>	67
<i>Смит Р. А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. "Исследование обессмоливания волокнистых полуфабрикатов различными агентами"</i>	72
<i>Фридман О. А., Сорокина А. В. "Физико-химическая модификация ацетатцеллюлозных пластиков"</i>	75
<i>Чепрасова М. Ю., Маркин В. И. "Карбоксиметилирование древесины в гомогенной среде под воздействием микроволнового излучения"</i>	78
<i>Чернова Е. А., Алешина Л.А., Котельникова Н.Е. "Структурные характеристики лигноцеллюлоз и гидрогелей, полученных на их основе"</i>	81
<i>Шаповалова И. О., Вураско А. В., Петров Л.А. "Органо-неорганические гибридные композиты TiO₂/SiO₂"</i>	86
<i>Шахматов Е. Г., Удоратина Е. В. "Пектиновые полисахариды <i>Heracleum sosnowskyi manden</i> и их функционализация"</i>	91
Секция 2. Структура и свойства новых функциональных и композиционных материалов на основе производных растительных полимеров	95
<i>Александрова Г. П., Лесничая М. В., Грищенко Л. А., Дубровина В. И., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. "Полиальдегиды арабиногалактана и галактоманнана, повышающие иммунный статус организма"</i>	96
<i>Александрова Г. П., Лесничая М. В., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А. "Новые серебросодержащие наноструктурированные полисахаридные гидрогели"</i>	100
<i>Атаханов А. А. "Наноконпозиционные материалы на основе наноцеллюлозы"</i>	105
<i>Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Лаврентьев В. К., Лебедева М. Ф., Гофман И. В., Панарин Е. Ф. "Композиционные материалы на основе водорастворимых эфиров целлюлозы с поли-N-метил-N-винилацетамидом"</i>	108
<i>Ишунина Т.А. "Разработка технологии приготовления красителей для гистологических целей на основе экстрактов растений"</i>	111
<i>Kotelnikova N. E. "Micro- and nanocrystalline celluloses as bioactive substances for processing new cellulose-based nanocomposites"</i>	115
<i>Мартакова Ю. В., Михаилиди А.М., Удоратина Е.В., Котельникова Н.Е. "Функциональные гидрогели на основе целлюлозы: физико-химические свойства и надмолекулярная структура"</i>	117

<i>Mikhailidi A. M. , Kotelnikova N. E. " Hybrid nanocomposites prepared by reduction of incorporated copper and nickel ions to microcrystalline cellulose"</i>	122
<i>Серов И. В., Бочек А. М., Лаврентьев В. К., Сапрыкина Н. Н., Попова Е. Н., Власова Е. Н., Волчек Б. З. "Композиционные материалы на основе целлюлозы с наночастицами монтмориллонита, полученные из водно-щелочных растворов"</i>	124
<i>Спицын А. А., Мамонова Е.М., Пономарев Д.А., Орлова Т.С., Богданович Н.И. "Активация монолитного углерода водяным паром"</i>	125
Секция 3. Технологии синтеза наноразмерных целлюлозных материалов из различных природных источников...	131
<i>Гладышева Е.К., Алешина Л.А., Скиба Е.А., Будаева В.В. "Исследование свойств бактериальной целлюлозы методом рентгеноструктурного анализа"</i>	132
<i>Кучина И. А., Болотова К. С. "Исследование фракций белков, выделяемых клетками при биосинтезе бактериальной целлюлозы"</i>	136
Секция 4. Физико-химические основы технологии бумаги и картона, влияние исходного сырья на их структуру и свойства.....	139
<i>Белькович В. В., Михаилиди А. М., Котельникова Н. Е., Власова Е. Н. " Выделение, физико-химические и морфологические свойства волокон из отходов бумаги и картона"</i>	140
<i>Зильбергейт М. А., Маевская О.И., Сычёва О.А., Будейко Н.Л., Кузнецова Т.Ф., Ваишук В.В., Шевчук М.О., Нестерова С.В., Чубис П.А. "Анализ устойчивости офисных бумаг к старению"</i>	145
<i>Лебедев И. В., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. "О взаимосвязи поверхности растительных волокон и бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов".....</i>	150
<i>Малиновская Г. К., Дробосюк В. М. "Взаимодействие дисперсных частиц с целлюлозными волокнами"</i>	154
<i>Терентьев К. Ю., Новожиллов Е. В. "Влияние обработки целлюлолитическими препаратами на изменение структурно-морфологических характеристик волокон сульфатной беленой лиственной целлюлозы"</i>	157
<i>Терентьев К. Ю., Холмова М. А., Казаков Я. В., Новожиллов Е. В., Зоров И.Н., Рожкова А.В., Сеницын А.П. "Особенности ферментативной модификации сульфатной и сульфитной целлюлозы для бумаги"</i>	159
Алфавитный указатель сборника по участникам конференции	163

1. Открытие конференции

1.1. Вступительное слово Председателя программного (научного) комитета, представителя редакции журнала «Химия растительного сырья», доцента кафедры органической химии АлтГУ, к. х. н. Маркина Вадима Ивановича

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ КОНФЕРЕНЦИИ!

От лица программного комитета и редакции журнала "Химия растительного сырья" искренне рад приветствовать Вас на II Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» университете и выразить Вам признательность за согласие участвовать в нашей совместной работе.

Целлюлоза — один из важнейших природных биополимеров, который находит широчайшее применение в различных областях жизнедеятельности человека. За последние 150 лет в мире проведен внушительный объем исследований по изучению ее строения, биологических функций и путей химической трансформации, которые привели к разработке соответствующих промышленных технологий и целой гамме различных товарных продуктов. Казалось бы, все уже известно и изучено! Но это далеко не так! Исследователи, работающие в данной области, с каждым годом получают результаты, которые позволяют найти новые области применения такого ценного природного биополимера. Думаю, что участники нашей конференции внесут свой полновесный вклад в эти исследования.

Отдельно хотелось бы сказать о форме проведения конференции. Мир не стоит на месте. С каждым годом появляются новые формы информационного взаимодействия, и зачастую, мы не всегда успеваем за ними. Использование новых информационных технологий для проведения научных мероприятий – насущная необходимость современных научных исследований. Интернет-конференция, как способ общения большого числа заинтересованных участников, разделенных расстояниями и часовыми поясами, на мой взгляд, блестящая возможность для людей, объединенных идеей исследований целлюлозы, пообщаться, обменяться результатами своих последних исследований, поставить новые цели и наметить пути их достижения.

Полагаю, что настоящая конференция должна стать регулярной и удобной формой для обмена опытом и будет способствовать решению задач в области химии и физики целлюлозы. Надеюсь, что результаты нашего научного мероприятия позволят открыть новые возможности для научного поиска решений теоретических и практических задач! Желаю всем участникам конференции конструктивного диалога, успешной и плодотворной работы!

В. И. Маркин, представитель редакции журнала «Химия растительного сырья», к. х. н., доцент кафедры органической химии Химического факультета Алтайского государственного университета (г. Барнаул)

1.2. Вступительное слово Председателя Организационного комитета, к.ф.-м.н., доцента КФТТ ПетрГУ Алешиной Людмилы Александровны

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

От имени оргкомитета II Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» рада приветствовать Вас и поблагодарить за представленные на обсуждение работы.

Всего на сайте зарегистрировано более 50 участников, среди них представители Института высокомолекулярных соединений РАН (СПб), Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Северного Арктического федерального университета имени М.В. Ломоносова, Алтайского государственного университета, Института химии Коми НЦ УрО РАН, Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН и целого ряда других научных центров.

Из международных участников – представители Белорусского государственного технологического университета, представитель Узбекистана из научно-исследовательского центра химии и физики полимеров Атаханов Абдумуталиб Абдупаттаевич, а также Иоелович Михаил Яковлевич, представитель Israeli biotechnology company involved in developing a set of technologies in the cellulosic biofuels and bio-based chemical fields Designer Energy.

Первая конференция состоялась в 2013 г. и по ее итогам была издана монография «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе», которая в настоящее время размещена на сайте конференции и на сайте журнала «Химия растительного сырья».

Всего с учетом тематики докладов сформировано 4 секции, работать удобнее всего в Конференц зале. На главной странице указаны почтовые адреса и мобильные телефоны технических секретарей соответствующих секций, которые в любой момент помогут Вам в работе.

К сожалению пока не удастся договориться о бумажном варианте публикации, так как наш проект не был поддержан РФФИ, но по итогам работы данной конференции будет сформирован сборник докладов, который будет также размещен на сайте журнала «Химия растительного сырья».

Мы желаем Вам успехов в работе и надеемся, что вопросы, затронутые на конференции, послужат углублению фундаментальных знаний о растительных полимерах, позволят разработать и усовершенствовать технологии синтеза новых объектов на их основе и определить неизвестные ранее области применения.

Председатель Организационного комитета, доцент КФТТ ПетрГУ Алешина Л.А.

1.3. Вступительное слово заведующего кафедрой физики твердого тела ПетрГУ, д.ф.-м.н., профессора, Гуртова Валерия Алексеевича

Уважаемые участники Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ»!

От имени кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета приветствую вас в конференц-зале Интернет-портала <http://cell.scilink.ru>.

Структурные и электрохимические исследования материалов приобрели системный характер в Петрозаводском университете более 60 лет тому назад. В 1952 году была открыта специализация «рентгенометаллофизика», в 1962 году была организована специализация «физика полупроводников и диэлектриков». 40 лет тому назад эти исследования оформились в виде кафедры физики твердого тела.

Важным исследовательским направлением в деятельности кафедры ФТТ является изучение атомно-молекулярной структуры материалов для выяснения фундаментальных физических механизмов, лежащих в основе формирования нанокompозитных структур, обладающих заданными оптическими, электрическими и термомеханическими свойствами. Целлюлоза и нанокompозиты на их основе занимают лидирующие позиции в этих исследованиях. Среди 10 предсказаний инноваций от Web of Science в мире 2025 года - бионанокompозиты, основанные на нанокompозите, способные к биоразложению.

Разработка экологически чистых нанокompозитных материалов, состоящих из наноструктурированной целлюлозы, биоразлагаемых полиэфиров, протеинов и неорганических наночастиц позволит создать экологическую упаковку для пищевых продуктов, взамен традиционной пластиковой упаковки из нефтепродуктов.

Фундаментальной научной задачей остается выяснение механизмов формирования стабильного пространственного каркаса, образованного молекулярными цепочками целлюлозы и полиэфиров, обладающих необходимыми механическими, реологическими, структурными, диэлектрическими и оптическими свойствами.

Многие из отмеченных направлений деятельности в той или иной форме нашли отражение в докладах, представленных на конференции. Их обсуждение даст новый импульс научному сообществу для исследования целлюлоз и нанокompозитов на их основе.

Всем успехов и новых идей!

Д.ф.-м.н., профессор, зав.кафедрой физики твердого тела ПетрГУ
В.А. Гуртов

2. Состав Оргкомитета

Организационный комитет Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
Алешина Л.А.	Доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, доцент, к. ф.-м. н. председатель Оргкомитета
Осауленко Р.Н.	Доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, доцент, к. ф.-м. н. сопредседатель Оргкомитета
Гуртов В.А.	Заведующий кафедрой физики твердого тела, заместитель председателя Оргкомитета, профессор, д. ф.-м. н.
Екимова Т. А.	Доцент Кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, заместитель заведующего кафедрой физики твердого тела, заместитель председателя Оргкомитета, к. ф.-м. н.
Фофанов А. Д.	Профессор кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, доцент, д. ф.-м. н.
Сидорова О.В. секретарь Оргкомитета	Инженер кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, к. ф.-м. н.
Логинова С.В.	Доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, к. ф.-м. н.
Пикулев В.Б.	Доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, доцент, к. ф.-м. н.
Луговская Л.А.	Доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, к. ф.-м. н.
Артамонов О.Н.	Инженер кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, техническое обеспечение

3. Состав программного (научного) комитета

Программный комитет	
Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием	
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
Маркин В. И.	Председатель Программного комитета Доцент кафедры органической химии Химического факультета Алтайского государственного университета (г. Барнаул), к. х. н.
Котельникова Н. Е.	Сопредседатель Программного комитета Ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Института высокомолекулярных соединений (г. Санкт-Петербург), д. х. н.
Махотина Л. Г.	Профессор кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (г. Санкт-Петербург), д. т. н.
Удoratина Е. В.	Заведующая лабораторией химии растительных полимеров Института химии КомиНЦ УрОРАН (г. Сыктывкар), к. х. н.
Демин В. А.	Сыктывкарский лесной институт, зав. кафедрой целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии (г. Сыктывкар), д.х.н.
Боголицын К. Г.	Заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета (г. Архангельск), д. х. н
Мелех Н.В.	Старший научный сотрудник Центра бюджетного мониторинга Петрозаводского государственного университета, к. ф.-м. н.

4. Информация по количеству докладов и заявок по секциям

Тематические секции	число заявок	число докладов	число сообщений
1. Структура, свойства и химическая модификация растительных полимеров	25	20	93
2. Строение и свойства новых функциональных и композиционных материалов на основе производных растительных полимеров.	12	10	50
3. Технологии синтеза наноразмерных целлюлозных материалов из различных природных источников.	3	2	9
4. Физико-химические основы технологии бумаги и картона, влияние исходного сырья на их структуру и свойства.	8	6	42

5. Статистика заявок и докладов по городам

Город	Заявки	Доклады	Участники
Архангельск	5	6	19
Барнаул	3	2	4
Бийск	2	1	3
Брянск	1	1	2
Владимир	1	1	2
Волгоград	1	1	3
п. Добрунь	1	1	1
Екатеринбург	1	1	3
Иркутск	1	1	6
Москва	1	1	1
Казань	1	0	0
Красноярск	1	0	0
Курск	1	1	1
Оренбург	2	1	2
Петрозаводск	6	5	14
Санкт-Петербург	14	11	31
Сыктывкар	4	4	6

<i>Израиль</i>			
Город	Заявки	Доклады	Участники
Бат-Ям	1	1	1
<i>Таикент</i>			
Узбекистан	1	1	1
<i>Беларусь</i>			
Минск	1	1	9

Решение Второй Всероссийской научно-практической Интернет-конференции с международным участием «СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ»

Вторая Всероссийская научно-практическая Интернет-конференция с международным участием «СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ» проходила в конференц-зале Интернет-портала <http://cell.scilink.ru> 6-7 октября 2016 года. Конференция проходила на технической базе кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета (ФГБОУ ВО ПетрГУ, г. Петрозаводск, Респ. Карелия). В течение двух дней 6 и 7 октября велась активная дискуссия в режиме on-line.

В конференции приняли участие специалисты, аспиранты и студенты из вузов, научных центров, исследовательских институтов, в том числе академических, и предприятий. В числе 68 участников были представители ведущих российских университетов и научных организаций, в том числе Института высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург), Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Института химии Коми НЦ УрО РАН, Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, Петрозаводского государственного университета, Северного Арктического федерального университета

имени М.В. Ломоносова, Алтайского государственного университета, Сыктывкарского лесного института (филиал СПб гос. лесотехн. университета *им. С.М. Кирова*), и других организаций. В числе международных участников – исследователи Белорусского государственного технологического университета (Минск, Белоруссия), Научно-исследовательского центра химии и физики полимеров (Ташкент, Узбекистан) и Израильская биотехнологическая компания «Designer Energy» (Rehovot, Israel). Среди участников 10 докторов наук, 35 кандидатов наук и 15 аспирантов и магистров.

Было представлено 40 докладов, тематически разбитых на 4 секции. Тематика докладов была многообразной и охватывала 53 направления, которые были активно обсуждены в 203 сообщениях и вопросах. Наиболее многочисленной была Секция 1 «Структура, свойства и химическая модификация растительных полимеров» (24 доклада). Секция была наиболее посещаемой и доклады, представленные на ней, вызвали наибольший интерес и оживленную дискуссию. Второй и третьей по количеству обсуждаемых тем были Секция 2. «Строение и свойства новых функциональных и композиционных материалов на основе производных растительных полимеров» (12 докладов) и Секция 4. «Физико-химические основы технологии бумаги и картона, влияние исходного сырья на их структуру и свойства» (8 докладов), которые, судя по количеству оставленных сообщений, вызвали одинаковый интерес участников. На Секции 3. «Технологии синтеза наноразмерных целлюлозных материалов из различных природных источников» было представлено всего 3 доклада, однако в будущем, надеемся, данное направление должно привлечь гораздо большее число заинтересованных участников конференции.

Следует отметить также, что наиболее активную дискуссию вызвал доклад Секции 1 «Рентгенография целлюлоз» автора Алешинной Л.А. из Петрозаводского государственного университета, а также доклад Секции 4 «О взаимосвязи поверхности растительных волокон и бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов» авторов Лебедева И.В., Казакова Я.В., Чухчина Д.Г. и Романенко К.А. из Северного (Арктического) федерального университета.

В целом конференция прошла на хорошем научном уровне, вызвала интерес участников, была живым и современным мероприятием. Она выявила ряд актуальных, но еще дискуссионных проблем, для решения которых необходима активация сотрудничества различных ученых и исследовательских групп. Несомненным успехом явилось участие в конференции большого количества молодых исследователей, что вызывает надежду на дальнейшее развитие в России актуальной во всем мире тематики, посвященной исследованию природных полимеров.

По итогам работы конференции принято следующее решение.

1. Участники и Оргкомитет конференции признают актуальными направления научных исследований, представленные в докладах конференции «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе».

2. Считать целесообразным проведение тематических конференций по проблемам физики и химии растительных полимеров один раз в три года в дистанционной форме. При подготовке и проведении очередной конференции в 2019 году запланировать:

2.1. Более раннее оповещение докладчиков о технологии проведения обсуждения докладов в конференц-зале.

2.2. Организовать on-line трансляции при открытии и закрытии конференции с использованием Skype, а так же возможность использования Skype для общения между участниками конференции.

2.3. Рассмотреть возможность продления обсуждения докладов в конференц-зале на более длительный срок.

3. По итогам работы конференции Программный комитет произведет отбор докладов, вызвавших наибольший интерес, для публикации, а Организационный комитет

сформирует и отредактирует Сборник трудов конференции в электронном виде. Окончательная редакция сборника будет проведена совместно с редакцией журнала «Химия растительного сырья» и зарегистрирована в РИНЦ, а содержание докладов размещено на сайте данного журнала.

4. Участники конференции выражают признательность кафедре физики твердого тела ПетрГУ и руководству ПетрГУ, обеспечившим подготовку, организацию и проведение Интернет-конференции на высоком научно-методическом и техническом уровнях, и позволившим участникам из различных регионов России и стран принять участие в научных дискуссиях.

*Секция 1. Структура, свойства и
химическая модификация растительных
полимеров*

РЕНТГЕНОГРАФИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Алешина Л. А. (Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, aleshina@psu.karelia.ru)

Рентгенографические исследования целлюлоз, выполняемые в большеугловой области углов рассеяния 2θ , позволяют определить следующие характеристики надмолекулярной структуры:

- размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), чаще называемых блоками мозаики или кристаллитами, то есть областей регулярно расположенных молекулярных фрагментов;
- степень кристалличности, величина которой характеризует долю молекулярных фрагментов, имеющих регулярную упаковку, от полного числа регулярно и хаотически расположенных молекулярных фрагментов, участвующих в рассеянии.

Размеры кристаллитов определяются из ширины брэгговских отражений в направлении нормали к отражающим плоскостям. Наличие нескольких отражений на рентгенограмме позволяет определить размеры ОКР в соответствующих кристаллографических направлениях и оценить степень их изотропии.

Совокупность молекул, имеющих регулярную упаковку, обуславливает появление на дифракционной картине брэгговских отражений, а хаотически расположенные молекулярные фрагменты приводят к появлению диффузного рассеяния, имеющего максимум в области основных отражений на рентгенограммах целлюлоз.

Три основные фазы целлюлозы: триклинная I α , моноклинная I β и целлюлоза II. В триклинной фазе I α на элементарную ячейку приходится один целлобиозный остаток, так что в пространственной модели, получаемой путем трансляции элементарной ячейки, упаковка молекул параллельная. Для моноклинной ячейки целлюлозы I β предложено 3 модели: одна с антипараллельной и две с параллельной up и down ориентациями молекул [см. ссылки в 1]. В целлюлозе II упаковка молекул антипараллельная [2].

В таблице 1 приведены периоды и углы элементарной ячейки для триклинной и моноклинной моделей.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики фаз I α , I β и целлюлозы II

фаза	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	V, Å ³	Источник
I α , триклинная	6.74	5.93	10.36	117.	113.	81.3	339.44	1
I β , моноклинная								
взаимное расположение молекул	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	V, Å ³	Источник
антипараллельное	7.846	8.171	10.34	90	90	96.38	658.79	1
параллельное up	8.18	7.84	10.38	90	90	97.04	660.66	1
параллельное down	8.18	7.84	10.38	90	90	97.04	660.66	1
целлюлоза II								
антипараллельное	8.01	9.04	10.36	90	90	117.1	667.81	2

На рисунке 1 представлены рентгенограммы указанных выше фаз, рассчитанные в программе Mercury при значении ширины отражений 0.1° .

На теоретических рентгенограммах целлюлозы I, соответствующих рентгенограммам хорошо закристаллизованных поликристаллов, наблюдается всего три интенсивных линии в области углов рассеяния на излучении FeK α от 17 до 30° . Друг от друга рентгенограммы отличаются наличием или отсутствием слабых отражений и перераспределением интенсивностей. Рентгенограмма целлюлозы II резко отличается от рентгенограмм целлюлозы I. Тем не менее, рентгенограммы обеих фаз имеют вид, характерный для полимеров с цепочечной структурой.

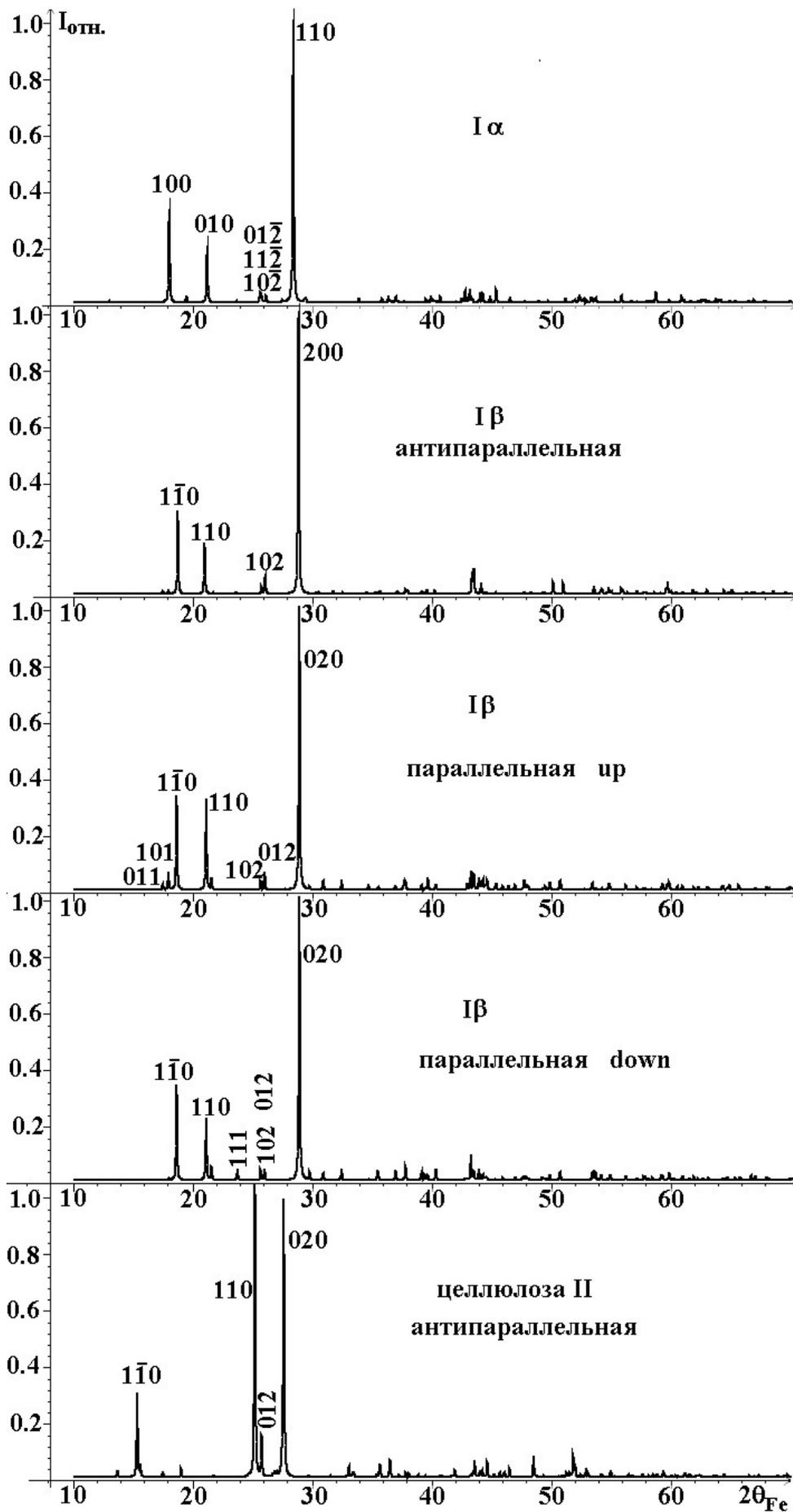


Рис. 1. Рентгенограммы триклинной и моноклинных моделей строения целлюлозы

Многочисленные исследования показали, что реальные объекты характеризуются аморфно-кристаллическим строением, при этом ширина отражений от кристаллической компоненты достигает нескольких градусов. В результате на рентгенограммах целлюлозы I имеет место перекрывание отражений даже в области интенсивных линий. Наличие ориентированных цепочек в кристаллической составляющей приводит к анизотропии строения и, как следствие, к анизотропии рассеяния. В результате рентгенограммы синтезированной из растительных объектов целлюлозы I и II, зарегистрированные в геометриях на отражение и прохождение, различны (рис. 2).

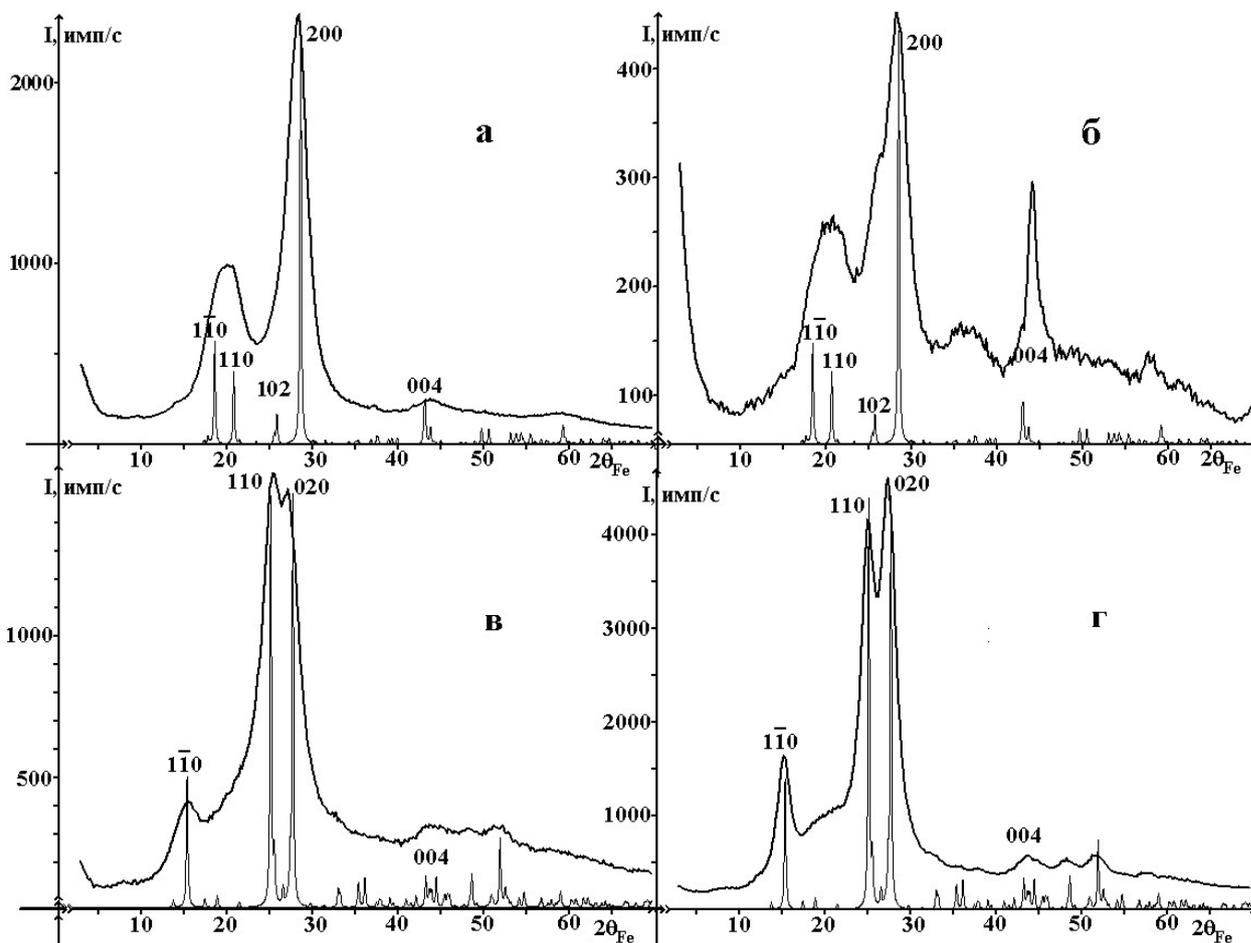


Рис. 2. Характерные рентгенограммы исходной Iβ (а, б) и мерсеризованной II (в, г) древесной целлюлозы: а, в - отражение; б, г) прохождение; в сравнении с теоретически рассчитанными рентгенограммами моноклинной фазы целлюлозы Iβ и II с антипараллельной ориентацией цепочек

На рис. 3 указаны направления $[hkl]$, вдоль которых из ширины соответствующих отражений, индексы которых приведены на рентгенограммах, рассчитывались размеры областей кристалличности D_{hkl} .

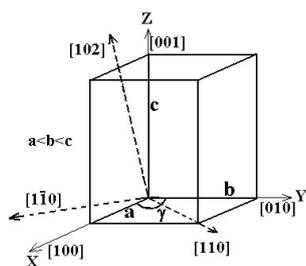


Рис. 3. Ориентация осей элементарной ячейки целлюлозы Iβ и некоторые кристаллографические направления.

Из размеров кристаллитов в направлениях $[\bar{1}10]$, $[110]$ и $[100]$ кристаллической решетки целлюлозы определяются линейные размеры и форма поперечного сечения элементарных фибрилл, длина области упорядочения вдоль оси элементарной фибриллы рассчитывается из величины D_{hkl} , определенной в направлении $[001]$ из ширины отражения (004) . Последнее появляется лишь на рентгенограммах, зарегистрированных на прохождение (рис. 1).

Методики расчета степени кристалличности из дифракционных данных проанализированы в работе [3]. Показано, что наиболее точные результаты получены традиционными методами Сегала и Руланда, а проблемы последних связаны только со сложностью разделения отражений кристаллической компоненты. Использование программы обработки спектров позволяет модифицировать метод Руланда: разделить отражения от кристаллической фазы; корректно выделить рассеяние аморфной компонентой. Предварительно в экспериментальный спектр вводятся поправки на поглощение, поляризацию и учитывается угловая зависимость фактора Лоренца [4].

Параллельно в процессе расчета определяются ширины отражений от кристаллической фазы [4], что дает возможность, используя формулу Шеррера, рассчитать размеры областей кристалличности в различных направлениях в решетке.

На рис. 4 приведена характерная диаграмма, построенная по значениям размеров ОКР, рассчитанных для различных направлений в решетке кристаллической фазы.

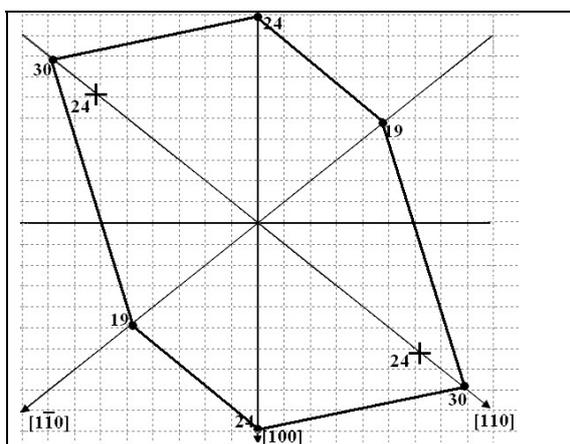


Рис. 4. Форма поперечного сечения элементарных фибрилл для образца МКЦ. Цифры соответствуют длине ОКР в данном направлении, показанной от ее центра. + указана длина элементарных фибрилл, рассчитанная из рентгенограмм, снятых в геометрии на прохождение. На направлениях, на которых отсутствует знак +, значения, рассчитанные из рентгенограмм, снятых на просвет и отражение, совпадают и обозначены •.

Следует отметить, что определенные из рентгенографических данных форма и размеры поперечного сечения элементарных фибрилл растительных целлюлоз согласуются с данными, полученными в [5] методом атомно силовой микроскопии.

Использование метода Ритвельда для анализа рентгенограмм целлюлоз позволяет определить фазу целлюлозы, периоды, углы и объем элементарной ячейки и проследить за их изменениями в процессе той или иной обработки, а также установить зависимость указанных характеристик от исходного сырья. Используя в качестве входных данных для целлюлозы I приведенные в литературе значения координат атомов, можно определить, какой из фаз соответствует ее структура: фазе I α или фазе I β , а также характер взаимной ориентации молекул в фазе I β .

В частности, установлено, что структура бактериальной целлюлозы соответствует триклинной модификации I α [6]. Выполненные нами многочисленные исследования растительных целлюлоз [7] показали, что это, как правило, целлюлоза I β различной степени совершенства и, чаще всего, с антипараллельной ориентацией молекул.

Регенерация целлюлозы в ДММА/LiCl [8], а также модификация мерсеризованной целлюлозы эпихлоргидрином в среде бензола и бромистым этилом в среде бензола приводит к образованию аморфных продуктов, о чем свидетельствует диффузная дифракционная картина (рис. 5).

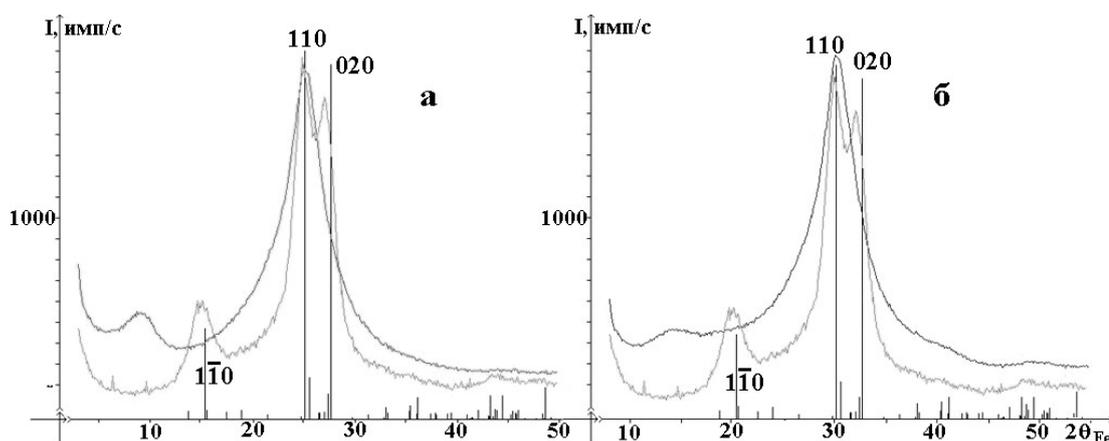


Рис. 5. Сравнение рентгенограмм мерсеризованной хвойной небелёной сульфатной целлюлозы: до модификации — и в результате модификации — : а) эпихлоргидрином в среде бензола, б) эпихлоргидрином. Вертикальные линии – штрихдиаграмма целлюлозы II.

Для аморфных объектов из эксперимента рассчитываются кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности исследуемого материала. Результаты расчета представлены в работах [8, 9].

Расчет координационных чисел и радиусов координационных сфер из кривых распределения парных функций дает только одномерную информацию о структуре, поэтому для получения атомных конфигураций в области ближнего упорядочения активно начинают привлекаться методы компьютерного моделирования [8, 9].

Размеры неоднородностей электронной плотности целлюлозных материалов и наличие или отсутствие их упорядоченного расположения исследуются методами малоугловой рентгенографии и нейтрографии [10]. Особенно активно данные исследования выполняются при изучении структуры лигнинов.

Исследования выполнены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В. Современные представления о структуре целлюлоз // Химия растительного сырья. – 2001. – №1. – с. 5–36.
2. Мелех Н.В., Алешина Л.А. Применение метода Ритвельда к уточнению структуры порошковой мерсеризованной целлюлозы // Естественные и технические науки. – 2011. – №3. – с. 37–43.
3. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H, Thomsen A-B and Kenny S. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose – 2005.– 12. – p. 563 – 576.
4. Фролова С. В., Мелех Н. В., Алешина Л. А. Способ выявления различий структурного состояния целлюлозы / патент RU 2570092, ФГБОУ ВО ПетрГУ.
5. Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M. J., Wills H. H. New Insight into Cellulose Structure by Atomic Force Microscopy Shows the I₁ Crystal Phase at Near-Atomic Resolution // Biophysical Journal – 2000. – 79. – p. 1139 – 1145
6. Гладышева Е.К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы // Фундаментальные исследования. – 2015. – №7 (часть 2) – с. 240 – 244
7. Мелех Н. В. Природные и технические целлюлозы / Изд-во LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – 104 с.
8. Прусский А. И., Алешина Л. А. Компьютерное моделирование атомной структуры регенерированной целлюлозы // ВМС А. – 2016. – 57. – с. 1 – 14.

9. Алешина Л. А., Коновалова К. А. Ближний порядок в модифицированных эписхлоргидрином мерсеризованных целлюлозах / Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмпозитов на их основе. Глава5. – 2014. – с.123– 154.
10. Vainio U., Maximova N., Hortling B., Laine J, Stenius P., Simola L. K., Gravitis J. , Serimaa R. Morphology of Dry Lignins and Size and Shape of Dissolved Kraft Lignin Particles by X-ray Scattering // Langmuir. – 2004. – 20. – p. 9736 – 9744.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛАНИНОВ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Грачева Н. В. (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, e-mail: gracheva.tasha@yandex.ru), Желтобрюхов В. Ф. (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград), Каблов В. Ф. (Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ), г. Волжский)

Результаты исследований по поиску альтернативного сырья для получения меланинов, отвечающего требованиям доступности, дешевизны, быстрого возобновления, показали, что лужга подсолнечника является перспективным источником данных соединений [1, 2]. Выделенные из лужги подсолнечника меланины при этом проявляют высокую антиокислительную активность, сравнимую с активностью меланинов чаги [2, 3-5]. Однако их широкому использованию препятствует малая изученность вопроса их строения и физико-химических свойств.

С целью определения возможности использования меланинов лужги подсолнечника в промышленных масштабах и выделения области их использования необходимо проведение комплекса исследований различными инструментальными методами, направленных на систематизацию данных о строении и физико-химических свойствах этих соединений.

В работе представлены результаты исследования меланинов лужги подсолнечника методами элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии и дериватографии.

В работе использована лужга подсолнечника – отход маслоэкстракционного производства ООО «Добрый Спас» (г. Новоаннинский, Волгоградская обл.). Лужгу подсолнечника промывали, сушили при перемешивании до сыпучести, измельчали. Экстракцию проводили 0,25 М раствором гидроксида натрия (калия) в вибрационной экстракционной установке в две ступени согласно способу, описанному в [2]. Полученные экстракты подкисляли добавлением 25% раствора соляной кислоты до pH 1-2. Выпавшие хлопья меланина отделяли фильтрованием и сушили. Высушенный меланин растворяли в растворе гидроксида натрия (калия) и снова осаждали добавлением 25% раствора соляной кислоты с доведением pH до 1-2. Кислотное переосаждение проводили трижды, после чего меланин сушили. Меланины, выделенные экстрагированием раствором гидроксида калия обозначены М1, гидроксида натрия – М2.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Vario EL Cube (Netsch EAS Gamburg, Германия). Кислород рассчитывали по разности беззольной безводной массы и суммы С, Н, N, S. Обработку первичных данных элементного анализа проводили согласно [6, 7] с учетом зольности и содержания гигроскопической влаги в образце. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав меланинов, выделенных из лужги подсолнечника (n=9)

№	Содержание элементов, %масс.					Мольные отношения атомов	
	С	Н	N	S	О	Н/С	О/С
М1	57,13±1,04	7,88±0,35	2,507±0,05	0,394±0,03	32,09	1,65	0,42
М2	49,11±1,08	5,79±0,30	3,084±0,05	0,484±0,05	41,54	1,41	0,63

ИК-Фурье спектроскопическое исследование меланинов выполнено в таблетках KBr на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (США) в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹. Обработку результатов проводили согласно [8-9]. Результаты представлены на рисунке 1.

Дериватографическое исследование образцов проведено на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в интервале температур 20-900°C. Скорость нагрева составила 10°C. Результаты исследования представлены в таблице 2.

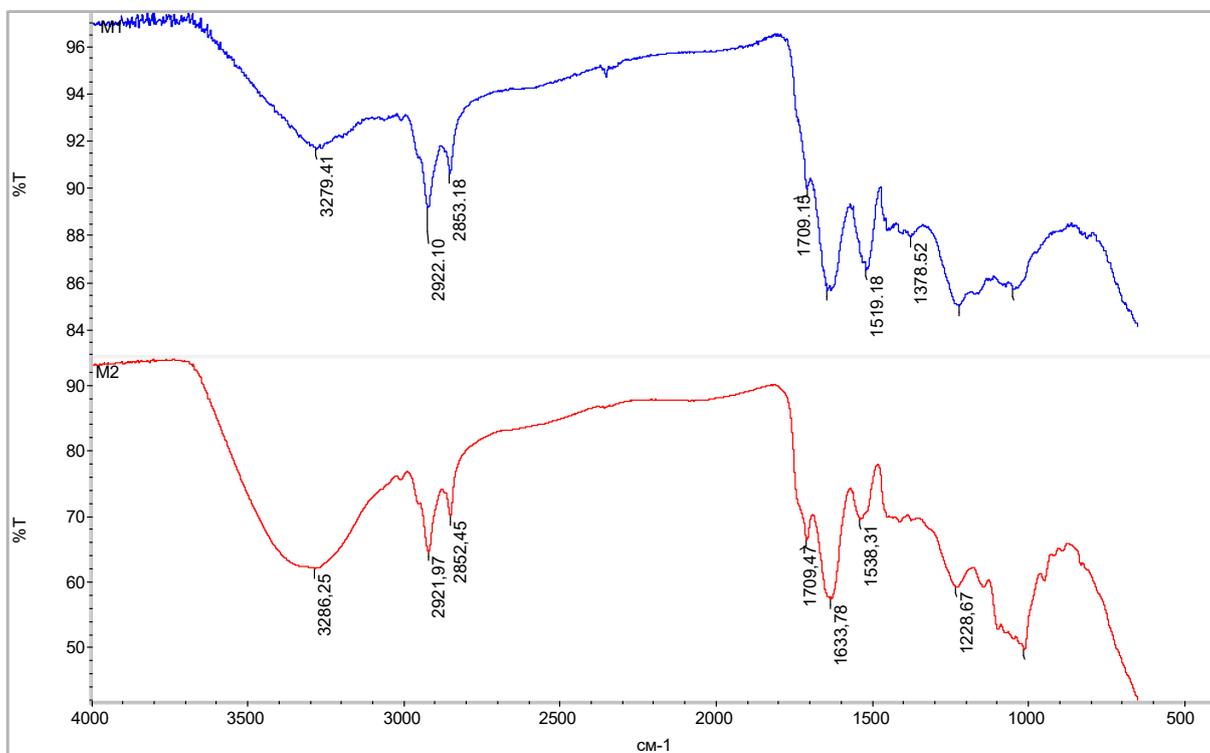


Рис.1. ИК-Фурье спектры меланинов, выделенных из лужи подсолнечника (верхний – M1, нижний – M2)

Таблица 2. Основные характеристики термического разложения меланинов, выделенных из лужи подсолнечника

№	Температурный интервал разложения, °С	Потеря веса, %	Максимум тепловыделения, °С	E _A , КДж/моль	Масса остатка, %
M1	60-120	5,76		14,33	5,79
	160-260	15,38		100,81	
	260-360	26,92	350	31,96	
	390-470	21,15	440	19,59	
	550-720	25,00	630	55,14	
M2	50-110	10,18		55,59	11,11
	130-430	50,95	350	45,07	
	440-640	27,76	490	24,63	

Анализ элементного состава меланинов (табл.1), выделенных из лужи подсолнечника, показал, что содержание основных элементов С, Н, О действительно соответствуют данным для меланинов [10]. При этом оба образца характеризуются высоким молярным отношением Н/С и относительно низким молярным отношением О/С. Это свидетельствует о преобладании в структуре меланинов алифатических фрагментов и их малой окисленности. В меланинах M1 содержание углерода и молярное отношение Н/С выше, а

содержание кислорода и мольное отношение O/C ниже по сравнению с данными для меланинов М2, что обусловлено предположительно различным средством экстрагента к извлекаемым фракциям меланинов. В исследованных меланинах определено присутствие азота и серы соответственно 2,5-3% и 0,39-0,48%. Это может быть связано, как с включением в биополимер азотсодержащих гетероциклических соединений и аминокислот, так и с образованием мелано-протеиновых комплексов, и требует дальнейших исследований.

Исследование меланинов методом ИК-Фурье спектроскопии выявило, что образцы характеризуются близким набором полос поглощения и отличаются их некоторым смещением и интенсивностью (рис.1). Широкая полоса поглощения в диапазоне частот 3250-3500 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями ОН-групп спиртов и фенолов, связанных меж- и внутримолекулярными связями. О присутствии в структуре меланинов фенольных фрагментов свидетельствуют также полосы поглощения на спектрах с волновыми числами 1140-1230, 1310-1420 см^{-1} , наличие которых определяется валентными и деформационными колебаниями С-О- и ОН-групп фенолов. Полосы поглощения при частотах 1633-1644 см^{-1} отнесены к колебаниям С=О хинонов. О наличии ароматических фрагментов в структуре исследованных меланинов свидетельствуют полосы поглощения валентных колебаний ароматических С-С-связей при волновых числах 1519-1538 см^{-1} , 1444-1448 см^{-1} . Полоса поглощения с волновым числом 1709 см^{-1} определяется присутствием в структуре карбонильных фрагментов. Полосы поглощения в диапазоне 2852-2853 см^{-1} и 2921-2922 см^{-1} подтверждают наличие в структуре фрагментов $-\text{CH}_2-$. Присутствие полисахаридных фрагментов подтверждается полосами поглощения на спектрах в диапазоне 1120-1150 см^{-1} , 1000-1030 см^{-1} . Аминокислотным фрагментам (H_3N^+) соответствуют полосы поглощения при 3070 см^{-1} , а также в области 1500-1600 см^{-1} , однако на спектре они перекрываются с другими.

При термоллизе меланинов выявлено, что при нагревании происходит деструкция соединений с потерей массы и выделением тепла. Термическая деструкция меланинов М1 происходит в пять частично перекрывающихся этапов, а меланинов М2 – в три этапа (табл. 2). Наличие дополнительных перекрывающихся этапов свидетельствует об отличии в составе и структуре меланинов М1 и М2. Меланины М2 более устойчивы к температурному воздействию. Количество остатка, образуемого при нагревании образцов до 600°C, превышает количество зольных элементов, получаемых после удаления органической части меланина, что свидетельствует о неполном разрушении меланина в режиме термического анализа. Это может быть объяснено тем, что деструкция, обусловленная нагреванием, приводит, помимо всего, к появлению поперечных связей между макромолекулами и сшивке полимера. При этом количество этого остатка для М2 практически в 2 раза выше по сравнению с аналогичным показателем для М1. Эти отличия вызваны, главным образом, отличиями в составе и структуре выделенных меланинов. Энергия активации, рассчитанная для термодеструкции меланина М1 в интервале температур 160-260°C, позволяет предположить в составе меланинов присутствие полисахаридной фракции.

Таким образом, полученные результаты показали, что меланины, выделенные из лузги подсолнечника, по элементному составу близки меланинам грибного и растительного происхождения. Однако в структуре преобладают алифатические фрагменты. В состав меланинов входят полисахаридная и белковая фракции, возможно, в виде мелано-протеиновых и меланинполисахаридных комплексов. При термоллизе меланинов наряду с деструкцией протекают процессы сшивки полимера. На состав и физико-химические свойства меланинов оказывает влияние вид экстрагента.

Список литературы

1. Картушина Ю.Н. Перспективы использования отходов маслоэкстракционного производства (лузги подсолнечника) с целью получения меланинов / Ю.Н. Картушина,

- Н.В. Грачева, М.А. Данилова// Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сб. тр. всерос. науч.-практ. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов (27-28 нояб. 2014 г.)/ ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т», Юргинский технологический ин-т (филиал) НИ ТПУ. - Томск, 2014. - С. 90-93.
2. Грачева Н.В. Способ получения меланина из лужги подсолнечника и исследование его антиоксидантной активности / Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов// Вестник Казан. технол. ун-та. - 2016. - Т. 19, № 15. - С. 154-157.
3. Краснова Т.С. Исследование природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) и лужги подсолнечника в качестве противостарителей эластомерных композиций / Т.С. Краснова, О.М. Новопольцева, Н.В. Грачева // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 : сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 16-20 мая 2016 г.). В 3 т. Т. 1 / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2016. - С. 458-460.
4. Новопольцева О.М. Природные противостарители для резин пищевого и медицинского назначения [Электронный ресурс] / О.М. Новопольцева, Н.В. Грачева, Т.С. Краснова // XII межрегиональная научно-практическая конференция «Взаимодействие предприятий и вузов – наука, кадры, новые технологии» (г. Волжский, 26 апр. 2016 г.) : матер. : сб. докл. конф. / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2016. - С. 44-46. – URL: http://www.volpi.ru/files/science/science_conference/12mnpk_2016/12mnpk_2016.pdf.
5. Грачева Н.В. Лужга подсолнечника как сырьё для получения антиоксидантов/ Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения : сб. матер. всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием (г. Стерлитамак, 17-18 дек. 2015 г.). В 2 т. Т. 1 / УГНТУ. - Уфа, 2015. - С. 91-92.
6. Орлов, Д. С. Практикум по химии гумуса: Учеб. пособие / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.
7. Орлов Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 527 с.
8. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская – М.: Химия, 1971. – 264 с.
9. Pain, S. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and IR spectroscopy / S. Paim, L. F. Linhares, A. S. Mangrich, J. P. Manin // Biol. Fertil. Soils. – 1990. – № 10. – P. 72-76.
10. Оленников, Д. Н. Структурно-функциональное исследование биополимеров растительного и грибного происхождения и совершенствование методов их анализа: автореф. дис. ... док-ра фарм. наук / Д. Н. Оленников. – Улан-Уде, 2012. – 40 с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА С КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ХЛОРА

Демин В. А.^{а, б}, Мухрыгин К. С.^б,

^а(Сыктывкарский лесной институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова», Сыктывкар, Ленина, 39, 16700), e-mail: spiritsfolks@gmail.com

^б(Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Первомайская, 48, 167982)

Целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин являются важнейшими растительными биополимерами, образующими ксилемное вещество древесины. Древесину – природный композит – довольно трудно количественно разделить на чистые компоненты. Промышленные производства технических целлюлоз из растительного сырья существует более 150 лет, волокон и производных целлюлозы – более 100 лет, порошковых целлюлозных материалов – около 50 лет, однако их развитие зачастую сдерживается не

только рыночными отношениями (ценой и соответствием спроса предложению), но и недостатком фундаментальных научных знаний о растительных биополимерах. Это связано со сложной многоуровневой структурной организацией растительных волокон, особенностями проявления реакционной способности биополимеров, обусловленной как их структурой, так и наличием большого количества различных функциональных групп. Однако быстрое развитие современных физических инструментальных методов исследования растительных биополимеров способствует актуальности обновления представлений об их структуре и химических свойствах.

Изучение реакционной способности сульфатной целлюлозы в процессах ее окислительной делигнификации является важным направлением исследований в области химии древесины. Остаточный лигнин – наиболее активный компонент сульфатной целлюлозы в окислительных превращениях – представляет собой сложный полифункциональный полимер, полимолекулярный, функциональный состав и реакционная способность которого зависят не только от растительного происхождения, но и от вида предшествующих химических воздействий. Кинетические закономерности исследуют, как правило, на основе практически важного, но весьма сложного для моделирования по отдельным химическим компонентам, процесса делигнификации. При этом используют различные подходы: уравнения реакций первого порядка, топахимические уравнения Колмогорова-Ерофеева и др. разновидности (лишь формально совпадающие с видом кинетических кривых делигнификации), полихронную кинетику превращений лигнина. Экспериментальной базой служит аналитическое определение лигнина в определенный момент времени [1-5]. При изучении процессов делигнификации достигнут существенный прогресс в понимании механизмов процессов варки и кинетики окислительной делигнификации сульфатной целлюлозы хлором, кислородом, пероксидом водорода и пероксиреагентами. Эти процессы протекают относительно медленно и удобны для исследования.

Кинетика относительно быстрых процессов окислительной делигнификации сульфатной целлюлозы кислородными соединениями хлора со стороны окислителей изучена недостаточно. Между тем, их широко используют при отбелке целлюлозы без применения молекулярного хлора (ECF-технологиях). Например, диоксид хлора применяют на нескольких ступенях обработок в недавно модернизированных современных схемах отбелки целлюлозы (ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК» и др.).

Существенную сложность при изучении кинетики процессов делигнификации (т.е. со стороны лигнина) создает условность понятия молярности лигнина, необходимость использования косвенных методов его определения при низком его содержании, высокая скорость реакций лигнина с кислородными соединениями хлора. Получить достоверную информацию о концентрации лигнина (в быстрых реакциях) или его относительном содержании в полубеленой целлюлозе на основе стандартных методов затруднительно и весьма трудоемко (жесткость по методу Бьеркмана, число Каппа, фотометрический анализ), что ограничивает возможности исследований процессов со стороны остаточного лигнина.

В работах [6-11] предложен потенциометрический метод изучения кинетики реакций кислородных соединений хлора, в частности, диоксида хлора и гипохлорита натрия, с лигнином со стороны окислителя. Это позволяет резко повысить чувствительность, точность, скорость набора и объем аналитической информации, в том числе в быстропротекающих процессах на микроуровнях концентраций реагентов (10^{-4} – 10^{-20} М). Изучение последних на основе эффекта делигнификации, т. е. определения остаточного лигнина в пробах целлюлозы, затруднено или практически невозможно из-за быстрого протекания реакций и очень низкой концентрации остаточного лигнина (ниже чувствительности методов его определения). Суть предлагаемого метода заключается в непрерывном измерении в реакционной смеси величины редокс потенциала кислородных

соединений хлора (ClO_2 , Cl_2 , HClO , ClO^-), накоплении и статистической обработке экспериментальных данных с использованием современных компьютерных программ.

Основные возможности метода потенциометрии:

1. Сравнительное изучение реакционной способности остаточного лигнина в реакциях с кислородными соединениями хлора после различных предварительных воздействий. При этом зависимость потенциала от времени используется как полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой и тангенс ее наклона характеризует константу скорости реакции первого порядка.

2. Изучение реакций окислителей с остаточным лигнином по моделям второго порядка.

3. Исследование кинетической неоднородности (полихронности) остаточного лигнина.

4. Изучение явлений кислотно-основного катализа в реакциях кислородных соединений хлора с остаточным лигнином.

5. Изучение реакций разложения растворов окислителей по величинам редокс потенциала и pH одновременно.

Потенциометрический метод изучения кинетики реакции диоксида хлора с остаточным лигнином сульфатной целлюлозы отличается высокой сходимостью экспериментальных данных (рис. 1).

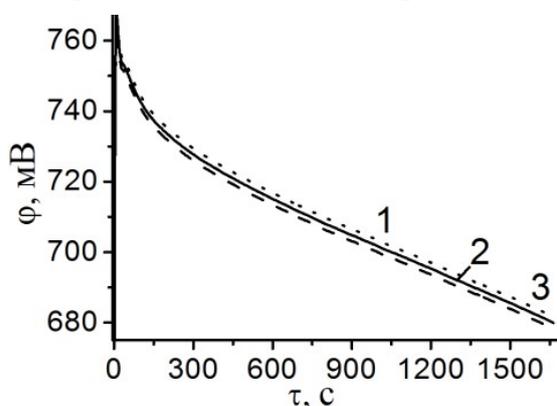


Рис. 1. Общий вид потенциометрических кривых, снятых при обработке суспензии лиственной сульфатной целлюлозы диоксидом хлора, для трех параллельных опытов

Величина потенциала и эффективная константа скорости реакции первого порядка хорошо воспроизводятся в параллельных опытах. Погрешность значений констант скорости процесса первого порядка находится в пределах $\pm 0,6\%$ при значении $k_{\text{эф}(1)} = (0,0328 \pm 0,0002) \text{ с}^{-1}$, что позволяет применить данный метод для изучения кинетики реакций с участием ClO_2 .

Возможности изучения этим методом реакций хлора, хлорноватистой кислоты, гипохлорит-иона и диоксида хлора с остаточным лигнином показаны рис. 2 – 4. На рис. 2 представлены потенциометрические кривые, полученные при обработке хлорной водой небеленой хвойной сульфатной целлюлозы со степенью делигнификации 10,7 единиц Каппа при начальном значении pH 2,7.

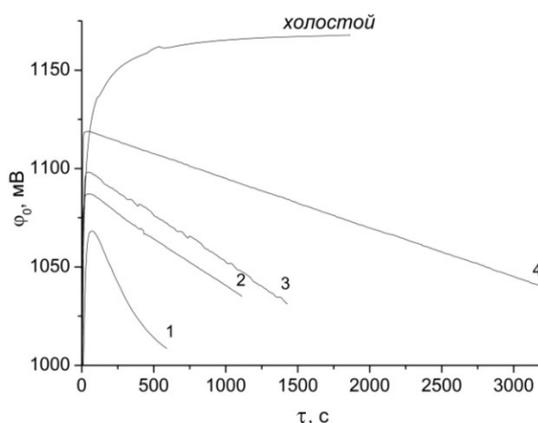


Рис. 2. Изменение потенциала платинового электрода в реакции гипохлорита натрия с остаточным лигнином хвойной небеленой целлюлозой жесткостью 10,7 единиц Каппа (потенциал относительно хлорсеребряного электрода)

Линейные участки потенциметрических кривых (представляющие собой экспериментальные точки с шагом 1 с) использованы для расчета константы скорости реакции псевдопервого порядка по окислителю (активному хлору: $\text{Cl}_2 + \text{HClO}$). Опыты 1 – 4 отличаются увеличивающейся (относительно содержания лигнина) мольной долей активного хлора.

На рис. 3 представлены потенциметрические кривые, полученные при обработке диоксидом хлора суспензии хвойной сульфатной целлюлозы, отобранной после кислородно-щелочной обработки со степенью делигнификации 10,5 единиц Каппа.

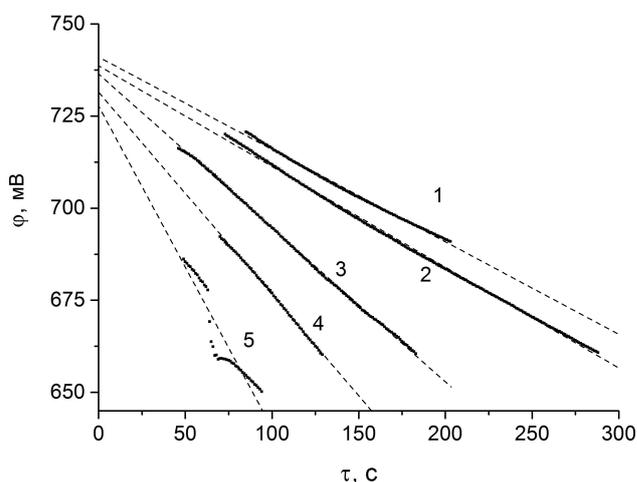


Рис. 3. Линеаризация потенциметрических кривых (точек) серий опытов, проведенных в 0,1 %-ной суспензии хвойной небеленой целлюлозы. 1 – 5 - при рН 4,0 4,4; 4,9; 5,5; 6,0 соответственно; жесткость 10,5 единиц Каппа

Особый интерес при изучении окислительных процессов в химии древесины представляют явления кислотно-основного катализа [10]. В гипохлоритной окислительной системе для слабощелочной среды характерно проявление кислотного катализа (скорость реакций увеличивается), для слабокислой – основного (рис. 4).

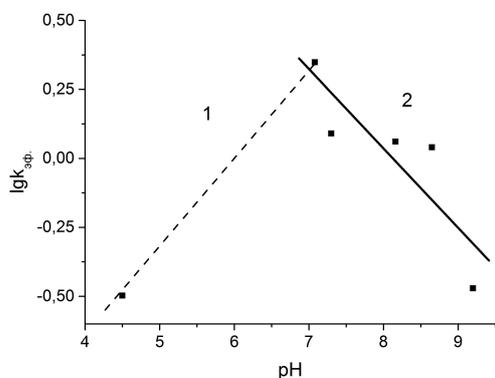


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{\text{эф.}}$ – рН для реакций остаточного лигнина в гипохлоритной системе: 1 – область специфического основного катализа; 2 – область специфического кислотного катализа

Для интервала значений рН 4 – 6 сложная реакция диоксида хлора (предварительно очищенного от молекулярного хлора) с остаточным лигнином небеленой сульфатной целлюлозы характеризуются проявлением основного катализа (рис. 5).

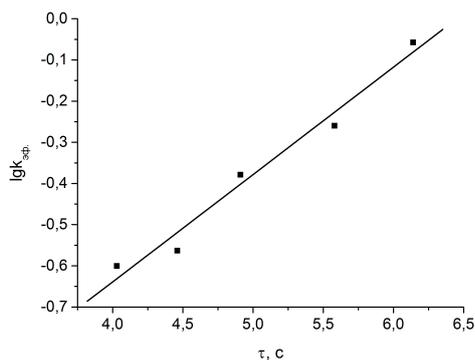


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{эф.}}$ – рН

Большой интерес до настоящего времени представляют реакции разложения растворов диоксида хлора [12]. Потенциометрическим методом по величинам φ и pH одновременно можно исследовать реакции разложения чистых растворов диоксида хлора (рис. 6).

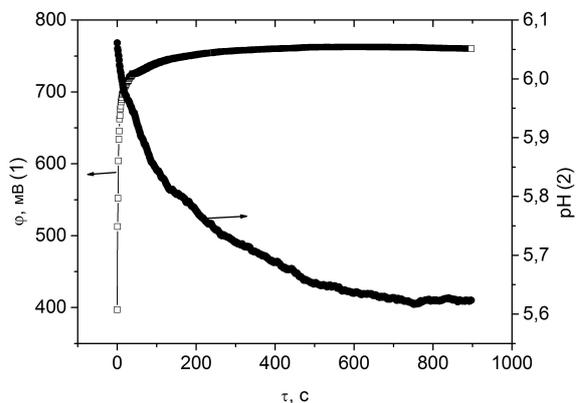


Рис. 6. Потенциометрия разложения раствора диоксида хлора, очищенного от молекулярного хлора

Заключение. Потенциометрия реакций кислородных соединений хлора с лигноцеллюлозными материалами открывает новые возможности для детального изучения кинетики и механизмов окислительно-восстановительных химических реакций, свойств лигноцеллюлозных материалов. Детальные исследования этих процессов представляют теоретический и практический интерес.

Список литературы

1. Демин, В. А. Теоретические основы отбеливания целлюлозы [Текст] / В. А. Демин. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2013. – 100 с.
2. Пен, Р. З. Сравнение методов определения параметров полихронной кинетики процесса щелочной делигнификации [Текст] / Р. З. Пен, И. Л. Шапиро, В. Р. Пен, М. Ю. Катрухина // Химия древесины. – 1992. – № 4–5. – С. 31–35.
3. Карманов, А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина [Текст] / А. П. Карманов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2004. – 269 с.
4. Белькова, Л. П. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 1. Процесс азотнокислой делигнификации [Текст] / Л. П. Белькова, В. С. Громов, А. И. Михайлов // Химия древесины. – 1980. – № 6. – С. 50–58.
5. Карманов, А. П. Кинетика делигнификации древесины в процессах варки и отбеливания целлюлозы [Текст] / А. П. Карманов, В. А. Демин // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – № 4. – С. 289–298.
6. Демин, В. А. Электрохимическая отбеливание сульфатной целлюлозы [Текст] / В. А. Демин, В. Д. Давыдов, Б. Д. Богомолов // Л., 1982. – 136 с.
7. Демин, В. А. Потенциометрический метод исследования кинетики гетерогенных реакций с участием диоксида хлора [Текст] / В. А. Демин, И. В. Липин // Международное научное издание «Современные фундаментальные и прикладные исследования». – 2011. – № 3. – С. 101–106.
8. Липин, И. В. Кинетика реакции диоксида хлора с остаточным лигнином лиственной сульфатной целлюлозы [Текст] / И. В. Липин, В. А. Демин // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2012. – Вып. 4 (16) – С. 21–24.
9. Липин, И. В. Кинетика гипохлоритного окисления остаточного лигнина [Текст] / И. В. Липин // Известия вузов. Лесной журнал. – 2012. – № 1. – С. 103–106.
10. Мухрыгин К. С., Демин В. А. Влияние величины pH на скорость реакции гипохлорита натрия с остаточным лигнином сульфатной целлюлозы / Сборник тезисов III Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (г. Уфа, 28-31 октября 2015 г.). Уфа: БашГУ, 2015 – С. 98–99.

11. Мухрыгин, К. С. Потенциометрия реакции диоксида хлора с остаточным лигнином лигноцеллюлозного порошкового материала [Текст] / К. С. Мухрыгин, В. А. Демин // Химия растительного сырья. – 2016. – № 3. – С. 11–17.
12. Туманова, Т. А. Физико-химические основы отбеливания целлюлозы [Текст] / Т. А. Туманова. – Москва, 1984. – 288 с.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Дружинина А. С.¹, Боголицын К. Г.¹, Каплицин П. А.¹, Овчинников Д. В.¹, Паришина А. Э.¹, Шульгина Е. В.¹, Алешина Л. А.² (¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, annadruzhinina27@yandex.ru
² Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск)

Предложена схема получения целлюлозы из арктических бурых водорослей видов *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*. Изучены физико-химические и структурные особенности образцов целлюлозы. Целлюлоза водоросли вида *Fucus v.* находится преимущественно в Iα-форме, в то время как целлюлоза *Laminaria d.* – в Iα- и Iβ-формах. Предполагается наличие целлюлозы с низкой степенью кристалличности в исследуемых образцах, сходной по структуре с целлюлозой II, наиболее высокое количество которой содержится в целлюлозе, выделенной из *Fucus v.*

Введение

Арктические бурые водоросли содержат сложный по составу комплекс химических соединений, включая как биологически активные вещества (БАВ), так и целлюлозу, содержание которой в бурых водорослях обычно не превышает 5% масс. [1]

Для целлюлозы характерно явление полиморфизма. Нативная целлюлоза относится к структурной модификации «целлюлоза I», в которой выделяют две кристаллические фазы – целлюлоза Iα и Iβ [2]. В целлюлозах, полученных из бактерий и водорослей, преобладает низкосимметричная фаза Iα, тогда как в целлюлозах, полученных из высших растений, преобладает Iβ фаза. На настоящий момент не обнаружено нативной целлюлозы, содержащей только одну кристаллическую фазу. Сосуществование двух полиморфов, имеющих различную стабильность, будет влиять на реакционную способность нативной целлюлозы: так как Iα метастабильна, то ее реакционная способность выше, чем у Iβ, и Iα 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.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были использованы водоросли вида *Fucus v.* и *Laminaria d.*, отобранных в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» в 2015 году в прибрежной зоне Соловецких островов акватории Белого моря. Пробы высушивались до воздушно-сухого состояния в при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$ [3]. Образцы измельчались, отбиралась фракция 0,1 – 1,0 мм.

Получение и очистка водорослевой клетчатки. Водорослевая клетчатка выделялась в соответствии с предложенной нами схемой переработки бурых водорослей, представленной на рисунке 1 [4].

На первом этапе методом сверхкритической флюидной экстракции извлекался липидно-пигментный комплекс, затем путем экстракции раствором соляной кислоты извлекался комплекс водорастворимых веществ (маннит, ламинаран, фукоидан, полифенолы, белки, аминокислоты). Третий этап – экстракция альгиновых кислот 1,5% раствором карбоната натрия. Полученная клетчатка промывалась и высушивалась при температуре 30°C . Очистка клетчатки проводилась водой: 90°C , гидромодуль 1:30, 6

стадий по 60 минут. Полученная целлюлозная масса высушивалась при температуре 30°C, измельчалась и фракционировалась. Перечень анализируемых образцов: исходные водоросли *Fucus v.* и *Laminaria d.*, промытые водой и доведенные до воздушно-сухого состояния (1, 2), полученные после третьего этапа клетчатки *Fucus v.* и *Laminaria d.* (3, 4), а также полученные после очистки горячей водой целлюлозы (5, 6).



Рис. 1. Схема выделения и очистки целлюлозы из бурых водорослей

Определение содержания целлюлозы осуществлялось путем обработки образца смесью азотной кислоты и этанола (1:4) при температуре кипения. Выделенная целлюлоза промывалась водой и подвергалась сушке до воздушно-сухого состояния. Содержание целлюлозы определялось гравиметрическим методом [3] и выражалось в массовых процентах.

Определение содержания минеральных веществ осуществлялось путем сжигания и прокаливания образца при 650°C до постоянной массы [5].

Определение элементного состава и содержания белка в целлюлозе. Элементный состав определялся на элементном анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector, Италия). Условия определения: CHNS-конфигурация, сжигание пробы в присутствии кислорода с последующим газохроматографическим разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи катарометрического детектора.

Содержание белка рассчитывалось как общее содержание азота, умноженное на коэффициент пересчёта 5,4 [6] и выражалось в мг/г возд. сух. целлюлозы.

Определение содержания альгиновой кислоты. Метод заключается в экстракции альгиновой кислоты раствором щелочи с последующим подкислением раствора для осаждения альгинатов. Осадок промывался, высушивался и взвешивался [7].

Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП). Метод основан на гидролизе ЛГП раствором соляной кислоты и последующем определении редуцирующих веществ с использованием реактива Фелинга [8].

Определение медного числа основано на восстановлении двухвалентной меди до одновалентной альдегидными группами целлюлозы и её количественном определении путем титрования раствором перманганата калия [9].

Определение вязкости раствора целлюлозы. Вязкость растворов целлюлозы в куприэтилендиамина, выраженная в мл/г, определялась в соответствии с [10].

Определение степени полимеризации (СП). СП целлюлозы определялась по характеристической вязкости её раствора в кадоксене [23]: $[\eta] = K_m \cdot СП^\alpha$, где K_m , α – вязкостно-молекулярные константы, равные для кадоксеновых растворов целлюлозы соответственно 0,7 и 0,9; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, мл/г.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-6.0 в геометрии на отражение и пропускание на монохроматизированном кристаллом пиролитического графита Fe- K_α излучении.

Степень кристалличности (СК) целлюлозы определялась методом Руланда по формуле: $СК = (I - I_{ам}) / I$, где I – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазы; $I_{ам}$ – интенсивность рассеяния аморфной фазой [11]. В качестве стандартов использовались образцы отожженных металлов: меди и алюминия.

Состав образцов и количество компонентов определялись методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов.

Результаты и их обсуждение

Полученная в соответствии со схемой (рис.1), водорослевая клетчатка представляет собой порошок буро-зеленого цвета со специфическим запахом. Состав воздушно-сухой клетчатки представлен в таблице 1.

Таблица 1. Компонентный состав водорослевой клетчатки

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

Выделенная клетчатка характеризуется высоким содержанием альгиновой кислоты и ЛГП. Для извлечения этих компонентов из целлюлозной матрицы использовалась обработка образцов горячей водой (рис. 1). В таблице 2 приведен компонентный и элементный состав полученных образцов очищенной клетчатки (образцы 5,6), в дальнейшем именуемой целлюлозой, в сравнении с исходными водорослями (образцы 1,2).

Таблица 2. Сравнительные характеристики химического состава образцов исходных водорослей и водорослевой целлюлозы

Образец	<i>F. vesiculosus</i>	<i>L. digitata</i>	<i>F. vesiculosus</i>	<i>L. digitata</i>
	(водоросль)	(водоросль)	(целлюлоза)	(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	226 ± 11	292 ± 15	42 ± 2	35 ± 2
Содержание элемента, %отн				
N	0,72 ± 0,02	0,93 ± 0,05	4,77 ± 0,48	6,54 ± 0,65
C	39,5 ± 1,6	35,6 ± 1,4	49,2 ± 3,4	45,8 ± 3,2
H	4,37 ± 0,22	4,78 ± 0,24	5,62 ± 0,39	6,65 ± 4,67
S	1,69 ± 0,08	1,61 ± 0,08	0,74 ± 0,05	1,12 ± 0,08

*н.о. – не обнаружено; определение ЛГП в исходных водорослях не проводилось

Согласно полученным данным, основным компонентом полученных в ходе очистки образцов является целлюлоза. Содержание минеральных веществ в образцах

невелико, их присутствие обусловлено наличием в водорослевой биомассе солей, а также способностью полисахаридов химически связывать различные металлы.

Растворы целлюлоз водорослей в кадоксене характеризуются низкой вязкостью и СП (таблица 3). По этим параметрам целлюлозы водорослей схожи с регенерированной целлюлозой. Высокое медное число может указывать как на высокую степень окисленности целлюлоз, так и на низкую СП. В ходе комплексной схемы водоросли не подвергались значительному воздействию окислительных реагентов, следовательно, данными значениями медного числа можно также подтвердить довольно низкую СП.

Таблица 3. Сравнение характеристик целлюлозы водорослей и высших растений

Тип целлюлозы	Содержание в сырье, %	СП, ед	Вязкость раствора, мл/г	Медное число, г	Источник
Хвойная древесная	40-60	8000	-	2,4	Литературные данные [2, 12, 13]
Лиственная древесная	37-56	8000	-	-	
Еловая сульфитная беленая	-	1250	570	3,5	
Регенерированная	-	300	190	-	
Водорослевая <i>F.v.</i>	$8,0 \pm 1,0$	120 ± 20	100 ± 25	$11,1 \pm 0,2$	Данные экспериментов
Водорослевая <i>L.d.</i>	$8,0 \pm 1,0$	200 ± 40	125 ± 25	$6,3 \pm 0,2$	

Структурное состояние полученных препаратов изучалось методом рентгенографии. На рисунке 2 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для всех исследованных образцов, снятых в геометриях на отражение и прохождение (просвет).

Как следует из рисунка 2, рентгенограммы образцов 3 и 5 (*Fucus v.*) содержат только следы отражений кристаллической целлюлозы, в то время как на рентгенограммах образцов 4 и 6 (*Laminaria d.*) отражения от кристаллической целлюлозы выражены четко.

Степень кристалличности (СК) рассчитывалась из рентгенограмм, полученных в геометриях на отражение и просвет.

Состав кристаллической составляющей оценивался из рентгенограмм, зарегистрированных в геометрии на отражение.

Результаты расчетов представлены в таблице 4.

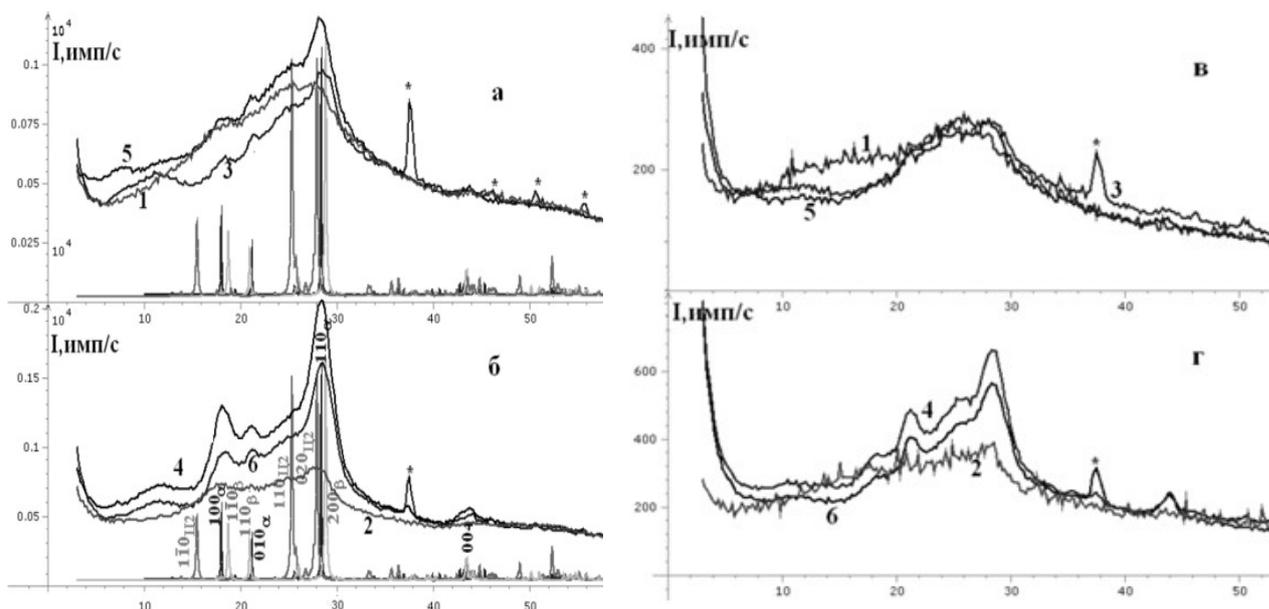


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: *Fucus v.*, образцы 1, 3, 5: а – съемка на отражение; в – на просвет; *Laminaria d.*, образцы 2, 4, 6: б – съемка на отражение; г – на просвет.

Теоретически рассчитанные рентгенограммы целлюлоз: — Iα; — Iβ; — III

Таблица 4. СК и концентрации фаз целлюлозы (С) в кристаллической компоненте (↑↑ - параллельная ориентация целлюлозных цепочек, ↑↓- антипараллельная)

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

В исходных образцах *Laminaria d.* СК выше, чем в исходных образцах *Fucus v.* В составе кристаллической компоненты клетчатки исходной водоросли *Fucus v.* преобладает целлюлоза Iα. В образце *Laminaria d.* наблюдается наличие целлюлозы Iβ, однако, преобладающим компонентом является целлюлоза II.

Несмотря на то, что существует мало работ, в которых сообщается о существовании природной целлюлозы II [14, 15], некоторые исследователи сообщают о наличии в составе водорослей целлюлоз с низкой СК, близких по строению к целлюлозе II, но таковой не являющейся [16]. Таким образом, мы предполагаем, что в состав исследуемых образцов входит не целлюлоза II, а производное целлюлозы.

Полученные образцы клетчатки обладают большей СК по сравнению с исходными водорослями, что особенно заметно для клетчатки из водоросли вида *Laminaria d.* Данный образец содержит Iα и Iβ формы целлюлозы, а также небольшое количество близкого по структуре целлюлозе II производного. Клетчатка водоросли вида *Fucus v.* характеризуется меньшей по сравнению с *Laminaria d.* СК и преобладающим компонентом в ней является метастабильная целлюлоза Iα.

Полученные в ходе обработки горячей водой целлюлозы обладают несколько меньшей СК по сравнению с клетчатками. Для обоих образцов также наблюдается уменьшение содержания Iα-целлюлозы и увеличение содержания целлюлозы II. Вероятно, несмотря на мягкий способ обработки, произошел частичный переход Iα-целлюлозы в более стабильную форму.

Для целлюлоз высших растений и микрокристаллической целлюлозы преобладающей является моноклинная модификация Iβ, в то время как Iα-форма превалирует в составе целлюлоз высших растений, а также входит в состав водорослей, что согласуется с представленными в данной работе данными (таблица 5).

Таблица 5. Сравнение характеристик структуры водорослевой целлюлозы, целлюлоз высших растений и микроцеллюлозы

Объект	Преобладающая структура	Степень кристалличности, %
Микрокристаллическая целлюлоза	Iβ↑↑, моноклинная	68
Хлопковая целлюлоза	Iβ↑↓, моноклинная	66-75
Небеленая бисульфитная целлюлоза из древесины ели	Iβ↑↑, Iβ↑↓, моноклинная	70-81
Целлюлоза <i>Chaetomorpha antennina</i>	Iα↑↑	66
Целлюлоза <i>Dictyota dichotoma</i>	Iα↑↑+Iβ↑↓	67
Экспериментальные данные		
Целлюлоза <i>Fucus vesiculosus</i>	Iα↑↑	19
Целлюлоза <i>Laminaria digitata</i>	Iα↑↑+Iβ↑↓	40

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 Ia-форма (*Fucus v.*) и Ib-форма (*Laminaria d.*).

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности № 4.1288.2014/К с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова и в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина: химия, ультраструктура, реакции, Лесная промышленность, Москва, 1988, 512 с.
2. Horii F., Hirai A., Kitamura R. *Macromolecules*, 20, 2117 (1987).
3. Подкорытова А.В. Качество, безопасность и методы анализа продуктов из гидробионтов. Руководство по современным методам исследований морских водорослей, трав и продуктов их переработки, Изд-во ВНИРО, М., 2009, 108 с.
4. Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Дружинина А.С., Овчинников Д.В., Шульгина Е.В., Паршина А.Э. Современные наукоемкие технологии, 12, 14 (2015).
5. ГОСТ 24027.2-80, Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла, Издательство стандартов, Москва, 1980, 10 с.
6. Lourenco S.O., Barbarino E., De-Paula J.C., Pereira L.O.S., Marquez U.M.L. *Phycological Research*, 50, 233 (2002).
7. ГОСТ 20438-75, Водоросли, травы морские и продукты их переработки. Правила приемки. Методы органолептической оценки качества. Методы отбора проб для лабораторных испытаний, Издательство стандартов, Москва, 1975, 10 с.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов, Экология, Москва, 1991, 320 с.
9. ГОСТ 9418-75, Целлюлоза. Метод определения медного числа, Издательство стандартов, Москва, 1975, 3 с.
10. ISO 5351/1-1981(E), Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupriethylenediamine (CED) solution, Ethiopian standards agency, 2010, 20 с.
11. Алешина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов. Учебное пособие, Изд-во ПетрГУ, Петрозаводск, 2012, 209 с.
12. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие, СПбГТУРП, С-Пб, 2014, 53 с.
13. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы, Лесная пром-ть, М., 1978, 368с.
14. Nyburg S.C., в кн: X-ray. Analysis of Organic Structures, New York, 1961, 302.
15. Kuga S., Takagi S., Brown R.M. *Polymer*, 34, 3293 (1993).
16. Nicolai E., Preston R.D. *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, 140, 244 (1952).
17. Siddhanta A.K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G.K., Chhatbar M.U., Oza M.D., Kumar S., Sanandiya N.D. *Bioresour. Technol.*, 100, 6669 (2009).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Иоелович М. Я. (Designer Energy, Bat-Yam, Israel; E-mail: bd895892@zahav.net.il)

Известно, что кристаллиты природной целлюлозы растений имеют кристаллическую структуру C_{Iβ}, для которой характерна моноклинная кристаллическая ячейка с усредненными параметрами a=0.79 нм, b=0.82 нм, c=1.034 нм и углом моноклинности

$\gamma=97^\circ$ [1-3] (табл. 1). При рентгенографических исследованиях образцов CI_β с использованием CuK_α -излучения с длиной волны 0.1542 нм на рентгенограммах появляются характерные дифракционные максимумы в области углов рассеяния 2θ 14.6-14.8°, 16.2-16.6° и 22.5-22.7°, что соответствует межплоскостным расстояниям (d) 0.60-0.61 нм, 0.53-0.55 нм и 0.392-0.394 нм (табл. 2).

Таблица 1. Параметры кристаллических ячеек различных алломорфов целлюлозы

Параметры	CI_β	СII	СIII	СIV
a, нм	0.79	0.80	0.77	0.80
b, нм	0.82	0.90	1.00	0.81
c, нм	1.034	1.034	1.034	1.034
γ°	97	117	122	90
$V_c, \text{см}^3/\text{Г}$	0.617	0.617	0.625	0.621
$\rho_c, \text{г}/\text{см}^3$	1.62	1.62	1.60	1.61

Таблица 2. Типичные межплоскостные расстояния для различных кристаллических алломорфов целлюлозы

Алломорф	Индексы	$2\theta_{\text{нкл}}$	d, нм
CI_β	(1 $\bar{1}$ 0)	14.6-14.8	0.600
	(110)	16.2-16.6	0.540
	(200)	22.5-22.7	0.393
СII	(1 $\bar{1}$ 0)	12.2-12.4	0.720
	(110)	19.8-20.2	0.440
	(020)	21.8-22.2	0.400
СIII	(1 $\bar{1}$ 0)	11.8-12.0	0.743
	(110 & 020)	19.8-21.2	0.423
СIV	(1 $\bar{1}$ 0) & 110)	15.5-16.0	0.570
	(200)	22.0-22.4	0.400

В результате различных физико-химических обработок кристаллическая структура природной целлюлозы CI_β преобразуется в другие модификации, или алломорфы, СII, СIII и СIV [1, 2]. Образцы целлюлозы, имеющие кристаллиты СII, получают путем щелочной обработки природной целлюлозы или путем регенерации полимера из растворов. Образцы, содержащие кристаллический алломорф СIII, можно получить путем обработки целлюлозы жидким аммиаком, первичными аминами или этилендиамином. Образцы целлюлозы СIV получают путем нагрева образцов СIII в глицерине. Разные типы кристаллических модификаций целлюлозы отличаются друг от друга разными межплоскостными расстояниями, периодами кристаллических ячеек, а также удельным объемом (V_c) и удельной массой (ρ_c) кристаллитов (табл. 1, 2).

Изучение термодинамических характеристик показало, что относительная фазовая стабильность кристаллических модификаций возрастает в следующем порядке [4]:

$$СIII < CI_\beta \leq СIV < СII$$

Однако этот ряд стабильности подтверждается лишь для гипотетических макрокристаллических фаз. Реальные кристаллиты целлюлозы имеют наноразмеры [5-7], что может оказывать непосредственное влияние на фазовую стабильность и осуществимость фазовых переходов. Обсуждению фазового состояния и особенностей фазовых переходов нанокристаллитов целлюлозы различных модификаций и посвящен данный доклад.

Термодинамические характеристики фазовой стабильности и фазовых переходов

Термодинамический потенциал образования макрофазы целлюлозы рассчитывают на 1 моль ангидроглюкозного звена (АГЗ) по уравнению [4, 8]:

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T_0 (S^\circ - \sum S_i) \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ$ - стандартная энтальпия образования; S° - стандартная энтропия; $\sum S_i$ - сумма стандартных энтропий атомов углерода (графита), молекул H_2 и O_2 , необходимых для образования одного моля АГЗ; $T_0 = 298.15$ К.

Для сравнения стабильности фаз двух макрокристаллических алломорфов (KA_1 и KA_2) и прогнозирования направления фазового перехода, необходимо рассчитать разность термодинамических потенциалов этих алломорфов, чтобы получить значение свободной энергии фазового перехода макрокристаллов ($\Delta G_{п,м}^\circ$):

$$\Delta G_{п,м}^\circ = \Delta_f G^\circ (KA_2) - \Delta_f G^\circ (KA_1) \quad (2)$$

Если $\Delta G_{п,м}^\circ < 0$, то фазовый переход KA_1 в KA_2 может быть осуществлен, а KA_2 является более стабильным алломорфом, чем KA_1 . Если же $\Delta G_{п,м}^\circ > 0$, тогда этот переход невозможен, поскольку KA_1 является более стабильным алломорфом, чем KA_2 .

Однако в том случае, когда кристаллиты имеют наноразмеры, для характеристики их фазового состояния и фазовых переходов необходимо учитывать вклад свободной поверхностной энергии (ΔG_S) в общую энергию фазового перехода нанокристаллитов ($\Delta G_{п,н}^\circ$):

$$\Delta G_{п,н}^\circ = \Delta G_{п,м}^\circ + \Delta G_S \quad (3)$$

Учитывая, что $\Delta G_S = \sigma_{1,2} V \Delta S_{sp}$, а $\Delta S_{sp} = 2 [(1/L_{cr,2}) - (1/L_{cr,1})]$, получаем

$$\Delta G_{п,н}^\circ = \Delta G_{п,м}^\circ + 2 V \sigma_{1,2} [(1/L_{cr,2}) - (1/L_{cr,1})] \quad (4)$$

где ΔS_{sp} - изменение удельной поверхности нанокристаллитов при фазовом переходе, $\sigma_{1,2}$ - межфазная энергия, $V \approx 10^{-4}$ ($m^3/моль$) - мольный объем кристаллитов целлюлозы, $L_{cr,1}$ и $L_{cr,2}$ - поперечные размеры нанокристаллитов до и после перехода.

Фазовые переходы нанокристаллитов при термообработке в жидких средах

Одним из характерных случаев применения уравнения (4) является изменение фазового состояния нанокристаллитов в результате их агрегации без изменения типа кристаллической модификации. Например, известно [6], что поперечные размеры кристаллитов $СI_\beta$ в клеточной стенке древесины составляют $L_{cr,1} = 3.5-3.6$ нм, а после крафт делигнификации эти размеры возрастают в 1.7-2 раза до $L_{cr,2} = 6-7$ нм (рис.1).

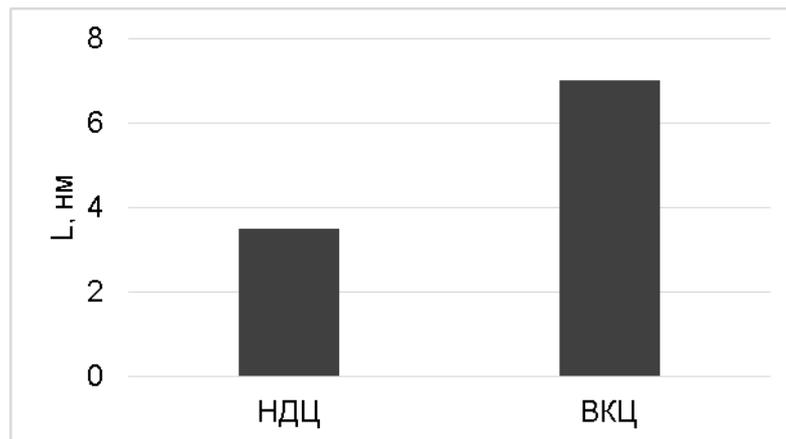


Рис.1. Поперечные размеры нанокристаллитов нативной древесной целлюлозы (НДЦ) и выделенной крафт целлюлозы (ВКЦ)

Процессу агрегации способствует удаление межфибриллярных слоев лигно-углеводного матрикса, разделяющего индивидуальные нанофибриллы и нанокристаллиты, в результате чего становится возможным непосредственный контакт соседних нанокристаллитов и их агрегация в условиях повышенной температуры варки и

пластифицирующей щелочной среды. Поскольку тип кристаллической модификации не изменяется, то $\Delta G^{\circ}_{п,м} = 0$; однако $L_{cr,2} > L_{cr,1}$, и поэтому, как следует из ур. (4), $\Delta G^{\circ}_{п,н} < 0$, что указывает на термодинамическую выгодность процесса агрегации нанокристаллитов.

Известным случаем фазового перехода является перекристаллизация мелких нанокристаллитов СШ ($L_{cr,1} = 3.3-3.4$ нм) в более крупные кристаллиты СІ ($L_{cr,2} = 5.0-5.1$ нм) в результате обработки в кипящей воде.

Сравнивая два этих алломорфа СІ ($\Delta_f G^{\circ} = -676.4$ кДж/моль) и СШ ($\Delta_f G^{\circ} = -670.0$ кДж/моль), можно сделать вывод, что фазовый переход СШ в СІ действительно может быть осуществлен поскольку $\Delta G^{\circ}_{п,м} = -6.4$ (кДж/моль), $\Delta G_S = -12.6$ (кДж/моль), а общая свободная энергия фазового перехода $\Delta G^{\circ}_{п,м} = -19.2$ (кДж/моль) < 0 [8].

С другой стороны, когда алломорф СШ содержит более крупные кристаллиты ($L_{cr,1} = 7$ нм), чем СІ ($L_{cr,2} = 5.0$ нм), то общая свободная энергия перехода $\Delta G^{\circ}_{п,м} = 0,4$ (кДж/моль) > 0 . Таким образом, в этом случае, фазовый переход СШ→СІ при гидротермической обработке является термодинамически невыгодным, что подтверждается экспериментально [9].

Другим известным примером фазового перехода наноразмерных кристаллитов является превращение мелких нанокристаллитов СІ, СІІ или СІІІ в более крупные кристаллиты СІV после обработки в горячем глицерине при 533 К. Этот процесс можно пояснить с помощью известного уравнения Гиббса-Томсона:

$$T_m = T_{m,o} [1 - (2 \sigma_{1,2} V / H_m L_{cr})] \quad (5)$$

где $T_{m,o}$ - равновесная температура плавления макрокристаллов; а H_m - энтальпия плавления.

Расчеты, проведенные с помощью уравнения (5) показали, что при уменьшении поперечных размеров нанокристаллитов целлюлозы до 4.0-4.3 нм температура их плавления (T_m) снижается до 533 К, т.е. до температуры обработки в горячем глицерине (рис.2).

Таким образом, механизм образования СІV состоит в плавлении (аморфизации) мелких нанокристаллитов ($L_{cr1} \leq 4.3$ нм) СІ, СІІ или СІІІ при 533 К, пластификации аморфного полимера и его переходе в высокоэластическое состояние и, наконец, в кристаллизации высокоэластической аморфной целлюлозы при высокой температуре в более крупные кристаллиты СІV ($L_{cr2} = 5.5-6.0$ нм), имеющие $T_m > 533$ К.

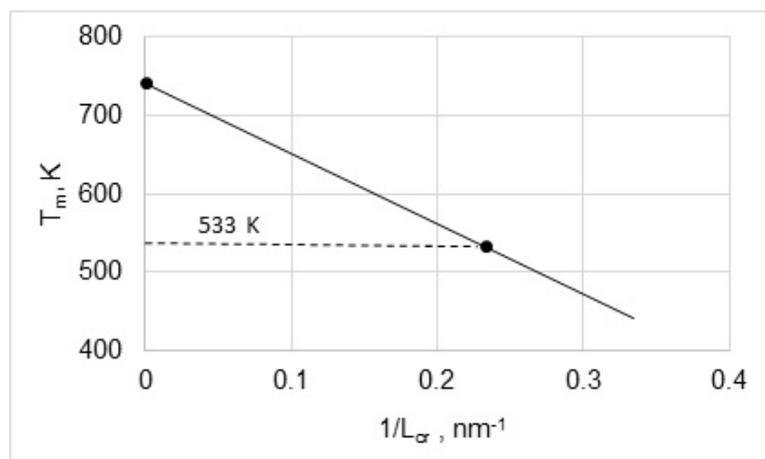


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от поперечных размеров нанокристаллитов целлюлозы

Фазовые переходы нанокристаллитов целлюлозы при растворении и мерсеризации

Исследование растворения образцов целлюлозы, имеющих близкие значения степени полимеризации в некоторых растворителях, показало, что растворимость (R) возрастает с

уменьшением поперечных размеров нанокристаллитов (L_{cr}) в соответствии с теоретическим уравнением [10]:

$$\ln R = \ln R_0 + 2 \sigma_{c-s} V / (RT L_{cr}) \quad (6)$$

где R_0 – растворимость макрокристаллического образца, σ_{c-s} межфазная энергия на границе кристаллит-растворитель; V – мольный объем кристаллита.

При изучении процесса мерсеризации было установлено, что фазовый переход СI в СII для мелких нанокристаллитов происходит при более низкой концентрации щелочи (C_a), чем для более крупных кристаллитов [11]:

$$\ln C_a = \ln C_{a,0} - 2V\sigma_{c-s} / (RT L_{cr}) \quad (7)$$

где $C_{a,0}$ – концентрации щелочи, необходимая для мерсеризации макрокристаллов.

Выводы

Показано, что фазовое состояние и условия фазовых переходов анизодиаметричных нанокристаллитов целлюлозы зависят от их поперечных размеров (L_{cr}), которые оказывают непосредственное влияние на термодинамику фазовых переходов. Мелкие нанокристаллиты характеризуются высокой свободной поверхностной энергией, и поэтому они имеют тенденцию к агрегации с образованием более крупных кристаллитов, имеющих меньшую площадь удельной поверхности. После гидротермической обработки мелкие нанокристаллиты СIII превращаются в кристаллиты СI, в то время как для сравнительно крупных кристаллитов СIII этот фазовый переход не реализуется. Установлено, что после нагревания в глицерине при 533 К мелкие нанокристаллиты ($L_{cr} \leq 4,3$ нм) алломорфов СI, СII или СIII трансформируются в более крупные кристаллиты CIV. Кроме того, было подтверждено, что мелкие нанокристаллиты СI более растворимы, а их превращение в СII происходит при более низких концентрациях щелочи.

Список литературы

1. Krässig H. Cellulose: structure, accessibility and reactivity. Gordon and Breach Publ., Yverdon, 1993.
2. O'Sullivan A. // Cellulose, 1997, 4, p. 173-207.
3. Zugenmaier P. // Progress Polym. Sci., 2001, 26, p. 1341-1417.
4. Ioelovich M. // J. Basic Appl. Res. Int., 2016, 16, p. 96-103.
5. Иоелович М.Я. // Высокомолекул. соед. 2016, 58 А, № 6, с. 1-21.
6. Ioelovich M. Cellulose nanostructured natural polymer. LAP, Saarbrücken, 2014.
7. Klemm, D., Heublein, B., Fink H-P., Bohn A. // Angew. Chem., 2005, 44, 2-37.
8. Ioelovich M. // ChemXpress, 2016, 9 (5), p. 1-14.
9. Yatsu L.Y., Calamari T.A., Venerito R. R. // Textile Res. J., 1986, 56, p. 419-424.
10. Perez M. // Scripta Materialia., 2005, 52, p. 709-712.
11. Иоелович М.Я. // Химия раст. сырья. 2016, 3, с. 5-10

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АЦЕТАТЕ И ХЛОРИДЕ 1-АЛЛИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Ишанходжаева М. М., Деркачева О. Ю., Асхатова Н. А. (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетик, г. Санкт-Петербург. imukhabat@yandex.ru, derkachevaou@rambler.ru)

В последние десятилетия ионным жидкостям (ИЖ), как прямым растворителям природных полимеров, уделяется большое внимание из-за их способности эффективно регенерироваться из растворов с малым расходом химических реагентов, что соответствует принципам Зеленой Химии.

Как известно, растворение целлюлозы, возобновляемого природного полимера, может происходить при взаимодействии растворителя с гидроксильными группами пиранозных колец макромолекул целлюлозы, при этом одновременное воздействие молекул растворителя, как донора и акцептора атомов водорода для образования водородной

связи, должно способствовать более эффективному процессу растворения природных полимеров.

Следовательно, в составе молекулы растворителя должны содержаться и донор, и акцептор электронной пары для образования донорно-акцепторных комплексов с целлюлозой, причем молекулы растворителя должны иметь строение и размеры, близкие к геометрии пиранозных колец макромолекул целлюлозы.

К настоящему времени известно много исследований, посвященных изучению растворения целлюлозы различного происхождения в ионных жидкостях. Показано, что подходящие для целлюлозы растворители включают в основном аммоний-, имидазоль- и пиридиний-содержащие катионы и органические и неорганические анионы (ацетат, хлорид, бромид и некоторые др.). При этом в качестве основных объектов исследования использованы природные полимеры – целлюлоза, хитозан и др [1 - 4] и ионные жидкости такие, как хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (БМИХ) и ацетат 1-этил-3-метилимидазолия (ЭМИА).

Показано, что растворяющая способность имидазольных ионных жидкостей, главным образом, определяется природой аниона [1-3]. На основании квантово-химических расчетов предложен механизм растворения, при котором анион ИЖ образует водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы. Одновременно с этим большой по объему катион, ассоциированный с анионом, усиливает отделение соседних цепей молекул целлюлозы [5].

Методы ЯМР подтверждают этот механизм [3, 6], несмотря на то, что некоторые исследователи предполагают, что катион ИЖ также включается в образование водородных связей с целлюлозой [7], являясь донором водорода из C(2) – Н группы имидазольного кольца (в наших оптимизированных молекулах ИЖ эта группа обозначена как C(5)-H(6)).

В работе [8] приводятся результаты квантово-химического расчета молекулы хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия ([Amim]Cl) методом молекулярной динамики. Показано, что присутствие в боковой цепи кратной аллильной группы повышает способность катиона взаимодействовать с гидроксильными группами целлюлозы, что приводит к увеличению растворимости целлюлозы в ионной жидкости.

В ряде работ [9 - 12] высказывается сомнение в значительном вовлечении катиона в водородное связывание гидроксильных групп целлюлозы. В частности, в работе [12] сравнивали донорные и акцепторные свойства имидазольных ИЖ и показали, что донорные числа по сравнению с акцепторными характеризуются относительно низкими значениями и, поскольку акцепторные свойства ИЖ в основном определяются природой аниона, это подтверждает важную роль аниона в растворении природных полимеров.

В этом плане интересны результаты, полученные в работе [13], где изучается влияние содержания воды на свойства ацетата 1-этил-3-метилимидазолия ([Emim]Ace). Показано, что взаимодействие ацетат-иона с катионом в отсутствие воды настолько велико, что в результате притяжения водорода C(2) – Н группы к ацетат-иону могут образоваться карбеновые частицы, которые в некоторых случаях ответственны за каталитические свойства ИЖ. Авторы считают, что этот факт нарушает представление об имидазолиевых ИЖ как апротонных растворителях.

В работах [13, 14] на примере ацетата 1-этил-3-метилимидазолия отмечается также возникновение водородной связи в ионных парах противоионов водородных связей между водородом C(2) – Н группы и анионом. Как считают авторы, это дестабилизирует ионную связь, так как при этом происходит частичная компенсация положительного заряда катиона и отрицательного заряда аниона, приводящая к уменьшению кулоновского притяжения противоионов.

В литературе не обнаружено сведений по исследованию растворения целлюлозы древесины лиственницы в ИЖ.

Целью настоящей работы было изучение растворимости образцов сульфатной небеленой целлюлозы лиственницы и сульфатной беленой целлюлозы смешанных хвойных пород в ионных жидкостях - ацетате и хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия ([Amim]Ace и [Amim]Cl) в зависимости от условий растворения.

Для изучения растворяющей способности [Amim]Ace и [Amim]Cl были подготовлены образцы целлюлоз, размельченных в роторной ножевой мельнице. Для приготовления 1%-ных растворов образцы целлюлозы (определенные навески) вносили при перемешивании в определенное количество растворителя, нагретого до необходимой температуры. Растворение изучалось в среде аргона и на воздухе. Наблюдение за эффективностью процесса растворения проводили с использованием микроскопа марки МБИ-1.

Энергичное растворение обоих видов целлюлоз наблюдалось при температуре 80°C и выше, при этом при визуальном наблюдении было зафиксировано, что образцы целлюлозы лиственницы растворялись интенсивнее. При температурах 120-130°C происходило мгновенное растворение целлюлозы в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия. Растворение целлюлозы в ацетате 1-аллил-3-метилимидазолия было значительно менее интенсивным даже при длительном (до 8 ч) контакте с целлюлозой. При температурах выше 120-130°C возможно декарбоксилирование ацетат-иона, поэтому процесс растворения образцов целлюлозы проводили при температуре 100°C (табл. 1).

В табл. 1 представлены результаты взаимодействия образцов обоих видов целлюлоз с ацетатом и хлоридом 1-аллил-3-метилимидазолия при 100°C в течение 4 ч в атмосфере аргона и на воздухе. Видно, что растворение целлюлозы зависит не только от природы аниона ИЖ, но и от атмосферы, в которой производилось растворение.

Как показали микроскопические наблюдения смесей образцов целлюлозы с ИЖ после растворения, при температуре 100°C при 4-х часовом контакте обоих целлюлоз с [Amim]Cl полное растворение наблюдалось только в атмосфере воздуха.

Таблица 1. Результаты растворения образцов целлюлозы в ацетате и хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия при 100° С в течение 4 ч в атмосфере Ar и на воздухе

Целлюлоза	[Amim]Ace		[Amim]Cl	
	в атмосфере Ar	в воздухе	в атмосфере Ar	в воздухе
Хвойная	не растворяется	единичные волокна	единичные волокна	полное растворение
Лиственницы	не растворяется	единичные волокна	единичные волокна	полное растворение

При растворении в атмосфере аргона в смесях целлюлозы с [Amim]Cl наблюдали присутствие нерастворенных единичных волокон целлюлозы. Полное растворение целлюлозы в [Amim]Cl и частичное в [Amim]Ace в атмосфере воздуха можно объяснить окисляющим действием кислорода воздуха, приводящим к уменьшению степени полимеризации макромолекул целлюлозы [15], что способствует растворению макромолекул целлюлозы.

Для объяснения различной растворяющей способности [Amim]Cl и [Amim]Ace и способности анионов этих ИЖ образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы, а также прочности ионной связи ионных пар, в состав которых они входят, и степени полярности молекул растворителя, были выполнены квантово-химические расчеты потенциальной энергии взаимодействия имидазольного катиона ИЖ с ацетатным и хлоридным анионами. Использован метод теории функционала плотности в варианте B3LYP в базисе 6-31+G(d, p). Оптимизированные модели молекул [Amim]Cl и [Amim]Ace представлены на рисунке.

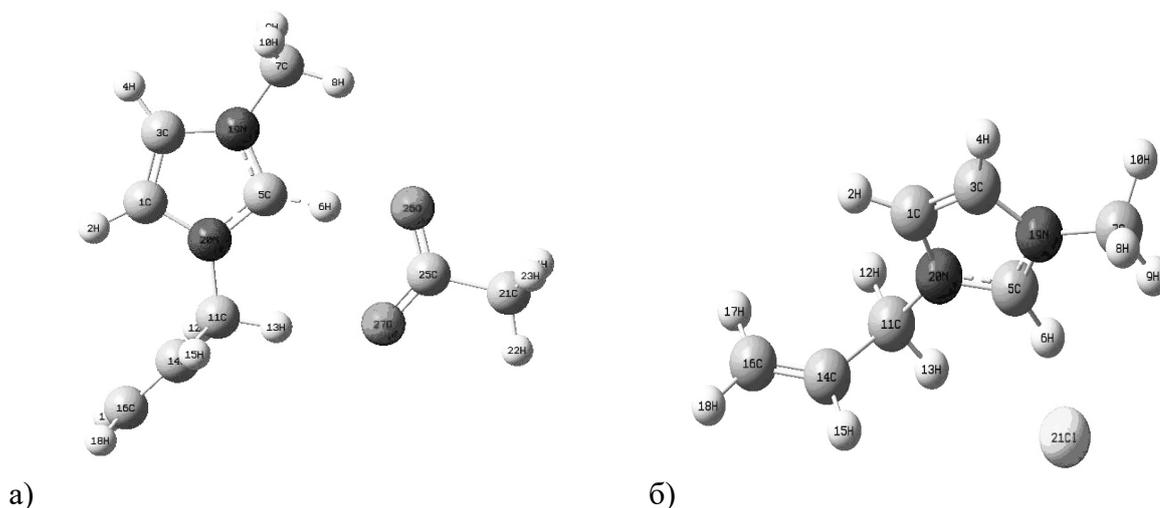


Рис. 1. Оптимизированные молекулы ИЖ: а) [Amim]Ace; б) [Amim]Cl

Расчет потенциальной энергии образования ионной пары в молекулах ИЖ (табл. 2) проводили по соотношению:

$$E_p = 2625,5 \cdot [E_{CA} - (E_C + E_A)],$$

где 2625,5 – переводной коэффициент энергии взаимодействия из единиц Хартли в кДж/моль; E_{CA} – энергия образования комплекса молекулы ИЖ; E_C – энергия образования имидазольного катиона; E_A – энергия образования аниона.

Исходя из приведенных результатов квантово-химических расчетов, можно предположить, что для растворения образцов целлюлозы имеет значение величина энергии связи катиона с анионом. Причем следует учитывать, что энергия ионной связи между имидазольным катионом и ацетат-ионом больше, чем энергия водородных связей, которые должны возникать при растворении макромолекул целлюлозы между ацетат-ионом ИЖ и гидроксильными группами пиранозных колец.

Таблица 2. Результаты расчета потенциальной энергии образования ионной пары молекул ИЖ

Тип ИЖ	R (C ₅ – H ₆), Å	μ , D	E, a.u.	E _p , кДж/моль
[Amim] ⁺	1,07946	3,13	-382,650	-
Ace ⁻	-	3,91	-228,543	-
Cl ⁻	-	0	-460,275	-
[Amim]Ace	1,13840	9,77	-611,352	-416,509
[Amim]Cl	1,12185	12,78	-843,068	-378,072

Из рис. 1 видно, что при оптимизации геометрии ионной пары до минимума на поверхности потенциальной энергии в конфигурации ионной пары наблюдается увеличение длины связи R (C₅ – H₆) в имидазольном кольце от 1,07946 Å в катионе имидазолия до 1,12185 Å в [Amim]Cl и до 1,13840 Å в [Amim]Ace, при этом длина связи R (C₅ – H₆) в [Amim]Ace настолько велика, что появляется возможность ее разрыва с образованием карбеновой формы катиона. Подобное явление для ацетата 1-этил-3-метилимидазолия упоминалось в работе [13].

Из сопоставления значения потенциальных энергий образования ионных пар в оптимизированных молекулах (табл. 2) следует, что потенциальная энергия в случае [Amim]Ace больше, чем для [Amim]Cl, несмотря на то, что водородная связь C-H...O является более прочной, чем связь C-H...Cl, т.е. дестабилизация кулоновского притяжения между противоионами больше в первом случае. В этом же направлении изменяется длина связи R(C₅ – H₆) – она больше для [Amim]Ace, чем для [Amim]Cl, а также длины этой

связи в исходном катионе. Дипольный момент, который отражает полярность молекулы, больше для [Amim]Cl, чем для [Amim]Acе. Все эти характеристики могут объяснить большую растворяющую способность хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия, чем ацетата.

Приведенные результаты квантово-химических расчетов молекул ИЖ позволяют установить связь между электронным строением ионных пар изучаемых ионных жидкостей с их способностью растворять образцы природных полимеров.

Список литературы

1. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. Dissolution of cellulose with ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 18. P. 4974-4975.
2. Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid // *Biomacromolecule.* 2004. № 5. P. 266-268.
3. Zhang H., Wu J., Zhang J., He J. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 20. P. 8272-8277.
4. Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Кузьмина О.Г., Трошенкова С.В. Ионные жидкости как новые растворители природных полимеров // *Химические волокна.* 2008. № 3. С. 75-80.
5. Seddon K. R., Stark A., Torres M. In *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* ACS Symposium Series. V. 819. Abraham, M. A., Moens, L. Eds. American Chemical Society. Washington. DC. 2002.
6. H. Zhang, Z.Wang, Z.Zhang, et al. Regenerated Cellulose/Multiwalled-Carbon-Nanotube Composite Fiber with Enhanced Mechanical Properties Prepared with the Ionic Liquid 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P.698-704.
7. Fidale L.C., Possidonio S., El Seoud O. A. Application of 1-Allyl-3-(1-butyl)imidazolium Chloride in the Synthesis of Cellulose Esters: Properties of the Ionic Liquid, and Comparison with Other Solvents // *Macromol. Biosci.* 2009. № 9. P.813-821.
8. Zhao Y., Liu X., Wang J., Zhang S. Effects of Cationic Structure of Cellulose Dissolution in Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study // *Chem. Phys. Chem.* 2012. V. 13. P. 3126-3133.
9. Dhumal N. R., Kim H. J., Kiefer J. Molecular Interactions in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ion Pair: A Density Functional Study // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10397-10404.
10. Wu J., Zhang J., Zhang H., He J., Ren Q., Guo M. Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid // *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. P. 266 – 268.
11. Dong K., Zhang S., Wang D., Yao X. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 9775-9782.
12. Kempter V., Kirchner B. The role of hydrogen atoms in interactions involving imidazolium-based ionic liquids // *J. Mol. Structure.* 2010. V. 972. P. 22-34.
13. Brehm M., Weber H., Pensado A.S., Stark A., Kirchner B. Proton transfer and polarity changes in ionic liquid-water mixtures: a perspective on hydrogen bonds from *ab initio* molecular dynamics at the example of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate-water mixtures- Part 1 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 5030-5044.
14. Lehmann S.B.C., Brehm M., Schoppke M., Kirchner B. On the physical origin of the cation-anion intermediate bond in ionic liquids. Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 7473-7486.
15. Ишанходжаева М.М., Голеньков С.В., Деркачева О.Ю. ИК-спектры регенерированной лиственничной целлюлозы из раствора в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия // *Химия растительного сырья.* 2014. №3. С. 105-110.

ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЯ

Казакова Е. Г., Удоратина Е. В.

*(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми
научного центра Уральского отделения РАН, Республика Коми, г. Сыктывкар,
egkazakova@mail.ru)*

Гетерополикислоты (ГПК) применяются в качестве катализаторов различных реакций, в том числе и для деструкции полимеров. Благодаря своей структуре, они обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой брэнстедовской кислотностью, термостабильностью, нетоксичностью, нелетучестью, хорошей растворимостью и устойчивостью в воде и кислородсодержащих растворителях и оцениваются как экологически безопасные, экономически приемлемые катализаторы. Поэтому применение ГПК для получения ценных продуктов неполной кислотнокаталитической деструкции целлюлозы и ее функционализации представляет существенный интерес.

Ранее показано, что кратковременное воздействие на волокнистую беленую целлюлозу 0,5 %-мольн фосфорновольфрамовой кислотой (ФВК, $H_3PW_{12}O_{40}$) в среде CH_3COOH и в воде приводит к её быстрой направленной деструкции с получением микрокристаллической целлюлозы [1, 2].

Однако проведенные исследования деструкции лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) ФВК в водной среде выявили неэффективность реакции, приводящей к незначительной и неравномерной деструкции материала. Кроме того, в процессе гидролиза наблюдалось окрашивание смеси, в результате которого получены образцы темного цвета. Это указывает на появление восстановленной формы $H_3PW_{12}O_{40}$, связанное с присутствием в гидролизующей системе продуктов распада целлюлозы и лигнина. Регенерации действующей формы гетерополикислоты может способствовать введение в систему небольших количеств окислителя – H_2O_2 .

В связи с этим проведено исследование влияния окислителя на интенсификацию процесса гидролиза ЛЦМ (небеленой хвойной целлюлозы, НБЦ и химикотермомеханической массы, ХТММ) в водной среде ($T = 100^\circ C$) фосфорновольфрамовой кислотой при варьировании параметров процесса деструкции, а именно, мольных соотношений реагентов (с 0,05 до 0,15 М на 1 М целлюлозы), продолжительности реакции (от 30 до 120 мин), в присутствии H_2O_2 в количестве ФВК: $H_2O_2 = 1:1$, г). Условия и физико-химические характеристики полученных продуктов представлены в табл. 1 и 2.

Введение в систему окислителя приводит к более интенсивной деструкции небеленой целлюлозы в водной среде в присутствии ФВК, $СП_{ср.}$ достигает предельного значения за 60–90 мин при мольном соотношении $H_3PW_{12}O_{40}$ 0,10 М на 1 М НБЦ (табл. 1). Кроме того, в присутствии H_2O_2 система является высокоделигнифицирующей, т.к. содержание остаточного лигнина в целлюлозе составляет менее 0,3%, снижаясь на 96% от исходного значения. Повышение мольных соотношений реагентов (до 1:0,15:40,8) не оказывает особого влияния на характеристики получаемых порошковых материалов (ПНБЦ).

Деструкция небеленой целлюлозы в изучаемой системе приводит к увеличению (~ на 2%) значений степени кристалличности (СК) и содержания карбоксильных групп (на 36%) в образцах. Такая же тенденция наблюдается и при обработке в деструктирующей системе ХТММ, содержащей большое количество лигнина (табл. 2). После обработки в течение 2 ч при 0,15 М $H_3PW_{12}O_{40}$ в присутствии H_2O_2 получен порошковый материал (ПХТММ) со $СП_{ср.}$ 220, содержащий 0,4% остаточного лигнина и характеризующийся более высокоупорядоченной структурой: СК повышается на 35%.

Таблица 1. Результаты обработки небеленой сульфатной целлюлозы фосфорновольфрамовой кислотой

Мольные соотношения реагентов НБЦ: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}:\text{H}_2\text{O}_2$	Продолжительность, мин	Лигнин, %	СП _{ср}	СК, %	COOH, %
НБЦ	–	6,8	1200	74,2	0,47
1:0,05	120	–	400	–	–
1:0,05:13,6	30	0,35	340	–	–
1:0,05:13,6	60	0,20	240	–	–
1:0,05:13,6	90	0,20	230	76,0	–
1:0,05:13,6	120	0,26	200	–	–
1:0,10	120	–	300	–	–
1:0,10:27,2	30	0,25	170	–	–
1:0,10:27,2	60	0,27	160	–	–
1:0,10:27,2	90	0,15	150	75,0	–
1:0,10:27,2	120	0,10	170	–	–
1:0,15	120	4,72	410	–	–
1:0,15:40,8	30	0,19	290	–	–
1:0,15:40,8	60	0,14	210	–	–
1:0,15:40,8	90	0,08	190	75,5	0,64
1:0,15:40,8	120	0,05	180	–	–
1:0,15:20,0	120	0,09	210	–	–

Таблица 2. Результаты обработки химикотермомеханической массы фосфорновольфрамовой кислотой

Мольные соотношения реагентов (ХТММ:ФВК: H_2O_2)	Продолжительность, мин	Лигнин, %	СП _{ср}	СК, %	COOH, %
ХТММ	–	27,4	1500	51,0	0,72
1:0,05	60	17,4	–	–	–
1:0,10	60	14,8	–	–	–
1:0,15	60	14,5	1000	51,0	–
1:0,15	120	13,9	700	59,0	–
1:0,15:40,8	120	0,36	220	76,3	0,82

Исследования надмолекулярной структуры полученных порошковых лигноцеллюлозных материалов (ПЛЦМ) инструментальными методами приведены на рисунках 1–4.

Спектральные картины порошковых лигноцеллюлоз (рис. 3 и 5) не отличаются от спектральных картин исходных за исключением появляющейся полосы поглощения при 1735 см^{-1} , характерной для карбоксильных групп, что подтверждается соответствующими данными таблиц 1 и 2. Положения основных рефлексов на рентгенодифрактограммах в области углов 2θ $14\div 16^\circ$, $22\div 23^\circ$, $34\div 35^\circ$ характерны для структурной модификации целлюлозы I (рис. 2 и 4). Деструкция ЛЦМ сопровождается активной диффузией деструктирующего агента в менее упорядоченные области целлюлозного волокна, что приводит к росту содержания в порошковых продуктах упорядоченной части и, следовательно, к росту значения СК (табл. 1 и 2).

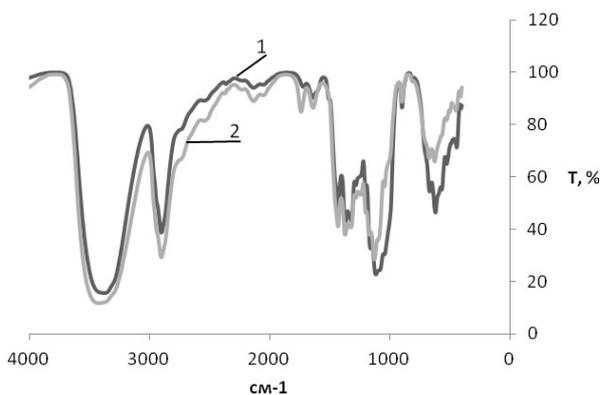


Рис. 1. ИК-спектры исходной НБЦ (1) и ПНБЦ (НБЦ:Н₃PW₁₂O₄₀:Н₂O₂=1:0,15:40,8, 90 мин) (2)

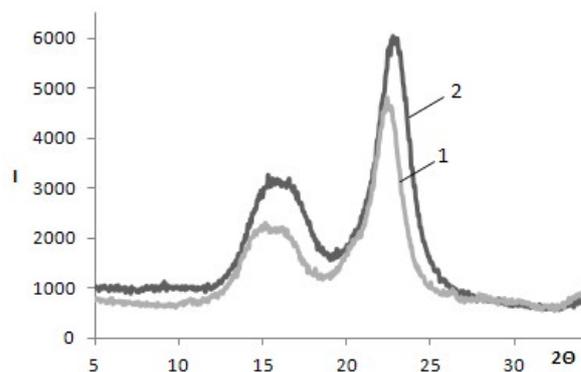


Рис. 2. Рентгенограммы исходной НБЦ – (1) и ПНБЦ (НБЦ: Н₃PW₁₂O₄₀:Н₂O₂=1:0,15:40,8, 90 мин) (2)

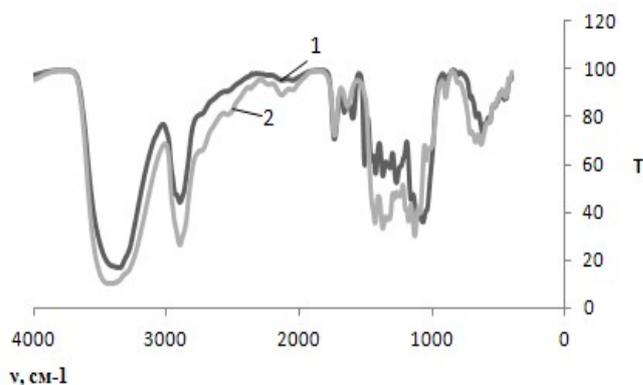


Рис. 3. ИК-спектры исходной ХТММ (1) и ПХТММ (ХТММ:Н₃PW₁₂O₄₀:Н₂O₂=1:0,15:40,8, 120 мин) (2)

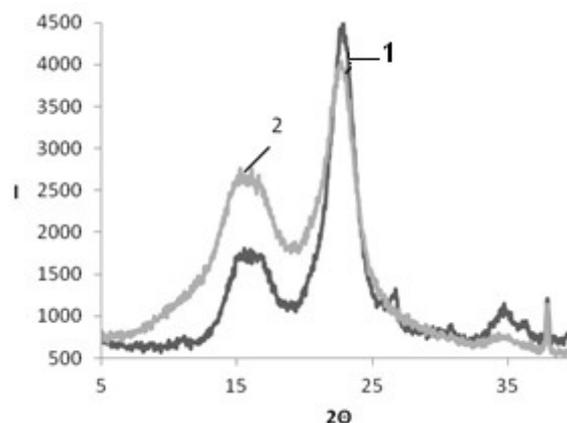


Рис. 4. Рентгенограммы исходной ХТММ (1) и ПХТММ (ХТММ:Н₃PW₁₂O₄₀:Н₂O₂=1:0,15:40,8, 120 мин) (2)

Известно, что ГПК при определенных условиях могут быть сорбированы поверхностью биополимеров посредством сочетания взаимодействий различного характера (кулоновских, гидрофобных). Методом СЭМ установлено, что добавление в систему 10–15% мольн ФВК (0,1–0,15 М на 1 М целлюлозы) приводит к адсорбции элементсодержащих агломератов (рис. 5). Анализа результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что в составе агломератов присутствуют элементы вольфрама и фосфора. Это подтверждается ИК-спектральными характеристиками порошкового продукта, полученного в присутствии 0,10 М ФВК (рис. 6). В ИК-спектрах образца отмечены пики в области 820–890 см⁻¹, связанные, возможно, с колебаниями связи W–O–W в молекуле ГПК (WO₄)²⁻, колебания связи P–O (1200–900 см⁻¹) и O–P–O (650–300 см⁻¹) в молекуле (PO₄)³⁻ перекрываются с колебаниями связи C–O–C, C₆–O–H макромолекулы целлюлозы.

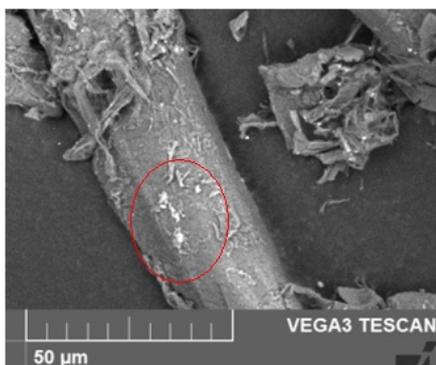


Рис. 5. Микрофотография ПХТММ
(ХТММ:Н₃РW₁₂О₄₀ = 1:0,10)

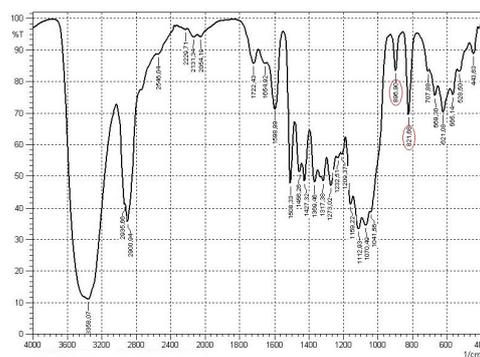


Рис. 6. ИК-спектр ПХТММ
(ХТММ:Н₃РW₁₂О₄₀ = 1:0,10)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что обработка ЛЦМ фосфорновольфрамовой кислотой в водной среде в присутствии Н₂О₂ приводит к изменению физико-химических свойств полученных порошковых материалов: увеличивается СК и содержание карбоксильных групп, уменьшается содержание лигнина и СП целлюлозы, изменяется морфология образцов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН №15-21-3-11.

Список литературы

1. Удоратина Е.В., Торлопов М.А. Частичная деструкция целлюлозы в воде и в уксусной кислоте в присутствии гетерополикислот // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 6. С. 69–75.
2. Патент №2013112914 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Е.В. Удоратина, М.А. Торлопов, А.В. Кучин. 2016.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОСТАВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ЕГО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИИ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Колосов П. В., Маркин В. И., Базарнова Н. Г. (Алтайский государственный университет, Барнаул, petro.kolosov@gmail.com)

Актуальным направлением в области химии древесины является поиск новых методов и подходов химического модифицирования растительного сырья без его предварительного разделения на основные компоненты. На кафедре органической химии АлтГУ на протяжении последних лет проводятся работы, направленные на изучение состава и свойств продуктов модифицирования растительного сырья в полимерные композиции без предварительного разделения на отдельные компоненты. В частности, показано, что при карбоксиметилировании различных видов растительного сырья (древесина различных пород и однолетние растения) образуются водорастворимые продукты, содержащие в своем составе карбоксиметилловые эфиры всех ее основных компонентов – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз [1]. Проведение реакции карбоксиметилирования возможно как суспензионным [2], так и твердофазным способами [3]. Полученные продукты могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства.

При карбоксиметилировании растительного сырья лимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционным центрам, поэтому очень важной для получения продуктов с максимальным содержанием карбоксиметильных групп, при сохранении высокой СП карбоксиметилцеллюлозы в составе карбоксиметилированной древесины,

является стадия предварительной обработки. На стадии предварительной обработки происходит не только увеличение доступности реакционноспособных групп, но и значительная деструкция, как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получают продукты, которые образуют низковязкие растворы, что ограничивает область их применения [1, 2]. Следовательно, при проведении процесса карбоксиметилирования необходим такой подбор условий стадии предварительной обработки, который должен обеспечить приемлемый баланс для получения продуктов с высоким содержанием карбоксиметильных групп и сохранения высокомолекулярных структурных компонентов древесины в наименее подвергнутых деструкции.

Известно, что обработка целлюлозы формальдегидом является одним из способов введения мостичных связей [4]. Обработка древесины раствором формальдегида выполняет двойную функцию: с одной стороны, молекулы формальдегида способны проникать между волокнами, разрыхляя их надмолекулярную структуру, и, следовательно, повышать доступность реакционных центров, с другой стороны, формальдегид способен вступать в химическое взаимодействие с гидроксильными группами структурных компонентов древесины, образуя полуацетали и ацетали [4, 5]. Взаимодействие формальдегида с двумя гидроксильными группами соседних макромолекул (полисахаридов, лигнина), способствует увеличению их молекулярных масс за счет образования мостичных связей.

В связи с вышеизложенным, представляет интерес изучить превращения целлюлозы в составе древесины после ее карбоксиметилирования с использованием обработки формальдегидом на различных стадиях.

Карбоксиметилирование древесины сосны и древесной целлюлозы, предварительно выделенной из древесины сосны, проводили монохлорацетатом натрия как с предварительной обработкой субстрата, так и с последующей обработкой продукта карбоксиметилирования формальдегидом в кислой среде по методике, приведенной в [6].

На первом этапе изучено влияние обработки формальдегидом в качестве сшивающего реагента на свойства карбоксиметилированной целлюлозы (КМЦ), выделенной из древесины сосны. В результате исследования показано (табл. 1), что выход целлюлозы, предварительно обработанной 30% раствором формальдегида, по отношению к исходному субстрату остается практически неизменным. После карбоксиметилирования предварительно обработанной формальдегидом целлюлозы выход продукта увеличивается из-за ввода карбоксиметильных групп (КМГ). Растворимость карбоксиметилированной целлюлозы уменьшается, но незначительно. Следует отметить, что при сравнении свойств карбоксиметилцеллюлозы, полученной из целлюлозы, предварительно обработанной формальдегидом и карбоксиметилцеллюлозы, полученной из целлюлозы без предварительной обработки (строка 1, таблицы 1), предварительная обработка формальдегидом при мольном соотношении ($\text{CH}_2\text{O} : -\text{OH}$) 0,03 : 1, 0,1 : 1, приводит к увеличению содержания карбоксиметильных групп в карбоксиметилцеллюлозе, при этом значительно снижается растворимость продукта в воде. Эти данные могут свидетельствовать о том, что при обработке формальдегидом, с одной стороны, происходят процессы, приводящие к увеличению доступных ОН-групп для реакции в данных условиях, а с другой, происходят процессы сшивки, которые приводят к снижению растворимости. Дальнейшее увеличение мольного соотношения ($\text{CH}_2\text{O} : -\text{OH}$) способствует снижению содержания карбоксиметильных групп в карбоксиметилцеллюлозе, что, видимо, связано с уменьшением реакционноспособных ОН-групп, которые вступили в реакцию сшивки с формальдегидом.

В таблице 2 представлены свойства карбоксиметилцеллюлозы после ее обработки 30% водным раствором формальдегида в кислой среде. Свойства исходной КМЦ (без обработки) приведены в таблице 1 (строка 1).

Таблица 1. Свойства карбоксиметилцеллюлозы, полученной из целлюлозы, предварительно обработанной 30% водным раствором формальдегида в кислой среде

Соотношение $v_{CH_2O} : v_{OH}$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Растворимость в воде, % $\Delta \pm 1$	Выход, % $\Delta \pm 1$	
			после обработки формальдегидом	после карбокси- метилирования
–	7,7	26	–	105
0,03 : 1	8,0	17	101	106
0,1 : 1	8,7	16	101	106
1 : 1	5,8	15	102	104
5 : 1	5,8	14	103	105

Таблица 2. Свойства карбоксиметилцеллюлозы, после ее обработки 30% водным раствором формальдегида в кислой среде

Соотношение $v_{CH_2O} : v_{OH}$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	Выход, % $\Delta \pm 1$
0,03 : 1	4,9	99
0,1 : 1	5,2	90
1 : 1	5,9	94
5 : 1	5,6	97

Сравнительный анализ данных таблицы 2 свидетельствует о том, что содержание карбоксиметильных групп существенно уменьшается после обработки продуктов карбоксиметилирования раствором формальдегида. Можно сделать предположение, о том, что реакция протекает не только по гидроксильным, но и по карбоксильным группам. В условиях кислотной обработки карбоксиметилцеллюлоза переходит в кислотную форму, которая, как показано в работе [7], может реагировать с формальдегидом. Также при обработке карбоксиметилпроизводных формальдегидом возможна деструкция, способствующая образованию низкомолекулярных соединений, которые вымываются при выделении конечного продукта, что приводит к снижению его выхода. При увеличении соотношения $v_{CH_2O} : v_{OH}$ содержание КМГ практически не изменяется.

Таким образом, из двух исследованных способов использования формальдегида при получении сшитой карбоксиметилцеллюлозы, первый способ позволяет получить продукты с более высоким содержанием КМГ при соотношении $v_{CH_2O} : v_{OH} = 0,1 : 1$.

На следующем этапе нашей работы исследованы свойства карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны (КМД), полученной после предварительной обработки 30% раствором формальдегида в кислой среде (табл. 3). Варьировали продолжительность обработки гидроксидом натрия (15–120 мин). Продолжительность обработки монохлорацетатом натрия составила 1 ч. Температура процесса карбоксиметилирования – 60 °С. Полученные образцы карбоксиметилированной древесины сосны представляют собой продукты, сохраняющие структуру опилок, от светло-желтого до темно коричневого цвета. Из всех полученных образцов была выделена КМЦ 15% надуксусной кислотой [8]. КМЦ анализировали на содержание карбоксиметильных групп и степень полимеризации. Полученные данные представлены в таблице 3.

Установлено, что содержание карбоксиметильных групп и СП КМЦ повышается при увеличении продолжительности щелочной предобработки. Следует отметить, что предварительная обработка формальдегидом приводит к деструкции целлюлозы в составе древесины. Так, у КМД, полученной без предварительной обработки формальдегидом, СП

составляла 800, а у КМД, полученной с предварительной обработкой формальдегидом в аналогичных условиях, СП равнялось 380.

Таблица 3. Влияние продолжительности щелочной обработки на свойства КМЦ, выделенной из КМД, предварительно обработанной 30% водным раствором формальдегида при соотношении ($v_{CH_2O} : v_{OH} = 1 : 1$)

Продолжительность щелочной предобработки, мин	Выход, % $\Delta \pm 1$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	СП, $\Delta \pm 20$
15	59	3,7	260
30	59	4,0	240
90	50	4,8	300
120	57	5,6	380
КМД*	57	4,7	800

*КМД – карбоксиметилированная древесина сосны без предварительной обработки формальдегидом (КМГ – 10,2; продолжительность щелочной обработки – 120 мин)

Ранее было показано, что термическое воздействие при повышенных температурах (105 °С) на образцы КМЦ, предварительно обработанные формальдегидами, приводит к дополнительному сшиванию [9]. Нами получены и изучены свойства продуктов карбоксиметилирования из древесины, предварительно обработанной раствором формальдегида ($v_{CH_2O} : v_{OH} = 1 : 1$) и подвергнутой термической обработке при 105 °С. Из полученных таким образом образцов КМД была выделена КМЦ 15 % надуксусной кислотой. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства КМЦ выделенной из образцов древесины, обработанных 30% водным раствором формальдегида в кислой среде, подвергнутых термообработке и карбоксиметилированию

Продолжительность термической обработки, мин	Выход, % $\Delta \pm 1$	Содержание КМГ, % $\Delta \pm 0,6$	СП, $\Delta \pm 20$
30	36	7,5	1880
60	51	4,7	1420
90	61	4,5	1720

Из данных, представленных в таблице 4, можно сделать заключение, что повышение выхода КМЦ с увеличением продолжительности термообработки образцов древесины, предварительно обработанной водным раствором формальдегида, связано с более интенсивными процессами сшивки. Содержание КМГ в КМЦ понижается, вследствие уменьшения доступных для карбоксиметилирования гидроксильных групп:

СП КМЦ, выделенной из продуктов карбоксиметилирования древесины сосны, предварительно обработанной формальдегидом и подвергнутой нагреванию при 105°С, значительно выше по сравнению с СП исходного образца, что обусловлено сшивающим действием формальдегида, которое усиливается в процессе термической обработки.

Выводы

1 Исследовано влияние формальдегида в различных соотношениях и на разных стадиях его использования на свойства продуктов карбоксиметилирования целлюлозы и

древесины сосны. Показано, что предварительная обработка целлюлозы формальдегидом и последующее ее карбоксиметилирование приводит к получению продуктов с более высоким содержанием карбоксиметильных групп, чем в карбоксиметилцеллюлозе, подвергнутой обработке формальдегидом. При мольном соотношении формальдегид: ОН-группы целлюлозы = 0,1 : 1, образуется КМЦ с максимальным содержанием карбоксиметильных групп.

2 Исследованы свойства КМЦ, выделенной из сшитых формальдегидом продуктов карбоксиметилирования древесины сосны. Показано, что КМЦ, выделенная из продуктов, полученных с использованием термической обработки при 105°C, имеет более высокие значения СП (1220–1880), чем КМЦ выделенная из карбоксиметилдревесины, полученной без обработки формальдегидом (800).

Список литературы

1. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом : дис. ...канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
2. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2010. 167 с.
3. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Галочкин А.И., Токарева И.В. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. №6. С. 223.
4. Петропавловский Г.А. Гидровильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
5. Клевинская И.Я., Трейманис А.П., Алксне А.Я., Фрейберга А.К., Зариня М.Ю. Влияние предварительной обработки древесной щепы газообразным формальдегидом на ее делигнификацию // Химия древесины. 1991. №1. С. 57–65.
6. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Генералова Е.Н. Влияние предварительной обработки раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 55–58.
7. Тураев А.С., Худайкулов Ю.Ч., Наджимутдинов Ш., Ташпулатов Ю.Т. Химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины. 1990. №5. С. 14–18.
8. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.
9. Колосов П.В., Харина О.В., Комарова Е.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Карбоксиметилирование древесины сосны в присутствии различных сшивающих реагентов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конф. Барнаул, 2007. С 83–87.
10. Патент № 2260471 (РФ). Сверхабсорбирующий полимер / Уэст Хью , Уэстланд Джон / 2005.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕРАСТВОРИМЫХ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН ОБОЛОЧЕК РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОВОЩЕЙ И ЯБЛОК

*Король В. Ф. (ООО "Лютин-продукт" Lypinprodukt2013@yandex.ru),
Лахмоткина Г. Н. (Брянский филиал ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова»
lahmotkinagn@mail.ru), г. Брянск*

Введение

Растительные полимеры представляют собой большую группу веществ, включающих целлюлозы, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, лигнин, входящие в состав клеточных стенок различных видов сырья от древесины до овощей и ягод. Аналогичное строение

целлюлозы клеточных стенок различных видов традиционного и нетрадиционного растительного сырья позволяет использовать их при производстве «пищевых волокон». Отечественные ученые определяют «пищевые волокна» как «комплекс целлюлозы, гемицеллюлозы, пектиновых веществ, лигнина и сопутствующих им веществ, формирующих клеточные стенки растений, не разрушающихся в желудке и тонкой кишке» [1,2].

Пищевые волокна (ПВ), являются физиологически важными компонентами пищи, предотвращающими многие болезни человека, в том числе, обусловленные ухудшением экологической обстановки, снижением иммунитета ко многим возбудителям заболеваний. В России в соответствии с МР 2.3.1.1915-04 «Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ» адекватный уровень потребления растворимых пищевых волокон (пектин, камеди, агар-агар, альгинаты, арабиногалактан, каррагинаты и др.) составляет 2 г в сутки, нерастворимых (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин и др.) – 20 г.

Основными источниками пищевых волокон являются злаковые, бобовые культуры, фрукты, овощи и другие продукты растительного происхождения. При переработке растительного сырья различных видов получают большое количество отходов в виде оболочек, пленок, жмыха и т.д., использование которых позволит сократить потери и повысить рентабельность производства.

В настоящее время разработаны технологии производства пищевых волокон из пшеничных отрубей, соевой оболочки и др. продуктов. Альтернативным источником пищевых волокон могут служить зерно продовольственного люпина, гречиха [4]. Актуальность данной проблемы состоит в том, что на оболочку зерна люпина, гречихи приходится в среднем 21% от массы зерна, что в 2,0 раза выше, чем у зерна гороха и сои, массовая доля оболочки которых составляет 9%.

От вида используемых растительных полимеров зависит количество и состав пищевых волокон. Для моделирования функционально-технологических свойств пищевых продуктов с использованием различных видов ПВ необходимо знать их состав, физико-химические и технологические свойства, которые мало изучены. Исследования же оболочки люпина, как источника пищевых волокон, вообще практически не проводились.

Химическое строение молекул ПВ определяет их физико-химические свойства, в частности, растворимость, водоудерживающую способность, вязкость образуемых ими растворов, способность к гелеобразованию, адсорбционные и ионообменные свойства.

Сырьем для ПВ являются продукты переработки сокового и сахарного производства – выжимки ряда овощей, фруктов, винограда, свекловичного жома, стебли злаков зерновых, крупяных и бобовых культур, оболочки зерновых и бобовых культур. Строение и свойства отдельных видов пищевых волокон существенно различаются в зависимости от их структурных особенностей.

В работах [1,2] указывается, что выбор методов выделения ПВ зависит от вида и особенностей перерабатываемого растительного сырья, его состава и плотности упаковки биополимеров клеточных стенок. Они основаны на удалении из пищевых волокон низкомолекулярных веществ рядом экстрагентов или обработке ее водными растворами химических веществ, в различных условиях осуществляющих как извлечение, так и частичное разрушение спутников ПВ и межмолекулярных связей.

Выделение ПВ происходит при нагревании сырья с детергентами – поверхностно-активными веществами. В зависимости от величины рН различают кислотно-детергентный (А) и нейтрально-детергентный (Б) методы выделения ПВ [1,2]. Современные методы выделения – химический и ферментативный. В зависимости от растворимости в воде пищевые волокна делятся на нерастворимые и растворимые, проявляющие свойства гидроколлоидов. В целях изучения состава пищевых волокон был проведен анализ физико-химических и технологических показателей различных

натуральных продуктов, полученных при переработке зерновых и зернобобовых культур: оболочки люпина, гречихи, пшеничных отрубей и порошкообразных овощей.

Учитывая, что в настоящее время отсутствуют утвержденные методики определения компонентов ПВ, возникла необходимость в разработке адаптированной методики определения составляющих питательных веществ вышеперечисленных сырьевых источников.

Адаптированная методика определения компонентов пищевых волокон из оболочки люпина, гречихи, сои, пшеничных отрубей и порошков овощей разработана на основе методики, используемой при зоотехническом анализе составляющих клетчатки кормов для различных групп животных [6].

По теории Питера Ван Сиеста [9,10] все содержащиеся в продуктах питания вещества можно разделить на две фракции: растворимая в нейтральном детергенте (перевариваемая), состоящая из белков, жиров, углеводов и нерастворимая в нейтральном детергенте – пищевые волокна (гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин, лигнифицированный азот и нерастворимая зола).

Таким образом, углеводы клеточной ткани, растворимые в нейтральном детергенте (гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин), являются нейтрально-детергентной клетчаткой (НДК), растворимые в кислом детергенте (целлюлоза и лигнин) – кислотно-детергентной клетчаткой КДК [1,2].

Экспериментальная часть.

Объекты исследования – различные виды растительных полимеров – пищевых волокон, в том числе: из измельченной оболочки люпина (Люпин узколистый, белый (лат. *Lupinus angustifolius*, *albus*) – вид растений из рода *Lupinus*.) с размерами волокон 200, 450, 800 мкм, гречихи (Гречиха посевная (обыкновенная или культурная). – *Fagopyrum esculentum* Moench. ssp. *vulgare* St.) с размерами волокон 200 мкм, порошкообразные овощи (столовая свекла, капуста белокочанная (Капуста настоящая кочанная. – *Brassica oleracea* L. convar *capitata* L.), морковь (Морковь посевная. – *Daucus carota* L. subsp. *sativus* (Hoffm.) Arcang., топинамбур), яблоки (яблоня домашняя, яблоня культурная. – *Malus domestica* Borkh) с размерами волокон 100 мкм, пшеничные отруби с размерами волокон 200 мкм.

Методика основана на определении в объектах исследований составляющих растительных полимеров – нерастворимых пищевых волокон.

Определение нейтрально-детергентной клетчатки

Для определения нейтрально-детергентной клетчатки в оболочке люпина и порошкообразной капусты использовались реактивы: дистиллированная вода – 1000 мл; лаурилсульфит натрия – 30 г; двух водная динатриевая соль этилен-диаминт тетрауксусной кислоты (ЭДТА) - 18,61 г; тетраборнокислый натрий (бура) – 6,81 г, двух - замещенный фосфорно-кислый натрий безводный – 4,56 г, моноэтиловый эфир этиленгликоля – 10 мл, декагидронафталин (декалин), сульфат натрия, безводный ацетон.

Приготовление лабораторной пробы детергента исследуемых образцов в растворе нейтрального детергента производилось в следующей последовательности:

-навеску ЭДТА и буры помещали в стакан с добавлением небольшого количества дистиллированной воды с последующим подогревом до растворения данных реактивов;

-в другом стакане растворяли лаурилсульфит натрия и добавляли в раствор моноэтиловый эфир этиленгликоля;

-в третий стакан помещали двухзамещенный фосфорнокислый натрий безводный с добавлением дистиллированной воды и подогревом до растворения этих реактивов;

-после чего смешивали первый раствор со вторым и приливали в смесь растворенные реактивы из третьего стакана;

-в полученный раствор добавляли дистиллированную воду, доведя раствор до 1000 мл;

-значение кислотности раствора рН поддерживали в пределах 6,9-7,1.

Ход анализа.

Навески (по 0,5 г) размолотых исследуемых образцов помещали в колбу емкостью 250 мл со шлифом, добавив 50 мл детергента, 1 мл декалина, 0,25 г сульфита натрия.

Колбу, снабженную обратным холодильником, ставили на плитку и интенсивно нагревали раствор до кипения. Затем нагрев колбы уменьшали, но поддерживали равномерное слабое кипение в течение 60 мин с начала кипения. Во избежание прилипания частиц исследуемых образцов к стенкам колбы ее периодически встряхивали. После гидролиза клетчатки образцов полученный раствор фильтровали через предварительно взвешенный фильтр на воронке Бюхнера, соединенной с колбой Бунзена. Остатки на фильтре несколько раз промывали горячей дистиллированной водой и в конце – ацетоном.

Фильтры с образцами клетчатки помещали в бюксы и сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 6-8 ч, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Количество НДК рассчитывали по разнице между навеской образца и навеской на фильтре. Для получения обеззоленной клетчатки фильтр с образцами клетчатки нагревали в муфельной печи при 500°C.

Определение кислотно-детергентной клетчатки.

Для определения кислотно-детергентной клетчатки использовали ацетил триметиламмоний бромистый – 20 г, 1.0 Н раствор серной кислоты – 1000 мл, дегидронафталин (декалин), ацетон.

Приготовление детергента.

В серной кислоте растворяли ацетил триметиламмоний бромистый.

Последовательность анализа КДК аналогична определению НДК.

Количество КДК рассчитывалось по разнице между навеской исследуемых образцов и навеской на фильтре. Для получения обеззоленной клетчатки фильтр с образцами клетчатки нагревался в муфельной печи при 500 °С.

Для определения кислотно-детергентного лигнина использовали раствор 72 % серной кислоты –10 мл.

Проведение анализа.

Остаток проб исследуемых образцов, обработанных кислым детергентом, смывали небольшим количеством ацетона в коническую колбу. Когда растворитель (ацетон) испарялся, в колбу добавляли серную кислоту, выдерживали содержимое при комнатной температуре в течение 3-х часов, периодически помешивая стеклянной палочкой. Далее серную кислоту разбавляли 150 мл дистиллированной воды. Гидролизаты исследуемых образцов фильтровали через предварительно взвешенный фильтр, который тщательно промывали горячей водой. Фильтры с лигнином высушивали при 100°C, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Расчетным путем определяли полученное количество лигнина в образцах.

Лигнин определяли по разнице масс предварительно взвешенных фильтров и фильтров с профильтрованным гидролизатом (осадком пищевых волокон).

Согласно [9] массу НДК, КДК и лигнина исследуемого образца рассчитывали по разности между массой фильтра с осадком и чистого фильтра. Процентное содержание веществ рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{B}{A} \times 100, \quad (1)$$

где А – навеска исследуемого образца, г; В – масса вещества (НДК, КДК, лигнин), г;

Количество гемицеллюлоз и целлюлозы определяют по разности:

$$\text{Гемицеллюлозы} = \text{НДК} - \text{КДК}, \quad \text{Целлюлоза} = \text{КДК} - \text{лигнин}$$

В соответствии с правилами метрологического обеспечения измерений производилось два параллельных независимых измерения, средние значения приведены на рис. 1. Допустимую погрешность измерения массы пищевых волокон проверяли по ГОСТ Р51672-2000 [12].

Обсуждение результатов.

Проведенные исследования дали возможность определить количественный состав нейтральной и кислотной детергентной клетчатки в оболочках бобовых, гречихи и пшеничных отрубей, а также состав нерастворимых пищевых волокон овощей, полученных из выжимок местного сырья на установке активационной сушильно-дробильной «ЮВЭТ» (рис.1).

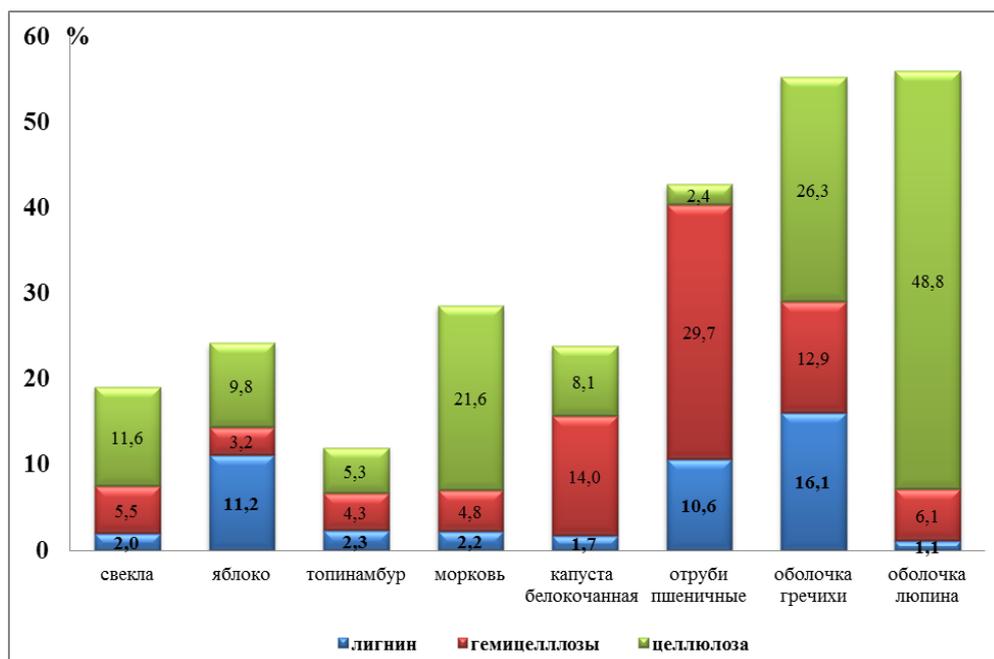


Рис. 1. Содержание нерастворимых пищевых волокон в порошкообразных овощах, яблоках и оболочках гречихи и люпина.

Из рис. 1 следует, что оболочки люпина и гречихи содержат наибольшее количество нерастворимых пищевых волокон (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина) 56,0% и 55,3% соответственно, а пшеничные отруби – на 24% меньше. В овощах и фруктах нерастворимых пищевых волокон значительно меньше. Порошкообразная морковь содержит 28,6% нерастворимых волокон, капуста и яблоко по 24%, а топинамбур в два раза меньше.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что оболочки люпина и сои являются хорошими источниками пищевых волокон. При этом оболочка люпина содержит клетчатки и лигнина на 30% больше, чем оболочка сои, и в 1,6 раза больше, чем пшеничные отруби, которые в настоящее время являются наиболее доступными и используемыми при производстве специальных продуктов питания. Установлено, что оболочка продовольственного люпина содержит клетчатки в 5 раз больше чем семядоли, а алкалоидов в 10 раз меньше, что подтверждает необходимость отделения оболочки для получения пищевых волокон из зерна люпина. Оболочке сои требуется дополнительная переработка для удаления трипсинов и химотрипсинов, содержание которых определяется высокой активностью уреазы [7].

Проведены сравнительные исследования по определению содержания лигнина в различных частях люпина и сои. Лигнин является веществом, скрепляющим волокна целлюлозы и гемицеллюлозы, и обладает важными функциональными свойствами, а именно, связывает до 41% холестерина, не менее 10% глюкозы (рисунок 2).

Таблица 1. Химический состав растительных полимеров – оболочек бобовых, крупяных продуктов и пшеничных отрубей

Наименование веществ	Люпин	Соя	Пшеничные отруби	Гречиха
Белки, %	2,06±0,2	12,35±0,05	15,5±0,06	4,09±0,01
Жиры, %	0,9±0,05	1,8±0,01	3,2±0,05	1,6±0,1
Углеводы, % в том числе:	8,6±0,1	11,6*	53,8*	13,44*
Крахмал	3,50±0,01	5,5*	40,5*	8,6
Сахароза	2,4±0,02	3,5*	8,0*	4,84
Глюкоза	2,7±0,01	2,6*	-	-
Пищевые волокна	74,54±0,08	57,45±0,08	10,0±0,5	62,67±0,5
Целлюлоза	48,78±0,08	36,0±0,08	2,14±0,1	26,3±0,1
Гемицеллюлозы	6,03 ±0,05	14,6±0,1	4,82±0,5	12,85±0,05
Лигнин	1,07±0,05	1,05±0,1	0,625±0,01	16,1±0,1
Растворимые ПВ	19,46	5,8	2,415±0,1	7,4*
Зола, %	3,9±0,05	4,3*	5,0±0,05	6,1±0,02
Алкалоиды, %	0,005	-	-	-
Сухие вещества, %	90±0,1	87,5±0,1	87,5±0,02	87,9±0,02

* из литературных источников

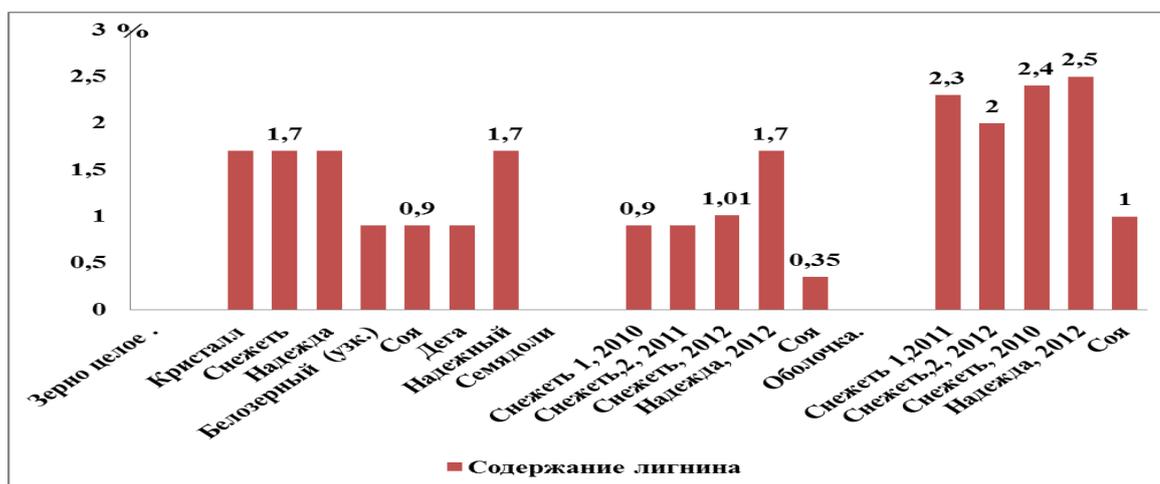


Рис. 2. Содержание лигнина в целом зерне, оболочке люпина и сои

Из рис. 2 следует, что содержание лигнина в различных частях зерна узколистного люпина и сои неодинаково, и наибольшее количество содержится в их оболочках, причем в оболочке люпина лигнина содержится в 2-2,5 раза больше, чем в оболочке сои.

В целях изучения состава порошков овощей и плодов, полученных из выжимок на установке активационной сушильно-дробильной «ЮВЭТ», нами был проведен сравнительный химический анализ содержания пищевых волокон (без пектина), результаты представлены в таблице 2.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что наибольшее количество углеводов содержится в порошке свеклы – 56,6%. Порошкообразные капуста и свекла содержат значительное количество белка 13,37% и 11,3% соответственно, что положительно сказывается на водосвязывающей способности волокон.

Для определения степени соответствия оболочек люпина требованиям, предъявляемым к пищевым волокнам, нами был проведен сравнительный анализ компонентного состава нерастворимых пищевых волокон этих оболочек и пищевых волокон российского производства свекловичных волокон и Пекцекома. Данные результатов анализа представлены на рисунке 3.

Таблица 2. Химический состав порошкообразных овощей

Пищевые вещества растительных оболочек	Капуста	Морковь	Свекла столовая	Яблоко
Белки, %	13,37±0,02	8,37±0,05	11,3±0,05	3,13±0,2
Жиры, %	0,7±0,05	0,94±0,04	1,0±0,07	2,6±0,1
Углеводы, % в том числе:	45,6	47,2	56,6	48,0
Крахмал	1,0*	0,8*	0,6*	3,4*
Моно и дисахариды	44,6*	46,4*	56,0*	44,6*
Пищевые волокна, в том числе:	28,53	32,29	19,8	34,97
Целлюлоза	7,14±0,02	21,0±0,05	10,35±0,5	10,27±0,5
Гемицеллюлозы	14,6±0,05	4,27±0,05	5,15±0,4	3,27±0,3
Лигнин	1,71±0,01	2,21±0,02	0,7±0,1	11,24±0,5
Растворимые пищевые волокна	5,08	4,81	3,7	11,09
Зола, %	3,8±0,015	3,2±0,015	3,4±0,016	3,3±0,016
Сухие вещества, %	92,0	92,0	92,4	92,0

*-из литературных источников

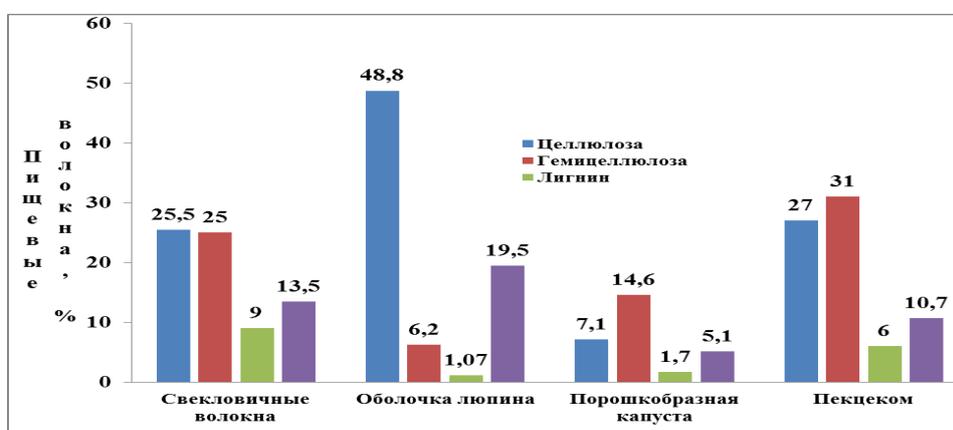


Рис. 3. Химический состав оболочек люпина, порошкообразной капусты, свекловичных волокон и «Пекцекома». Фиолетовый цвет - растворимые ПВ. Данные по свекловичным волокнам и «Пекцекому» заимствованы из литературных источников

На рисунке 3 показано, что общее содержание пищевых волокон в оболочке люпина, пекцекоме и свекловичных волокнах одинаково (74%), а у порошкообразной капусты в 3 раза ниже (28%). По содержанию растворимых ПВ оболочка люпина значительно превосходит вышеуказанные виды волокон, что свидетельствует о ее хороших функционально-технологических свойствах.

Заключение

Таким образом, на основе разработанной адаптированной методики определения состава нерастворимых пищевых волокон в оболочках зерна люпина, гречихи, сои, пшеничных отрубей, порошкообразных овощах и яблоках, проведен сравнительный анализ состава, физико-химических показателей, функционально-технологических свойств различных видов пищевых волокон. Это позволило провести научное обоснование комплексной оценки пищевых волокон для рационального подбора их в качестве ингредиента для производства обогащенных и специальных продуктов питания, в том числе с лечебно-профилактическими свойствами. Использование пищевых волокон способствует снижению калорийности, повышению биологической ценности продуктов питания и экономии дорогостоящего основного сырья. Авторами разработаны технические условия на «**Пищевые волокна из оболочки люпина и белокочанной капусты**» ТУ-9164-001-10435012-2012, каталожный лист выдан Брянской ЦСМ (код

ЦСМ 019), регистрационный номер 003848, технологическая Инструкция ТИ-9164-001-10435012-2012.

Доступность и низкая стоимость исходного сырья – оболочки зерна люпина, гречихи, отходов сокового производства, несложный технологический процесс производства позволят обеспечить пищевую промышленность отечественными качественными пищевыми волокнами для выпуска продуктов питания, в том числе функционального назначения.

Список литературы

1. Дудкин М. С., Казанская И. С., Базилевский А. С. Пищевые волокна // Химия древесины. – 1984 – № 2. – С. 3-6.
2. Дудкин М.С. и др. Пищевые волокна. /М. С. Дудкин, Н. К. Черно, И. С. Казанская и др. Киев, «Урожай», 1988
3. Дудкин М. С. Перспективы использования гемицеллюлоз в пищевых и кормовых целях // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. – Рига: Зинатне, 1982. – 236 с.
4. Лахмоткина Г.Н. Пищевые волокна люпина как ингредиент продуктов функционального питания / Г.Н. Лахмоткина // Пищевая промышленность. – 2011. – №11. – с. 29-31
5. Король, В.Ф. Лахмоткина Г.Н. Оболочка люпина как источник пищевых волокон, Мясная сфера. – 2011. – №11. с. 76-79.
6. Воробьева С.В. Методическое руководство по определению нейтрально - и кислотно-детергентной клетчатки в кормах и биологических средах и использованию этих фракций в кормлении крупного рогатого скота / С.В. Воробьева, Н.В. Боголюбова, Т.М. Овчинникова // Сайт Всероссийского института животноводства <http://agrokias.narod.ru/index/0-28>.
7. ГОСТ Р 54014-2010 «Продукты пищевые функциональные. Определение растворимых и нерастворимых пищевых волокон ферментативно-гравиметрическим методом». М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.
8. Вайнштейн С. Г., Масик А. М. Пищевые волокна в профилактической и лечебной медицине // Обзорная информация ВНИИМИ. Медицина и здравоохранение. Сер. Терапия. – 1985. – Выпуск 3. – 79 с.
9. Van Soest, P.J. A nutritional requirement for fiber non-ruminants and ruminants // Feed Manag. – 1984. – V. 35, – № 8. – p. 36 - 39.
10. Van Soest, P.J. New chemical methods for analysis of forage for the purpose of predicting nutritive value / P.J. Van Soest, L.A. Moore // Proc. of the Ninth. Int. Grassland Cong. San Paulo, Brazil. – 1965. – V.1. – p. 739-743.
11. ГОСТ Р 54060-2010 «Продукты пищевые функциональные. Идентификация. Общие положения». М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.
12. ГОСТ Р 51672-2000 Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения. М.: Госстандарт России. – 2000. – 18с.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Cu° и CuO НА СОДЕРЖАНИЕ $\cdot\text{OH}$ РАДИКАЛА ПШЕНИЦЫ

Короткова А. М., Лебедев С. В.

*(ФГБОУ ВО Оренбургский государственный университет, г. Оренбург)
г. Оренбург, пр. Победы, 13, корп. 16, к. 307, e-mail: anastasiapov@mail.ru*

В современных условиях с развитием промышленности возрастает выброс наночастиц (НЧ) металлов в окружающую среду [1], которые обладают еще большей реакционной активностью, чем металлы в макроформе [2]. НЧ способны вызывать различные метаболические нарушения в растениях [3]. Одним из наиболее опасных последствий

повышения содержания НЧ является образование активных форм кислорода (АФК) [4]. Так, металлы переменной валентности (Fe, Cu, Co), могут непосредственно стимулировать выработку АФК в реакциях Хабера-Вейса и Фентона [5, 6]. В этом плане гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) признан одним из токсичных в отношении молекул ДНК [7]. В связи с этим актуально исследование возможности выработки $\cdot\text{OH}$ радикала в растениях после воздействия НЧ Cu и CuO. В качестве наночастиц использовали сферические частицы Cu° (размер 54 нм, ζ -потенциал $+31\pm 0,1$) и CuO (размер 65 нм, ζ -потенциал $+47\pm 0,1$) (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия), концентрация меди в которых составляла 25, 50 и 1 ммоль/л. Объектом исследования служили семена пшеницы *Triticum vulgare*, которые предварительно дезинфицировали и переносили в чашки Петри. В чашки добавляли 5 мл суспензии НЧ, предварительно обработанной ультразвуком в течение 30 мин, и семена проращивали в климатической камере («Agilent», США) при $22\pm 1^\circ\text{C}$ и влажности $80\pm 5\%$ в течение 48 ч. На третьи сутки от каждого 3 проростков в варианте опыта отрезали корни длиной 2 см, так чтобы сформировалась средняя проба массой 40 мг. Далее полученное сырье растирали в 250 мкл фосфатно-солевом буфере в течение 5 мин, центрифугировали при 10000 об/мин. Затем в лунки микропланшета отбирали 200 мкл супернатанта суспензии и смешивали с 20 мкл кумарин-3-карбоновой кислоты. Пробы инкубировали при комнатной температуре в темноте в течение 1 ч, реакцию останавливали добавлением 10 мМ трис-основания (pH 9,0) [8]. Поверхностную флуоресценцию 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислоты, 7-ОН-ККК [9, 10] измеряли при возбуждении 380 нм и эмиссии 460 нм на многофункциональном микропланшетном ридере («Тесан», Австрия).

В эксперименте установлена прямая достоверная ($P<0,05$) зависимость образования $\cdot\text{OH}$ радикалов от концентрации медьсодержащих НЧ в среде проращивания проростков *T. Vulgare* при регистрировании флуоресцентного сигнала 7-ОН-ККК по сравнению с контрольными пробами (Рис. 1). Так, наиболее существенное накопление HO° , по сравнению с контролем, наблюдалось при воздействии НЧ Cu° в дозе 0,05 и 0,1 М (на 8,5 и 13,6%), а также 0,1 М НЧ CuO (на 8%). Небольшое (на 5% больше контроля) содержание $\cdot\text{OH}$ радикала отмечено при экспозиции с 0,025 М Cu° и 0,05 М CuO.

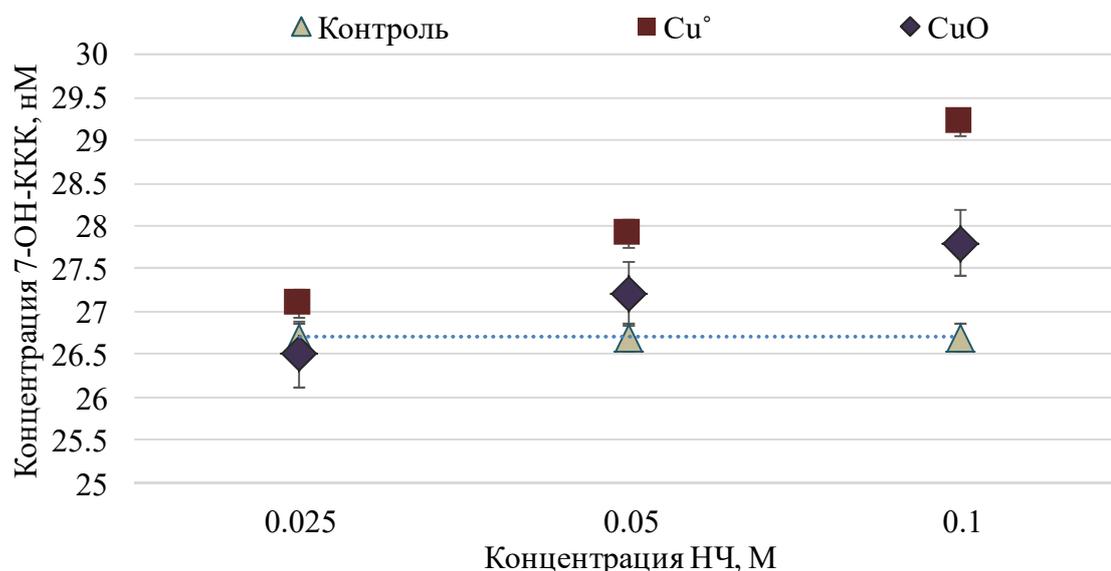


Рис. 1. Содержание гидроксильных радикалов HO° по флуоресценции 7-ОН-ККК (нМ) в корнях *T. vulgare*, обработанных в течение 48 ч НЧ Cu° и CuO. Достоверность по сравнению с контролем $P<0,05$

Итак, в данном исследовании показана способность наночастиц на основе меди прямо пропорционально увеличивать внутриклеточное содержание гидроксильного радикала, однако данная активность выше у меди, чем у ее оксидной формы. Ранее в работах [11, 12] также отмечалась способность НЧ оксидов металлов высвобождать ионы, и оказывать тем самым прооксидантное действие. Следует, однако, отметить, что в литературе накапливается все больше свидетельств того, что использование этого метода определения АФК не является оптимальным ввиду наличия неспецифических реакций, в которые могут вступать компоненты системы, что может приводить к артефактному повышению флуоресценции раствора [6]. Тем не менее, данное исследование является предварительным, а полученные нами результаты свидетельствуют о необходимости продолжения исследований.

Работа поддержана государственным заданием на проведение научно-исследовательских работ (проект №342).

Список литературы

1. El-Temsah Y.S. (2010) Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environmental Toxicity*, 10, 1002-1006.
2. Oberdorster G., Oberdorster E., Oberdorster J. (2005) Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect*, 113, 823-839.
3. Horie M., Kato H., Fujita K., Endoh S., Iwahashi H. (2012) In vitro evaluation of cellular response induced by manufactured nanoparticles. *Chem. Res. Toxicol.*, 25(3), 605-619.
4. Sytar O., Kumar A., Latowski D. et al. (2013) Heavy metal-induced oxidative damage, defence reactions, and detoxification mechanisms in plants. *Acta Physiol. Plant.*, 35, 985-999.
5. Haber F., Weiss J. (1934) The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London*, 147, 332-351.
6. Weidinger A., Kozlov A.V. (2015) Biological activities of reactive oxygen and nitrogen species: oxidative stress versus signal transduction. *Biomolecules*, 5, 472-484.
7. Rico C.M., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. (2015) Chemistry, biochemistry of nanoparticles, and their role in antioxidant defense system in plants. *Nanotechnology and plant sciences: nanoparticles and their impact on plants*. New York: Springer, 1-19 p.
8. Maxwell D.P., Wang Y., McIntosh L. (1999) The alternative oxidase lowers mitochondrial reactive oxygen production in plant cells. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 8271-8276.
9. Gerald L.N., Jamie R.M. (2006) Fluorescence detection of hydroxyl radicals. *Radiat. Phys. Chem.*, 75, 473-478.
10. Miller R.J., Bennett S.I., Keller A.A., Pease S., Lenihan H.S. (2012) TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton. *PloS One*, 7, 1-7 [http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0030321].
11. Ganea G.M., Kolic P.E., El-Zahab B., Warner I.M. (2011) Ratiometric coumarin – neutral red (coner) nanoprobe for detection of hydroxyl radicals. *Anal. Chem.* 83(7), 2576-2581.
12. Masarovicova E., Kralova K. (2013) Metal nanoparticles and plants. *Ecol. Chem. Eng.*, 20(1), 9-22.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОБЛАСТЕЙ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЕЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

Логинова С. В., Латуга А. А., Смирнов М. В., Пикулев В. Б. (Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, svlog@petsu.ru)

Перспективы использования целлюлозы определяются новыми свойствами синтезируемых материалов при сохранении экологической чистоты продукта и многообразия вариантов получения исходного сырья. Перспективным направлением в

разработке нанокompозитных материалов с новыми физическими свойствами является уменьшение степени полимеризации целлюлозных волокон с помощью механической деструкции. Примером успешной реализации подобного подхода является создание «оптически прозрачной» целлюлозы [1]. С точки зрения изменения физических свойств целлюлозы размол в шаровой мельнице представляется наиболее результативным и легко реализуемым. Особенности структурных изменений материала в результате размола рассмотрены в данной работе.

Примером возможности практического использования свойств измельченной целлюлозы (на примере микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)) является зависимость ее проводимости от степени насыщения водой. Размол МКЦ с размером частиц менее 40 мкм и содержанием воды ~5 вес.% производился в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premiumline. Была использована агатовая размольная чаша размером 20 мл и мелющие шары из агата $\varnothing 10$ мм. Объем исходного порошка составлял 9 мл (2.7 г). Время размола составляло 1, 3, 6 ч. Вольт-амперные характеристики (рис. 1) свидетельствуют в целом о квазилинейном характере протекающего тока в исследуемых мезопористых образцах, при этом процессы ионного переноса и накопления заряда на блокирующих медных контактах весьма нетривиальны. Существенное влияние концентрации воды в порах на проводимость предполагает, что основным механизмом переноса заряда следует предполагать перемещение ионов гидроксония по сетке водяных мостиков, сформированных в материале [2, 3]. Практически полное исчезновение тока при 77К позволяет считать, что механизм электронной проводимости отсутствует в целлюлозной матрице.

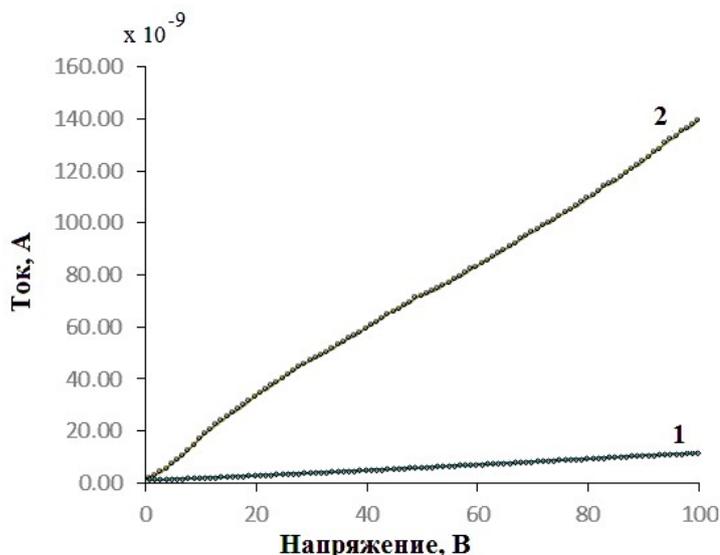


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики измельченной исходной МКЦ с содержанием воды ~5 вес.% (1) и насыщенной водой (содержание воды ~10 вес.%) (2).

Использование измельченной целлюлозы позволяет добиться воспроизводимых результатов при исследовании влияния воздействия озона на проводимость прессованных образцов, содержащих связанную воду. Этот эффект может быть использован в разработке простых и дешёвых сенсорных элементов газовых детекторов. Полученные образцы имели удельную электропроводность не менее $5 \cdot 10^{-8}$ Ом/см в условиях естественной влажности, что позволяет использовать для измерения протекающего через них тока бюджетные усилительные схемы.

Структура МКЦ, подвергнутой механической деструкции, изучалась методами рентгенографии.

Рентгенографирование образцов проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6.0 на FeK α -и MoK α -излучениях в симметричной геометрии на отражение и

прохождение. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцов исходной и измельченной МКЦ представлены на рис. 2.

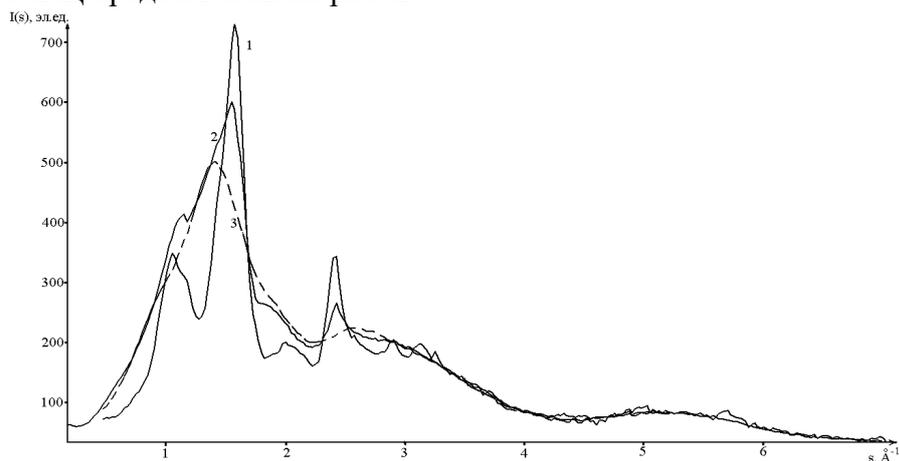


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцами исходной МКЦ (кривая 1) и МКЦ, прошедшей механическое измельчение в течение 1 ч (кривая 2) и 3 ч (кривая 3).

Как следует из рис. 2, после первого часа помола пики на экспериментальной рентгенограмме размываются. После трех часов помола дифракционная картина становится подобной дифракционной картине аморфного материала, и ее вид не изменяется при последующем измельчении образца в течение 6 ч.

Расчеты, выполненные методом Сегала [4], позволяют утверждать, что степень кристалличности образцов после часа помола уменьшается на 35% и становится равной $50 \pm 5\%$. Размеры областей когерентного рассеяния, определенные в направлениях $[110]$, $[102]$, $[100]$, после первого часа помола не изменяются и составляют величину порядка 50 \AA . Длины элементарных фибрилл уменьшаются на 50 \AA и после часа измельчения становятся равными 35 \AA [5].

Методом Финбака-Уоррена [6, 7] из кривых распределения парных функций были определены характеристики ближнего порядка (радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} координационных сфер и координационные числа N_{ij}) образцов исходной и размолотой МКЦ (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики ближнего порядка исходной МКЦ и целлюлозы, измельченной в течение одного и шести часов.

Пары атомов	Исходная МКЦ			1 час помола			6 часов помола		
	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$
C-O(1)	1.37	1.24 ± 0.05	0.001	1.30	1.25 ± 0.04	0.13	1.37	1.28 ± 0.03	0.22
C-C(1)	1.51	1.74 ± 0.05	0.001	1.56	1.78 ± 0.06	0.05	1.57	1.67 ± 0.04	0.27
O-O(1)	2.09	1.94 ± 0.05	0.002	2.08	1.79 ± 0.06	0.005	2.16	0.77 ± 0.02	0.15
C-O(2)	2.39	1.26 ± 0.05	0.05	2.37	1.37 ± 0.05	0.4	2.38	2.18 ± 0.05	0.43
C-C(2)	2.66	9.05 ± 0.05	0.001	2.64	10.6 ± 0.4	0.001	2.59	7.62 ± 0.2	0.001
	q=3.2 %			q=3.4 %			q=3.1 %		

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать следующие выводы. После первого часа помола радиус первой координационной сферы C-O(1) уменьшается на 0.07 \AA по сравнению со значением для исходной микрокристаллической целлюлозы. Количество атомов кислорода на данной сфере после 1 часа помола не изменяется. Радиусы первой координационной сферы C-C для образцов, размолотых в течение 1 и 6 ч, одинаковы, но эти значения на 0.06 \AA выше соответствующих значений для исходной

МКЦ. Число атомов на данной координационной сфере для измельченных и исходного образцов совпадает в пределах погрешности эксперимента.

Расчитанное значение радиуса первой координационной сферы O-O(1) для 1-часового помола совпадает с радиусом O-O(1) сферы для исходной МКЦ и на 0.08 Å меньше соответствующего значения для аморфной целлюлозы. Число атомов на сфере O-O(1) в образце после 1 часа измельчения на 0.15 атомов ниже соответствующего значения для исходной МКЦ и на 1.02 атомов выше по сравнению с соответствующим значением для аморфной целлюлозы. Таким образом, в ходе измельчения число атомов кислорода на O-O(1) сфере постепенно уменьшается.

В противоположность этому число атомов кислорода на второй C-O сфере при измельчении постепенно увеличивается. Предполагая, что пары атомов O-O с увеличенным межатомным расстоянием вносят вклад во вторую сферу C-O, производили пересчет числа атомов первой O-O сферы на число атомов C-O сферы. Расчеты показали, что имеет место перераспределение атомов кислорода между первой O-O сферой и второй C-O сферой в исследуемом образце.

Следует отметить, что размытия всех рассмотренных координационных сфер в измельченных порошках больше соответствующих значений для исходной МКЦ, и их значения увеличиваются в процессе размола. Следовательно, с увеличением времени помола увеличивается деформация целлюлозных цепочек.

Вычисленные из кривых распределения парных функций координационные числа последней из рассматриваемых координационных сфер (второй C-C(2) сферы) завышены по сравнению с теоретически рассчитанным значением для кристаллической модификации целлюлозы Iβ с антипараллельным расположением цепочек, так как при расчетах не учитывался вклад последующих сфер, которые перекрываются с данной.

Таким образом, после первого часа помола происходит разориентация и искажение целлюлозных цепочек, изменение длин связей, изменение длин и разрыв водородных связей (между макромолекулами целлюлозы). О разориентации цепочек также свидетельствуют изменения в кривых s-взвешенных интерференционных функций H(s) при значении $s=1.60 \text{ \AA}^{-1}$ [8]. С увеличением времени размола деформация целлюлозных цепочек увеличивается.

Для характеристики структуры областей ближнего упорядочения проводилось построение пространственных атомных конфигураций методом Дебая [9], который позволяет получить кривые распределения интенсивности рассеяния системой, состоящей из хаотически разориентированных кластеров. Для улучшения совпадения модельной кривой распределения интенсивности рассеяния I(s) с экспериментальной кривой I(s) нами был использован часто применяемый метод преобразования кластера в пакеты слоев, которые затем разориентируются друг относительно друга различными способами: путем смещения, разворота слоев друг относительно друга, изменения расстояния между слоями. Детально суть построения моделей искаженных кластеров описана в [9]. Оптимизация конфигурации осуществлялась путем минимизации её энергии с использованием потенциала MM+ [10]. Алгоритм «крутого спуска» приводил к искажению целлюлозных цепочек. Для определения степени несовпадения теоретических кривых распределения интенсивности рассеяния с экспериментальными кривыми рассчитывался профильный фактор недостоверности. Исходные пространственные конфигурации формировались на основе элементарных ячеек целлюлозы Iα, Iβ с антипараллельной ориентацией цепочек и целлобиозы.

Модели, построенные на основе элементарной ячейки целлюлозы Iβ с антипараллельной ориентацией цепочек, плохо описывают области ближнего упорядочения микрокристаллической целлюлозы, измельченной в течение одного и шести часов, если не вносить искажений в сформированный кластер. Отсутствие трансляционной симметрии вдоль оси z в элементарной ячейке целлобиозы, а также

особенности в расположении молекул в элементарной ячейке позволяют достичь хорошего согласия теоретической кривой с экспериментальной рентгенограммой.

Лучших результатов по значению профильного фактора недостоверности удалось достичь при построении моделей на основе целлюлозы Ia, на элементарную ячейку которой приходится один целлобиозный фрагмент, когда сформированные пакеты слоев и одиночные цепочки разориентировались друг относительно друга, с последующей оптимизацией геометрии.

Анализ построенных пространственных атомных конфигураций, а также данные, полученные методами рентгенографии, позволяют сделать следующие выводы. Структура областей ближнего порядка микрокристаллической целлюлозы, измельченной в течение одного и шести часов в шаровой мельнице, может быть описана в рамках модели хаотически разориентированных кластеров. Размеры областей ближнего упорядочения не превышают 35 Å (после первого часа помола) и 25 Å (после шести часов помола). Кластеры состоят из одиночных искаженных разориентированных друг относительно друга целлюлозных цепочек, длина которых порядка 21 Å, конформация «кресло» элементарного звена и tg-конформация гидроксиметильных групп сохраняются. Число формульных единиц не превышает 32.

Исследования выполнены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. By Masaya Nogi, Shinichiro Iwamoto, Antonio Norio Nakagaito, Hiroyuki Yano // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 1595–1598.
2. Nilsson M., Strømme M. // J. Phys. Chem. B, 2005. Vol. 109. P. 5450–5455.
3. Nilsson M., Frenning G., Gråsjö J., Alderborn G., Strømme M. // J. Phys. Chem. B, 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
4. Terinte N., Ibbett R., Schuster K. C. // Lenzinger Berichte. 2011. V. 89. P. 118–131.
5. Латуга А.А., Смирнов М.В., Логинова С.В. // Современные проблемы физики и технологий. V-я Международная молодежная научная школа-конференция, 18-23 апреля 2016 г.: Тезисы докладов. Часть 2. М.: НИЯУ МИФИ, 2016. 226-228 с.
6. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешинной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.
7. Алёшина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов: учеб. пособие – Петрозаводск: Издательство ПетрГУ, 2012. 209 с.
8. Логинова С.В., Латуга А.А. // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. 2016. №2. С. 132 – 136.
9. Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 31–59.
10. Дегтяренко Н.Н. Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем. – Москва: МИФИ, 2008. 180 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНА

*Мелех Н. В. (Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск
natalie_melekh@mail.ru)*

Несмотря на то, что исследования лигнинов проводятся уже на протяжении многих десятилетий и активно продолжаются, четкого представления об атомной структуре их макромолекул до сих пор не получено. Объясняется это сложностью строения лигнинов: отсутствием единообразия структурных элементов и порядка в их расположении, многообразием типов связей между ними.

В настоящее время известно, какие типы структурных единиц образуют макромолекулы лигнинов, какие функциональные группы в них присутствуют, известны основные типы связей между элементами структуры. Однако в отличие от целлюлозы, образующей одинаковые цепочки во всех растительных объектах, в природе нет двух одинаковых по строению лигнинов [1].

В литературе известны некие схемы физического строения лигнина, которые лишь в общих чертах отражают усредненный элементный, функциональный и композиционный состав макромолекулы лигнина. Предложенные различными авторами схемы отличаются по многим параметрам, в том числе по количеству фенилпропановых единиц (ФПЕ или кратко С₉) – от 18 до 98 [2, 3, 4].

В последнее время методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в сочетании с методами компьютерного моделирования широко применяются для анализа структуры полимеров в том числе и лигнина [5 – 7].

Необходимо отметить, что построение различных моделей лигнина методами компьютерного моделирования в основном осуществлялось с целью расчета физико-химических характеристик лигнинов, изучения их поведения в различных реакциях, исследования процесса биосинтеза лигнина. Описание структурного состояния сводилось к определению размеров и формы молекул и фракталов методами МУРР и компьютерного моделирования без рассмотрения внутреннего строения самой молекулы. Последнее возможно, если в качестве критерия достоверности компьютерного эксперимента по построению атомной структуры молекул биологических объектов использовать результаты рентгенографического эксперимента, выполненного в интервале больших углов рассеяния.

Целью данной работы было построение компьютерных моделей молекул лигнина и сравнение результатов с данными рентгеновского эксперимента. Гидролизный лигнин и диоксанлигнин – наиболее подходящие объекты для такого исследования, поскольку, как было показано ранее [8], с одной стороны, их структура изотропна, с другой картины рассеяния данными лигнинами различны.

Методика

Образцы технического гидролизного лигнина ели и диоксанлигнина осины были исследованы на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, расположенным в первичных лучах. Сканирование рентгеновских дифракционных картин производилось в интервале углов рассеяния от 2 до 150° с шагом 0.5°. Время регистрации интенсивности при каждом фиксированном угле составляло 30 с.

Моделирование атомной структуры лигнина осуществлялось посредством вычислительного программного комплекса HyperChem-8.0 [9].

В настоящей работе был использован следующий способ построения фрагмента макромолекулы лигнина: на начальном этапе по отдельности создавались все включаемые в него фенилпропановые единицы, которые принимали правильную геометрию в результате применения операции преобразования из двумерных в трехмерные структуры. На следующем этапе данные структурные единицы С₉ соединялись в единый фрагмент. При этом все углеродные кольца имели плоскую геометрию и лежали в одной плоскости, в пространстве располагались лишь метоксильные (ОСН₃) и фенольные гидроксильные (ОН) группы.

Из существующих схем наиболее полно отражают представления о строении лигнина и объясняют его основные свойства и реакции схемы строения фрагментов макромолекулы, предложенные Адлером и Фрейденбергом [10, 11]. Они составлены с учетом известных сведений по количественному составу различных структур в лигнине, экспериментов с модельными веществами и лигнином механического размола (считается, что данный препарат наиболее близок к природному лигнину), а также исследований по биосинтезу

лигнина [11, 12, 13]. Данные схемы строения фрагментов хвойных лигнинов были взяты за основу при построении компьютерных пространственных моделей лигнина.

Оптимизация геометрии сформированной системы атомов производилась путем минимизации энергии; был реализован алгоритм «крутого спуска». Затем проводился молекулярно-динамический (МД) эксперимент. Для расчета оптимальной конфигурации фрагмента макромолекулы лигнина методом молекулярной механики был выбран модельный потенциал ММ+, разработанный специально для органических молекул.

Полученные после вычисления равновесной конфигурации системы координаты атомов были использованы для расчета кривых распределения парных функций $D(r)$ и кривых радиального распределения атомов $W(r)$. Результаты расчета сопоставлялись с экспериментальными кривыми $D(r)$ и $W(r)$, полученными для исследованных образцов гидролизного лигнина и диоксанлигнина.

Результаты и обсуждение

Фрагмент макромолекулы хвойного лигнина по Адлеру, состоящий из 16 ФПЕ, после оптимизации геометрии с помощью программного комплекса HyperChem-8.0 (более 2000 циклов) выглядел следующим образом (рис. 1а). На рис. 1б, в показаны конфигурации построенного фрагмента макромолекулы лигнина по Фрейденбергу, состоящего из 20 фенилпропановых единиц с формульной единицей $C_6O_{1.96}H_{6.47}$, после оптимизации геометрии методом молекулярной статики, а также после оптимизации геометрии с последующей минимизацией энергии методом молекулярной динамики.

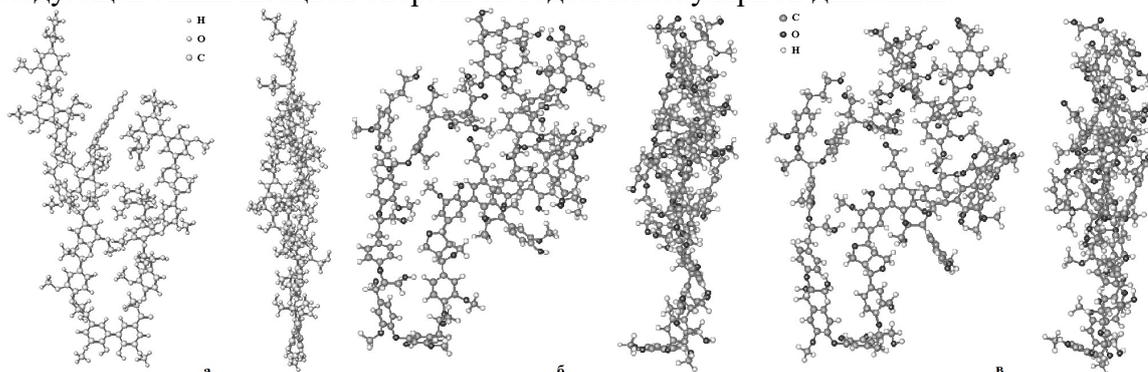


Рис. 1. Фрагмент макромолекулы лигнина, состоящий из 16 ФПЕ, после оптимизации геометрии методом молекулярной статики (а); фрагмент, состоящий из 20 ФПЕ после оптимизации геометрии методом молекулярной статики (б); после оптимизации геометрии с последующей минимизацией энергии методом молекулярной динамики (в). Во всех случаях показаны проекции: параллельная и перпендикулярная плоскости рисунка

Как видно из рис. 1, углеродные кольца после оптимизации геометрии системы не лежат в одной плоскости. Кроме того, начинается процесс изменения конформации отдельных колец.

Значения межатомных расстояний исходного и получившегося в результате оптимизации геометрии фрагмента макромолекулы лигнина по Адлеру представлены в табл. 1.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показал, что оптимизация геометрии фрагмента приводит к выравниванию длин С–С связей в ароматическом кольце, как и должно быть в реальной системе. Значения всех указанных в табл. 1 длин связей хорошо согласуются с литературными данными.

Были построены модели из 2, 4, 8, 16, 32 и 64 фрагментов, линейно соединенных между собой посредством простой эфирной алкиларильной связи фенилпропановых единиц. Конфигурации всех моделей были оптимизированы путем минимизации энергии системы методом молекулярной механики. Следует отметить, что после оптимизации

геометрии конфигураций из 4 и более фрагментов диапазон длин связей сохраняется и при этом не наблюдается стремления к изменению конформации ароматических колец: все кольца остаются плоскими.

Таблица. 1. Средние значения длин связей фрагмента макромолекулы лигнина, состоящего из 16 ФПЕ, до и после оптимизации геометрии методом молекулярной статистики

Тип связи	Средние значения длин связей, Å	
	до оптимизации	после оптимизации
C – C (кольцо)	1.460	1.352
C = C (кольцо)	1.340	1.352
C – C (алифатическая цепь)	1.530	1.532
C – O (алифатическая цепь)	1.430	1.403
C – O (связь с метоксильной группой)	1.360	1.373
O – C (метоксильная группа)	1.430	1.407
C – H (кольцо)	1.080	1.078
C – H (алифатическая цепь)	1.085	1.110
C – H (метоксильная группа)	1.090	1.113
O – H (алифатическая цепь)	0.960	0.941
O – H (фенольная гидроксильная группа)	0.960	0.956

Для проверки стабильности величины полной энергии системы, получаемой в компьютерном эксперименте, конфигурация фрагмента лигнина по Фрейденбергу с оптимизированной геометрией была использована в качестве стартовой модели для релаксации методом молекулярной динамики с вариацией длительности эксперимента от 100 пс до 1 нс. Среднее значение полной энергии системы составило 1015 ккал/моль.

На рис. 2 функции радиального распределения атомов $W(r)$, рассчитанные для различных моделей лигнина, сравниваются между собой, а также с таковыми, полученными из экспериментальных картин рассеяния для образцов гидролизного лигнина ели и диоксанлигнина осины.

Как следует из рис. 2а, различия в ходе кривых $W(r)$ для моделей, построенных согласно схемам Фрейденберга и Адлера после одинаковой релаксации, невелики. Различия между кривыми $W(r)$ для моделей по Фрейденбергу при разном времени релаксации становятся заметными при значениях межатомных расстояний около 3.6 Å и выше (рис. 2б). Кроме того необходимо отметить, что с увеличением продолжительности МД эксперимента на кривых $W(r)$ начинают возрастать осцилляции на расстояниях r выше 12 Å: особенно отчетливо они выражены на кривой $W(r)$ кластера, полученного при длительности равной 1нс. Это означает, что при увеличении времени моделирования на удаленных друг от друга участках фрагмента макромолекулы лигнина образуются скопления с выраженной корреляцией в расположении атомов.

Из рис. 2 в, г можно видеть, что положения первых двух максимумов на всех кривых достаточно хорошо совпадают. Это свидетельствует о соответствии кратчайших межатомных расстояний, а также расстояний C–C и C–O до вторых и третьих соседей в модельных кластерах аналогичным расстояниям в реальных объектах лигнина. Дальность корреляции в расположении атомов в моделях больше, чем соответствующая характеристика лигнинов, поскольку осцилляции на кривых $W(r)$ для моделей затухают медленнее. Следовательно, модельные кластеры имеют большие радиусы областей ближнего упорядочения. О том, что структуры моделей более упорядочены, свидетельствует также тот факт, что максимумы рассчитанных для них кривых $W(r)$ более

узкие, чем пики экспериментальных $W(r)$, т.е. разброс величин межатомных расстояний в модельных кластерах меньше, чем в реальных объектах.

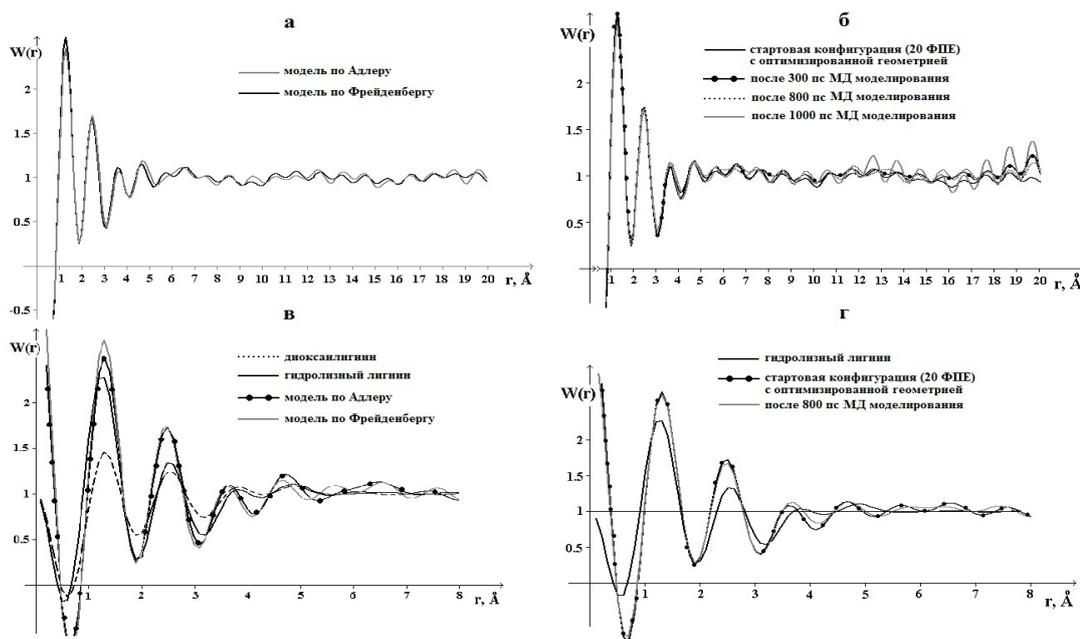


Рис.2. Кривые радиального распределения атомов для различных моделей лигнина, а также гидролизного лигнина ели и диоксанлигнина осины

Третий максимум на кривой радиального распределения атомов, рассчитанной для кластера с длительностью компьютерного эксперимента 800 пс, смещается в сторону межатомных расстояний, которые имеют место в реальном материале, но незначительно (рис. 2г). Очевидно, увеличение продолжительности МД эксперимента не позволяет достигнуть желаемого совпадения кривых $W(r)$ без нарушения стабильности всей системы. Из рис. 2 в, г также следует, что кривые $W(r)$ для моделей ближе к таковым для гидролизного лигнина. Данный факт согласуется с литературными данными, поскольку модели Адлера и Фрейденберга предложены для хвойных лигнинов; лиственный диоксанлигнин имеет иную структуру.

В табл. 2 рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$ радиусы координационных сфер и координационные числа сопоставлены с аналогичными данными, рассчитанными из теоретических кривых $D(r)$, полученных для модельных кластеров, построенных согласно схеме Адлера из 16 и 64 ФПЕ.

Из табл. 2 следует, что координационные числа и радиусы координационных сфер для моделей достаточно хорошо совпадают с таковыми для гидролизного лигнина. Завышение последнего рассчитанного для моделей координационного числа свидетельствует о более плотной упаковке микроструктур (дилигнолов) в моделях по сравнению с их упаковкой в реальном образце хвойного лигнина.

Заключение

Комбинирование методов рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования показывает, что схемы Адлера и Фрейденберга действительно описывают строение хвойных лигнинов. Для описания структурного состояния лиственного диоксанлигнина необходима иная схема построения молекулы.

В частности, авторы [14] полагают, что макромолекулы диоксанлигнина имеют конформацию разветвленного полимера при значении молекулярной массы $M < 2 \times 10^4$ и поперечно сшитой структуры при $M > 2 \times 10^4$. В работе [1] были исследованы образцы лигнинов, выделенных из древесины рябины обыкновенной и яблони, и авторы

утверждают, что макромолекулы исследованных лигнинов имеют топологическую структуру, подобную звезде с прямолинейными лучами.

Таблица. 2. Радиусы координационных сфер (r_{ij}) и координационные числа (N_{ij}) лигнинов в сравнении с таковыми, рассчитанными для моделей

Эксперимент							Расчеты на основе моделирования			
Пары атомов	Гидролизный лигнин ели			Диоксанлигнин осины			16 ФПЕ		64 ФПЕ	
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	σ_{ij} , Å	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	σ_{ij} , Å	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.
(C–C) ₁	1.26	1.58	0.17	1.25	1.48	0.06	1.31	2.24	1.34	1.51
(C–O) ₁	1.49	0.55	0.38	1.53	0.61	0.25	1.53	0.44	1.51	0.54
(C–C) ₂	2.36	0.86	0.09	2.10	2.30	0.0	2.13	0.93	2.10	0.61
(C–O) ₂	2.48	0.55	0.09	2.52	1.10	0.12	2.48	1.81	2.46	2.49

Одним из путей реализации нелинейного агрегата может быть создание кластера, содержащего несколько полученных в результате молекулярно-динамического моделирования фрагментов, посредством задания закона размножения молекулы в пространстве с последующей оптимизацией геометрии всей системы. Задавая направление и угол трансляции, на основе небольшого смоделированного фрагмента можно получить агрегаты кластеров лигнина различных размеров с расположением атомов в объеме, близким к таковому для реального материала.

Исследования выполнены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Karmanov A. P., Belyaev V. Yu., Kocheva L. S. A Study of the Structure of Lignin Macromolecules // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2011. V. 37. № 7. pp. 842–848.
2. Карманов А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 270 с.
3. Chen Y., Sarkanen S. Macromolecular lignin replication: A mechanistic working hypothesis // Phytochemistry Reviews. 2003. № 2. pp.235–255
4. Glasser W.G., Glasser H.R. The evolution of lignin's chemical structure by experimental and computer simulation techniques // Paperi ja Puu. 1981. V. 63. P. 71–82.
5. J. J. Virtanen, L. Makowski, T. R. Sosnick, K. F. Freed, Biophysical Journal. 2011. V. 101, 2061.
6. D. K. Putnam, E. W. Lowe, Jr., J. Meiler, Comput Struct Biotechnol J. 2013. 8(11), DOI 10.5936/csbj.201308006
7. A. V. Rogachev, A. I. Kuklin, A. Yu. Cherny, A. N. Ozerin, A. M. Muzafarov, E. A. Tatarinova, V. I. Gordeliy, Physics of Solid State, 2010. V. 52, 1045.
8. Н. В. Мелех, Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения, дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2008.
9. Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных. – Новосибирск: СО РАН, 2000. – 169 с.
10. Adler E., Wood Sci. Technol., 1977. V. 11. P. 169.
11. Freudenberg K., Neish A. C., Constitution and Biosynthesis of Lignin., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1968.
12. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П., Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.

13. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
14. Afanas'ev N. I., Fesenko A. V., Vishnyakova A. P., Chainikov A. N. Macromolecular Properties and Topological Structure of Spruce Dioxane Lignin // Polymer Science. Ser. A. 2008. V. 50. № 2. pp. 190–197.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Прусский А. И. (Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, prusskii@petrsu.ru)

Целлюлоза является наиболее распространённым биополимером растительного происхождения, на основе которого производят перспективные материалы различного назначения. От условий получения и обработки исходного сырья зависят структурные характеристики и физико-химические свойства объекта [1].

Методами рентгенографического анализа в сочетании с моделированием атомной структуры можно исследовать влияние модификации целлюлозы на ее структурное состояние и прогнозировать изменения ее физико-химических свойств.

В данной работе изучалось структурное состояние сульфатной лиственной целлюлозы, регенерированной в растворе ДМАА/LiCl, и сульфатной хвойной беленой целлюлозы, после мерсеризации в 18% растворе гидроксида натрия модифицированной бромистым этилом в среде бензола (этилцеллюлоза). Образцы были предоставлены Лабораторией химии растительных полимеров Института Химии Коми НЦ УрО РАН.

Рентгенограммы регистрировались на дифрактометрах типа ДРОН в различных излучениях: Fe-, Cu- и Mo-K α в двух геометриях: на отражение и на прохождение).

Как известно [2], процессы регенерации и мерсеризации приводят к фазовому переходу целлюлозы I в целлюлозу II. Однако исследуемые регенерированные образцы характеризовались диффузной дифракционной картиной, свидетельствующей об их аморфном состоянии.

На рис. 1 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния ($I(s)$, в электронных единицах) и рассчитанные из них s -взвешенные интерференционные функции $H(s)$ и функции радиального распределения атомов $W(r)$.

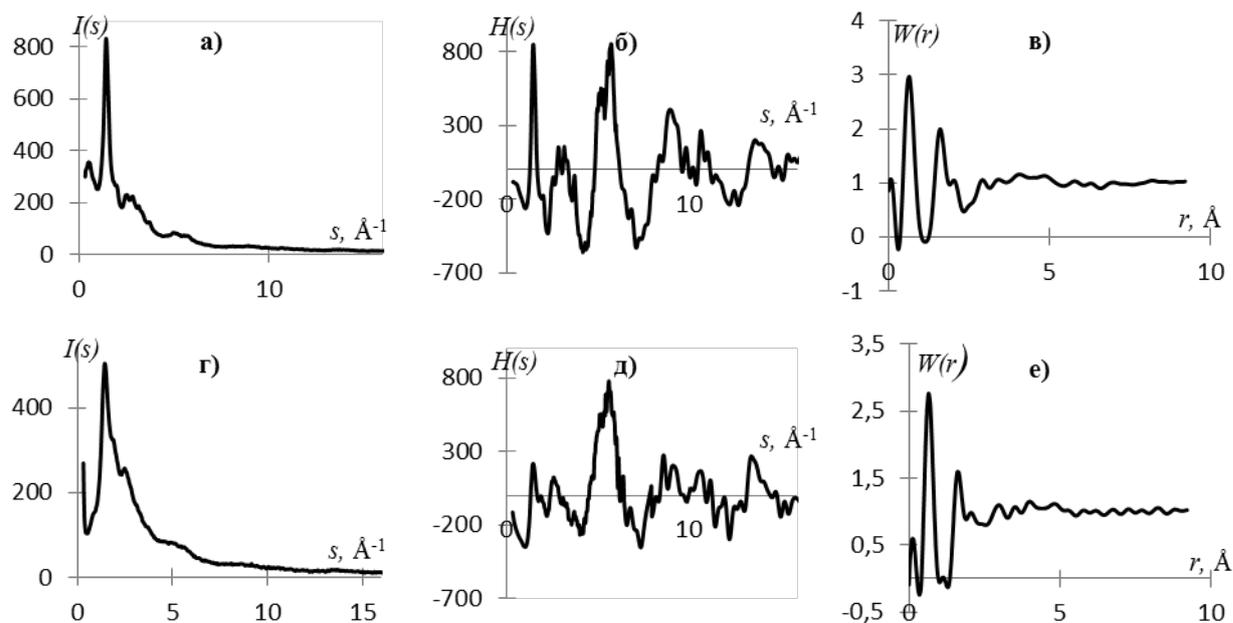


Рис. 1. Кривые распределения: интенсивности $I(s)$ (а,г), интерференционная функция $H(s)$ (б, д) и функция радиального распределения атомов $W(r)$ (в,е) для образцов этилцеллюлозы (а, б, в) и регенерированной целлюлозы (г, д, е).

Кривые $I(s)$ (рис. 1 а, г) различаются формой и шириной диффузных максимумов: на $I(s)$ этилцеллюлозы (рис. 1 а) основной максимум выше и уже, что говорит о большей упорядоченности структуры исследуемого образца. На кривых распределения интерференционной функции $H(s)$ эти различия выражены более четко. Кривые $W(r)$ подобны, но различаются шириной и интенсивностью максимумов.

Для изучения ближнего порядка в исследуемых образцах целлюлозы из кривых распределения парных функций $D(r)$ были рассчитаны радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа. Расчет координационных чисел N_{ij} из кривых $D(r)$ выполнялся методом наименьших квадратов (МНК) с использованием СВД разложения, а значения радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер подбирались методом проб и ошибок [1, 3]. Результаты расчета представлены в таблице 1. Полученные значения радиусов координационных сфер достаточно хорошо согласовывались с соответствующими данными для фазы целлюлозы II.

Таблица 1. Радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} координационных сфер, координационные числа N_{ij} регенерированной лиственной целлюлозы и этилцеллюлозы в сравнении с теоретически рассчитанными значениями радиусов сфер и координационных чисел для целлюлозы II: $r_{ij}(кр)$, $N_{ij}(кр)$

тип сфeры	Эксперимент для регенерированной целлюлозы			Эксперимент для этилцеллюлозы			Расчет для Целлюлозы II	
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	σ_{ij} , Å	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат.	σ_{ij} , Å	$r_{ij}(кр)$, Å	$N_{ij}(кр)$, ат.
C-O(1)	1.42	1.0	0.20	1.41	0.9	0.10	1.41	1.1
C-C(1)	1.55	1.5	0.05	1.55	1.3	0.20	1.54	1.6
C-O(2)	2.40	3.1	0.18	2.41	2.6	0.15	2.41	3.9
O-O(1)	2.86	4.6	0.15	2.86	2.6	0.00	2.86	4.2
O-O(2)	3.28	6.1	0.20	3.29	2.2	0.10	3.29	0.9
$\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ Å}$, $\Delta N_{ij} = \pm 0.1 \text{ ат.}$								

Различие в координационных числах на сферах с радиусами $r_{ij} > 2.4 \text{ Å}$ в первую очередь можно связать с неупорядоченным строением модифицированной аморфной целлюлозы. По рассчитанным МНК значениям координационных чисел и подобранным значениям радиусов и размытий координационных сфер рассчитывались кривые $D(r)_{\text{МНК}}$, представленные на рис. 2 в сравнении с экспериментальными кривыми.

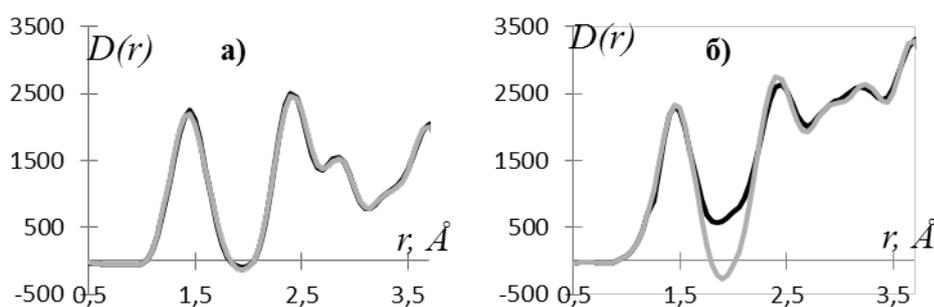


Рис. 2. Экспериментальная $D(r)$ (—) и рассчитанная $D(r)_{\text{МНК}}$ (—) кривые распределения парных функций этилцеллюлозы (а) и регенерированной лиственной целлюлозы (б).

Расчет кривых $D(r)_{\text{МНК}}$ проводился в соответствии с формулой:

$$D_{\text{МНК}}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r).$$

Суммирование по i, j выполняется по числу заданных в расчете координационных сфер (N) и числу атомов в формульной единице (M); $P_{ij}(r)$ – парная функция, описывающая распределение электронной плотности пары атомов ij [1, 3].

Для расчета коэффициента несоответствия q [3] находилась величина среднеквадратичного отклонения $\Delta D(r_k)$ в каждой точке k кривой $D(r)$, представляющей собой среднее по 10 экспериментальным кривым.

Степень несоответствия приведенных на рис. 2 кривых составляет для этилцеллюлозы $q = 7\%$, а для регенерированной целлюлозы значение $q = 21\%$.

Как видно из рис. 2 экспериментальная и рассчитанная по полученным МНК координационным числам кривые $D(r)$ для этилцеллюлозы хорошо согласуются, а основное расхождение рассчитанной $D(r)$ МНК и экспериментальной $D(r)$ для регенерированной целлюлозы имеет место в области значений $r \approx 1.9 \text{ \AA}$. В [6] было показано, что указанное расстояние в регенерированной целлюлозе соответствует сумме ионных радиусов лития и кислорода; атомы Li, замещают атомы H в связях OH.

Дальнейший поиск структурного мотива расположения молекулярных фрагментов исследуемых образцов проводился путем построения компьютерных моделей.

На основе анализа данных для регенерированной целлюлозы в качестве исходной модели был выбран кластер, полученный трансляцией элементарной ячейки целлюлозы II в направлении оси c . Значения периодов ячейки $a = 8.01 \text{ \AA}$, $b = 9.04 \text{ \AA}$, $c = 10.36 \text{ \AA}$ и угол моноклинности $\gamma = 117.1^\circ$.

Геометрическая оптимизация и релаксация искаженных моделей выполнялась в программе HyperChem8. Расчет оптимальной структуры всей системы, при которой полная энергия и ее градиент минимальны, проводился методом Полака-Рибьера, релаксация осуществлялась методом молекулярной динамики.

Для минимизации энергии кластера использовался метод ММ+ силового поля, разработанный авторами [4, 5] для органических молекул. Метод ММ+ учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи.

Подробная информация о том, как был получен итоговый кластер для регенерированной целлюлозы, изложена в работе [6].

Поэтапная реализация данных положений была следующей [6]:

- элементарная ячейка целлюлозы II была протранслирована вдоль оси c пять раз;
- полученная модель кластера была закручена на 120° и изогнута по радиусу 10 \AA ;
- аналогичным образом были построены еще два кластера целлюлозы II, в которых атомы водорода в OH связях были частично заменены атомами Li, причем из всех рассмотренных вариантов, кластеры, содержащие четыре иона Li на формульную единицу целлюлозы, дали картину рассеяния наиболее близкую к экспериментальной;
- опираясь на условия проведения процесса регенерации, цепочки целлюлозы в последних кластерах были деформированы молекулами ДМАА, которые затем были удалены из модели;
- четыре закрученные цепочки целлюлозы II и 4 деформированные цепочки с атомами Li были соединены в один кластер, в который добавили молекулы воды.

В итоге был получен кластер (рис. 3), для которого профильный фактор недостоверности R_{pm} кривых $I(s)$ был равен 0.08, что является наименьшим значением для моделей, построенных для регенерированной целлюлозы. Максимумы на рассчитанных для данной модели и экспериментальных кривых $H(s)$ и $W(r)$, соответствуют друг другу. Степень несовпадения кривых $D(r)$ и $D(r)_{MНК}$ (рис. 4) составляет $q = 1\%$. Значения радиусов r_{ij} координационных сфер, рассчитанные из экспериментальных кривых $D(r)$, совпадают с данными для целлюлозы II, а значения координационных чисел N_{ij} выше практически на всех сферах, что можно объяснить межмолекулярными контактами и наличием воды в регенерированной целлюлозе. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2. Радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} координационных сфер, координационные числа N_{ij} регенерированной сульфатной целлюлозы, рассчитанные из перенормированных на новый состав экспериментальных интенсивностей, в сравнении с соответствующими данными для целлюлозы II. $\Delta r_{ij} = \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\Delta N_{ij} = \pm 0.1$ ат

тип сферы	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$r_{ij}(\text{Ц II}), \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$N_{ij}(\text{Ц II}), \text{ ат.}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$
C-O1	1.46	1.41	1.98	1.0	0.20
C-C1	1.54	1.54	1.62	1.5	0.05
O-Li	1.94	-	0.23	-	0.18
C-O2	2.41	2.41	4.85	3.1	0.15
O-O1	2.85	2.86	4.62	4.6	0.20

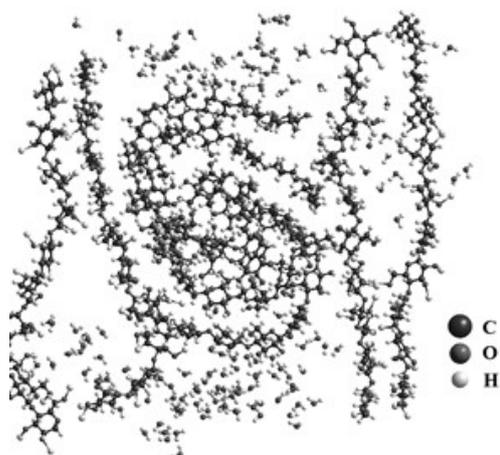


Рис. 3. Окончательный вариант: кластер, состоящий из четырех деформированных фибрилл целлюлозы II с добавлением воды.

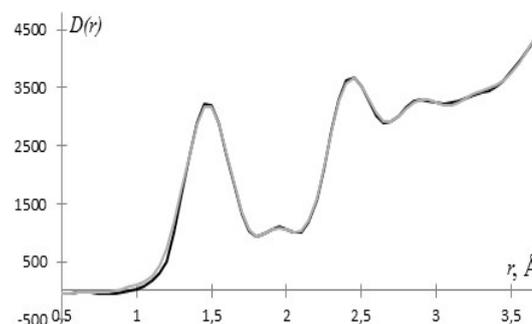


Рис.4. Кривые распределения парных функций регенерированной сульфатной лиственной целлюлозы: экспериментальная $D(r)$ (—); рассчитанная $D(r)_{\text{МК}}$ (---).

Описанная выше методика построения кластера регенерированной целлюлозы в случае целлюлозы, модифицированной эпихлоргидрином, не привела к успеху.

Наилучший результат дала методика подбора размера и формы исходного кластера: подбор числа трансляций и химического состава цепочек, поскольку модификация эпихлоргидрином приводит к образованию этилцеллюлозы, в которой атомы водорода заменяются R-группой (рис. 5).

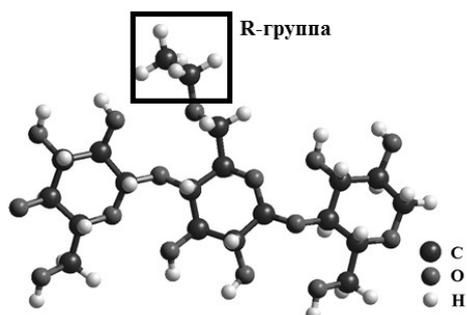


Рис. 5. Модель молекулярного фрагмента этилцеллюлозы, где $R = \text{C}_2\text{H}_5$

В качестве исходной модели был выбран кластер, полученный трансляцией элементарной ячейки целлюлозы II, с содержанием 14,5 % R-групп, что соответствует сведениям о химическом составе этилцеллюлозы. Однако модель «чистой» этилцеллюлозы не соответствовала полученным экспериментальным данным.

Методом проб и ошибок был получен кластер, состоящий из 4-х двойных цепочек целлюлозы II с 14 целлобиозными остатками (рис. 6). Двойные цепочки 1 и 4

представляют собой целлюлозу II, а двойные цепочки 2 и 3 – этилцеллюлозу, содержащую 14,5 % R-групп.

На рис. 6 представлен итоговая модель кластера, удовлетворительно согласующаяся с экспериментальными данными для образца этилцеллюлозы, а на рис. 7 результаты рентгенографического эксперимента для этилцеллюлозы сравниваются с соответствующими данными, рассчитанными для модели, представленной на рис. 6.

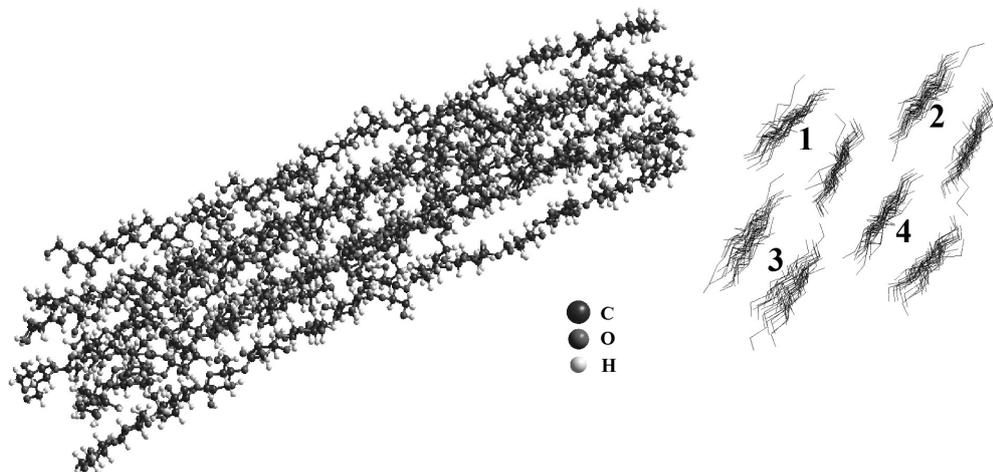


Рис. 6. Окончательный вариант модели кластера этилцеллюлозы

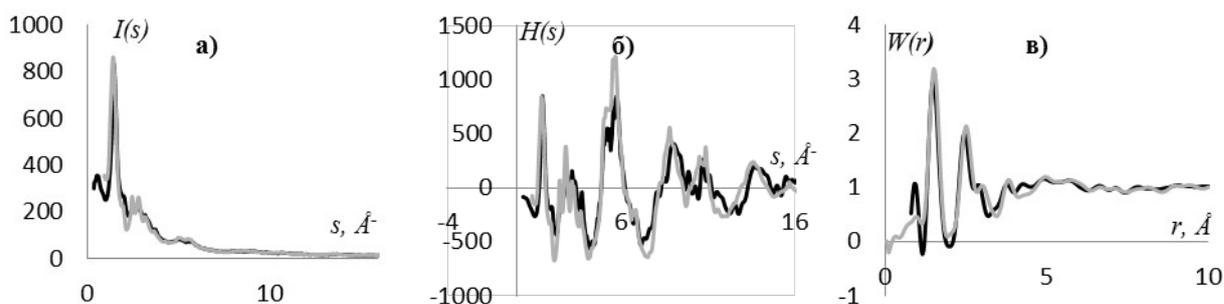


Рис. 7. Кривые распределения: интенсивности рассеяния $I(s)$ (а), интерференционной функции $H(s)$ (б), функции радиального распределения атомов $W(r)$ (в) для образцов, этилцеллюлозы (—) в сравнении с таковыми для модели кластера целлюлозы, представленного на рис. 6 (---)

Профильный фактор недоверности R_{pm} для кривых $I(s)$, приведенных на рис. 7а равен 0.16, что является наименьшим значением для моделей атомного строения этилцеллюлозы, реализованных в данной работе. Максимумы на рассчитанных для данной модели и экспериментальных кривых $I(s)$, $H(s)$ и $W(r)$, соответствуют друг другу (рис. 7).

Таким образом, кластер, удовлетворительно описывающий атомное строение этилцеллюлозы, состоит из 4-х двойных цепочек с 14 целлобиозными остатками. Две из них по структуре соответствуют целлюлозе II, а две - этилцеллюлозе, содержащей 14,5 % R-групп.

Исследования выполнены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Мелех Н. В., Фролова С. В., Алешина Л. А. Рентгенографический анализ порошковых целлюлоз, полученных с применением кислот Льюиса // Высокомолек. соед. А . 2014. Т. 56. № 2. С. 1.

2. Мелех Н.В., Алешина Л.А. Структура порошковой целлюлозы II// Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 191-192.
3. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов // Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ. 1987.
4. Norman L., Allinger J. // J. Am. Chem. Soc. 1977. P. 8127-8134. V. 99. № 25. P. 8127.
5. Sprague J.T., Tai J.C, Yuh Y., Allinger N.L. // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. P. 581.
6. Прусский А. И., Алешина Л. А. Компьютерное моделирование атомной структуры регенерированной целлюлозы // Высокомолек. соедин. А . 2016. № 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЕССМОЛИВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ РАЗЛИЧНЫМИ АГЕНТАМИ

*Смит Р. А. (СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, zz1234567@yandex.ru),
Демьянцева Е. Ю. (СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, demyantseva@mail.ru),
Андранович О. С. (СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, ilonichka3377@mail.ru)*

Производство бумаги и картона основано на использовании волокнистых полуфабрикатов, получаемых химическим, механическим, термомеханическим и химико-термомеханическим методами переработки растительных полимеров. Кроме того, в процессе подготовки бумажной массы в композиции с первичным волокном активно используется регенерированное волокно, получаемое при переработке вторичного сырья. В настоящее время наиболее широкое распространение получил сульфатный метод переработки древесины как хвойных, так и лиственных пород со все возрастающей долей березы и осины. Смола, выделяющаяся в процессе переработки исходного сырья, оказывает негативное воздействие на качество готовой продукции и производственное оборудование. «Смоляные затруднения» в настоящее время являются достаточно широким термином, охватывающим экстрактивные вещества как природного, так и вторичного сырья.

Для снижения возникающих отложений вредной смолы в целлюлозно-бумажном производстве широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Механизмы обессмоливающего действия ПАВ зависят от типа применяемого реагента. Достоинством неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) являются низкий расход, высокая солюбилизующая емкость и поверхностная активность. Введение катионных ПАВ (КПАВ) позволяет образовывать устойчивые соединения с отрицательно заряженными частицами смолы, что позволит избежать отложений вредной смолы на оборудовании. Однако необходимо отметить высокую адсорбционную способность КПАВ по отношению к целлюлозе, что объясняется электростатической природой сил, действующих между положительно заряженными ионами ПАВ и отрицательно заряженной в воде поверхностью волокна. При высоких температурах варки КПАВ может проявить свои отрицательные для обессмоливания свойства, поэтому целесообразно применение данного класса реагентов для очистки сточных вод от смолы. Кроме того, низкая пенообразующая способность и ярко выраженная дезинфицирующая способность некоторых катионных ПАВ обращает внимание на интеграцию данного класса ПАВ в технологию ЦБП. Анионные ПАВ (АПАВ), обладая хорошей диспергирующей способностью, способны создавать устойчивую микроэмульсию смоляных частиц. АПАВ, обладая низкой сорбционной способностью на волокне, они практически полностью десорбируются с целлюлозы. Это связано со слабым дисперсионным взаимодействием гидрофобных радикалов ПАВ с молекулами поверхностного слоя целлюлозы. При смешении амфифилов различных классов их свойства способны взаимно усиливаться.

Однако ПАВ, являясь синтетическими и не биоразлагаемыми веществами, оказывают негативное влияние на окружающую среду. Для снижения данного экологического давления необходимо внедрение наилучших доступных технологий, основанных на

введении ферментативной обработки в технологический процесс получения волокнистых полуфабрикатов и снижении расхода синтетических ПАВ.

Для изучения обессмоливающего действия были выбраны препараты различных классов: отечественные поверхностно-активные вещества катамин АБ (катионоактивный), додецилсульфат натрия - ДДСН (анионоактивный), синтанол ДС-10 и синтаמיד-5 (неионогенные), а также коммерческие ферментные препараты, содержащие липазу, Vuzyme 2517, 2567, Optimize Plus 745 (ООО «Банмарк») и Lipex 100L (Novozymes), полученный глубинным брожением генетически модифицированных микроорганизмов *Aspergillus*.

Обессмоливающий эффект выбранных препаратов изучали на различных образцах волокнистых полуфабрикатов: сульфатной лиственной и хвойной целлюлозе (International paper, Светогорский ЦБК) и композиционной смеси для производства газетной бумаги составом 11.5% хвойной беленой целлюлозы, 29% ТММ, 3% оборотный брак, 56.5% древесная масса (ООО "Волга"). Расход поверхностно-активных веществ на обработку составил 1000 г/т а.с.ц., ферментных препаратов – 500 г/т а.с.ц. при концентрации массы 2% и 60°C.

Содержание смолистых веществ в волокнистых полуфабрикатах до и после обработки обессмоливающими реагентами определяли экстрагированием дихлорэтаном в аппарате Сокслета (не менее 20 переливов) с последующим высушиванием экстракта в вакуум-сушильном шкафу (t=60°C) и гравиметрическим определением содержания экстрактивных веществ [1]. Степень обессмоливания определяется количеством смолы, удаленной при действии различных реагентов. В таблице 1 и на рисунках 1, 2 приведены данные по степени обессмоливания выбранных волокнистых полуфабрикатов индивидуальными веществами и композициями на их основе. Композиции подбирались в соответствии с коллоидно-химическими характеристиками индивидуальных веществ и их смесей на основании измерения поверхностного натяжения методом отрыва кольца.

Таблица 1. Степень обессмоливания волокнистых полуфабрикатов индивидуальными амфифилами, %

Вид обработки	СФА листв.	Композит
Синтаמיד-5	18	43
Синтанол ДС-10	38	—
Катамин АБ	17	33
ДДСН	24	36
Vuzyme	47	71
Optimize	42	—
Lipex 100L	68	39

Было установлено [2], что обессмоливающий эффект различных добавок зависит в первую очередь от вида древесного сырья, способа переработки и наименее зависит от технологического режима производства.

Представленные в настоящем исследовании данные показывают, что характер взаимодействия амфифильного соединения с липофильными частицами, содержащимися в различных волокнистых полуфабрикатах, обуславливаются их природой. Так, при действии синтетических ПАВ и ферментных препаратов на образцы сульфатной лиственной целлюлозы установлено меньшее снижение смолистости, чем в композите. Вероятно, это связано с тем, что в лиственной древесине смола залегает глубоко в паренхимных клетках, а так же имеет в своем составе высокую долю неомыляемых компонент, удаление которых затруднительно щелочным варочным раствором [3], а смолы и жиры композита находятся на поверхности волокон [4]. Содержащиеся в ферментном препарате Vuzyme липазы и эстеразы способствуют гидролизу жиров экстрактивных веществ целлюлозы и древесной массы, а также диспергированию клеевых частиц присутствующих в оборотном браке.

Таким образом, полученные данные согласуются с выводами о том, что при ферментативном обессмоливании волокнистых полуфабрикатов основным фактором, определяющим эффективность действия липазы, является доступность смолы [4].

Согласно нашим исследованиям меньшее снижение смолистости композита в случае препарата Lirax по сравнению с Vuzyme, вероятно, связано присутствием в последнем эстераз. Однако более высокая степень обессмоливания сульфатной лиственной целлюлозы препаратом Lirax возможно обусловлена низким содержанием в препаратах Vuzyme и Optimize фермента липазы. Таким образом, варьируя содержание липазы и сопутствующих эстераз в ферментных препаратах, можно добиться целенаправленного воздействия на определенные составляющие вредной смолы, присутствующих в различных волокнистых полуфабрикатах.

При обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы индивидуальными НПАВ установлено, что лучшим обессмоливающим действием обладает синтанол ДС-10, имеющий более высокую поверхностную активность [2], чем синтаמיד-5, а также смесь НПАВ. В случае ионных ПАВ лучшей обессмоливающей способностью обладает анионоактивный додецилсульфат натрия. Вследствие сорбции катамина АБ на целлюлозе степень ее обессмоливания небольшая, поэтому данный тип поверхностно-активных веществ следует применять для систем, не содержащих волокно.

Общность природы ПАВ и ферментов открывает широкие возможности для их совместного применения. Белки обладают поверхностной активностью вследствие дифильной структуры. Однако в литературе недостаточно сведений по структуре их надмолекулярных ансамблей на поверхностях раздела фаз, а также гидрофобных кооперативных взаимодействий с мицеллами поверхностно-активных веществ. Основными препятствиями их успешного взаимодействия является компактная конформация и ограниченная конформационная свобода ферментов. Природа синтетического ПАВ играет особую роль в связывании фермента. Так, высокие степени связывания ионных ПАВ белком приводят к необратимым конформационным изменениям. Потому особое внимание в настоящее время уделяется взаимодействиям в системах неионное ПАВ-белок.

На рис. 1 и 2 представлены данные по обессмоливанию хвойной и лиственной сульфатной целлюлоз смесями различных амфифильных соединений. Установлено, что отсутствует показанное ранее [4] инактивирующее действие амфифильных соединений на ферменты. Совместное применение амфифильных соединений и энзимов позволяет повысить обессмоливающую способность композиции за счёт хороших эмульгирующих и стабилизирующих свойств ПАВ, а также ферментативного гидролиза.

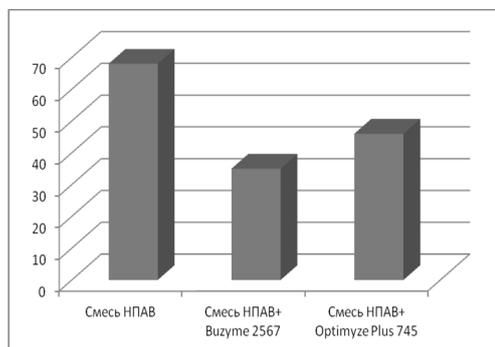


Рис. 1. Степень обессмоливания сульфатной лиственной целлюлозы смесями амфифилов, %

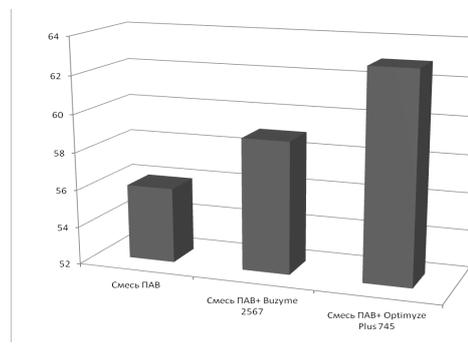


Рис. 2. Степень обессмоливания сульфатной хвойной целлюлозы смесями амфифилов, %

Совокупность представленных данных позволяет оценить приоритет применения синергетических смесей синтетических поверхностно-активных веществ и энзимов в целях снижения смолистости волокнистых полуфабрикатов.

Список литературы

1. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович – М.: «Экология», 1991. – 320с.
2. Копнина Р.А. Влияние смесей амфифильных соединений и ферментных препаратов на смолистость волокнистых полуфабрикатов / Р.А. Копнина, Е.Ю. Демьянцева, И.А. Карпов, О.С. Андранович // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 4. с. 158-161.
3. Ковтун Т.Н. Использование обессмоливающих веществ при варке лиственной сульфатной целлюлозы / Т.Н. Ковтун, Р.Р. Хахимов // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 37-41
4. Емельянова М.В. Ферментативное обессмоливание целлюлозы и механической массы: автореф. дисс. ... кандидата технических наук: 05.21.03 / М.В. Емельянова; Архангельск, 2007. – 19 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИКОВ

*Фридман О. А., Сорокина А. В. (Владимирский государственный университет,
г. Владимир, e-mail: eklip.nauka@mail.ru)*

Ацетат целлюлозы, ацетопропионат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, этилцеллюлоза – продукты этерификации целлюлозы, на основе которых получают термопластичные материалы. Вследствие простоты технологии чаще всего используют ацетаты целлюлозы. По физико-механическим свойствам ацетатцеллюлозные пластики уступают ацетопропионат- и ацетобутиратцеллюлозным пластикам. Способность ацетатцеллюлозных пластиков к релаксации растягивающих напряжений обуславливает возможность их использования для изготовления армированных изделий. Однако по этой же причине нежелательно использовать данные пластики для изготовления неармированных изделий, в особенности коробчатого типа. Есть основания полагать, что для изготовления такого типа изделий, необходимо использовать наполненные и химически модифицированные ацетатцеллюлозные пластики. Химическая модификация ацетата целлюлозы осуществляется методами привитой радикальной сополимеризации, сополимеризации методом поликонденсации мономерных соединений, сополимеризации путем конденсации олигомеров [1]. Анализ литературных данных и результатов исследований, выполненных авторами настоящей работы, показал, что метод привитой сополимеризации по реакции конденсации является наиболее перспективным методом химической модификации ацетата целлюлозы в расплаве.

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.

Синтез реакционноспособного агента – олигоэфирдиизоцианата вели в аппарате, снабженном механической мешалкой и термометром в атмосфере сухого азота для исключения побочных реакций с влагой воздуха. Диизоцианат и олигоэфир на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и бутандиола с молекулярной массой 2000 в мольном соотношении 2:1 загружали в реактор при перемешивании и далее реакционную смесь перемешивали при температуре 80-85°C до достижения расчетного значения массовой доли NCO-групп (исходя из того, что все гидроксильные группы олигоэфира прореагируют с диизоцианатом) в течение двух часов [2,3].

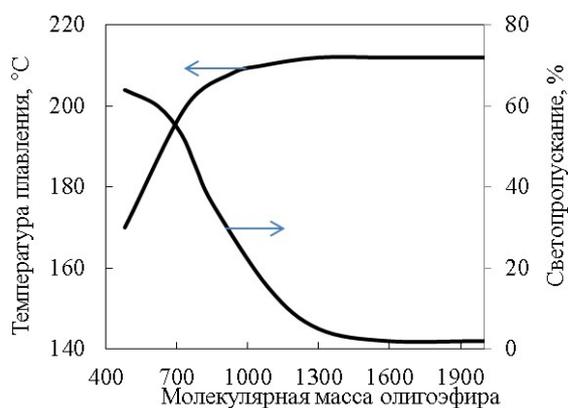
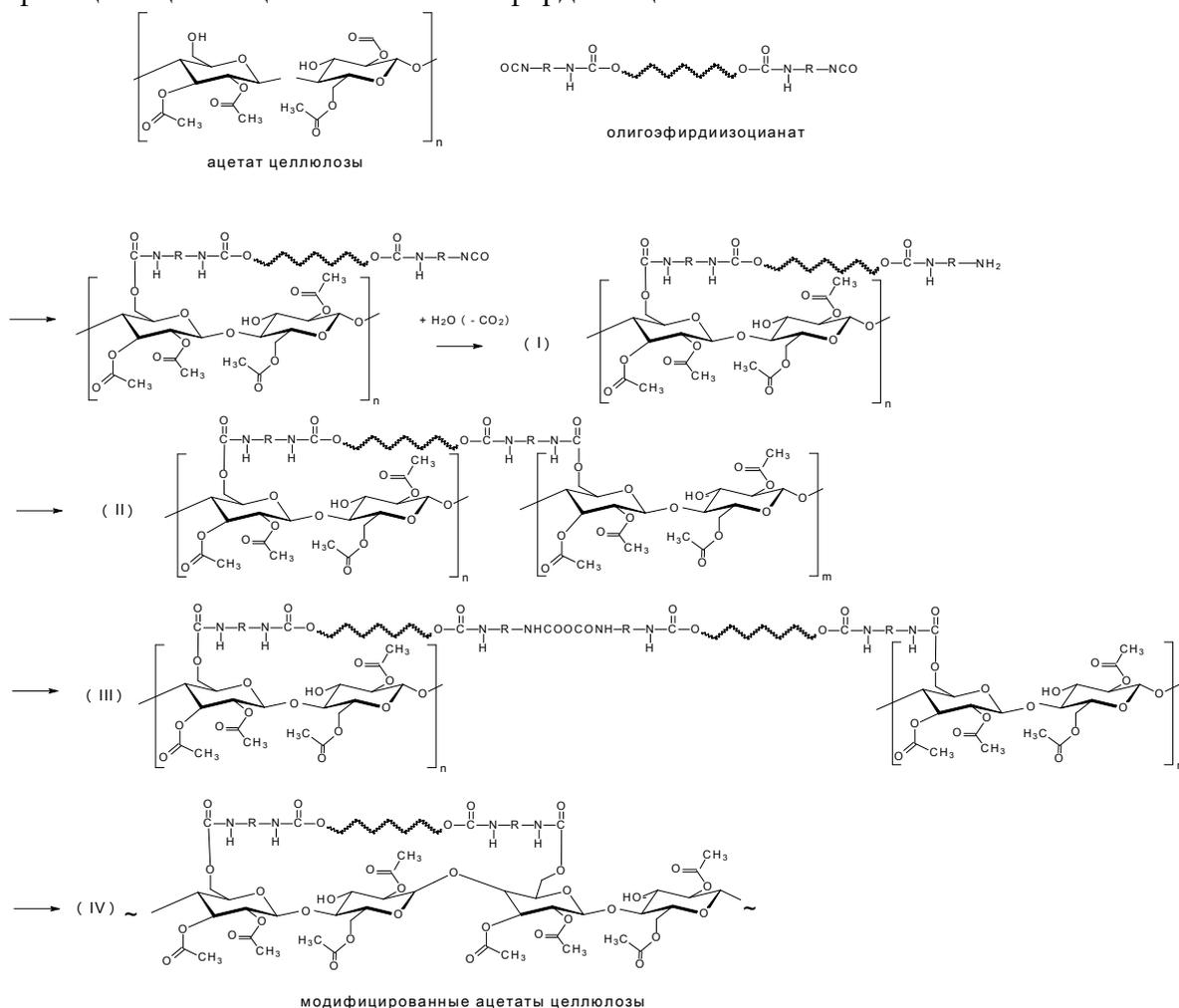


Рис. 1. Зависимость температуры плавления ацетата целлюлозы и светопроникания образцов пластиков от молекулярной массы полиэтилен-полибутиленгликольадипината

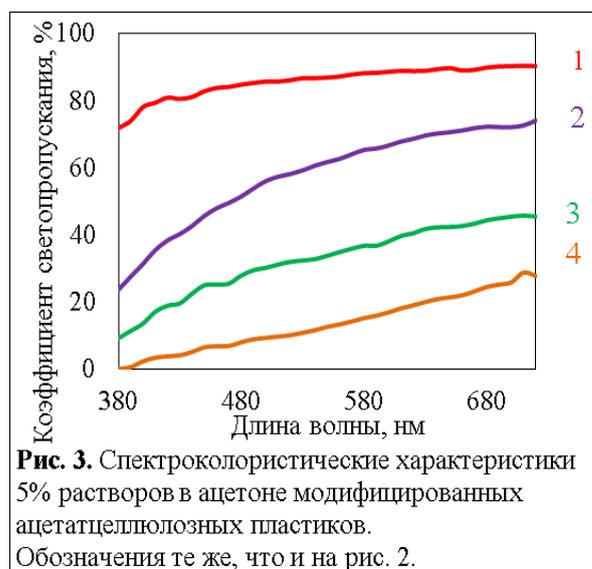
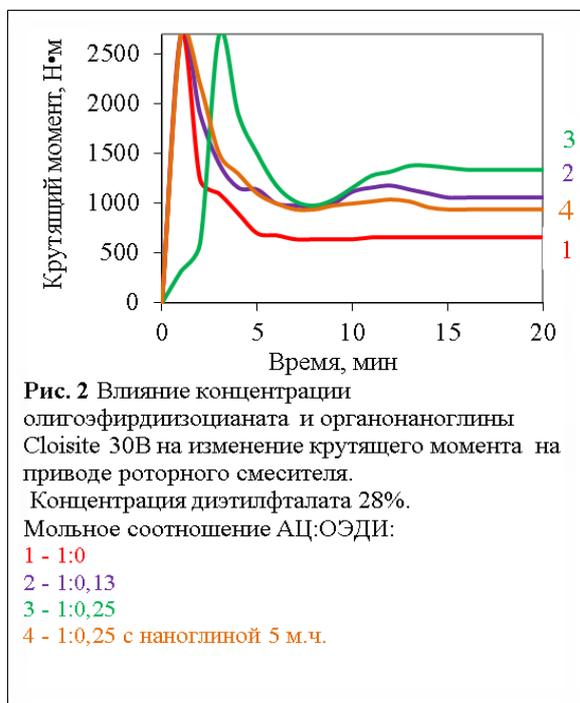
Выбор химического состава и молекулярной массы олигоэфира основывался на результатах исследования пластифицирующего действия на ацетат целлюлозы сложных олигоэфиров с различной молекулярной массой.

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, что, уже начиная с молекулярной массы 1000, температура плавления ацетата целлюлозы почти не зависит от величины молекулярной массы олигоэфира, а, судя по светопрониканию пластиков, система является двухфазной. Однако смеси ди- и олигоэфирных пластификаторов даже в весовом соотношении 2:1 термодинамически совместимы с ацетатом целлюлозы.

Основываясь на литературных данных [2-3], можно предложить следующие схемы модификации ацетата целлюлозы олигоэфирдиизоцианатом:



Результаты предварительных исследований, в том числе с использованием мономерного диизоцианата (дифенилметандиизоцианата), показали, что реакция идёт в основном по второму механизму, то есть изоцианатные группы главным образом расходуются 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, органонаноглину Cloisite 30В и олигоэфирдиизоцианат в соотношении 0,13-0,25 моль на один моль ацетата целлюлозы, помещали в камеру двухроторного смесителя, разогретую до температуры 155-165°C и при этой температуре вели процесс в течение 20 минут, контролируя его по изменению величины крутящего момента на приводе роторного смесителя. Типичные пластограммы приведены на рис.2. Как видно из рисунка, введение в расплав ацетатцеллюлозного пластика олигоэфирдиизоцианата приводит к росту вязкости расплава 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.

Степень сшивки качественно оценивали также по изменению спектральных характеристик 5-ти% растворов полученных композиций в ацетоне при различных длинах волн на спектроколориметре «Пульсар» в диапазоне 380 – 720 нм (рис. 3).

Эффект снижения растворимости ацетата целлюлозы в ацетоне можно оценивать по падению коэффициентов светопропускания с ростом мольной доли олигоэфирдиизоцианата. Добавление органонаноглины Cloisite 30В естественно приводит к снижению коэффициента светопропускания, но улучшает физико-механические свойства полученных пластиков (табл.1) и, что весьма важно, позволяет получать структурно однородные продукты [4].

Таблица 1. Влияние концентрации олигоэфирдиизоцианата и органонаноглины Cloisite 30B (5м.ч.) на свойства ацетата целлюлозы, пластифицированного диэтилфталатом (28%)

Мольное соотношение ацетат целлюлозы: олигоэфирдиизоцианат	1:0	1:0,25	1:0,25 с наноглиной
Ударная вязкость, кДж/м ²	Образцы не разрушаются	34	121
Разрушающее напряжение, МПа	36,5	27	34
Относительное удлинение при разрыве, %	62,5	21	43
Предел текучести при растяжении, МПа	32	28	26
Относительное удлинение при пределе текучести, %	4,4	4,7	4,2
Температура стеклования, °С	114	120	125
Теплостойкость, °С	114	126	130
ПТР, г/10 мин, 210°С, 2,16 кг	3,9	2	5,2
Конечное значение крутящего момента, Н•м	660	1340	940

Полученные результаты дают основания полагать, что, апробированные в настоящей работе методы физико-химической модификации ацетатцеллюлозных пластиков, позволят существенно расширить область их применения.

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. Priscariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects. Springer-Verlag, Wien, 2011.
4. Fridman O.A. Structural-relaxation Mechanism of Glassy-like Polymers Plasticization // American Journal of Polymer Science. 2013. 3. № 2. p. 7-12.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Чепрасова М. Ю., Маркин В. И. (Алтайский государственный университет, Барнаул, e-mail: markin@chemwood.asu.ru)

Введение

На кафедре органической химии Алтайского государственного университета разработаны суспензионный и твердофазный методы карбоксиметилирования растительного сырья без предварительного разделения его на отдельные компоненты в полимерные композиции, обладающие комплексом полезных свойств [1–3]. Карбоксиметилирование целлюлозы в гомогенной среде в последние годы привлекает все большее внимание исследователей. Гомогенное проведение реакции позволяет значительно повысить степень замещения карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Один из способов проведения реакции в гомогенной среде предполагает использование расплавов гидратов некоторых неорганических солей [4]. В последнее время многие исследователи проявляют интерес к использованию микроволнового излучения (МВИ) в химии и технологии растительного сырья, в том числе и при карбоксиметилировании [5].

Карбоксиметилирование растительного сырья в гомогенной среде практически в расплаве под действием микроволнового излучения детально не изучено.

Цель работы – провести карбоксиметилирование древесины осины в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и изучить свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали измельченную (опилки) древесину осины фракции $0,3 \div 0,6$ мм с влажностью 5,1%.

Для проведения карбоксиметилирования под воздействием МВИ использовали бытовую микроволновую печь, специально доработанную для проведения химических реакций [3]. В коническую колбу помещали навеску 30 г твердой соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1 г древесины, снабжали мешалкой и подвергали воздействию МВИ мощностью 700 Вт до получения однородной массы. Последовательно добавляли 0,6 г NaOH и 1,7 г *натрий-монохлоруксусной кислоты* (Na-МХУК), подвергая воздействию МВИ в течение определенного времени при заданной мощности. Полученный продукт высаживали в этиловый спирт (70%), отделяли волокнистый продукт, промывали этанолом, добавляя для нейтрализации 90% уксусную кислоту, а затем сушили на воздухе.

Определение содержания карбоксиметильных групп (КМГ) проводили методом кондуктометрического титрования по методике [6].

Целлюлозу, карбоксиметилированную в составе древесины (КМЦ), выделяли из продуктов модифицирования 15 %-ной надуксусной кислотой [7].

Степень полимеризации КМЦ определяли по вязкости их кадоксеновых растворов. Вязкость растворов КМЦ измеряли на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной $0,03 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ при температуре $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ [8].

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены результаты по влиянию продолжительности и мощности воздействия МВИ на процесс карбоксиметилирования древесины в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также характеристики карбоксиметилированной древесины, полученной при традиционном нагреве (на кипящей водяной бане) (образец 1). Следует отметить, что микроволновое излучение позволяет значительно сократить продолжительность получения однородной массы (3–7 мин), по сравнению с традиционным нагревом (4 ч). Также микроволновое излучение сокращает общую продолжительность процесса карбоксиметилирования (60–80 с) в 100–150 раз, по сравнению с традиционным нагревом (150 мин). Содержание карбоксиметильных групп сравнимо с продуктами, полученными суспензионным способом при традиционном нагреве и с использованием микроволнового излучения [3]. Однако растворимость в воде значительно ниже. Это, видимо, связано с тем, что растворимость карбоксиметильных производных древесины зависит не только от количества введенных карбоксиметильных групп, но и от степени деструкции полимеров в составе полимерной композиции.

Из карбоксиметилированной древесины осины была выделена карбоксиметилированная целлюлоза (КМЦ) 15% надуксусной кислотой, и исследованы ее характеристики. Данные представлены в таблице 2.

Из полученных результатов следует, что выход КМЦ из карбоксиметилированной древесины осины с использованием микроволнового излучения (образцы 2–7) несколько выше, чем из карбоксиметилированной древесины, полученной без МВИ (образец 1). Содержание КМГ у всех образцов КМЦ изменяется от 13,6 до 14,5%, и находится в довольно узком интервале. То же самое можно сказать и о степени полимеризации всех изученных образцов КМЦ (310–380).

Таблица 1. Влияние мощности микроволнового излучения на характеристики процесса карбоксиметилирования древесины осины в расплаве соли $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и свойства полученного продукта

Образец	Продолжительность растворения, мин	Мощность, Вт	Продолжительность стадии карбоксиметилирования, с		КМГ, %	Растворимость в воде, %
			I стадия	II стадия		
1*	240	–	90 мин	60 мин	13,2	25
2	6,5	560	30	30	18,1	28
3	6,6	560	35	35	18,5	29
4	7,1	560	40	40	20,3	32
5	3,2	700	30	30	22,1	33
6	3,1	700	35	35	24,5	35
7	3,2	700	40	40	26,3	34

Примечания. * – образец, полученный при традиционном нагреве. I стадия – стадия обработки NaOH; II стадия – стадия обработки Na-MХУК

Эти результаты позволяют сделать предположение о том, что при карбоксиметилировании древесины осины в исследованных условиях практически все доступные для реагента OH-группы целлюлозы вступают во взаимодействие и при этом, видимо, достигается (для целлюлозы) максимальная степень ее превращения в составе древесины.

Использование микроволнового излучения позволяет провести реакцию карбоксиметилирования целлюлозы в составе древесины значительно быстрее, при этом все ее основные характеристики практически идентичны характеристикам карбоксиметилированной целлюлозы, полученной при традиционном нагреве.

Таблица 2. Свойства карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины осины в гомогенной среде

Образец	Выход целлюлозы, %	КМГ, %	СП
1	45,3	14,1	310
2	51,2	13,7	350
3	54,4	13,9	320
4	53,8	13,6	340
5	56,4	14,1	330
6	55,9	14,3	340
7	55,1	14,5	380

Сравнение ИК-спектров карбоксиметилированной древесины и выделенной из нее целлюлозы, полученных с использованием микроволнового излучения и традиционного нагрева свидетельствует о наличии основных характеристичных полос характерных для O-карбоксиметилированных производных древесины и целлюлозы.

Заключение

Таким образом, проведено карбоксиметилирование древесины осины в расплаве $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с использованием микроволнового излучения. Получены высокозамещенные продукты (содержание КМГ 18,1–26,3%), имеющие низкую растворимость в воде (28–35%). Показано, что микроволновое излучение позволяет сократить общую продолжительность процесса получения однородной массы в ≈ 30 –80 и общую продолжительность карбоксиметилирования в 100–150 раз.

Список литературы

1. Маркин В.И., Галочкин А.И., Базарнова Н.Г., Крестьянникова Н.С. Карбоксиметилирование биомассы надземной части тростника в условиях механической активации без растворителя // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5, №5. С. 523–528.
2. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. Изучение влияния предобработки на карбоксиметилирование древесины березы в среде изопропилового спирта // Пластические массы. 1998. №7. С. 31–34.
3. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
4. Fischer S., Voigt W., Fischer K. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition $\text{LiX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{I}, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{ClO}_4^-$) // Cellulose. 1999. Vol. 6. N3. Pp. 213–219.
5. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 21–42.
6. Чепрасова М.Ю. Карбоксиметилирование растительного сырья под воздействием микроволнового излучения : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2012. 121 с.
7. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие. М., 1991. 320 с.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗ И ГИДРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Чернова Е. А. elena-chernova-93@mail.ru, Алешина Л. А. (Петрозаводский госуниверситет, Петрозаводск, aleshina@psu.karelia.ru), Котельникова Н. Е. (Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург nkotel@mail.ru)

Цель данной работы - рентгенографические исследования порошковых лигноцеллюлоз, синтезированных из льняного волокна и древесной лиственной целлюлозы, и гидрогелей, полученных при растворении лигноцеллюлоз в системе ДМАА/LiCl.

Получение и применение материалов на основе целлюлозы сопровождает человечество на протяжении всего существования.

Полученные из природных источников материалы обладают высокой функциональностью и хорошими механическими свойствами, однако требования к их характеристикам постоянно повышаются.

К числу целлюлозных материалов, обладающих перспективными функциональными качествами, относятся гидрогели (ГГ) на основе целлюлозы и ее производных. В современных исследованиях гидрогели рассматриваются как трехмерные (3D) материалы, обладающие способностью абсорбировать большое количество воды, которая заполняет пустоты между полимерными цепями и поддерживает их пространственную стабильность. 3D структура ГГ в набухшем состоянии поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок. Примером «слабых» физических связей являются водородные связи, мицеллы блоксополимеров и ионные ассоциаты. Химическое гелирование обычно происходит при образовании ковалентных связей, что приводит к получению «сильных» гидрогелей.

Порошковые целлюлозы синтезировали из волокнистых отходов льняного волокна (льняная лигноцеллюлоза) и древесной лиственной отбеленной лигноцеллюлозы (лиственная лигноцеллюлоза) с помощью мягкого кислотного гидролиза в 10 % водном растворе азотной кислоты. Растворимость порошковых лигноцеллюлоз в ДМАА/LiCl

составляла 99.5 – 99.8 масс. %. Гидрогели получали из растворов методом спонтанного гелирования. Исследовались как набухшие гидрогели, так и лиофильно высушенные (таблица 1).

Таблица 1. Аббревиатура исследованных образцов и способы их выделения.

Название образцов	Аббревиатура	Способ синтеза
Лиственная порошковая лигноцеллюлоза	ПЦ листв.	кислотный гидролиз лиственной целлюлозы
Льняная порошковая лигноцеллюлоза	ПЦ льнян.	кислотный гидролиз льняной целлюлозы
Гидрогель ПЦ листв.	ГГ листв.	из раствора ПЦ листв. в ДМАА/LiCl
Гидрогель ПЦ льнян.	ГГ льнян.	из раствора ПЦ льнян. в ДМАА/LiCl
Гидрогель ПЦ листв., лиофильно высушенный	ГГ листв.лиоф.	лиофильной сушкой ГГ листв.
Гидрогель ПЦ льнян., лиофильно высушенный	ГГ льнян.лиоф.	лиофильной сушкой ГГ льнян.

Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-6 на монохроматизированном кристаллом пиролитического графита $FeK\alpha$ излучении в интервале углов рассеяния от 3 до 145° в двух геометриях: на отражение и на просвет. Образцы порошковых целлюлоз прессовали в виде таблеток, толщина которых позволяла получать рентгенограммы в геометрии на просвет. Гидрогели в набухшем состоянии помещали во влажную атмосферу, чтобы высыхания в процессе регистрации рентгенограммы не происходило.

На рис. 1 представлены рентгенограммы лигноцеллюлоз, полученные в геометрии на отражение и просвет.

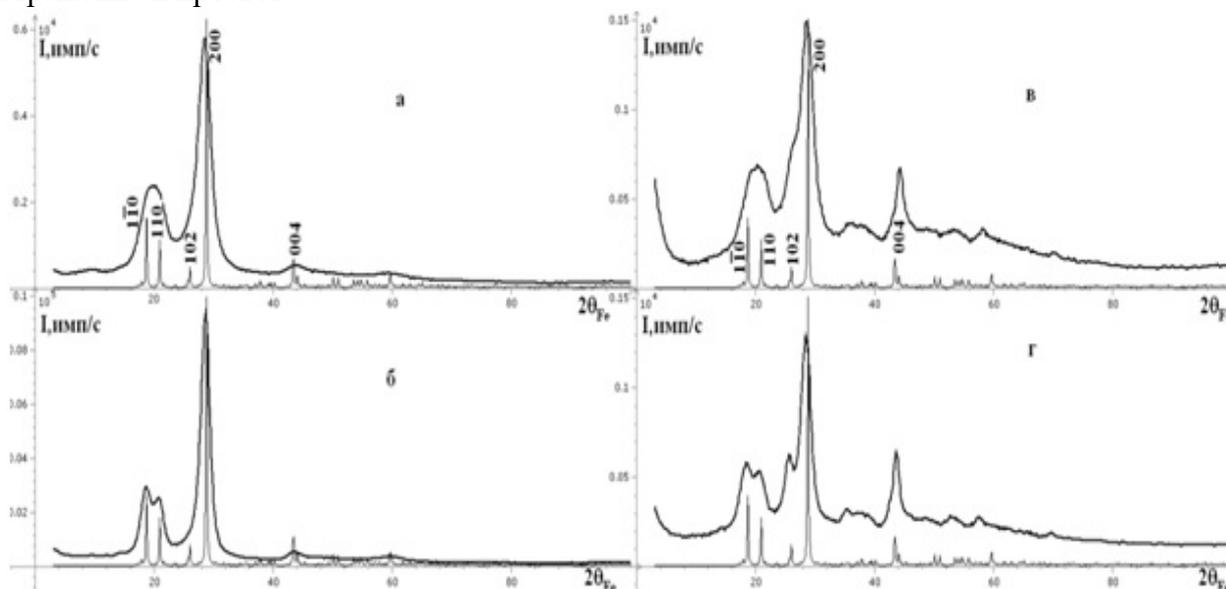


Рис. 1. Рентгенограммы лиственной (а, в) и льняной (б, г) порошковых целлюлоз, полученные в геометрии на отражение (а, б) и на просвет (в, г) в сравнении с рассчитанной теоретически рентгенограммой целлюлозы Iβ

В таблице 2 приведены результаты расчета степени кристалличности модифицированным методом Руланда [1, 2] и размеров областей кристалличности D_{hkl} (ОКР) по формуле Шеррера, используя приближения Коши и Гаусса [3].

Таблица 2. Степень кристалличности (СК) и размеры кристаллитов (D_{hkl}), рассчитанные из рентгенограмм образцов лиственной и льняной целлюлозы. Рентгенограммы получены в геометрии на отражение (о) и просвет (п).

Степень кристалличности и размеры кристаллитов					
СК= $\pm 5\%$		1 о (листв.)	1 п (листв.)	2 о (льняная)	2 п (льняная)
		74	79	86	87
[hkl]*	(hkl)**	$D_{hkl}, \text{Å}; \Delta D_{hkl} = \pm 5 \text{Å}$			
		$D_{hkl}, \text{Å}$ – среднее по Г, К			
1 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 0	32	32	60	47
110	110	61	61	60	60
100	200	48	48	86	62
001	004	35	90	90	155

*[hkl] – индексы кристаллографического направления, в котором определены размеры ОКР,
 **(hkl) – индексы отражений, из ширины которых рассчитаны размеры ОКР.

Установлено, что степень кристалличности льняной порошковой целлюлозы выше, чем лиственной в среднем на 10 %. Длина упорядоченной области элементарных фибрилл льняной целлюлозы, ось которых перпендикулярна поверхности образца (геометрия на отражение), почти в 3 раза больше, чем лиственной. Длина упорядоченной области элементарных фибрилл льняной целлюлозы, ось которых параллельна поверхности образца (геометрия на просвет), в 1.7 раза больше, чем лиственной (табл.2)

На рис. 3 приведена диаграмма поперечного сечения элементарных фибрилл, построенная по размерам ОКР в направлениях, перпендикулярных оси фибриллы.

Поперечный размер элементарной фибриллы, полученный из рентгеновских данных, характеризуется формой, близкой к гексагональной, что согласуется с моделями, предложенными в работах [4] и данными атомно-силовой спектроскопии [5, 6].

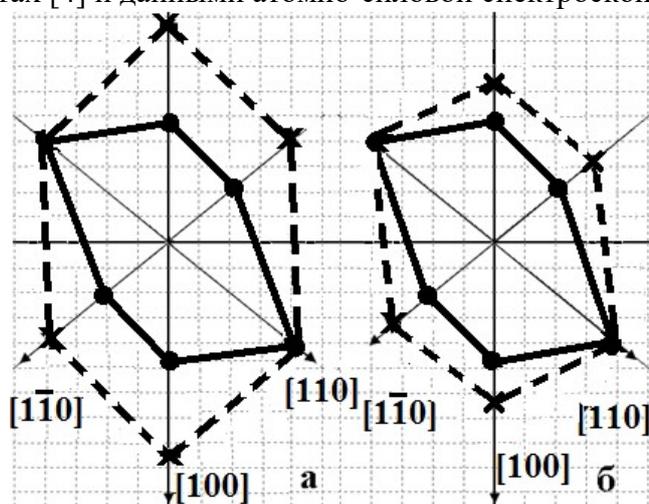


Рис. 2. Диаграмма, характеризующая форму поперечного сечения элементарных фибрилл лиственной (•) и льняной (×) целлюлозы в плоскостях параллельной (а) и перпендикулярной (б) поверхности образца.

Набухшие и высушенные лиофильно гидрогели дают диффузную дифракционную картину, характерную для аморфных материалов. На дифракционной картине сухих гидрогелей положение размытых максимумов соответствует положению максимумов аморфной составляющей порошковых целлюлоз. Дифракционная картина набухших гидрогелей смещена в сторону больших углов рассеяния по сравнению с таковой для сухих гидрогелей (рис. 3). Поскольку гидрогели являются супернабухшими системами,

такие изменения дифракционной картины обусловлены наличием значительного количества воды в образцах.

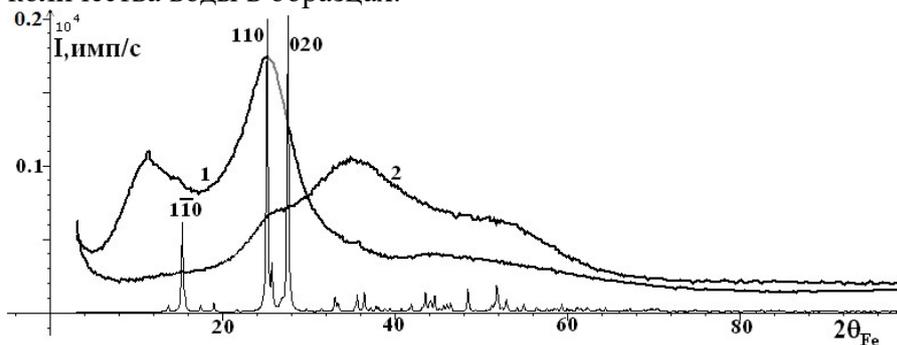


Рис. 3. Рентгенограммы набухшего (2) и высушенного (1) гидрогеля на основе лиственной целлюлозы в геометрии на отражение в сравнении с рентгенограммой целлюлозы II

На рис. 4 сравниваются кривые распределения интенсивности рассеяния лиственной и льняной целлюлозы в исходном состоянии и лиофильно высушенных гелей.

Дифракционная картина от высушенных гидрогелей диффузна, положения максимумов совпадают с таковыми для исходных образцов.

Для анализа структурного состояния лиофильно высушенных гелей рентгенограммы были получены на излучении $MoK\alpha$, что увеличивает область обратного пространства, в которой получается кривая рассеяния и улучшает разрешение кривой распределения электронной плотности материала. Соответствующие нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ и рассчитанные из них кривые распределения s -взвешенной интерференционной функции $H(s)$ и парных функций $D(r)$ приведены на рис. 5. Методика расчета изложена в [7]

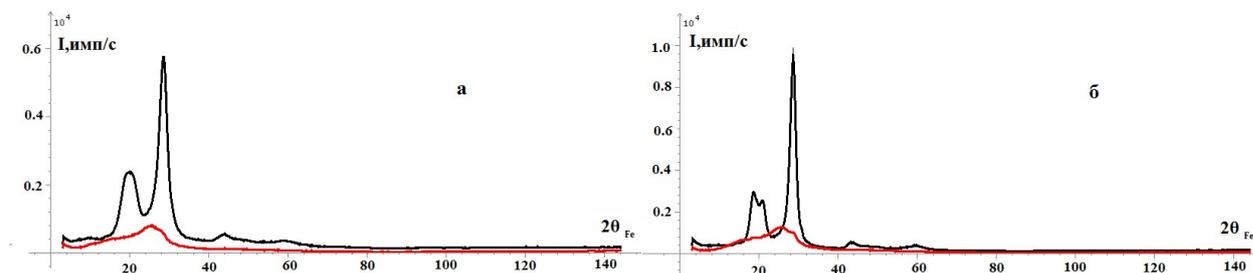


Рис. 4. Кривые распределения интенсивности рассеяния лиственной (а) и льняной (б) целлюлоз в исходном состоянии (—) и лиофильно - высушенных гелей (---)

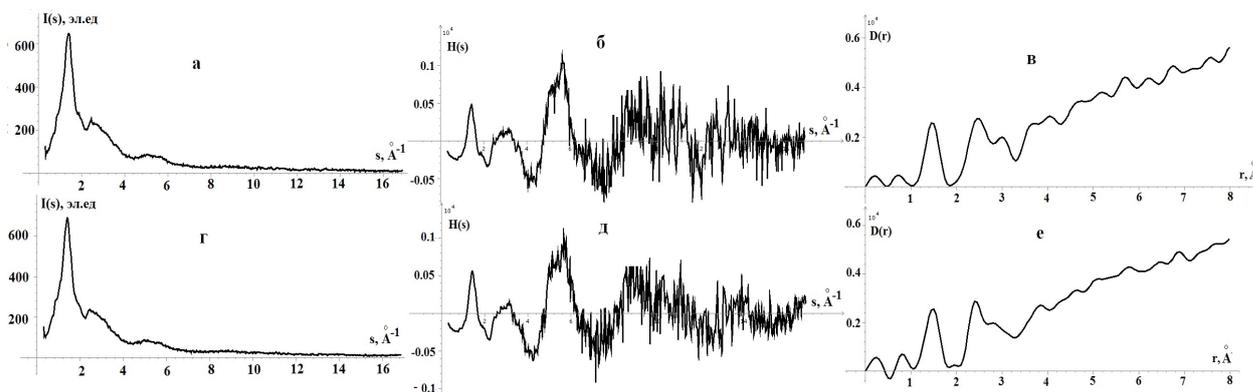


Рис.5. Кривые распределения интенсивности рассеяния, s -взвешенной интерференционной функции и парных функций лиофильно высушенного гидрогеля на основе лиственной целлюлозы (а, б, в) и лиофильно высушенного гидрогеля на основе льняной целлюлозы (г, д, е)

В таблицах 3 - 4 приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка: радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер и координационных чисел N_{ij} для

лиофильно высушенных гидрогелей на основе лиственной и льняной целлюлозы в сравнении с теоретически рассчитанными значениями для целлюлозы Iβ. Детали методики расчета изложены в [6]. Фактор q характеризует степень совпадения экспериментальных кривых распределения парных функций D(r) и кривых D(r), рассчитанных из подобранных значений радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер и найденных методом наименьших квадратов координационных чисел N_{ij}

Таблица 3. Характеристики ближнего порядка гидрогеля на основе лиственной целлюлозы

тип сферы	r _{ij} , Å	r _{ij} (теор.), Å	N _{ij} , ат.	N _{ij} (теор.), ат.	σ _{ij} , Å
CO	1.45	1.42	1.1	1.2	0.10
CC	1.51	1.51	1.1	1.7	0.08
CO	2.37	2.37	2.2	2.3	0.30
CC	2.49	2.47	3.9	2	0.10
OO	2.86	2.86	2.6	3.2	0.12
CO	3.08	3.02	1.2	2.5	0.005
CC	3.62	3.61	13.3	2.4	0.30
OO	3.65	3.72	1.3	3.5	0.10
CO	4.10	4.02	4.9	3.3	0.200
Δr _{ij} =±0.01 Å, ΔN _{ij} =±0.1 ат. q=5%					

Таблица 4. Характеристики ближнего порядка гидрогеля на основе льняной целлюлозы

тип сферы	r _{ij} , Å	r' _{ij} , Å	r _{ij} (теор.), Å	N _{ij} , ат.	N' _{ij} , ат.	N _{ij} (теор.), ат.	σ _{ij} , Å
CO	1.45	1.41	1.42	1.0	0.4	1.2	0.10
CC	1.51	1.50	1.51	1.4	2.2	1.7	0.08
COH	-	1.95	-	-	0.1	-	-
CO	2.37	2.37	2.37	1.8	1.1	2.3	0.20
CC	2.45	2.43	2.47	3.3	2.4	2	0.00
OO	2.87	2.82	2.86	3.4	4.9	3.2	0.12
CO	3.08	3.20	3.02	0.6	0.9	2.5	0.00
CC	3.62	3.62	3.61	19.8	12.5	2.4	0.30
OO	3.65	3.80	3.72	-1.7	1.9	3.5	0.10
CO	4.1	4.10	4.02	6.3	3.4	3.3	0.20
	q = 20%	q=9.7%		q = 20%	q=9.7%		
Δr _{ij} =±0.01 Å, ΔN _{ij} =±0.1 ат.							
r _{ij} , N _{ij} – значения, полученные без дополнительной сферы							
r' _{ij} , N' _{ij} , ат. – значения, полученные с дополнительной сферой COH							

Для образца гидрогеля на основе льняной целлюлозы не удалось достичь соответствия кривой D(r) меньше, чем на 20 %: наибольшее различие наблюдалось при r_{ij} = 2 Å. Введение дополнительной сферы С-ОН позволило улучшить значение фактора q вдвое (таблица 4).

Таким образом:

1. Льняная порошковая лигноцеллюлоза характеризуется более высокой степенью кристалличности, большим поперечным сечением и большей длиной элементарных фибрилл по сравнению с лиственной.

2. Набухшие и высушенные гидрогели дают диффузную дифракционную картину, характерную для аморфных материалов. Различие в их дифракционных картинах связано с наличием большого количества воды в набухших образцах.

3. Рассчитанные из эксперимента для высушенных гелей значения радиусов координационных сфер в целом соответствуют данным для целлюлозы I. Различие в координационных числах обусловлено различием в структуре областей ближнего порядка.

Исследования выполнены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Алешина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов / Учебное пособие. Изд-во ПетрГУ: 2012. – 209 с.
2. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose. – 2005. – № 12. – P. 563 – 576.
3. Прусский А.И., Алешина Л.А. «Рентгенографические исследования хлопка и льна в различных состояниях» в монографии «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» / под ред. Алешиной Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ: 2014. – С. 98 – 122.
4. Thomas, L.H., Forsyth, V.T., Sturcova, A., Kennedy, C.J., May, R.P., Altaner, C.M., Apperley, D.C., Wess, T.J., and Jarvis, M.C. Structure of cellulose microfibrils in primary cell-walls from collenchyma. Plant Physiology. 2013. – V. 161 (1). – P. 465 – 476
5. Ding S. Y., Zhao S., Zeng Y. Size, shape, and arrangement of native cellulose fibrils in maize cell walls // Cellulose. – 2014. – V. 21. – Is. 2. – P. 863 – 871
6. Baker A. A., Helbert W., Sugiyama J., Miles M. J., Wills H. H. New Insight into Cellulose Structure by Atomic Force Microscopy Shows the I₁ Crystal Phase at Near-Atomic Resolution // Biophysical Journal – 2000. – 79. – P. 1139 – 1145
7. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов // Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ. 1987. – 85 с.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ TiO₂-SiO₂

Шаповалова И. О., Вураско А. В. (Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, artistsky@yandex.ru, vurasko2010@yandex.ru)
Петров Л. А. (Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Российской Академии Наук, г. Екатеринбург, petrov@ios.uran.ru)

В материаловедении значительное внимание в последнее время уделяется гибридным композитам, в состав которых входят материалы различные по своей природе. Вариацией состава удается управлять полезными свойствами, в том числе каталитическими свойствам таких материалов. Предпосылкой работы служат результаты систематических исследований каталитической активности различных по составу дисперсных бинарных систем TiO₂-SiO₂ при разработке технологии процессов гетерогенного перекисного окисления органических соединений [1]. В обзоре [2] собраны данные по синтезу, физико-химическим и каталитическим свойствам мезопористых титан-силикатных материалов. В настоящее время достаточно много работ посвящено синтезу, исследованию и применению в окислительном катализе новых материалов которые содержат ионы различных переходных металлов, в том числе титана. Катализаторы, ориентированные на селективное разложение пероксида водорода, востребованы в органическом синтезе [3].

При синтезе гибридных композитов источником SiO₂ может служить техническая целлюлоза (ТЦ), полученная методом окислительно-органосольвентной делигнификации рисовой шелухи (РШ) в которой изначально содержится большое количество SiO₂. Важно, что этот SiO₂ имеет природное биохимическое происхождение. Содержание SiO₂ в исходном сырье РШ может составлять от 11,9 % до 31,8 % [4]. При этом имеется устойчивая сырьевая база – отходы сельхозпроизводства риса.

В качестве теста, оценивающего каталитическую активность образцов в окислительных процессах, использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода при комнатной температуре, так называемую каталазную активность.

Цель настоящего исследования заключается: в разработке метода синтеза гибридных композитов TiO_2-SiO_2 в матрице ТЦ, полученной путем окислительно-органо-солевентной делигнификации РШ с различным содержанием природного кремнезема; в изучении строения и свойств образцов; оценке каталазной активности в зависимости от содержания SiO_2 в композите.

Экспериментальная часть.

В качестве объекта исследования использовали РШ следующего состава: целлюлоза – 38,6 %; лигнин – 31,3 %; минеральные вещества – 16,9 % [5].

Для получения ТЦ с различным содержанием SiO_2 обработку РШ проводили в две стадии.

Первая стадия: обработка РШ водным раствором NaOH при следующих условиях: гидромодуль 1:10; концентрация NaOH 0,2...1 н.; температура обработки 90°C; продолжительность подъема температуры – 20 мин.; продолжительность щелочной обработки 0...60 мин. Полученный волокнистый продукт промывали до нейтральной среды и высушивали.

Вторая стадия: обработка волокнистого продукта равновесной перуксусной кислотой (рПУК) при условиях: гидромодуль 1:10; температура обработки 90°C; продолжительность подъема температуры – 20 мин.; продолжительность обработки 90 мин.; расход варочной композиции в перерасчете на рПУК – 0,8 г на 1 г от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.) [6]. Полученную ТЦ промывали до нейтральной реакции, высушивали и анализировали. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Из представленных результатов видно, что процесс обработки РШ 1 н. раствором щелочи при варьировании продолжительности обработки имеет низкую избирательность и не позволяет получить волокнистый продукт с заданным содержанием SiO_2 . Снижение концентрации щелочи до 0,2...0,4 н. дает возможность получить ТЦ с нужным содержанием SiO_2 за счет изменения продолжительности обработки. Исключение стадии щелочной обработки позволяет получить ТЦ с максимально возможным содержанием SiO_2 .

Таблица 1. Зависимость содержания диоксида кремния от условий постадийной обработки РШ

Стадии обработки				Техническая целлюлоза		№, образца	
Первая стадия		Вторая стадия		Зольность, %, [5]	Лигнин, %, [5]		
Концентрация NaOH, н	Продолжительность, мин.	Расход рПУК, г/г от а.с.с.	Продолжительность, мин.				
1	20	0,8	90	1,7	0,9	1	
1	40			1,7	0,8		
1	60			0	0,7		
0,4	20			1,5	1,2		
0,2	20			4,8	1,5		2
0,2	10			5,3	1,6		3
0,2	0			6,9	1,8		4
–	–	0,8	480	22,0	3,9	5	

Для получения гибридных композитов образцы ТЦ под № 1-5 пропитывали раствором тетрабутоксититана и хлороформа с объемным соотношением 50 : 50 и выдерживали на воздухе до полного испарения растворителя. Гидролиз проводили в водно-аммиачной атмосфере с последующим высушиванием до стабильного веса [7, 8]. Содержание TiO_2 в образцах составляло $44,7 \pm 1,2$ %.

Анализ гибридных композитов.

ИК-спектры полученных гибридных композитов были записаны на ИК-Фурье спектрофотометре «SpektrumOne» фирмы PerkinElmer. В области от 4000 до 307 cm^{-1} с модулем НПВО.

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции азота на приборе SoftSorbi-II ver.1.0. Погрешность определения не более ± 5 %.

Микрофотографии полученных образцов получали на растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU TESCAN с увеличением от 25 до 2000 раз.

Каталазную активность полученных гибридных композитов определяли в термостатируемом реакторе с рабочим объемом 5 мл, снабженным обратным холодильником. В реактор помещали 0,05 г а.с. гибридного композита, добавляли 1 мл H_2O_2 и 4 мл H_2O (начальная концентрация H_2O_2 1,2 моль/л, в реакторе концентрация 0,24 моль/л) в течение 10 минут при температуре 40 $^{\circ}C$. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось барботажем воздуха (скорость 3.1 л.ч). По окончании эксперимента определяли концентрацию H_2O_2 косвенным йодометрическим титрованием раствором $Na_2S_2O_3$. В расчетах учтено термическое разложение пероксида водорода. При расчете конверсии за 100 % принимали начальную концентрацию H_2O_2 в реакторе.

Обсуждение результатов.

Полученные гибридные композиты были изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

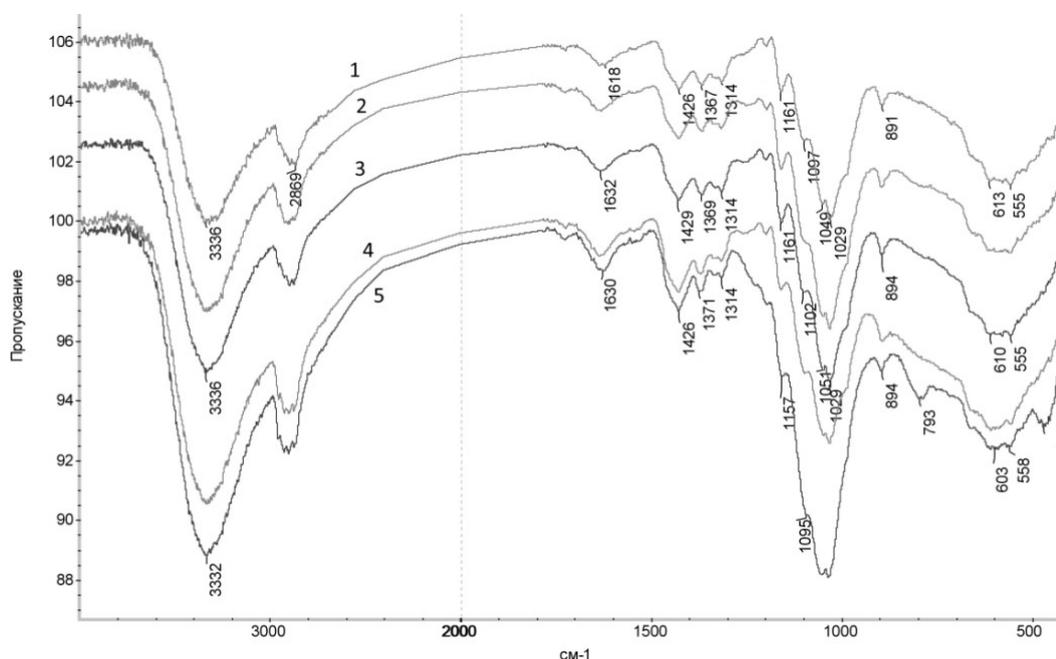


Рис. 1. ИК-спектры гибридных композитов, полученных на основе технической целлюлозы с содержанием природного SiO_2 : 1 – 0 %; 2 – 4,8 %; 3 – 5,3 %; 4 – 6,9 %; 5 – 22,0 %

В рассматриваемых ИК-спектрах имеется широкая полоса поглощения $3200-3500$ cm^{-1} обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп и связанной воды.

В спектре 1 полосу 1049 cm^{-1} приписывают валентным колебаниям C-O – связи в HC^3-OH группе, а полосу 1029 cm^{-1} относят к валентным колебаниям C-O – в первичной спиртовой группе в различных конформациях [9].

В спектрах 2 - 5 полосы поглощения в области между 1250 и 1000 см^{-1} относятся к колебаниям связей Si-O-Si, кроме того, эти полосы свидетельствуют о наличии C-O, C-C связей в целлюлозе. Поскольку происходит наложение спектров индивидуальных веществ, о наличии химических связей Si-O-C позволяет судить анализ формы полосы в этой области. Это подтверждается и тем, что полоса 1049 см^{-1} смещается в высокочастотную область [10].

Во всех спектрах в области 900 – 400 см^{-1} обнаруживаются полосы сложных форм, свидетельствующие о наличии связей Ti-O, однако это не свидетельствует о наличии связей Ti-O-Si и Ti-O-C, т.е. по спектрам сложно судить о наличии характера связи диоксида титана с целлюлозной матрицей [9].

На рисунках 2, 3 приведены микрофотографии двух образцов с содержанием SiO_2 в ТЦ 0 и 22 %.

Из рисунка 2 видно, что целлюлозные волокна эпидермиса рисовой шелухи частично сепарированы, имеют складчатую, рыхлую, развернутую поверхность за счет удаления лигнина и минерального компонента из клеточной стенки. На поверхности волокон, особенно в зазубринах эпидермиса, равномерно распределены агрегаты TiO_2 .

Из рисунка 3 видно, что эпидермальные клетки не сепарированы и представляют жесткий, хрупкий кремнийорганический скелет по форме напоминающий первоначальные соединенные волокна. Крупные агрегаты TiO_2 распределены на поверхности неравномерно, по большей части закреплены в углублениях сочленений эпидермальных клеток.

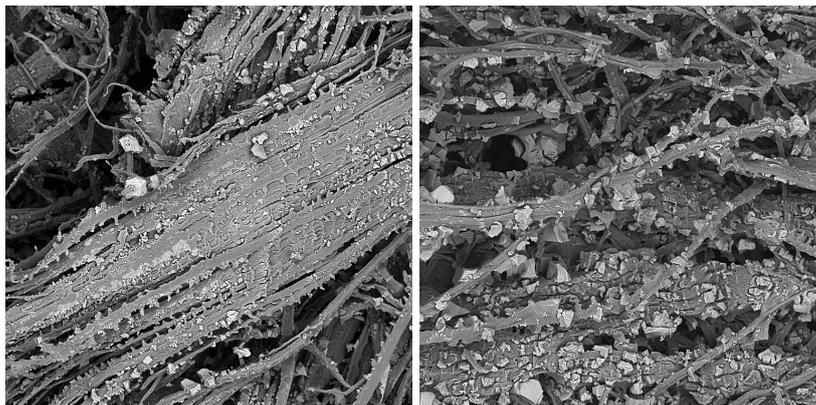


Рис. 2. Микрофотографии гибридного композита, полученного на основе технической целлюлозы с полным удалением SiO_2 из РШ

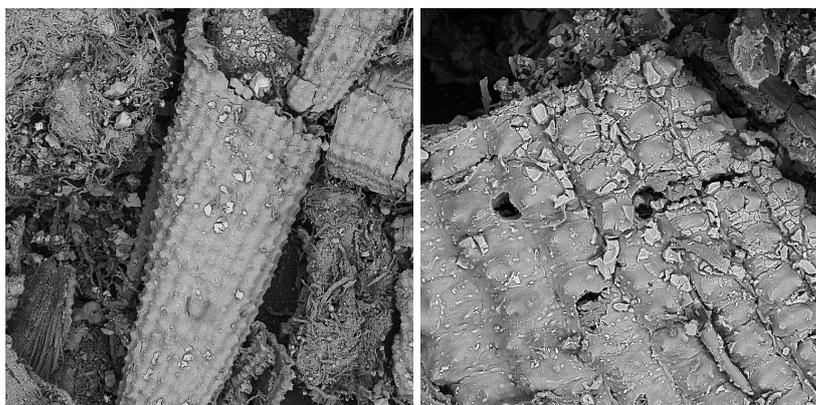


Рис. 3. Микрофотографии гибридного композита полученного на основе технической целлюлозы с содержанием SiO_2 – 22,0 %

Каталитическая активность гетерогенного катализа во многом определяется удельной поверхностью, в частности, удельной поверхностью гибридного композита. На рис. 4. представлены данные об удельной поверхности полученных образцов.

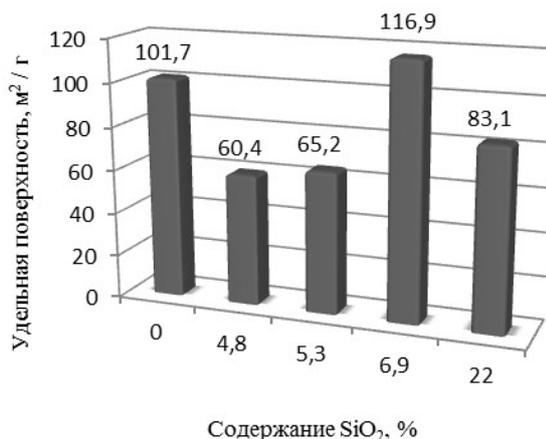


Рис.4. Зависимость удельной поверхности гибридного композита от количества природного SiO₂ в технической целлюлозе

Из представленных данных видно (рис. 4), что при увеличении зольности в ТЦ с 4,8 до 6,9 % удельная поверхность композита возрастает до максимальной – 116,9 м²/г. При полном извлечении минерального компонента из РШ удельная поверхность композита также велика (101,7 м²/г) за счет развернутой поверхности делигнифицированной оболочки целлюлозного волокна.

Композит, полученный на основе ТЦ с полным сохранением минерального компонента, обладает меньшей удельной поверхностью, чем в первом и втором случаях (83,1 м²/г). Очевидно, это связано с большей плотностью природного SiO₂ в гибридном композите.

Каталазную активность полученных гибридных композитов определяли на модельной реакции разложения пероксида водорода. При увеличении содержания природного SiO₂ в гибридном композите скорость разложения H₂O₂ увеличивается при прочих равных условиях и адекватно описывается полиномиальным уравнением второй степени $y = 45,42 + 1,25x - 0,03x^2$, с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,95$.

Сопоставление удельной поверхности и каталитической активности образцов не дает прямой зависимости и, вероятно связано с физико-химическими явлениями, требующими более углубленного изучения.

Закдючение.

Получены гибридные композиты с использованием в качестве матрицы ТЦ с содержанием природного SiO₂ в ней от 0 до 22,0 %. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие химических связей Si-O-C в полученных гибридных композитах. Микроскопическим анализом установлено, что полное удаление минерального компонента и лигнина из клеточной стенки волокон РШ позволяет получить развернутую поверхность волокон (101,7 м²/г) с равномерным распределением агрегатов TiO₂ на ней. Сохранение в клеточной стенке природного SiO₂ приводит к получению гибридного композита с образованием агрегатов TiO₂ на поверхности кремнийорганического скелета волокон ТЦ. Удельная поверхность композита 83,1 м²/г. Установлено, что при увеличении содержания природного SiO₂ в гибридном композите скорость разложения H₂O₂ при модельной реакции увеличивается при прочих равных условиях.

Список литературы

1. Pirovano C., Guidotti M., Dal Santo V., Psaro R., Kholdeeva O.A., Ivanchikova I.D., *Catalysis Today*, 197, 170-177 (2012).
2. О.А. Холдеева, Н.Н. Трухан, *Успехи химии*, 75, 5, 460-483 (2006).
3. Sanderson W.R., *Pure Appl. Chem.*, 72, 7, 1289-1304 (2000).

4. Вураско А.В., Шаповалова И.О., Петров Л.А., Стоянов О.В., Вестник технологического университета, 18, 11, 49-56 (2015).
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А., Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Экология, Москва, 1991. 320 с.
6. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органо-солевые варки. LAP LAMBERT, Саарбрюккен, 2014. 129 с.
7. Шишмаков А.Б., Молочников Л.С., Антонов Д.О., Корякова О.В., Селезнев А.С., Петров Л.А., Журнал прикладной химии, 86, 3, 321-327 (2013).
8. Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Микушина Ю.В., Антонов Д.О., Петров Л.А., Журнал прикладной химии, 87, 9, 1233-1238 (2014).
9. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Агеев М.А., Петров Л.А., Химия растительного сырья, 1, 49-52 (2009).
10. Шаповалова И.О., Вураско А.В., Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Петров Л.А., IX Всероссийская научная конференция с международным участием "Химия и технология растительных веществ» (Москва, Россия, 28-30 сентября 2015). Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 2015. С. 196-197.

ПЕКТИНОВЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ *HERACLEUM SOSNOWSKYI* MANDEN И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

*Шахматов Е. Г., Удоратина Е. В.
(Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар,
e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru)*

Многолетние исследования пектиновых и галактансодержащих полисахаридов высших растений показали, что они обладают широким спектром биологической и физиологической активности. Это открывает широкие перспективы использования данных полисахаридов в медицине, ветеринарии, пищевой и косметической промышленности. В последнее время в химии пектиновых веществ развивается направление, связанное с их модификацией и функционализацией, что увеличивает практическую ценность пектиновых веществ, поскольку дает возможность синтеза производных с комплексом разнообразных свойств, таких как специфические катиониты, стереоселективные сорбенты, полимерные носители биологически активных соединений. Благодаря наличию в макромолекулах пектиновых соединений реакционно-способных функциональных групп на их основе синтезируют разнообразные производные с использованием ряда химических реакций классической органической химии.

В данном исследовании проведена последовательная экстракция пектиновых полисахаридов из надземной части борщевика Сосновского, произрастающего на территории Республики Коми, изучены моносахаридный состав и структура основной фракции пектиновых полисахаридов, проведено их химическое модифицирование с целью получения на их основе функциональных производных.

Борщевик Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*) является перспективным альтернативным недревесным источником пектиновых веществ, благодаря большому содержанию целевого продукта, огромной биомассе и неприхотливости в выращивании [1]. Последовательным трехкратным экстрагированием заготовленной в конце вегетационного периода надземной части растения, предварительно очищенной от низкомолекулярных веществ этиловым спиртом, получен набор полисахаридных фракций: водой – HS_W (пятикратно, 70 °С, 2 ч), водой подкисленной HNO₃ до pH ~ 3.5–4 – HS_A (пятикратно, 70 °С, 2 ч), раствором оксалата аммония – HS_O (пятикратно, 0.7%-ный р-р, 70 °С, 2 ч). Экстракты каждой фракции собирали отдельно, центрифугировали, концентрировали, осаждали полисахариды спиртом, осадок отделяли, растворяли, диализовали, лиофилизировали.

Установлено, что основной фракцией выделенных полисахаридов, являются пектиновые полисахариды, экстрагируемые оксалатом аммония HS_0 (суммарный выход ~17% от массы возд. сух. обезжиренного сырья). Суммарное количество остальных фракций невелико и составляет для фракции HS_W ~ 1.2%, и HS_A ~ 1.3%.

При анализе моносахаридного состава полисахаридных фракций HS_0 установлено высокое содержание остатков гликуроновых кислот (90%). Нейтральные моносахариды представлены минорными количествами галактозы, рамнозы и арабинозы. Найденные моносахариды являются характерными компонентами главной и боковых углеводных цепей пектиновых полисахаридов.

С помощью методов ионообменной хроматографии, частичного кислотного и ферментативного гидролизом, спектроскопии ЯМР установлены главные элементы строения основного по выходу полисахарида HS_0 . Установлено, что его углеводная цепь представлена, главным образом, участками частично метилэтерифицированного гомогалактуронана и небольшими участками рамногалактуронана I, боковые углеводные цепи представлены преимущественно 1,4-β-D-галактаном [2]. Изучаемый пектиновый полисахарид характеризуется низкой степень метоксилирования (до 30%). Кор полисахарида фракции HS_0 – галактуронана представлен на схеме 1.

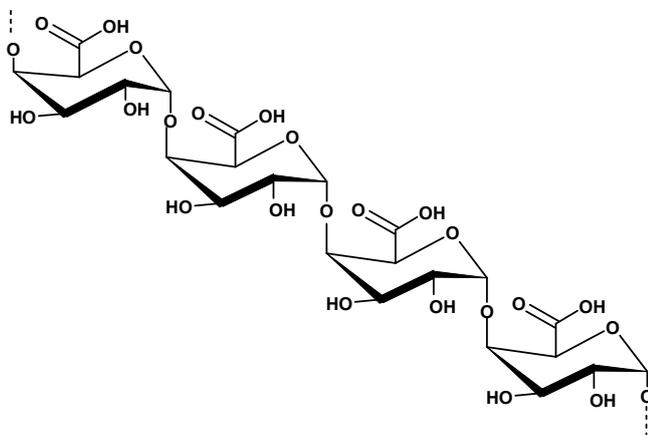


Схема 1

Исследованы окислительные превращения полисахарида HS_0 . Окисление проводили натриевой солью иодной кислоты в водно-спиртовой среде по двум вариантам: по методике, описанной в работе [3] при температуре 20°C, продолжительности 6 ч, при соотношении $NaIO_4$ к HS_0 2:1 М (условно считая, что полисахарид представляет собой чистый галактуронан) и модифицированной методике [4], согласно которой реакция окисления проводилась при температуре 40°C, в течение 4 ч, при мольном соотношении реагентов 1:1, с добавлением в конце реакции этиленгликоля для гашения остатка $NaIO_4$ (таблица 1). Выход окисленных производных $HS_0 - 1$ и $HS_0 - 2$ составил соответственно 71 и 76%.

Таблица 1. Условия и характеристика окисленного HS_0

Полисахарид	Условия окисления			НСО-групп, %	Выход, %
	Температура, °С	Продолжительность, ч	HS_0 : $NaIO_4$, М		
HS_0	-	-	-	0.07	-
$HS_0 - 1$	20	6	1:2	14.3	71
$HS_0 - 2$	40	4	1:1	14.6	76

Вициальные диолы, присутствующие при С2 и С3 атомах углерода ангидро D-глюкопиранозного кольца галактуронана подвергаются окислению периодатом натрия с образованием структуры диальдегида (схема 2). Известно, что полное окисление структуры невозможно ни в водной, ни в водно-этанольной среде вследствие образования внутри- и межмолекулярных структур конденсацией альдегидов с получением гемиацетальных связей и лактонных групп [5].

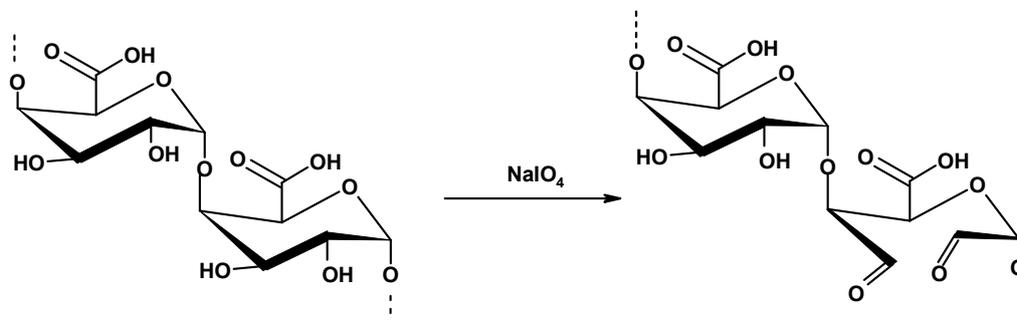


Схема 2

Содержание альдегидных групп в макромолекулах окисленных пектиновых полисахаридов, определенное методом оксимирования с солянокислым гидроксиламином в кислой среде составило ~14% в двух вариантах реакции окисления (таблица 1). Альдегидные группы в окисленных NaIO_4 образцах в обычных условиях находятся в гидратированном состоянии или образуют гемиацетали с соседними гидроксилами.

В ИК-спектрах HSo – 1 и HSo – 2 полоса поглощения, характерная для альдегидных групп наблюдается при 1746 и 1739 cm^{-1} для двух образцов соответственно, характерная для деформационных колебаний эфирных карбонильных групп (R-CO-R) (рисунок 1). Полоса поглощения при 1612 cm^{-1} (исходный HSo) и 1616 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} (окисленные формы) соотносится с колебаниями свободной группы COO^- . В ИК-спектрах окисленных полисахаридов наблюдается изменение спектрального контура в области 950 – 800 cm^{-1} , что характерно для образования гемиацетальных образований диальдегидными группами [6].

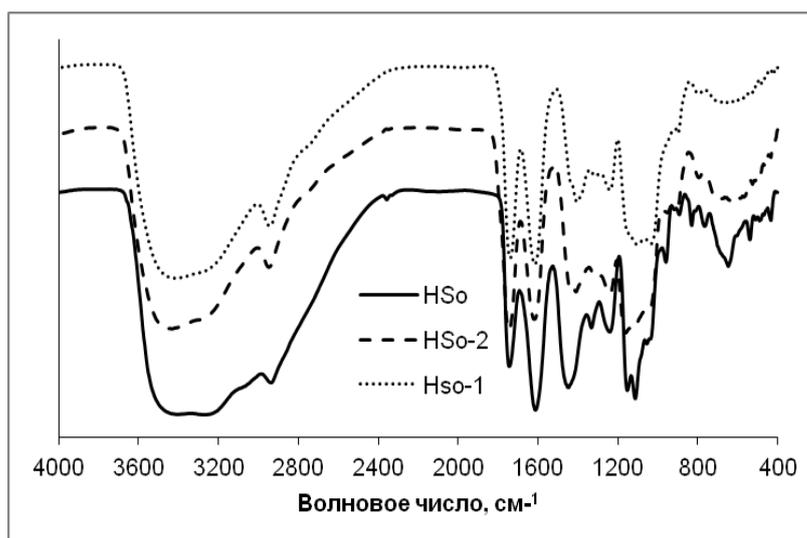


Рис. 1. ИК-спектры исходного (HSo) и окисленного (HSo-1 и HSo-2) полисахарида. ИК-Фурье-спектрометре “Shimadzu IR Prestige 21”, в таблетках KBr

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходного и модифицированного полисахарида, демонстрирующие более сильные дифракционные пики при углах $2\theta \sim 13^\circ$ и $\sim 21^\circ$. В то время как дифракционные пики окисленного продукта имеют тенденцию

быть плоскими. Это свидетельствует, что при окислении С-ОН - группы преобразованы в -СНО – группы, что согласуется с литературными данными [3].

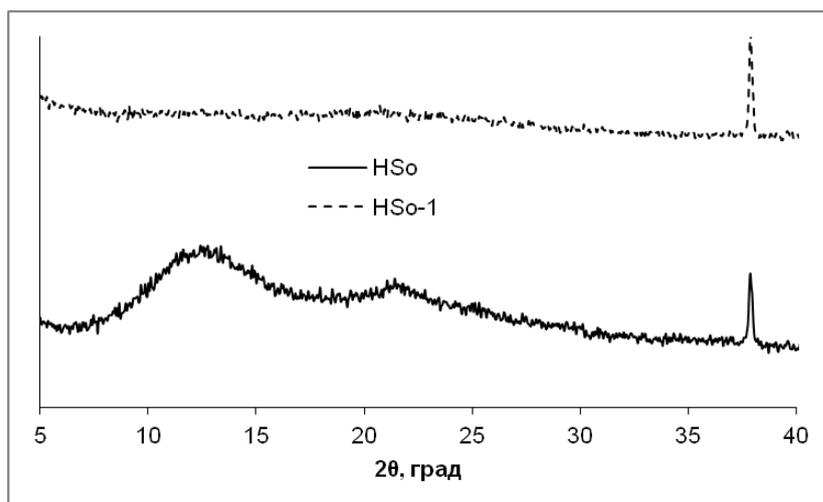


Рис. 2. Рентгенодиффрактограммы исходного (HSo) и окисленного (HSo-1) полисахарида. XRD–600, «Shimadzu», CuKα излучение, генерируемое при 30 кВ и 30 мА.

Диальдегид окисленные полисахариды являются прекурсорами для дальнейшей модификации с целью получения функциональных производных на их основе, благодаря высокой реакционной способности альдегидных групп. Также окисленные продукты представляют собой полиэлектролиты, содержащие в качестве активных групп карбоксильные группы, способные образовывать с катионами переменной валентности соединения типа хелатов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН».

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-21-3-11

Список литературы.

1. Е.Г. Шахматов, Е.А. Михайлова, Е.Н. Макарова. Структурно-химическая характеристика и биологическая активность полисахаридов *Heracleum Sosnowskyi* Manden. *Химия растительного сырья*. 2015. № 4. С. 15–22.
2. E.G. Shakhmatov, K.V. Atukmaev, E.N. Makarova Structural characteristics of water-soluble polysaccharides from *Heracleum sosnowskyi* Manden. *Carbohydrate Polymers*. 2016. –V. 136.- P. 1358-1369.
3. L. Fan, Y. Sun, W. Xte, H. Zheng, S. Liu. Oxidized pectin cross-linked carboxymethyl chitosan: a new class of hydrogels. *Journal of Biomaterials Science*. 2012. V. 23. P. 2119-2132.
4. B. Gupta, M. Tummalapalli, B.L. Deopura, M.S. Alam. Functionalization of pectin by periodate oxidation. *Carbohydrate Polymers*. 2013. V. 98. P. 1160-1165.
5. З.Д. Ашубаева. Химические реакции пектиновых веществ. Изд.: «Илим». Фрунзе, 1984. 186 с.
6. U-J Kim, M. Wada, S. Kuga. Solubilization of diadehyde cellulose by hot water. *Carbohydrate polymers*. 2004. V. 56. P. 7-10.

*Секция 2. Строение и свойства новых
функциональных и композиционных
материалов на основе производных
растительных полимеров*

ПОЛИАЛЬДЕГИДЫ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ГАЛАКТОМАННАНА, ПОВЫШАЮЩИЕ ИММУННЫЙ СТАТУС ОРГАНИЗМА

Александрова Г. П., Лесничая М. В., Грищенко Л. А., Дубровина В. И.,
Сухов Б. Г., Трофимов Б. А.

(Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск,
Научно-исследовательский противочумный институт Сибири и Дальнего Востока,
Иркутск) E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Методами ИК, УФ спектроскопии, функционального анализа и гель-проникающей хроматографии исследовано влияние условий периодатного окисления на степень окисленности полиальдегидов арабиногалактана и галактоманнана и их молекулярную массу. Обнаружено, что количество альдегидных групп в полимере определяется, помимо структурных особенностей полисахарида, в основном соотношением периодат натрия: полисахарид. Молекулярная масса образующегося полимера для арабиногалактана падает пропорционально степени окисления. Установлена *in vitro* биологическая активность полиальдегидов полисахаридов, увеличивающая иммунный статус организма.

Введение

Современным подходом при разработке широкого спектра препаратов биомедицинского назначения является использование возобновляемого растительного сырья. Поиск новых веществ, обладающих комплексом иммуностимулирующих и бактерицидных свойств, весьма актуален. Развитие исследований в области изучения специфических свойств природных полисахаридов (ПС) открывает широкие возможности для создания на их базе иммунокорректирующих препаратов [1]. Показано, что полисахариды высших растений, в том числе арабиногалактаны (АГ) и галактоманнаны (ГМ), обладают иммуномодулирующими свойствами [2, 3].

Общеизвестно наличие взаимосвязи между химической структурой и биологической активностью соединений. Химическая модификация и увеличение реакционной способности может привести к изменению физиологической активности полисахарида [1, 3, 4]. Для увеличения реакционной способности галактозосодержащих полисахаридов, как и всех прочих, используют различные подходы к функционализации: замещение гидроксильных групп более реакционными группами, синтез простых и сложных эфиров [5], в частности для АГ осуществлено пропаргилирование и введение триазольной функции [6, 7]. Для создания электрофильного фрагмента, способного в дальнейшем взаимодействовать с функциональными группами широкого круга потенциальных фармацевтических агентов, можно использовать окислительную модификацию [8, 9]. Было показано, что окисление арабиногалактана пероксидом водорода приводит к глубокой (до 60%) деструкции полимерной матрицы [8]. Более мягким и селективным методом окислительной функционализации с сохранением полимерной структуры полисахаридов является метод периодатного окисления [3, 9, 10].

Целью данной работы является исследование влияния структурных различий галактозосодержащих ПС арабиногалактана и галактоманнана на процесс их периодатного окисления в широком диапазоне концентраций реагента и тестирование биологической активности полиальдегида арабиногалактана.

Обсуждение полученных результатов

Галактоманнан, выделенный из *Ceratonia siliqua*, представляет собой природный гетерополисахарид гребенчатого строения, углеводная цепь которого построена из β -D-маннопиранозидных остатков, соединенных 1→4 гликозидными связями [3]. В качестве боковых ответвлений в макромолекуле присутствуют неравномерно распределенные по главной цепи единичные остатки α -D-галактопиранозы, связанные с маннопиранозидной цепью посредством 1→6 гликозидных связей. Соотношение маннопиранозных и галактопиранозных остатков составляет 6:1 [11]. Арабиногалактан, выделенный из *Larix*

sibirica – высокоразветвленный гетерополисахарид, главная цепь которого состоит из звеньев галактозы, соединенных β -(1→3) гликозидными связями с боковыми ответвлениями β -(1→6) связанных остатков галактозы и арабинозы и единичными ответвлениями звеньев арабинозы и уроновых кислот. Соотношение галактопиранозных и арабинозных остатков составляет 9:1 [12].

Направленную окислительную функционализацию макромолекул ГМ и АГ осуществляли посредством расщепления α -гликольных группировок их макромолекул метапериодатом натрия.

Периодатное окисление галактоманнана и арабиногалактана (1 г) осуществляли водными растворами метапериодата натрия (0.05-1.26 г) в течение 20-74 часов при комнатной температуре в защищенном от света месте. Выход продуктов составил 62-71 % (ГМ) и 76-94 % (АГ). Содержание альдегидных групп, определенное по методу Шомодьи-Нельсона и оксимирования составило 1.3 – 5.0 % (ГМ) и 0.7-24.0% (АГ). Результатом данного процесса является селективное окисление вторичных гидроксильных групп макромолекул полисахарида до редуцирующих альдегидных фрагментов с образованием полиальдегидных производных ГМ и АГ (рис. 1-2).

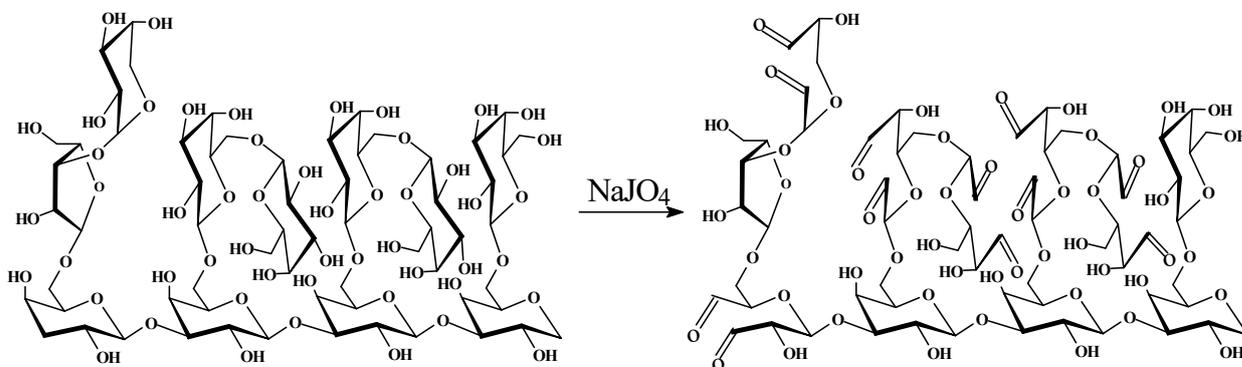


Рис. 1. Предполагаемая схема периодатного окисления арабиногалактана

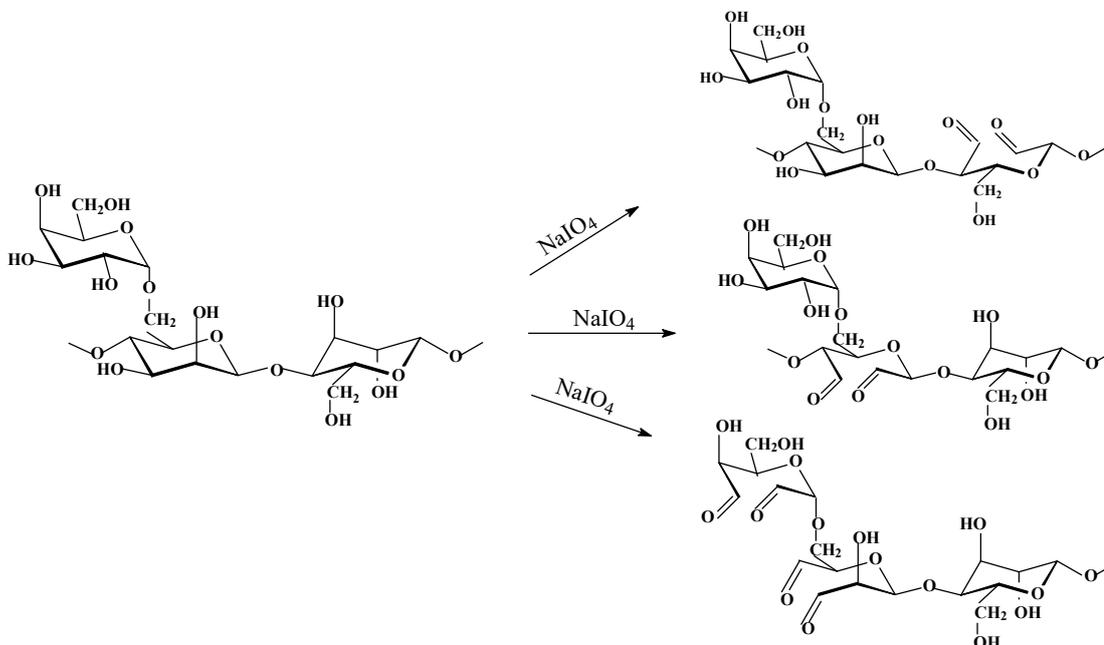


Рис. 2. Предполагаемая схема периодатного окисления галактоманнана

Протекание окислительных превращений в полисахаридах доказано при помощи спектральных методов и функционального анализа. В ИК-спектрах окисленных ГМ и АГ наряду с сохранением основных полос, характеризующих их углеводную структуру: 3400

cm^{-1} (ОН), 2920 cm^{-1} (С-Н), $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ (С-С, С-О, пиранозное кольцо), 870 и 811 cm^{-1} (ГМ) и 890 cm^{-1} (АГ) - (С1-Н, β - гликозидные связи) появляются полосы поглощения в области $1750\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$, характерные для колебаний карбонильной группы. Заметное снижение интенсивности в области колебания С-С связей пиранозного цикла ($1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$), вероятно, объясняется частичным раскрытием углеводных звеньев в процессе периодатного окисления.

Глубину окисления ГМ и АГ изменяли варьированием соотношения $\text{NaIO}_4/\text{ПС}$ и продолжительности процесса. Установлено, что увеличение данного соотношения от 0.1 до 2 при заданном времени реакции приводит к увеличению количества альдегидных групп в составе полиальдегидного производного в 3.5-17 раз (рис. 3).

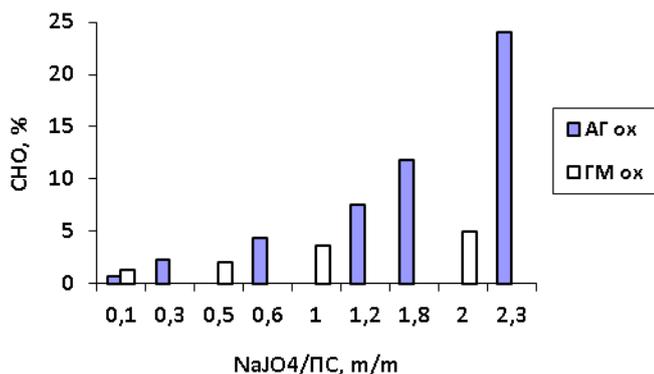


Рис. 3. Содержание альдегидных групп в полиальдегидных производных галактоманнана (ГМок) и арабиногалактана (АГок) в зависимости от количества добавленного окислителя $\text{NaIO}_4/\text{ПС}$. Время окисления АГ 24 ч, ГМ – 74 ч.

Из данного рисунка также следует, что АГ более реакционноспособен: за 24 ч может быть получен продукт с содержанием карбонильных групп 11.8%. В продуктах окисления ГМ содержание альдегидных групп составляет только 5% даже после 74 ч окисления. Таким образом, несмотря на наличие в каждом звене ГМ α -гликольных группировок, подверженных периодатному расщеплению, мы наблюдаем значительно меньшую степень окисления его макромолекул по сравнению с АГ. Кажущееся противоречие объясняется более высокой молекулярной массой (ММ) и более высокой вязкостью растворов ГМ, затрудняющей диффузию периодат-ионов внутрь набухших клубков ПС, что и приводит к меньшей эффективности окислительного процесса. С другой стороны различие в скоростях окисления ПС объясняется большим числом концевых и более доступных для окислителя галактозных звеньев в высокоразветвленном АГ.

Для полиальдегида АГ одновременно с увеличением числа альдегидных групп установлено снижение ММ, указывающее на наличие деполимеризационных процессов. Величина ММ зависит в большей степени от концентрации окислителя. При максимальной в нашем исследовании степени окисления полимера (СНО - 24%) его молекулярная масса снижается с 45 кДа до 4.8 кДа. При этом все полученные препараты сохранили водорастворимость и низкую вязкость, присущую исходной макромолекуле. Окисление ГМ сопровождается потерей полиальдегидными продуктами водорастворимости, происходящей, вероятно, вследствие преимущественного раскрытия галактопиранозных циклов, обеспечивающих растворимость в воде галактозосодержащим полисахаридам [3], и формированием аморфного осадка, из-за чего не удалось зафиксировать деструкцию цепи.

Электронные спектры поглощения окисленных АГ и ГМ по сравнению со спектрами исходных ПС характеризуются наличием интенсивного поглощения в области 200-230 нм, предположительно возникающего вследствие $n\text{-}\pi^*$ перехода альдегидной группы. ЯМР ^{13}C спектр полиальдегида АГ подобен спектру АГ, но отличается появлением большого числа полуацетальных ($-\text{O}-\text{CH}-\text{OH}$) и/или гемдиольных ($\text{CH}(\text{OH})_2$) углеродных атомов (90 м.д.), вследствие реакции альдегидов с водой или спиртовыми группами полисахарида.

Оптическая активность полиальдегидных производных АГ отличается от таковой для нативного АГ, что проявляется в значительном снижении интенсивности оптического вращения полиальдегида АГ (рис. 4). Очевидно, этот эффект является следствием расщепления α -гликольных группировок углеводной цепи.

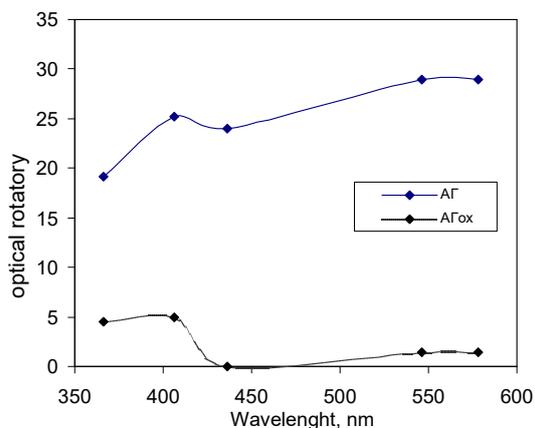


Рис. 4. Дисперсия оптического вращения арабиногалактана (АГ) и полиальдегидного производного арабиногалактана (АГох)

Для оценки влияния модификации полисахаридов на изменение их физиологической активности исследовали иммуномодулирующие свойства полиальдегида АГ. Ранее было установлено, что арабиногалактан можно применять для стимуляции неспецифической резистентности организма, в частности при коррекции функционального состояния мононуклеарных фагоцитов при их взаимодействии с патогенными микроорганизмами [13, 14]. В качестве одного из важнейших факторов неспецифической антиинфекционной защиты макроорганизма рассматривали эндогенный монооксид азота, обладающий бактерицидными и цитотоксическими свойствами и участвующий в процессах внутриклеточной стимуляции [14]. В связи с этим в эксперименте *in vitro* проведена оценка возможности направленного воздействия полиальдегида АГ (с содержанием альдегидных групп 11.8 % и молекулярной массой 10 кДа) на фагоцитарную систему живых организмов, и его способности усиливать иммунные реакции.

Влияние полученного нами препарата арабиногалактан-полиальдегида на образование оксида азота перитонеальными макрофагами морской свинки (30 животных весом 300-350 г) исследовали в интервале дозы от 3.1 до 100 мг/мл. Активность NO-синтазы клеток определяли у нефагоцитирующих макрофагов (в $\text{мкм}/10^7$ фагоцитов), продукцию оксида азота в макрофагах измеряли по методу M. Green в собственной модификации [14]. Результаты эксперимента на лабораторных животных показали, что при увеличении дозы препарата от 3.1 до 50.0 мг/мл увеличивалась концентрация оксида азота в 20 раз: до $25.0 \text{ мкм}/10^7$. В наибольшей степени образование оксида азота, характеризующее активацию NO-синтазы, имело место при концентрации арабиногалактан-полиальдегида 12.5–50.0 мг/мл. То есть, испытанный нами образец арабиногалактан-полиальдегида, сохраняет *in vitro* биологическую активность исходного арабиногалактана при взаимодействии с клетками системы мононуклеарных фагоцитов, повышая в них активность NO-синтазы. Это способствует усилению бактерицидной способности фагоцитов в отношении бактериальных агентов.

Заключение

Установлено, что молекулярная масса и степень разветвленности галактозосодержащих ПС арабиногалактана и галактоманнана влияют на процесс их периодатного окисления. Физиологическая активность созданного арабиногалактан-полиальдегида определяет перспективность нового соединения для повышения неспецифической резистентности организма против особо опасных инфекций и коррекции дефектов фагоцитоза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №14-43-04127 p_сибирь_a и 16-33-00623 мол_a).

Список литературы

1. Оводов Ю.С. Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483-501.
2. Арифходжаев А.О. Галактаны и галактансодержащие полисахариды высших растений // Химия природных соединений. 2000. Т. 36. № 3. С. 185–197.
3. Щербухин В.Д., Анулов О.В. Галактоманнаны семян бобовых (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 1999. Т. 35. № 3. С. 257-274.
4. Бушнева О.А., Оводова Р.Г., Шашков А.С., Чижов А.О., Гюнтер Е.А., Оводов Ю.С. Структурное исследование арабиногалактана и пектина из каллуса *Silene vulgaris* (М.) // Биохимия. 2006. Т. 71. В. 6. С. 798 – 807.
5. Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н. Байклза. М. Мир, 1974. 500 с.
6. Grischenko L.A., Parshina L.N., Larina L.I., Trofimov V.A., Kanitskaya L.V., Novikova L.N. Propargylation of arabinogalactan with propargyl halides - a facile route to new functionalized biopolymers//Carbohydrate Research. 2013. Т.376. С.7-14
7. Grischenko L.A., Parshina L.N., Larina L.I., Novikova L.N., Trofimov V.A. Modification of arabinogalactan propargyl ethers by triazolyl functions // Carbohydrate Polymers. 2015. Т. 115. С. 294-304.
8. Борисов И.М., Широкова Е.Н., Мударисова Р.Х., Муслухов Р.Р., Зимин Ю.С., Медведева С.А., Толстикова Г.А., Монаков Ю.Б. Кинетика окисления арабиногалактана лиственницы (*Larix sibirica* L.) в водной среде в присутствии пероксида водорода // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. Т. 53. № 2. С. 305-309.
9. Александрова Г.П., Грищенко Л.А. Биоразрушаемые полифункциональные олигомеры на основе гемицеллюлоз // Экология и промышленность России. 2010. №5. С. 42-47.
10. Hongli Li, Bo Wu, Changdao Mu, Wei Lin. Concomitant degradation in periodate oxidation of carboxymethyl cellulose // Carbohydrate Polymers. 2011. 84. P. 881-886.
11. Lesnichaya M.V., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Rokhin A.V. Molecular-weight characteristics of galactomannan and carrageenan // Chemistry of Natural Compounds. 2013. Т. 49. № 3. С. 405-410.
12. Медведева С.А., Александрова Г.П. Стратегия модификации и биопотенциал природного полисахарида арабиногалактана // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров. М., Химия, 2003. С. 328-352.
13. Дубровина В.И., Медведева С.А., Александрова Г.П., Тюкавкина Н.А., Голубинский Е.П., Иванова Т.А., Коновалова Ж.А. Иммуномодулирующие свойства арабиногалактана лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.) // Фармация. 2001. №5. С. 26-27.
14. Дубровина В.И., Медведева С.А., Витязева С.А., Колесникова О.Б., Александрова Г.П., Гуцол Л.О., Грищенко Л.А., Четверякова Т.Д. Структура и иммуномодулирующее действие арабиногалактана лиственницы сибирской и его металлопроизводных. Иркутск, 2007. 140 с.

НОВЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ

Александрова Г. П., Лесничая М. В., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А.
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия.
E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Получены серебросодержащие нанокомпозиты на основе природного полисахарида каррагинана с содержанием наночастиц серебра 2.5-11.5 % и регулируемым временем гелеобразования от 10 до 20 мин. Оптимизированы подходы к управляемому структурообразованию новых полимерных гидрогелей. Использование полученных

нанокompозитов в качестве гидрогелевого компонента позволит разработать перспективные покрытия медицинского назначения, что обусловит их применение в качестве субстанций для новых эффективных терапевтических агентов.

Введение

Влагоемкие и супервпитывающие полимеры с высокой динамикой сорбции являются перспективными объектами для разработки нового типа лекарственных препаратов [1]. Способность гидрогелевых материалов реагировать на такие факторы, как влажность, температура и состав окружающей среды, обуславливает их применение в качестве субстанций для эффективных терапевтических агентов [2]. Наиболее важным свойством для использования подобных материалов в биомедицинских целях является их биосовместимость и биodeградируемость [3, 4]. В качестве таких гидрогелевых биосовместимых компонентов весьма перспективным представляется использование серебросодержащих нанокompозитов на основе природных полисахаридов, ценные свойства которых определяются комплексным сочетанием высокой влагоемкости полисахаридов и антимикробных свойств наночастиц серебра.

В работе нами представлены результаты исследования гелеобразования серебросодержащих нанокompозитов на основе природного полисахарида каррагинана.

Обсуждение результатов

Характеристика серебросодержащих нанокompозитов каррагинана

Водорастворимые серебросодержащие нанокompозиты на основе каррагинана получены по экологически безопасной методике в рамках разрабатываемой нами стратегии создания наноразмерных материалов [4]. Пространственная сетка полимерного гидрогеля является своего рода нанореактором для формирования наночастиц металлов, при этом самоорганизация нанокompозитов происходит путем специфического связывания наночастиц серебра с матрицами полисахаридов. Полисахариды выполняют в этом процессе двойственную роль, являясь как восстановителями ионов серебра в объеме матрицы, так и стабилизаторами образующихся *in situ* наночастиц нуль-валентного серебра. Нами установлена возможность получения нанокompозитов с заданным компонентным составом путем варьирования соотношения прекурсор/матрица в довольно широком интервале, что позволяет управлять физико-химическими свойствами объектов. Установленный синергизм свойств нанокompозитов обусловил использование в качестве матрицы, способной придать наноматериалам высокую влагоудерживающую и гелеобразующую способность, природного полисахарида к-каррагинана, производимого в промышленных масштабах. В результате созданы серебросодержащие нанокompозиты на основе каррагинана, восприимчивые к внешним воздействиям (влажности, температуре, pH среды и т.д.), с гелеобразующей способностью, которая может регулироваться по принципу «on-off» в зависимости от изменения состава нанокompозита и растворителя.

По данным электронной микроскопии нанокompозиты содержат равномерно распределенные по всему объему материала сферические наночастицы серебра со средними размерами 7-12 нм [5]. Содержание наночастиц серебра в нанокompозитах варьируется в интервале 2.5-11.5 %, что обуславливает проявление ими высокой антимикробной активности в отношении патогенных микроорганизмов [5]. Водорастворимые нанокompозиты являются агрегативно устойчивыми в течение длительного времени и могут быть выделены в порошкообразном виде. Они отличаются высокой влагоудерживающей способностью, количество иммобилизуемой ими воды достигает 80 %. Набухаемость гидрогелей полученных нанокompозитов также является варьируемым параметром.

Динамика гелеобразования к-каррагинанов различной молекулярной массы

Известно, что углеводы, в том числе и полисахариды, при определенных концентрациях способны образовывать в водной среде межмолекулярные водородные связи. Вязкость растворов нанокompозитов, содержащих полисахариды, зависит от многих

факторов, в том числе, как от состава окружающей среды, так и от состава и структуры нанокомпозитов.

При исследовании нанокомпозитов на основе арабиногалактана методами светорассеяния [6] было показано, что они представляют собой материалы, в которых стабилизирующей матрицей для наночастиц серебра являются макромолекулы полисахаридов, при этом наночастицы серебра способны образовывать мостичные связи с макромолекулами арабиногалактана.

Нами установлено, что молекулярная масса нанокомпозитов варьируется в зависимости от содержания в них наночастиц. Показано, что увеличение содержания наночастиц серебра с 2.5 до 11.5 % в составе нанокомпозитов на основе каррагинана (ММ 1009 кДа) сопровождается снижением величины молекулярной массы более, чем в 3 раза [7]. Поэтому предварительно было проведено исследование динамики гелеобразования самого к-каррагинана в зависимости от ступенчатого изменения его молекулярной массы в интервале 1800-100 кДа, достигаемого частичной щелочной деполимеризацией [8]. Было определено, что время гелеобразования возрастает пропорционально снижению молекулярной массы образцов.

Динамика гелеобразования к-каррагинана при различных рН среды

Известно, что на процесс гелеобразования полимеров оказывает влияние рН среды. Изучение динамики гелеобразования к-каррагинана в зависимости от рН раствора показало, что зависимость способности к гелеобразованию у растворов к-каррагинана от рН изменяется по седлообразной кривой, с наименьшей длительностью протекания этого процесса при рН 6.0 - 9.0, и наибольшей – в сильноокислой и сильнощелочной средах. Макромолекулы к-каррагинана содержат ионогенные группы (SO_3^-) и соответственно в полярном растворителе способны диссоциировать с образованием полиионов. В кислой среде (избыток ионов H^+) диссоциация кислотных групп подавлена, молекула полисахарида диссоциирует как основание и соответственно вся макромолекула приобретает положительный заряд. В щелочной среде (избыток ионов OH^-) макромолекула полисахарида диссоциирует как кислота и приобретает отрицательный заряд. В сильноокислой и щелочной средах в силу одноименности заряда заряженные макромолекулы при столкновении не могут объединиться в крупные агрегаты. Кроме того, гибкая макромолекула не свертывается в клубок, а распрямляется. При промежуточных значениях рН (6-9) в равной степени протекают процессы диссоциации по типу кислоты и основания. Макромолекулы приобретают и положительный, и отрицательный заряды, которые друг друга уравнивают, так что в целом макромолекулы оказываются нейтральными, и в этом изоэлектрическом состоянии макромолекулы способны объединяться в крупные агрегаты, соответственно и время гелеобразования становится минимальным.

В стационарных условиях агрегированные макромолекулы полисахаридов в нанокомпозитах теряют кинетическую самостоятельность, и система оказывается лишенной возможности легкой диффузии компонентов. Диффузии препятствует гелефаза, представляющая собой трехмерную макромолекулярную сетку с пространственным остовом и различным количеством узлов зацепления. Процесс гелеобразования заключается в возрастании объемной доли золя, превращающегося в микрогель, и значительном повышении вязкости. На процесс гелеобразования влияют концентрация полимерной фазы, структура полимера, полифункциональность макромолекулы, величина молекулярной массы, число активных центров, количество связанной воды, наличие и тип добавляемого электролита. Для полифункциональных полимеров, какими являются полисахариды, степень превращения в точке гелеобразования зависит от их функциональности. Присутствие полярных групп, в нашем случае гидроксильных, и сульфогрупп каррагинана, распределенных вдоль цепи, способствует гелеобразованию за счет возникновения межмолекулярных водородных связей. Образованию геля особенно

благоприятствует вытянутая форма макромолекул дисперсной фазы к-каррагинана, имеющих линейное строение. Однако в нанокompозитах можно не только регулировать количество точек контакта между макромолекулами, выбирая необходимую концентрацию раствора, но и влиять на морфологию полимерной фазы, задавая в широком диапазоне структуру от высокодисперсной, вытянутой линейно, до агрегированной более или менее глобулярной, путем изменения фазового состава компонентов нанокompозитов.

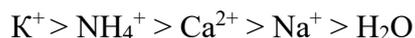
Влияние анионов на гелеобразование к-каррагинана

В экспериментах выявлена степень температурного воздействия на видовое и концентрационное влияние электролитов, добавляемых к растворам к-каррагинана. Первоначально изучено воздействие различных анионов сильных и слабых кислот в составе натриевых солей, pH которых для экспериментальных смесей, полученных при добавлении 1 н растворов к 2% раствору полисахарида, варьировался в интервале 7.84-9.45. Обнаружено, что наибольшее влияние на ускорение времени гелеобразования к-каррагинана по сравнению с водой (31 мин) оказывают иод-анионы (11 мин), наименьшее – гидрокарбонат-ионы (26 мин). Гидроксид-ион в этом ряду занимает особое положение, значительно увеличивая время образования геля (37 мин), как было отмечено выше. Установлено, что анионы, понижающие температуру (с 46 до 26⁰ C) и ускоряющие процесс образования геля к-каррагинана, располагаются в следующий ряд:



Влияние катионов на гелеобразование к-каррагинана

Регулирующим фактором гелеобразования к-каррагинана также являются катионы, находящиеся в растворе. В частности известно, что на гелеобразование к-каррагинана решающее влияние должен оказывать ион калия, что и было подтверждено нашим экспериментом. Изучено воздействие различных катионов сильных и слабых оснований в виде хлоридов, pH которых для экспериментальных смесей, полученных при добавлении 1 Н растворов к 2% раствору полисахарида, варьировался в интервале 6.86-8.56. Время образования геля в случае прибавления хлорида калия было критическим: составляло всего 2 мин, а при добавлении катионов натрия процесс застудневания к-каррагинана удлинялся до 17 мин. Установлено, что по степени влияния катионов на ускорение времени гелеобразования к-каррагинана катионы располагаются в следующий ряд:



В целом воздействие катионов на увеличение времени гелеобразования к-каррагинана более эффективно, чем анионов, что имеет особое значение для нанокompозитов, в составе которых по условиям проведения синтеза меняется тип и количество именно катионов. Следовательно, путем изменения фазового состава компонентов нанокompозитов и катионного состава растворов можно не только регулировать количество узлов связей между макромолекулами нанокompозитов путем изменения концентрации растворов, но и влиять на морфологию структуры полимерной фазы: от высокодисперсной вытянутой линейной до агрегированной или частично глобулярной.

Влияние наночастиц серебра на гелеобразование нанокompозитов к-каррагинана

Мы ожидали, что воздействие наночастиц серебра в составе нанокompозитов на гелеобразование матрицы каррагинана должно быть близко к воздействию катионов на этот процесс, поскольку они также имеют частичный положительный заряд. Однако было определено, что минимальная гелеобразующая концентрация в водных растворах исходного к-каррагинана составляет 12.5 мг/мл, для гидролизованного к-каррагинана - 15.0 мг/мл, а для серебрясодержащих нанокompозитов на его основе возрастает от 15.0 до 20.0 мг/мл в зависимости от варьируемого количества введенного серебра (2.5 - 11.5%).

Время гелеобразования 2% растворов исходного и гидролизованного к-каррагинана составляет соответственно 7 и 11 мин, а для нанокompозитов 15-18 мин в зависимости от

варьируемого количества введенного серебра. Закономерные различия в гелеобразовании исходного и гидролизованного к-каррагинана, очевидно, происходят за счет изменения катионного состава полисахарида, поскольку при гидролизе, проведенном в растворе гидроксида натрия [6], содержание калия и натрия в них меняется так, что соотношение К/Na в гидролизованном к-каррагинане становится 1:1 вместо 6:1, как было в исходном к-каррагинане.

Эксперимент показал, что присутствие наночастиц серебра в количестве 2.5 до 11.5% в составе нанокомпозитов, в которых соотношение К/Na 1:1 такое же, как и в гидролизованном к-каррагинане, приводит к возрастанию как минимальной гелеобразующей концентрации, так и времени гелеобразования. Следовательно, воздействие наночастиц серебра на создание различного количества узлов связей и возникновение межмолекулярных водородных связей неадекватно воздействию катионов, таких как калий или натрий. Предположительно, это вызвано тем, что наночастицы, обладающие избыточной поверхностной энергией, вовлекают во взаимодействие большое число гидроксильных групп полисахарида, тем самым препятствуя их участию в образовании водородных связей между молекулами полисахарида для образования трехмерной сетчатой структуры геля. Но при этом нанокомпозиты при концентрации 4 мг/мл, как показано в работе [5], способны в 0,1 н водном растворе нитрата натрия сами создавать до 2% агрегатов за счет взаимодействия не с одной, а с несколькими молекулами полисахарида.

В результате создания нанокомпозитов с варьируемым в довольно широком интервале компонентным составом были получены стабильные гели с регулируемым временем гелеобразования от 10 до 20 мин. Время гелеобразования можно варьировать в 1.7 раза в определенном интервале содержания наночастиц серебра в нанокомпозитах. Установлено минимальное соотношение нанокомпозит/вода, необходимое для образования гидрогеля, соответствующее появлению в растворе сетки зацеплений. Минимальную концентрацию гелеобразования можно изменять на 30 %, выбирая композит соответствующего состава в зависимости от требуемых свойств.

Прочностные свойства полученных гидрогелей изменчивы, для биомедицинских целей они не должны быть слишком высоки, более необходимы мягкость и пластичность гидрогелевых материалов. Термочувствительность также имеет важное значение – стандартные условия прекращения текучести, определяемые при застывании геля в холодильнике при 10°C, меняются при использовании материалов при температуре существования организмов, что приводит к их размягчению и лучшей пластичности. Дальнейшее повышение температуры окружающей среды до 60-80°C приводит к коллапсу геля.

Заключение

Таким образом, получены наноструктурированные серебросодержащие гидрогели с высоким содержанием иммобилизованной воды, гелеобразующим и стабилизирующим компонентом которых является к-каррагинан, а регулирующим фактором наночастицы серебра и катионы окружающей среды. Найдены подходы к управляемому структурообразованию полимерных гидрогелей и определены параметры гелеобразования. Полученные серебросодержащие нанокомпозиты могут служить перспективными покрытиями медицинского назначения, основными свойствами которых являются, способность удалять избыточный раневой экссудат, изолировать рану от окружающей среды, а также высокая антимикробная активность в отношении патогенной микрофлоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №14-43-04127 р_сибирь_a и 16-33-00623 мол_a).

Список литературы

1. Шаблин Д.В., Павленко С.Г., Евглевский А.А., Бондаренко П.П., Хуранов А.А. Современные раневые покрытия в местном лечении ран различного генеза // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 12-2. С. 361-365.
2. Патент № RU 2503465 (РФ). Супервпитывающий полимерный композит, содержащий супервпитывающий полимер и целлюлозные нановолокна / А. Ларссон, К. Мальмгрен, М. Ларссон, Р. Битис, С. Аббас /2012.
3. Фазилова С.А., Югай С.М., Рашидова С.Ш. Структурные исследования полисахаридов и наноконструкций на их основе // *Химия растительного сырья*. 2010. № 1. С. 13–19.
4. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Пройдакова О.А., Тьков А.В., Медведева С.А., Трофимов Б.А. Нанобиоконструкты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение // *Журнал структурной химии*. 2007. № 5. С. 979-984.
5. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Фадеева Т.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Серебросодержащие наноконструкты на основе галактоманна и каррагинана: синтез, строение, антимикробные свойства // *Известия АН. Серия химическая*. 2010. № 12. С. 2266- 2271.
6. Gasilova E., Khripunov A., Toropova A., Bushin S., Grischenko L., Aleksandrova G. Light scattering from aqueous solutions of colloid metal nanoparticles stabilized by natural polysaccharide arabinogalactan // *Journal of Physical Chemistry (B)*. 2010. Vol. 114. N 12. P. 4204- 4212.
7. Александрова Г.П., Боймирзаев А.С., Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Металлополимерные нанобиоконструкты с галактозосодержащими стабилизирующими матрицами: размерный эффект в изменении молекулярно-массовых характеристик // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85. В. 2. С. 317-326.
8. Lesnichaya M.V., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Rokhin A.V. Molecular-weight characteristics of galactomannan and carrageenan // *Chemistry of Natural Compounds*. 2013. Т. 49. № 3. С. 405-410.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Атаханов А. А. (Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУЗ

Ташкент, Узбекистан, e-mail: a-atakhonov@yandex.ru)

Целлюлоза самый распространенный полимер на планете, и она имеет большой потенциал как наноматериал, что объясняется ее возобновляемостью и нановолокнистой структурой, многофункциональностью и способностью самоорганизоваться в четкую архитектуру.

Нановолокнистая (НЦ) является новым классом производных целлюлозы и характеризуется высокой кристалличностью, высокоразвитой поверхностью, высокой степенью дисперсности, способностью к разложению под действием микроорганизмов [1, 2]. Ввиду этого НЦ может использоваться как высококачественный наполнитель для полимеров, составная часть разлагаемых микроорганизмами материалов, добавка для бумаг, загуститель дисперсий и т.д. [3].

НЦ может служить основой для создания наноконструкционных материалов, в этом случае она может использоваться как матрица или как наполнитель. В первом случае получают наноконструктивные системы на основе целлюлозосодержащих матриц с формированием в них наночастиц и наноструктур матричного полимера и второго полимерного или низкомолекулярного компонента. Во втором случае получают композиционные материалы, в которых НЦ используется как нанонаполнитель. В данной работе проведены исследования по двум направлениям.

Первое посвящено исследованию формирования наночастиц серебра в твердой фазе наноцеллюлозы.

Во втором изучено влияние введения НЦ в матрицу натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

В результате введения серебра в НЦ получены серебрясодержащие пленки и изучена их структура рентгенографическим методом. Формирование наночастиц серебра в матрице НЦ осуществляли методом фотовосстановления катионов серебра ультрафиолетовым светом.

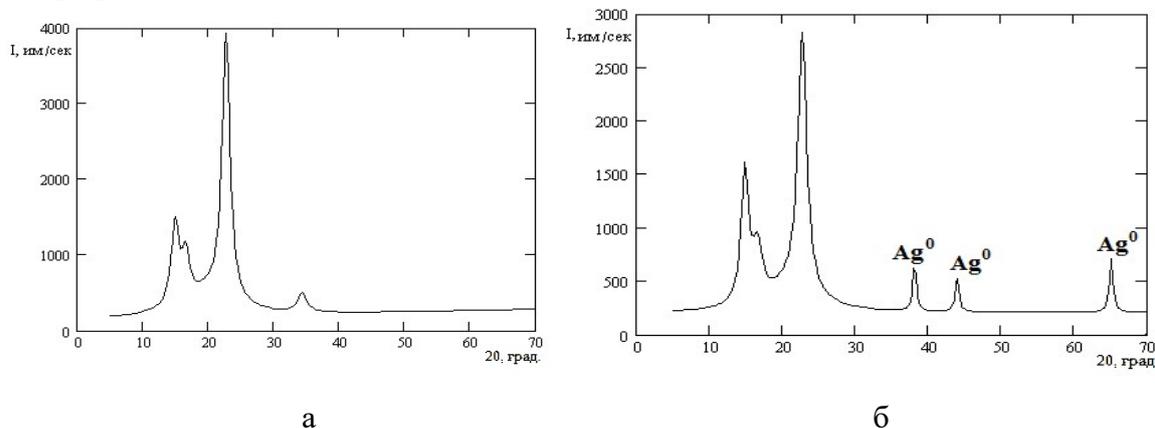


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма а) исходная НЦ; б) НЦ, содержащая наночастицы серебра

Рентгенографические исследования пленок НЦ, содержащих наносеребро, показали, что на кривых рассеяния наблюдаются рефлексы при $2\theta=14,80, 16,50, 22,70^\circ$, характерные для целлюлозы I, и рефлексы кристаллитов серебра – при $2\theta=38, 44$ и 65° (рис. 1).

ПЭМ снимки полученных пленок, содержащих наночастицы серебра, показали, что с увеличением концентрации раствора нитрата серебра (0,001М-0,1М) при одинаковых условиях восстановления ионов серебра образуются наночастицы серебра сферической формы размером 25-30 нм. При дальнейшем увеличении концентрации их размер увеличивается до 35-45 нм и затем до размеров кластеров серебра.

Увеличение концентрации раствора нитрата серебра приводит к превращению агрегатов частиц в наностержни длиной до нескольких мкм при ширине 50-70 нм.

Во втором разделе исследования получены нанокомпозитные пленки с использованием НЦ в качестве наполнителя, а натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в качестве матрицы. Оптические исследования полученных пленок и РЭМ снимки поперечного сечения пленки свидетельствуют о равномерном распределении частиц наноцеллюлозы в пленке КМЦ.

С помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) выявлено наличие наночастиц, распределенных в матрице основного полимера. На гистограммах распределения частиц НЦ по размерам (рис. 2) показано, что ширина основной доли наночастиц находится в области ~20 нм, длина – в области ~230 нм.

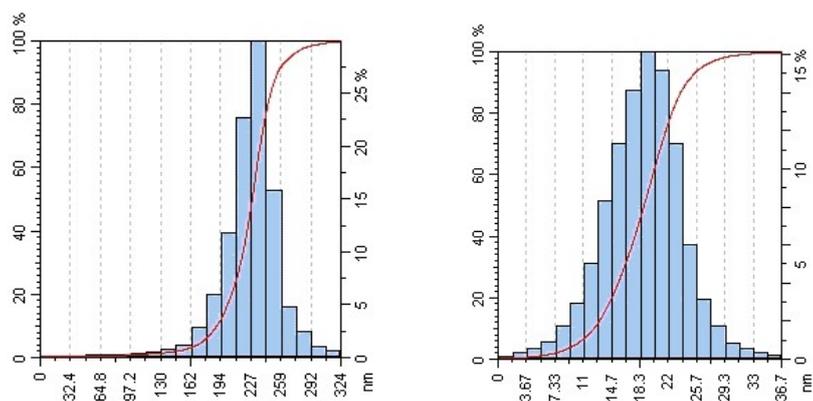


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц наноцеллюлозы по длине (слева) и ширине (справа) в пленке КМЦ

Изучены механические свойства (предел прочности при разрыве) пленок КМЦ, содержащих НЦ, и выявлено, что с увеличением содержания НЦ в пленке до 5% предел прочности при разрыве увеличивается до 50%, дальнейшее увеличение содержания НЦ отрицательно влияет на механические свойства пленок. Увеличение прочности пленок КМЦ, содержащих НЦ, связано, во-первых, с равномерным распределением частиц НЦ в полимерной матрице, что было доказано АСМ-исследованиями. Во-вторых, частицы НЦ образуют дополнительные межмолекулярные связи между молекулами КМЦ, образуя «мостики», что приводит к увеличению прочности пленок.

Для выявления возможности применения гемостатических пленок на основе КМЦ в медицинской практике были проведены исследования влияния количества введенной НЦ на прочность и удлинение пленок КМЦ, содержащих НЦ, при растяжении (Табл.1).

Таблица 1 Влияние содержания наноцеллюлозы на прочностные характеристики гемостатических пленок на основе КМЦ

Образец	Содержание НЦ в пленке, %	Предел прочности при разрыве, кгс/см ²	Удлинение, %
Гемостатическая пленка КМЦ	0	290	4
Гемостатическая пленка КМЦ, содержащая НЦ	5	523	4
Гемостатическая пленка КМЦ, содержащая НЦ	10	482	4

Как показали предварительные исследования, включение наноцеллюлозы в количестве 5 и 10 % в состав гемостатической пленки на основе КМЦ, заметно увеличивает ее предел прочности при разрыве и улучшает физико-механические характеристики гемостатических пленок.

Таким образом, на основе проведенных исследований показана возможность получения новых нанокomпозиционных материалов на основе наноцеллюлозы с использованием ее как матрицы, так и наполнителя, и исследованы некоторые физико-химические показатели материалов.

Список литературы

1. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose nanocrystals chemistry, self-assembly, and applications// Chem. Rev. - USA, 2010. - №110, pp. 3479-3500.
2. Rebouillat S., Pla F. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A review of Available Data and Industrial applications// Journal of Biomaterials and Nanotechnology. - USA, 2013. - 4. - pp.165-188

3. Ioelovich M., Leykin A. Nanocellulose and its application// J. Scientific Israel – Technological Advantages. – Israel, 2004. - v.6, №3-4.- pp.17-25.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДОМ

Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Лаврентьев В. К., Лебедева М. Ф., Гофман И. В., Панарин Е. Ф. (ИВС РАН, Санкт-Петербург)

В настоящее время во многих отраслях техники, пищевой промышленности и медицине широко используются водорастворимые производные целлюлозы – метилцеллюлоза (МЦ), карбоксиметилцеллюлоза и др., благодаря своим хорошим пленкообразующим свойствам, а также способности образовывать термообратимые гели в воде и апротонных растворителях.

В биотехнологии и медицине активно применяются синтетические поли-N-виниламиды [1]. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактан. Не меньший интерес представляют другие водорастворимые поли-N-виниламиды, такие как поли-N-винилформаид (ПВФА) и поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА). Биосовместимый нетоксичный ПМВАА представляет интерес как полимер – носитель лекарственных соединений. Однако трудность получения на их основе пленок и волокон с удовлетворительными физико-механическими свойствами ограничивает возможность их широкого применения.

Одним из наиболее удобных и доступных способов придания новых функциональных свойств полимерным материалам является смешение полимеров в общем растворителе или в расплаве. Практически важным представляется получение композитных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые производные целлюлозы, а модифицирующим компонентом – синтетические полимеры.

На совместимость полимеров в готовых композиционных изделиях влияют многие факторы, к которым относится химическое строение полимеров и их физико-химические свойства, а также используемый общий растворитель. В работе [2] показано, что области составов, в которых МЦ совместима с ПВФА, зависят от природы используемого общего растворителя (вода или ДМСО). В смесях гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) с ПВФА увеличивается область составов, в которых полимеры совместимы [3]. В случае использования натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) наблюдается ее совместимость с ПВФА во всем изученном интервале составов [4]. При переводе NaКМЦ в Н-форму совместимость эфира целлюлозы с ПВФА полностью теряется.

В работе [5] изучены свойства композиционных пленок МЦ – ПМВАА, полученных из растворов смесей полимеров в воде и ДМАА, и установлено влияние природы растворителя на область составов, в которых МЦ совместима с ПМВАА, и на физико – механические свойства композитных пленок. В пленках, сформованных из водных растворов, полимеры совместимы при содержании ПМВАА до 30%, а в пленках, полученных из растворов в ДМАА, полимеры совместимы при содержании ПМВАА до 50%. Полученные из водных растворов пленки обладают удовлетворительными прочностными характеристиками при содержании ПМВАА до 30%. В пленках, сформованных из растворов в ДМАА, заметное ухудшение физико- механических свойств наблюдается при содержании в них ПМВАА более 10%. Также показано, что введение добавок ПМВАА в матрицу МЦ приводит к замедлению скорости кристаллизации эфира целлюлозы и не зависит от природы растворителя. В области составов, в которых МЦ и ПМВАА совместимы или частично совместимы, формируются смешанные аморфные структурные образования. Представляет научный и практический интерес расширить ряд эфиров целлюлозы и выявить влияние химического строения водорастворимых эфиров на

их совместимость с ПМВАА, а также структурную организацию композиционных пленок и их физико-механические свойства.

В настоящей работе были изучены смеси ПМВАА с гидроксиэтилцеллюлозой (ГЭЦ) и гидроксипропилцеллюлозой (ГПЦ). Предварительно отдельно были приготовлены водные 3%-е (масс) растворы эфиров целлюлозы и ПМВАА и отфильтрованы под давлением. Затем растворы смешивали в требуемых пропорциях, механически перемешивали и после деаэрации растворов отливали пленки при комнатной температуре способом сухого формования.

С помощью метода динамического механического анализа (ДМА) определяли температуры релаксационных переходов, а по значениям температуры стеклования T_g судили о совместимости полимеров в пленках. Установлено, что ГЭЦ и ГПЦ совместимы с ПМВАА во всех изученных интервалах составов (наблюдается только одна температура стеклования в композиционных пленках).

С помощью рентгеновской дифракции изучена структурная организация композиционных пленок ГЭЦ – ПМВАА и ГПЦ – ПМВАА (рис. 1, 2). На рентгенодифрактограммах ГЭЦ и ГПЦ наблюдаются характерные рефлексы при углах 2θ 8.0 - 9.0° и 20.0 - 21.0°. Для ПМВАА наблюдаются характерные рефлексы при 2θ 11.5 и 22.6° град., относящиеся к рассеянию семействами плоскостей [110] и [020].

Показано, что введение добавок ПМВАА в матрицы ГЭЦ и ГПЦ приводит к замедлению процессов кристаллизации эфиров целлюлозы. Новых структур в композиционных пленках не образуется. Полагаем, что в смешанных структурных образованиях макромолекулы разноименных полимеров находятся преимущественно аморфном состоянии.

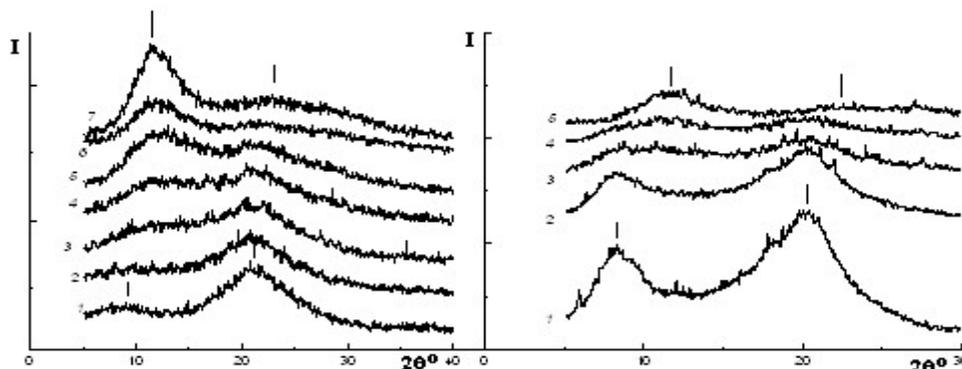


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы пленок ГЭЦ (1), смесей ГЭЦ – ПМВАА (2 – 6) и ПМВАА (7), полученных из водных растворов. Содержание ПМВАА 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 90(6) мас. %

Рис. 2. Рентгенодифрактограммы пленок ГПЦ (1), смесей ГПЦ – ПМВАА (2 – 4) и ПМВАА (5), полученных из водных растворов. Содержание ПМВАА 10 (2), 50 (3) и 70 мас. % (4)

В таблице 1 представлены механические характеристики полученных пленок. В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний определяли величины модуля упругости E , предела пластичности σ_n , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ε_p . Величину T_g определяли по изменению модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\tan\delta$, как показано в [2, 3, 5]. Видно, что по мере увеличения в композиционных пленках доли ПМВАА пленки становятся все более хрупкими. Более прочными являются пленки ГЭЦ – ПМВАА. Полученные из водных растворов пленки ГЭЦ – ПМВАА обладают удовлетворительными прочностными характеристиками при содержании ПМВАА до 70%. В пленках, сформованных из растворов ГПЦ – ПМВАА, заметное ухудшение физико-механических свойств наблюдается при содержании в них ПМВАА более 50%.

Таблица 1. Механические характеристики пленочных материалов, полученных из водных растворов смесей ГЭЦ – ПМВАА и ГПЦ – ПМВАА и значения T_g , определенные методом ДМА

Содержание ПМВАА, масс. %	Механические характеристики				Температура T_g , °C		
	E, МПа	$\sigma_{п}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\varepsilon_{р}$, %	по E''	по tg δ	T*
Пленки ГЭЦ – ПМВАА							
0	219±11	6	45±3	62±3	94	115	130
10	276±35	9±2	43±4	54±3	-	-	-
20	406±29	11±1	43±3	49±4	73	114	140
30	441±21	12±1	39±2	56±4	85	104	125
50	468±29	13±1	26±2	41±2	102	123	145
70	1850±85	42±2	35±2	11±1	121	134	165
90	1940±30	42±2	38±2	3.5±0.5	134	146	165
100	2760±50	38±2	35±2	1.5±0.2	135	148	170
Пленки ГПЦ – ПМВАА							
0	639±38	13±1	21±1	66±5	88	90	125
10	735±31	15±1	22±2	46±4	-	110	145
20	887±94	18±2	27±3	42±5	-	123	145
30	1190±41	24±1	29±2	26±4	-	129	154
50	1380±45	27±1	26±1	12±2	133	147	165
80	1680±75	31±3	28±2	1.9±0.2	138	147	165
90	Хрупкие пленки (разрушаются при резке)				134	146	170
100	Хрупкие пленки (разрушаются при резке)				136	148	170

T* - максимальная температура, достигнутая в процессе ДМА.

Список литературы

1. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ. Санкт-Петербург: изд-во «Профессия», 2014. 299 с.
2. Бочек А.М., Sh.Nishiyama, Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Полторацкий Г.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Смирнова В.Е., Абалов И.В., Лаврентьев В.К., Власова Е.Н., Волчек Б.З. Свойства композиционных пленок метилцеллюлозы с поли-N-винилформамидом, полученных из растворов в воде и диметилсульфоксиде. // Высокомолекулярные соединения. 2011. Сер. А. Т. 53. № 5. С. 716-725.
3. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Юдин В.Е., Гофман И.В., Абалов И.В., Лебедева М.Ф., Калюжная Л.М., Лаврентьев В.К. Свойства водных растворов смесей гидроксипропилцеллюлозы с поли-N-винилформамидом и композиционных пленок на их основе. // Высокомолекулярные соединения. 2012. Сер. А. Т. 54. № 9. С. 1409-1416.
4. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Гофман И.В., Лаврентьев В.К. Свойства смесей водных растворов карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поли-N-винилформамидом и полученных композиционных пленок. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524-1529.
5. Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Гофман И.В., Абалов И.В., Попова Е.Н., Юдин В.Е., Лаврентьев В.К., Панарин Е.Ф. Свойства растворов смесей метилцеллюлозы с поли-N-метил-N-винилацетамидом в воде и диметилацетамиде и полученных композитных пленок. // Высокомолекулярные соединения. 2014. Сер. А. Т. 56. № 2. С. 158-169.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГИСТОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ

Ишунина Т.А. (Кафедра гистологии, эмбриологии, цитологии, ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Курск, ishunina@gmail.com)

Большинство из имеющихся в арсенале гистолога основных красителей импортного производства (табл.1), что ограничивает их доступность и существенно влияет на стоимость. Как видно из приведенной ниже таблицы, цена за 1 кг красителя чаще всего превышает 20000 рублей (при сроке хранения 3 года). Часть основных красителей применяется для выявления полисахаридов (в т.ч. муцина).

Таблица 1. Основные (ядерные) красители в гистологии. Данные о производителях и стоимости на основании интернет-страниц поставщиков

Краситель	Цена, рб за кг	производитель	недостатки
Гематоксилин	50000	Имп (США)	Созревание в течение нескольких дней
Тионин	28000		Фоновое окрашивание
Крезильовый фиолетовый	1600000	Имп (Франция)	Используется в основном для моноокрашивания нервной ткани
Кристалл. фиолетовый	5500	Имп (Франция)	Легко и быстро растворяется в спиртах низкой концентрации
Метиленовый синий	10000-11000	Россия/Имп (Испания)	Легко и быстро растворяется в спиртах низкой концентрации, окрашивает нуклеиновые кислоты только при рН=3, используется для
Альциановый синий	20000	Имп	Легко и быстро растворяется в спиртах низкой концентрации, используется в основном для окраски муцина и др. полисахаридов
Кармин	75000	Имп (Япония)	Используется для выявления полисахаридов, время окрашивания ядер клеток до 24 часов, требуется кипячение раствора и добавление 40% формалина
Галлоцианин	58000-67000	Россия	Используется для выявления полисахаридов, для окраски ядер клеток требуется заливка в желатин, краситель нужно кипятить, время окраски 24-48ч.
Сафранин	21000-28000	Имп	Требуется фиксация в тетраоксиде осмия, время окрашивания -24 часа, дифференцировка в солянокислом спирте

В случае использования для окраски ядер требуется создание определённых условий: например, метиленовый синий окрашивает ядра клеток при рН = 3, в ряде случаев требуется кипячение, добавление токсичных ингредиентов (формалин), специальные методы фиксации. Ароматическая структура этих красителей приводит к тому, что многие из них легко и быстро растворяются в спиртах низкой концентрации, что требует быстрой дегидратации, которая может повлиять на качество препаратов. Время окрашивания в ряде случаев составляет от 24 до 48 часов [1].

В связи с указанными недостатками, целью настоящего исследования стала разработка простых методов гистологического окрашивания на основе широко распространённого и дешёвого растительного сырья Курской области с использованием нетоксичных и доступных ингредиентов.

Для получения основных красителей готовились спиртовые экстракты плодов чёрной смородины (*Ribes nigrum* L.), черноплодной рябины (*Aronia melanocarpa*), бузины чёрной

(*Sambucus nigra*) и винограда сорта «Изабелла» (*Vitis labrusca* x *Vitis vinifera*) [2,3]. Перечисленные ягоды имеют значительное морфологическое сходство. Общим в химическом составе является высокое содержание красящих пигментов – антоцианов, которые к тому же обладают целым рядом лечебных свойств: оказывают благоприятное воздействие на зрение, обладают антиоксидантными свойствами, что довольно широко используется для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Следует отметить и их противоопухолевые и противовоспалительные эффекты [4]. Высокое содержание красящих антоциановых пигментов в изучаемых экстрактах подтверждено качественными реакциями с добавлением растворов аммиака и натрия гидрокарбоната.

В качестве протравных солей апробированы различные виды квасцов, купоросов и серно-кислый магний. Наилучшие результаты получены при использовании медного купороса, который добавляют в спиртовую выжимку плодов после 4, 7, 10, 14 и 19-дневного настаивания перед окрашиванием. Срок годности готового раствора до 4-х и более недель. Им можно пользоваться несколько раз. Время окрашивания – 30-40 минут.

Все полученные красители избирательно окрашивают ядра в фиолетовый (различных оттенков) или красный цвет и особенно хороши для изучения цитоархитектоники головного и спинного мозга. Можно говорить о явном преимуществе новых красителей, которые не дают фона и позволяют отчётливо определять границы клеток и их ядер (рис. 1).

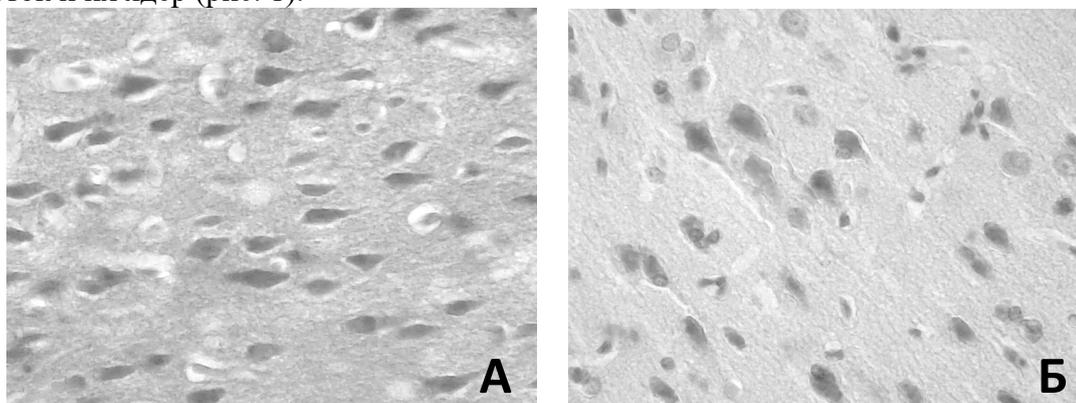


Рис.1. Окрашивание гистологических срезов головного мозга крысы рутинным синтетическим красителем крезидовым фиолетовым (А) и новым красителем на основе черноплодной рябины (Б)

При сравнительном исследовании новых антоциановых красителей учитывались интенсивность окрашивания, срок годности как экстракта, так и готового раствора, а также пропорциональное соотношение сырья: экстрагент. Наилучшими среди новых красителей оказались экстракты черноплодной рябины. К их достоинствам следует отнести крупные размеры легко собираемых плодов, что экономично влияет на себестоимость красителя и позволяет получить приблизительно 1,4 литра красителя из 1кг ягод. Отличные тинкториальные свойства продемонстрированы после 4-дневной экстракции и соотношении 1,25-1,3:1 сырьё: экстрагент. При этом красящие свойства экстракта сохраняются на протяжении как минимум 6 месяцев, а готового раствора – более 4-х недель.

Особенности ягод позволяют готовить экстракты с предварительным удалением жидкой сокодержавшей части. При этом интенсивность окраски срезов значительно увеличивается. Краситель на основе черноплодной рябины можно сочетать с цитоплазматическими красителями, например эозином, что позволяет рекомендовать его в качестве альтернативы гематоксилину. Учитывая отличные результаты окрашивания срезов головного мозга, экстракт черноплодной рябины способен заменить очень дорогой импортный аналог крезидовый фиолетовый.

Наименьший срок хранения у экстрактов чёрной смородины. Время экстракции не должно превышать 4-7 дней, готовый раствор пригоден в течение 7 дней. При более длительной экстракции или хранении раствора наблюдается повышение значения pH и связанные с этим изменения тинкториальных свойств, проявляющиеся в меньшей интенсивности окрашивания ядер и большей степени окрашивания цитоплазмы. Краситель самостоятельно переходит из ядерного в цитоплазматический. Это может быть связано с высоким содержанием аскорбиновой кислоты, которая негативно влияет на сохранность и стабильность антоциановых пигментов. В связи с этим в настоящее время ведётся поиск оптимального режима хранения смородиновых экстрактов.

При приготовлении экстрактов бузины чёрной рекомендуется более длительная экстракция в течение 10-14 дней. Интенсивность окраски срезов 4-дневными настоянками значительно меньше, чем у 10, 14, и 17-дневных. Наличие в гроздьях ягод различной степени зрелости также влияет на исход окрашивания. Соотношение сырья: экстрагент должно быть не ниже 1,8-2:1. При соотношении 1,5:1 интенсивность окрашивания снижается.

Химический механизм избирательного окрашивания ядер новыми красителями связан с химической структурой их красящих пигментов антоцианов, в которой всегда присутствует катион – оксониевый кислород. Предполагается, что каждый мононуклеотид ДНК и РНК связывается через фосфатную группу с одним катионом красителя. При этом основные свойства оксониевый кислород проявляет лишь при кислых значениях pH. Использование водных растворов для приготовления красителя нежелательно, так как антоцианидины легко гидратируются в водной среде и становятся крайне чувствительными к колебаниям pH, которые в этом случае неизбежны. Это может привести к обесцвечиванию из-за появления бесцветных форм – жёлтых халконов. Указанные особенности были учтены при выборе экстрагента. Согласно собственным и литературным данным [5], спирт является предпочтительным, т.к. он увеличивает количество красящих пигментов в растворе, обеспечивает их большую стабильность и максимальную сохранность. При использовании горячей воды в качестве экстрагента для получения красителей из тех же плодов черноплодной рябины отмечена очень низкая интенсивность окрашивания срезов и очень короткий срок хранения готового красящего раствора. Во всех случаях использования горячей воды для экстракции красящих веществ из растительного сырья, либо приготовления красящих растворов на основе сока получались одноразовые красители. В случае использования сока для стойкости окраски приходилось добавлять этанол. Когда в качестве экстрагента применяли 90% спирт, получали стойкую окраску, не изменяющую интенсивности при экспозиции в ксилоле и последующем хранении срезов.

В химическом механизме окрашивания активное участие принимают соли металлов-комплексобразователей. Атом металла связывается с кислородом оксигруппы, а с карбонильным кислородом (или атомом в азогруппе), имеющим неподелённую пару электронов, образует донорно-акцепторную связь. При этом металл оказывает влияние на всю сопряжённую систему своей электронной оболочкой и зарядом ядра [6,7]. В зависимости от типа протравной соли и входящего в неё металла будет отличаться окраска. Например, при использовании в качестве протравы для экстракта винограда медного купороса ядра клеток окрашивались в синий цвет, а при добавлении сернокислого магния – в красный [3].

Следует отметить, что антоцианидины по строению сходны с основными гистологическими красителями. Для них также характерны ароматическая структура и наличие катиона. На рисунке 2 показаны структурные формулы наиболее часто встречающегося антоцианидина – цианидина, и гистологических красителей ядерного типа: метиленового синего, крезилового фиолетового и галлоцианина.

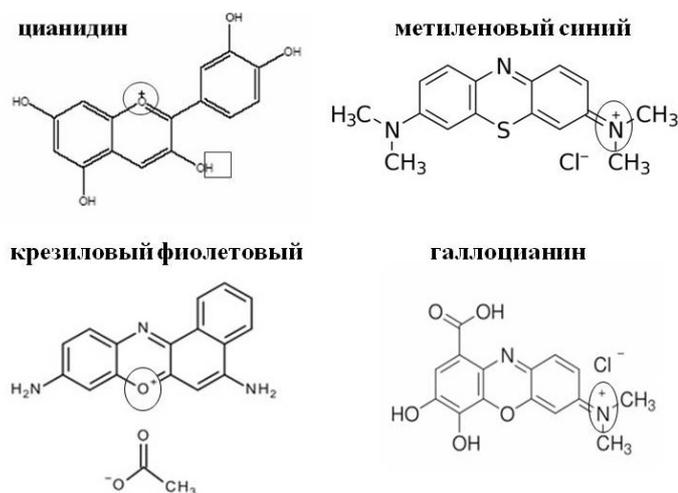


Рис. 2. Структурные формулы растительного красящего пигмента цианидина и синтетических гистологических красителей ядерного типа (метиленового синего, крезилового фиолетового и галлоцианина). Кругом отмечен катион, отвечающий за основные свойства

На основе растительного сырья Курской области помимо ядерных красителей можно получить весьма представительную группу цитоплазматических красителей. Причём синтезировать их можно из любой части растения (цветков, листьев, коры). Наилучшие результаты во всех случаях получены при использовании в качестве протравы железного купороса. Для экстрактов цветков интенсивность окраски зависела в большей степени от периода цветения и в меньшей степени от соотношения сырьё:экстрагент, которое может варьировать от 1:1 до 1:2-2,5. Краситель жёлтого цвета получен из экстракта цветков донника лекарственного. Краску зеленоватого оттенка получили на основе экстракта цветков бархатцев. Неплохие красители были получены из коры дуба и вишни [8]. Красящими пигментами этих красителей являются производные флавонола (рутин, кверцетин) и флавона (лютеолин) [9-12]. Наличие в структуре этих пигментов фенольных ОН-групп, как у известного всем эозина, объясняет слабокислые свойства новых цитоплазматических красителей. Механизм гистологического окрашивания заключается в образовании прочных комплексов между ионами железа (железный купорос в качестве протравы) и фенольными гидроксильными и карбонильными группами указанных флавоноидов.

Таким образом, в результате выполненных в данной работе исследований получены новые ядерные и цитоплазматические красители на основе доступного сырья Курской области, которые могут заменить красители импортного производства. К преимуществам новых красителей следует отнести: доступность сырья, дешёвую себестоимость, простоту приготовления красителей и схемы окраски, возможность повторного использования. Кроме того, не используются токсичные вещества (соляная кислота), отсутствует необходимость дозревания растворов, их можно использовать сразу.

Список литературы

1. Милованова З.П., Лысенко Л.В. Общие принципы и методы окрашивания гистологических препаратов // Микроскопическая техника. Руководство для врачей и лаборантов под редакцией Д.С. Саркисова и Ю.Л. Перова. М.: Медицина, 1996. 544с.
2. Ишунина Т.А., Солоненко О.В. Гистологический краситель на основе антоцианов ягод черноплодной рябины (*Argonia melanocarpa*) // Морфологические ведомости. 2014. №4. С. 58-61.
3. Ишунина Т.А. Гистологические красители на основе экстрактов ягод винограда и чёрной смородины // Морфологические ведомости. 2015. №4. С. 65-68.
4. Макаревич А.М., Шутова А.Г., Спиридович Е.В., Решетников В.Н. Функции и свойства антоцианов растительного сырья // Труды БГУ. 2009. Т. 4. С. 147-157.

5. Саввин П.Н., Комарова Е.В., Болотов В.М., Шичкина Е.С. Исследование натуральных каротиноидно-антоциановых красителей // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 135-138.
6. Михеев В.В., Миронов М.М., Абдуллина В.Х. Химия красителей и крашения. Учебное пособие // Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 81с.
7. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Скрыпник Л.Н. Природные антиоксиданты (экологический аспект). Калининград: Изд. БФУ им. И. Канта. 2011. 111с.
8. Ишунина Т.А., Савинова О.В., Шепелева Т.А. Гистологические красители на основе экстрактов коры дуба и вишни // Морфологические ведомости. 2015. №3. С. 58-60.
9. Бубенчикова В.Н., Дроздова И.Л. Изучение состава фенольных соединений донника лекарственного методом ВЭЖХ // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38, №4. С. 24-25.
10. Федосеева Л.М., Харлампович Т.А. Изучение некоторых водорастворимых соединений донника лекарственного травы (*Melilotus officinalis* L.) // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 153-157.
11. Папаяни О.И., Духанина И.В., Сергеева Е.О. Изучение химического состава и антимикробной активности сухого экстракта из цветков бархатцев распротёртых (*Tagetes Patula* L.) // Известия Самарского Научного центра РАН. 2012. Т. 14, №5. С. 742-744.
12. Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Целуковская М.М. Компонентный состав биологически активных веществ донника лекарственного (жёлтого) // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 111-114.

MICRO- AND NANOCRYSTALLINE CELLULOSES AS SUBSTANCES FOR PROCESSING NEW CELLULOSE-BASED NANOCOMPOSITES

Kotelnikova N. E. (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, nkotel@mail.ru)

Mikhailidi A. M. (St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, amikhailidi@yahoo.com)

One of great scientists told that any idea went through the three stages of development:

- first, when they say: “*this is not really*”;
- second: “*there is something in it*”;
- third: “*the whole world knows it for ages*”.

This happened just with microcrystalline cellulose (MCC), and since the pioneering work of O. Battista [1], it is now well admitted that MCC consisting of anisometric particles is a substance with wide field for promising application. The processing and properties of MCC were then widely enlarged and profoundly investigated by FMC Corporation. FMC organized processing of MCC in an industrial scale [2].

We have begun the research on the preparation, properties and modification of MCC in IMC RAS in 1966. This study included many collaborative groups and led to a number of publications and patents [3]. These investigations have initiated new researches in our and foreign countries and have been extended to a **nanotechnology range**, which was defined as “the technology where dimensions or tolerances in the range 0.1 to 100 nm (from the size of an atom to the wavelength of light) play a critical role” [4], and have been evolved in various directions. One of them was the processing of **new nanoscale materials** (NSM) on the basis of MCC.

Three main prospective cellulose products, which already large-scaled in industry all over the world, have been obtained in the last two decades. They are as follows: **microfibrillated cellulose (MFC)**, **nanofibrillar cellulose (NFC)** and **nanocrystalline cellulose (CNC)**. All of them were derived from natural renewable products and were isolated from those by acid hydrolysis processing. A simplified illustration of the processing of the nanoscale materials and their application is shown in Fig. 1.

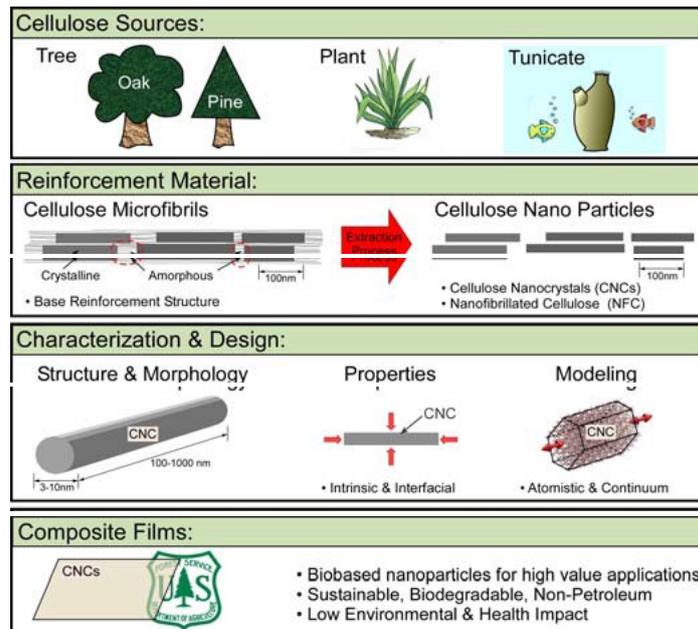


Fig. 1. Overview on the preparation of MFC, NFC and NCC from natural renewable resources. Cleaving native cellulose nanofibers from plant cell wall material. Strong acidic hydrolysis leads to rod-like highly crystalline cellulose I nanowhiskers, whereas milder hydrolysis and shearing allows long and enlarged nanofibers. The diameters of the fibers are in the nanometer range [5].

The studies on MFC, NFC and NCC have been stimulated with new high-level instrumental methods. The most part of them has been used to their chemical and physical modification and application as substances with reinforcement potential to bio-nanocomposites.

The term “nanocomposite” describes a class of two-phase materials where one of the phases has at least one dimension lower than 100 nm. The main reason in using cellulose nanofibers in composite materials is due to the potentially high stiffness of the cellulose fibers for reinforcement. The composite materials reinforced with them have found many potential applications in important fields like electronic and electrical industry, constructions, biomedicine and cosmetics, paper industry, packaging (Fig. 2) [6, 7].

Application of MFC, NFC and NCC in composites has many advantages. Nevertheless, their use is limited, due to that they admit from their strong hydrophilic character which causes the irreversible agglomeration during drying and agglomeration in non-polar matrices during composing. To avoid these disadvantages, modification of the surface properties of MFC, NFC and NCC was applied using esterifying agents [8]

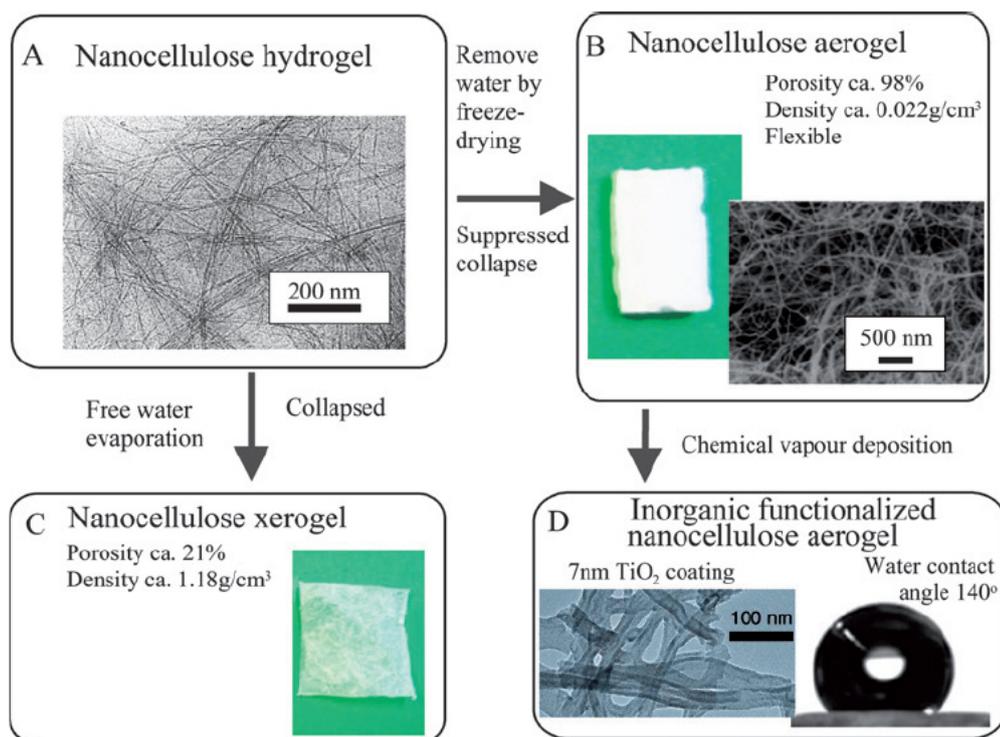


Fig. 2. Native cellulose nanofibers containing cellulose I crystal structure as cleaved from macroscopic cellulose fibers by a combination of enzymatic treatment and shearing. (A) Cryo-TEM of a (aqueous) hydrogel at a concentration of 2%wt, showing mostly 5–6 nm native cellulose nanofibers. (B) Freeze drying to remove water allows lightweight aerogels. Some aggregation of the nanofibers takes place during the water removal. (C) Free evaporation of water from hydrogels leads to a major collapse of the network structure. The samples even start showing some translucence. (D) The aerogels can be modified. TEM illustrates exhibited promising properties

References

1. O.A. Battista. Microcrystal Polymer Science.1975. McGraw-Hill. Inc.
2. www.fmc.com
3. G.A. Petropavlovsky., N.E. Kotelnikova. Wood Chemistry. 1979, 6, 3.
4. A.B. Mabrouk, et al. Cellulose. 2012, 19, 843.
5. R. Wagner et al. TMS 139th Meeting. 2010, 2, 689.
6. O. Ikkala et al. Faraday Discuss. 2009, 143, 95.
7. A.N. Frohe, et al. U.P.B. Sci. Bull. 2011. B 73, 133.
8. P. Tingaut, et al. www.intechopen.com

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

¹Мартакова Ю. В., ²Михаилиди А. М., ¹Удоротина Е. В., ³Котельникова Н. Е.
¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, улуа100287@mail.ru
²Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
г. Санкт-Петербург,
³Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург)

Среди природных полимеров целлюлоза является основным сырьем для получения химических материалов с разнообразными свойствами. Это определяется ее широким

распространением в природе, химической структурой и наличием реакционноспособных функциональных групп. Возможности функционализации целлюлозы чрезвычайно многообразны, однако они недостаточно реализованы на практике. Одним из малоиспользуемых путей функционализации является получение целлюлозных гидрогелей (ГГ).

Применение целлюлозы базируется на использовании продуктов ее физико-химической трансформации, чаще всего этерификации. Модифицированные производные целлюлозы в водных системах могут формировать гидрогели. Такие ГГ характеризуются высокими сорбционными свойствами, малым количеством (до 1-3%) полимера в основной массе производного «целлюлоза–вода» и могут быть использованы для создания функциональных материалов широкого спектра назначения, в том числе биомедицинского. Однако существуют другие пути получения гидрогелей на основе целлюлозы.

Данное исследование посвящено получению и изучению гидрогелей, полученных путем регенерации из растворов порошковых целлюлоз в системе ДМАА/LiCl.

Материалы и методы

Использованы образцы древесной лиственной лигноцеллюлозы и льняного волокна, полученного из коротковолокнистого льна-межеумка. Для получения образцов в порошковой форме проводили гидrolитическую деструкцию природных лигноцеллюлоз в 10%-ном водном растворе азотной кислоты [1]. Растворение образцов порошковых лигноцеллюлоз (ПЦ) в системе ДМАА/LiCl проводили, как описано в [2].

Получение регенерированных из растворов образцов в виде ГГ осуществляли при медленном удалении растворителя, которое сопровождалось образованием гелеобразной субстанции и его частичной контракцией. Образовавшиеся гели промывали дистиллированной водой до полного удаления растворителя, в результате чего получали гидрогели (рис. 1). Образцы ГГ высушивали лиофильно с помощью аппарата Alpha 2-4 LD plus (фирма Martinchrist, ФРГ).



Рис. 1. Дигитальное изображение гидрогелей, сформированных из растворов льняной (слева) и лиственной (справа) порошковых лигноцеллюлоз

Величины равновесного содержания воды (PCB) в гидрогелях в набухшем состоянии определяли гравиметрически. Величину PCB (масс. %) рассчитывали по уравнению:

$$PCB = [(W_2 - W_1) / W_1] \cdot 100$$

где W_2 – масса набухшего геля или гидрогеля, г, W_1 – масса ПЦ в исходном растворе, г, использованном для гелирования.

Для определения величины равновесного набухания (РН, г/г) в средах с различными значениями рН регенерированных образцов, высушенных лиофильно, навески ГГ_{лиоф} помещали в среды с рН 2.0, 6.5 и 10.0 и выдерживали в течение суток при температуре 22 °С при жидкостном модуле образец/раствор, равном 1/100. Дистиллированную воду использовали в качестве стандарта с рН 6.5, растворы с рН 2.0 и 10.0 готовили разбавлением дистиллированной воды концентрированными растворами HCl или NaOH.

Контроль pH осуществляли на pH метре pH-150 МИ (ООО «ИТ», Россия). Величины набухания (масс. %) рассчитывали по уравнению:

$$PH = [(W_3 - W_4)/W_4] \cdot 100$$

где W_3 – масса набухших в средах образцов ГГ_{лиоф}, г, W_4 – вес высушенных после набухания образцов, г.

Определение удельной поверхности образцов проводили по сорбции красителя метиленового голубого (МГ). Образец выдерживали в растворе МГ с концентрацией 40 мг/л. Измеряли оптическую плотность отработанного раствора на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01. Максимальную адсорбционную способность A_{max} , мг/г вычисляли как разницу концентрации МГ до адсорбции и после достижения равновесия по уравнению [3]:

$$A_{max} = (c_0 - c_{eq}) V/m_s$$

где c_0 и c_{eq} – концентрации растворов МГ, мг/л, исходного и после достижения равновесия соответственно, V – объем раствора МГ, использованного для адсорбции, л, m_s – масса образца, г.

Удельную поверхность (УП) образцов определяли как полную поверхность, которая находится в контакте с раствором МГ и выражали в г/м² образца. Средняя площадь, занимаемая молекулой МГ при взаимодействии на поверхности твердое тело–жидкость и соответствующая мономолекулярному слою, составляет 130 Å (X_m). УП вычисляли по уравнению [4]:

$$УП = X_m N A_{max}/M_w$$

где A_{max} – максимальная адсорбционная способность образца, X_m – мономолекулярная емкость МГ, моль/г, N – число Авогадро, моль⁻¹, M_w – молекулярная масса МГ.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 88. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния снимали в просвечивающем режиме на дифрактометре Huber 420/511 с 4-цикловым гониометром (а Huber 420/511 four-circle goniometer).

Обсуждение результатов

Представленный на рис. 1 гидрогель из раствора лиственной лигноцеллюлозы, был оптически прозрачным и бесцветным, ГГ, полученный из раствора льняной лигноцеллюлозы, имел легкую опалесценцию и светло-бежевую окраску.

Механизм растворения образцов лигноцеллюлоз и образования гидрогелей из растворов представлен на рис. 2.

Под действием растворителя, проникающего между целлюлозными цепями, происходит разрыв меж- и внутримолекулярных водородных связей с образованием свободных целлюлозных цепей, распределяющихся в объеме растворителя, в результате чего происходит растворение лигноцеллюлоз.

Растворы отливали в формы, в которых происходило медленное удаление растворителя и образование гелеобразных субстанций, сопровождающееся контракцией. После отмывки гелей от растворителя получали гидрогели с новой системой Н-связей целлюлозных ОН-групп и воды. Таким образом, водородные связи в целлюлозной цепи, разрушающиеся в процессе растворения, заново реконструировались в гидрогелях в виде новой сети водородных связей по механизму самоорганизации. Во время лиофильного высушивания при удалении воды происходил коллапс гидрогеля за счет сжатия Н-связей.

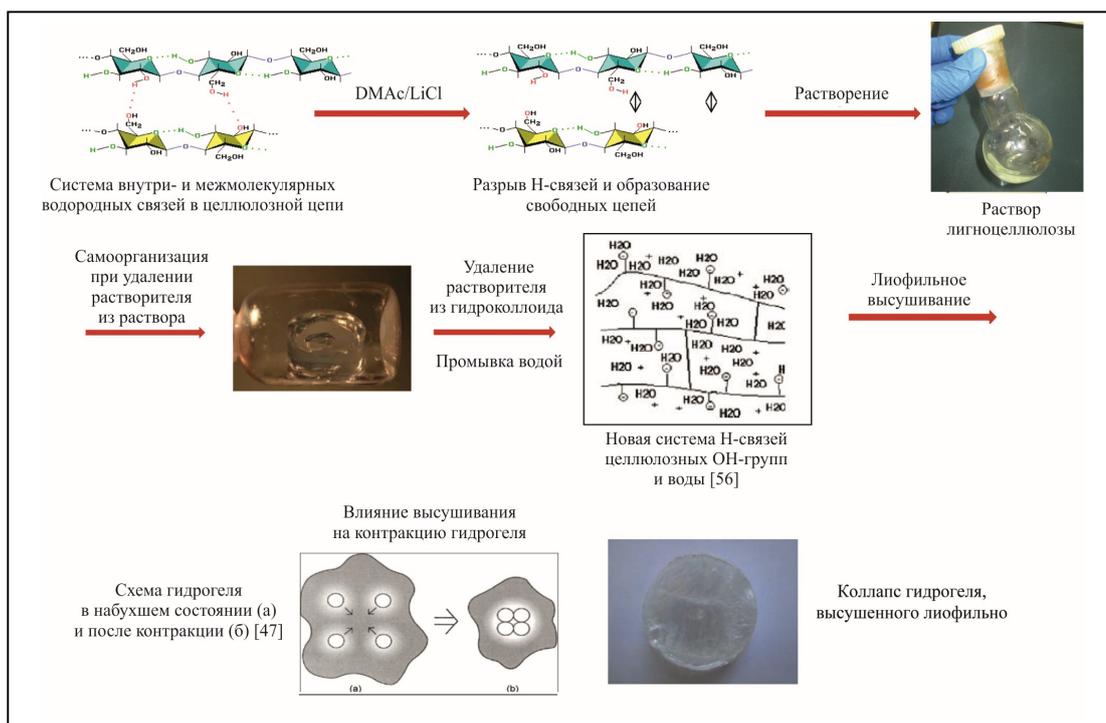


Рис. 2. Схема мультистадийного процесса растворения и регенерации целлюлозных образцов из растворов в ДМАА/LiCl

Важными показателями функциональных гидрогелей являются равновесное содержание воды, удельная поверхность и величина равновесного набухания (табл. 1). Из данных таблицы следует, что ГГ из раствора льняной целлюлозы содержит 2500 масс. % воды, а ГГ из раствора лиственной целлюлозы – 2800 масс. %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидрогели являются супернабухшими системами, при этом величины РСВ во много раз превышают аналогичные значения исходных порошковых целлюлоз.

Таблица 1. Равновесное содержание воды в гидрогелях и удельная поверхность образцов

Образец геля или ГГ, полученного из раствора:	РСВ масс. %	УП, м ² /г		
		ПЦ	Гидрогель	ГГ лиоф
льняной целлюлозы	2500	4.7	41	5.5
лиственной целлюлозы	2800	5.7	45	6.2

Величины удельной поверхности гидрогелей, составляют 41 для льняной и 45 м²/г для лиственной целлюлоз, лиофильно высушенные ГГ имеют величину УП в 7-8 раз ниже. Таким образом, ГГ имеют как высокие величины равновесного содержания воды, так и высокие величины УП, при этом они существенно выше, чем для образцов порошковых целлюлоз, использованных для растворения. Порошковые целлюлозы имеют развитую капиллярно-пористую структуру между волокнами и фибриллами, доступную для растворов, однако структура гидрогелей является более доступной по отношению к воде и раствору красителя.

Величины равновесного набухания (РН) регенерированных и лиофильно высушенных ГГ зависят от рН среды. Наибольшие значения РН получены при набухании ГГ на основе лиственной целлюлозы в среде с рН=10.0 (5.5 г/г), при набухании в среде с рН 2.0 РН ниже (4.4 г/г), наименьшие величины РН получены в среде с рН=6.0 (3.4 г/г). Аналогичная закономерность наблюдается для ГГ на основе льняного волокна. Зависимость набухания ГГ от рН среды позволяет отнести их к так называемым “smart” материалам.

Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРС) гидрогеля, полученного из раствора лиственной порошковой целлюлозы, и воды, приведенной для сравнения, представлены на рис. 3.

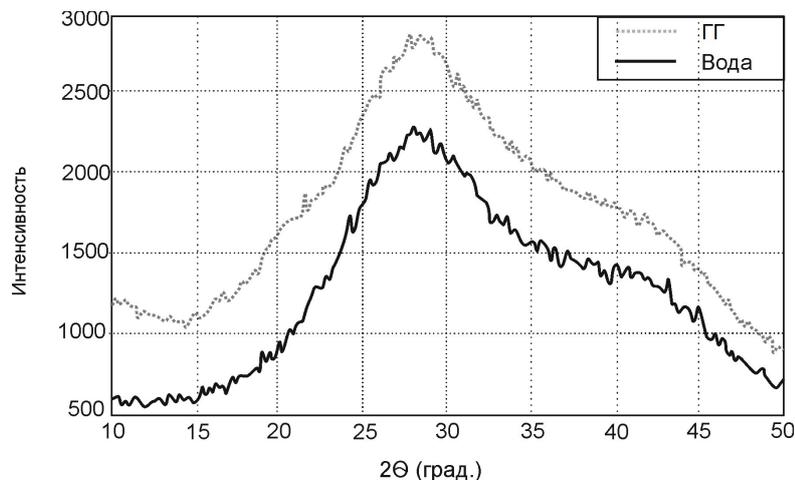


Рис. 3. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния ГГ лиственной целлюлозы и воды

Как известно, рентгеновские дифрактограммы порошковых целлюлоз содержат рефлексы, характерные для кристаллической структуры целлюлозы I, которая является алломорфом природной целлюлозы [5]. Дифрактограмма гидрогеля (рис. 3) не содержит рефлексов кристаллической целлюлозной решетки. Дифрактограммы ГГ и воды не отличаются друг от друга и содержат размытое гало в области 2θ от 20° до 45° . Это означает, что концентрация растворенной целлюлозы в гидрогеле мала, а количество поглощенной и удерживаемой воды гидрогелем очень велико.

Заключение

Гидрогели из растворов порошковых лиственной и льняной целлюлоз в ДМАА/LiCl являются супернабухшими системами с высокими значениями удельной поверхности и равновесного содержания воды, что позволяет их отнести к так называемым “*smart*” полимерам. Сочетание исследованных свойств гидрогелей предопределяет широкий диапазон областей их применения, а именно в качестве мембран, ионообменных композиций, сорбентов для аналитических и препаративных целей, носителей лекарственных средств, ранозаживляющих покрытий и т.п.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-21-3-11

Список литературы

1. Т.П. Щербакова, Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцова, *ХПС*. 3 (2011).
2. Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцова, Т.П. Щербакова, *ЖПХ*. 86, 1 (2013).
3. В. В. Tewari and C. O. Thornton, *Rev. Soc. Quím. Perú*, 76, 4 (2010).
4. F. Asghari, M. Jahanshahi and A. A. Ghoreyshi, *J. Chromatogr. A*, 1242, 35 (2012).
5. K. Leppanen, S. Andersson, M. Torkkeli and etc., *Cellulose*. 16, 6 (2009).

HYBRID NANOCOMPOSITES PREPARED BY REDUCTION OF INCORPORATED COPPER AND NICKEL IONS TO MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

Mikhailidi A. M. (St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, amikhailidi@yahoo.com),

Kotelnikova N. E. (Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, nhotel@mail.ru)

Synthetic procedures have been successfully developed to incorporate copper and nickel nanoparticles of different size and shape into the microcrystalline cellulose (MCC) template. As a result, MCC – nanoparticle hybrid nanocomposites have been prepared. The content of copper and nickel in the nanocomposites strongly depended on the experimental procedure, particularly on the reaction medium and the reducer type. The techniques WAXS, ASAXS, XANES, XPS, SEM and TEM were applied to illustrate specific features of the metal nanoparticle incorporation into the cellulose support and to study the structure of the cellulose-metal nanocomposites.

Polymer nanocomposites which consist of metal nanophase dispersed throughout a polymer scaffold are one of the major application areas for nanoscale technology which has been studied in the last decades. This is due to their novel functional material properties, which differ from both the isolated atoms and the bulk phase.

A large number of physical and chemical methods for the preparation of nanomaterials has been developed. In this study microcrystalline cellulose (MCC) was used as a porous template for copper and nickel particles. The properties of MCC have been described elsewhere [1]. The DP_v of MCC measured in the cadoxen solution was 170. The pore volume, the pore radius and the specific area were $2.16 \text{ cm}^3/\text{g}$, $20 \text{ }\mu\text{m}$, and $230 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

The synthesis procedure included diffusion of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from solutions of their salts CuSO_4 or $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ into the cellulose matrix and their reduction with reducers sodium boron hydride NaBH_4 , hydrazine sulfate $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ or hydrazine dihydrochloride $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ and potassium hypophosphite $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in various media. The media included H_2O or ammonium hydrate $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; sometimes glycerol was added [1, 2]. As a result MCC-Cu and MCC-Ni composites with various metal contents were prepared.

Experimental conditions, namely the type and the concentration of reducer, the reaction medium as well as the temperature of ions diffusion into the matrix and that of their reduction strongly affect the metal content in the bulk MCC-metal composites. The maximum Cu content in the bulk MCC-Cu samples was 13.0 w. % ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ medium, reducer cellulose itself) and the maximum Ni content in the bulk MCC-Ni samples was 12.8 w. % ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ medium, reducer $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Tab. 1).

The results obtained with WAXS indicated that the crystalline arrangement of the MCC template did not change during the formation of nanoparticles, i.e. the nanoparticles were anchored on the surface or in the amorphous parts of the microfibrils. The oxidation state of metals was determined from XANES results. Crystalline CuO , Cu_2O and Cu^0 nanoparticles were prepared with reducers cellulose itself, NaBH_4 and $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, correspondingly. Crystalline Ni^0 and NiO nanoparticles were synthesized with $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ and NaBH_4 , whereas Ni^0 nanoparticles in amorphous form were prepared with $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Table 1. Metal content in the bulk of MCC-metal nanocomposites (elemental analysis) and on the surface (XPS), and crystallite sizes of metal nanoparticles

Reducer or medium	Metal content in the bulk (max), w. %		Metal content on the surface (max), w. %		XANES and WAXS results			
	Cu	Ni	Cu	Ni	crystallite metal form		crystallite size, nm	
					Cu	Ni	Cu	Ni
NH ₃ ·H ₂ O	13.0	–	23.1	–	CuO	–	5.6–19.8	–
NaBH ₄	4.2	11.1	17.9	23.4	Cu ₂ O	Ni ⁰ , NiO	7.4–55	5–35
N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄	8.0	–	26.1	–	Cu ⁰ , Cu ₂ O	–	12.3–53.5 4.7 to 53	–
N ₂ H ₄ ·2HCl	–	10.0	–	31.5	–	Ni ⁰	–	10.8–13.5
KH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	–	12.8	–	5.8	–	Ni ⁰ (amorf.)	–	5–40

XPS results showed that the metal content on the fibre surface in the MCC-metal samples was much higher than that in the bulk (Tab. 1). The only exception was MCC-Ni samples prepared with KH₂PO₂·H₂O. In the XPS spectra of MCC-Cu and MCC-Ni samples prepared with NaBH₄, Cu¹⁺ (in Cu₂O) and Ni²⁺ (in NiO) predominate, respectively. In the samples prepared with N₂H₄·H₂SO₄ Cu⁰ and Ni⁰ are mainly distributed on the surface. A good correlation of these results with the determination of the crystalline phase of metals made with WAXS and XANES can be seen from the data listed in Tab. 1. These data also show that metals on the surface are only slightly subjected to further oxidation. Thus, the MCC matrix protected metal nanoparticles from oxidation not only in the bulk but also on the fibre surface.

SEM micrographs of MCC-Cu and MCC-Ni samples show their μm-scale structure. The globular spheres mainly aggregated into larger agglomerates on the fibre surface of the samples. TEM micrographs visualized the particle shape and size distribution in the bulk. The size of nanoparticles in the bulk was much smaller than that on the surface. Thus, the average size of Cu⁰ particles on the surface was 500-600 nm; Ni⁰ particles ranged 120-380 nm. However, the average size of copper nanoparticles in the bulk was only 5-25 nm and nickel nanoparticles was only 5-40 nm [3]. In the bulk and on the surface smaller particles clustered together to form larger aggregates of particles. The pores in the fibrous cellulose assisted separate growth of particles inside the fibres so that the particles were not as aggregated as on the surface of the fibres as seen by SEM.

References

1. Kotelnikova, N. E., Paakkari, T., Serimaa, R., Wegener, G., Windeisen, E., Kotelnikov V.P., Demidov, V.N., Schukarev, A.V. // *Macromol. Symp.*, 138: 175 (1999).
2. Kotelnikova, N. E., Wegener, G., Paakkari, T., Serimaa, R., Windeisen, E., Knoezinger, H., Scheithaet, M., Demidov, V.N., Schukarev, A.V., Gribanov, A.V. // *Cellul. Chem. Technol.* 36(5-6): 445 (2002).
3. Pirkkalainen, K., Vainio, U., Kisko, K., Elbra, T., Kohout, T., Kotelnikova, N., Serimaa, R., J. // *Appl. Cryst.* 40: 489 (2007).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВОДНО- ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

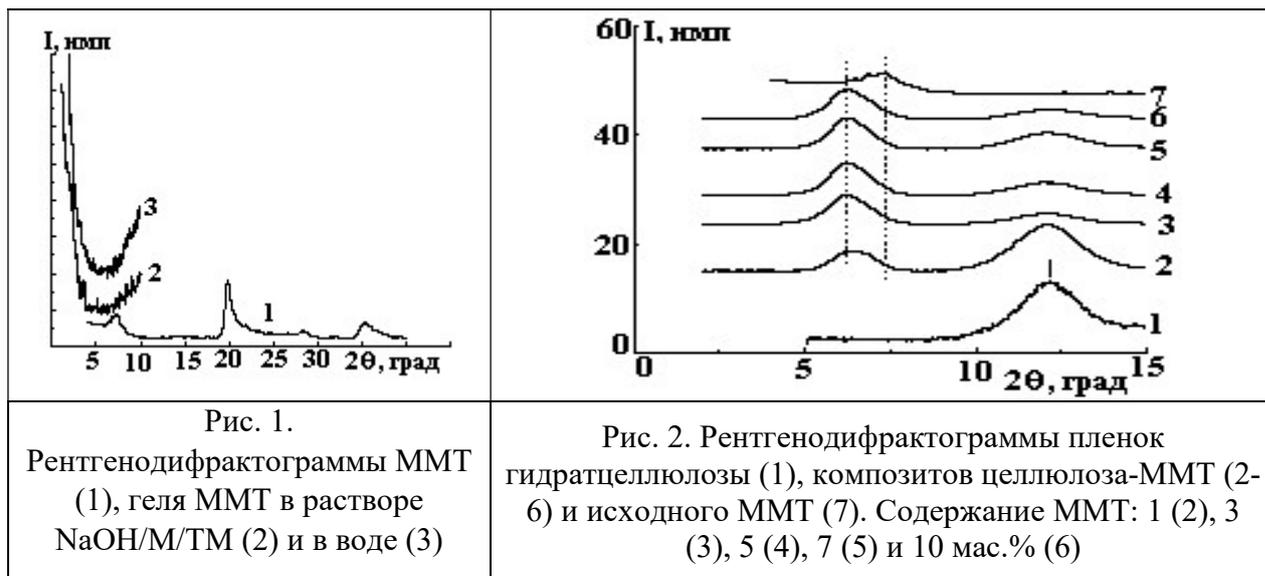
*Серов И. В., Бочек А. М., Лаврентьев В. К., Сапрыкина Н. Н., Попова Е. Н., Власова Е. Н.,
Волчек Б. З. (ИВС РАН, Санкт-Петербург)*

В последние два десятилетия интенсивно изучаются свойства композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров с добавками наночастиц разного происхождения (природных и синтетических).

На основе природных полимеров с введенными в их состав минеральными и полимерными органическими наночастицами (нанофибриллами) получают полимерные нанокомпозиты, которые являются биоразлагаемыми вследствие природы этих полимеров, что является весьма важным в контексте охраны окружающей среды и снижения ее загрязнения. Полимерные нанокомпозиты на основе полисахаридов с добавками наночастиц разного происхождения являются перспективным направлением в разработке технологий получения упаковочных материалов с пониженной газопроницаемостью для пищевых продуктов, а также в сельском хозяйстве, косметике и для медицинских целей.

В работе [1] показано, что из растворов целлюлозы в смеси вода/LiOH/мочевина с добавками наночастиц монтмориллонита (ММТ) получены композиционные пленки с улучшенными физико-механическими характеристиками. Наночастицы ММТ в гидратцеллюлозной матрице находятся в интеркалированном состоянии, а сами пленки обладают пониженной газопроницаемостью в отношении кислорода, что определяет перспективность применения таких пленок в качестве упаковочного биodeградируемого материала для пищевых продуктов. В настоящей работе изучены условия получения композиционных пленок из растворов целлюлозы в водно-щелочной системе вода/NaOH/мочевина/тиомочевина с добавками наночастиц ММТ. Условия растворения описаны в [2]. Предварительно готовили дисперсию ММТ в воде, после чего вводили расчетное количество ММТ в растворы целлюлозы.

С помощью рентгеноструктурного анализа изучена структурная организация композитных пленок. Показано, что наночастицы ММТ в воде и в смеси NaOH/мочевина/тиомочевина находятся в эксфолиированном состоянии (рис. 1).



Установлено, что введение ММТ в раствор целлюлозы в водно-щелочных системах приводит к получению композитных пленок, в которых наночастицы ММТ находятся в интеркалированном состоянии (рис. 2).

С помощью электронной микроскопии изучена морфология композиционных пленок (рис. 3). На сколах композиционной пленки с 5% ММТ видны пластины наночастиц ММТ, а сами нанопластины имеют слоистую форму, близкую к форме исходных пластин ММТ. Полученные микрофотографии подтверждают данные рентгеноструктурного анализа.

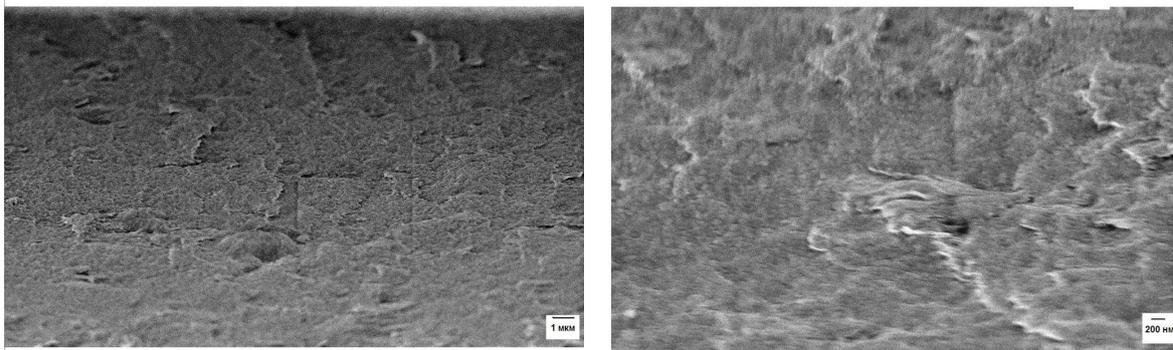


Рис. 3. Электронные микрофотографии скола гидратцеллюлозной пленки с добавкой 5% ММТ

Известно, что введение минерального наполнителя в полимерную матрицу часто приводит к повышению термостойкости и термостабильности композитов. Поэтому в настоящей работе с помощью метода ТГА изучена термостойкость композиционных пленок. Показано, что введение минерального наполнителя приводит к повышению значения остаточной массы при 800°C от 15 до 25-26%. Термостойкость композитов также возрастает с ростом содержания в них ММТ. За характеристику термостойкости полимера принимали температуру, при которой наблюдается потеря 5% массы образца.

С помощью метода Фурье ИК-спектроскопии изучены особенности взаимодействия макромолекул целлюлозы с поверхностью нанопластин ММТ. В Фурье ИК-спектрах наблюдается тенденция смещения полосы поглощения групп Si-O от 1040 до 990 см⁻¹ по мере увеличения концентрации ММТ в композиционных пленках. Такая закономерность может быть обусловлена как образованием водородных связей между группами Si-O и OH-группами целлюлозы, так и изменением диэлектрической проницаемости окружающей нанопластины среды (при переходе от геля ММТ в воде и в смеси вода/NaOH/мочевина/тиомочевина к полимерной матрице).

Список литературы

1. Yang Q., Wu C.N., Saito T., Isogai A. Cellulose–clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution. // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 100. P. 179–184.
2. Бочек А.М., Серов И.В., Новоселов Н.П., Забивалова Н.М., Лаврентьев В.К., Власова Е.Н., Волчек Б.З. Особенности растворения целлюлозы в водно-щелочных средах с добавками мочевины и тиомочевины. // Хим. волокна. 2015. № 3. С. 32-37.

АКТИВАЦИЯ МОНОЛИТНОГО УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Спицын А. А., Мамонова Е. М., Пономарев Д. А., (Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М.Кирова, г. Санкт-Петербург), Орлова Т. С., (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург), Богданович Н. И. (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, г. Архангельск)

Перспективным направлением использования монолитных биоуглеродов является их применение в качестве электродов в электрохимических конденсаторах. Важной характеристикой позволяющей судить об электрохимических свойствах материала и его

пригодности к применению в суперконденсаторах является общая площадь поверхности пор. В работе рассмотрено получение монолитного биоуглерода, из древесины бука и березы. Образцы подвергали пиролизу при скорости нагрева 1–5°C/мин с последующей активацией водяным паром при $T_{\text{акт}}=970^\circ\text{C}$. Методом сорбции йода проверяли увеличение общей площади поверхности пор в получаемых материалах. Образцы с лучшими характеристиками исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 mri. Результаты показали увеличение удельной площади поверхности с 22 м²/г до 410 м²/г.

Введение

Пористые биоморфные углеродные материалы, получаемые карбонизацией древесины или прессованной микрофибры, являются перспективными для различных практических применений в электрохимии, энергетике и других областях современной техники. Эти материалы обладают жестким протяженным углеродным каркасом и системой взаимосвязанных пор, которые могут быть заполнены полностью или частично металлами, полимерами, кремнием и др. Такие наполненные биоуглеродные материалы могут также служить основой для создания разнообразных композитов и керамических соединений. Высокая пористость биоуглеродных материалов (здесь и далее BioC) дает возможность их использования для изготовления электродов электрохимических конденсаторов, поскольку они обладают большой площадью поверхности, высокими электропроводностью и удельной емкостью, контролируемыми размерами пор, подходящими для ионов электролитов, и электрохимически устойчивой поверхностью [1–5].

В подавляющем большинстве работ активированный уголь для изготовления электродов для суперконденсаторов получают в виде порошка. Такой подход имеет свои достоинства и недостатки. К достоинствам стоит отнести высокую удельную поверхность полученных активированных углей. К недостаткам можно отнести дополнительную стадию формирования поверхности электрода, связанную с созданием угольной шихты, прессованием и кондиционированием полученной поверхности электрода. Кроме того, наличие связующего будет отрицательно сказываться на транспортной доступности микропор и будет являться причиной закрытия части микропор [3].

Для изготовления электродов из монолитного BioC не требуется каких-либо связующих материалов, при этом рабочей поверхностью электрода является весь углеродный каркас. Исследования, проведенные в [4, 5], показали, что карбонизация с Ni- или Fe-содержащим катализатором позволяет существенно повысить удельную поверхность, а для образцов с температурой карбонизации $T_{\text{carb}} 1000^\circ\text{C}$ сохранить упругие свойства и слегка увеличить прочностные характеристики по сравнению образцами, карбонизированными без катализатора. Для получения монолитного BioC с развитой внутренней поверхностью с сохранением естественной капиллярной структуры древесины необходимо проводить пиролиз и последующую активацию с небольшим температурным градиентом, для исключения повреждения получаемого материала. В настоящей работе исследовалось влияние активации на удельную поверхность, основную часть которой составляет поверхность пор биоморфного материала, полученного карбонизацией древесины бука (*Fagus silvatica*) и березы (*Betula Pendula*).

Материалы и методы исследования

Исследовались образцы биоуглерода, полученного карбонизацией древесины бука (*Fagus silvatica*) и древесины березы (*Betula Pendula*) при температуре $T_{\text{carb}}= 1000^\circ\text{C}$. В качестве исходного материала были выбраны куски древесины с размерами 75x15x15 мм, предварительно высушенные в печи для удаления из пор остаточной влаги, чтобы предотвратить возникновение трещин в процессе последующего пиролиза. Процесс пиролиза древесины бука осуществлялся в потоке инертного газа (азота чистоты 99,999%). Пиролиз древесины березы осуществлялся при естественной циркуляции паров внутри реторты. Нагрев проводился со скоростью 1°C/мин до 500°C, затем со

скоростью 5°C/мин до T_{carb} , при которой заготовки для образцов бука выдерживались в течение 30 мин и затем охлаждались со скоростью 5°C/мин. Нагрев и охлаждение заготовок из березы проводился с такой же скоростью до 700°C, затем после охлаждения проводили нагрев до T_{carb} со скоростью 5°C/мин, при которой выдерживались 30 мин и затем охлаждались со скоростью 5°C/мин. После чего из обеих заготовок были изготовлены образцы с размерами 5x5x10 мм.

Активация

Активация образцов проводилась на лабораторной экспериментальной установке при следующих условиях: активирующий агент – водяной пар, температура активации 970°C, продолжительность активации при заданной температуре от 1 до 15 мин. Образцы биоуглерода, массой около 0,2 г помещались в трубчатый вращающийся реактор с сетчатой перегородкой, частота вращения 1/60 Гц. Реактор с образцами помещался в трубчатую печь и продувался водяным паром. Продолжительность нагрева до 970°C составляла 3 мин. После нагрева реактора до заданной температуры производился отсчет времени активации. После окончания заданного времени активации подачу пара прекращали, и охлаждение реактора проводили на воздухе. За характеристику интенсивности активации было выбрано относительное изменение массы образца.

Полученные активные угли анализировались по ГОСТ 6217-74 и ГОСТ 4453-74 на адсорбционную активность по йоду и метиленовому голубому.

Анализ пористой структуры

Анализ пористой структуры проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 mpі (Micromeritics, USA). Образцы предварительно дегазировали в порту дегазации прибора при 25°C до остаточного давления 5 мм ртутного столба с выдержкой при заданных условиях в течение 2 часов. Навеска образца составила 0,03 г. По полученным изотермам адсорбции-десорбции с помощью программного обеспечения прибора рассчитывали параметры пористой структуры для исходных образцов и образцов, изменивших массу в результате активации.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены зависимость степени обгара и сорбционной активности по йоду от продолжительности активации.

Рис. 3. Зависимость степени обгара активных углей от продолжительности активации

Рис. 4. Зависимость сорбционной способности активных углей от продолжительности активации, в сравнении с промышленными углями

Сорбционная способность активированных углей возрастает с увеличением продолжительности процесса активации. Активированный уголь из бука показал лучшие сорбционные характеристики при меньшей продолжительности активации, чем образец из березы. В тоже время при увеличении продолжительности воздействия пара, образец из бука начинал растрескиваться, а образец из березы при 20 мин, не показал тенденции к образованию трещин и сколов, что говорит о возможности увеличить продолжительность активации для данного образца.

Сорбционная активность по индикатору метиленовому голубому у исходного и обработанного угля отсутствует, или лежит в пределах статистической погрешности.

Для исследования пористой структуры были выбраны активированные образцы бука со степенью обгара 22,6%, показавшие оптимальные сорбционные свойства, и неактивированные образцы для сравнения.

Характеристики углеродных материалов, полученные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота для исходного образца угля бука и образца бука после активации, представлены в таблице 1.

Расчет удельных объема и поверхности пор по изотермам адсорбции производился с использованием метода ВЕТ [12]. Границы между порами разной величины могут слегка изменяться в зависимости от особенности методики расчета удельных объема и поверхности пор и вида изотерм адсорбции. В Табл. 1 приведены результаты расчета средней ширины пор, объема и удельной поверхности микро- и мезопор, а также суммарных объема и удельной поверхности пор, определяемых по изотермам адсорбции. Ширина щелевых пор рассчитывалась методом НК [13], объем и удельная поверхность мезопор (1.7 – 50 nm) – методом ВЖ [14]. Использовался также стандартный метод STSA [15] и метод, описанный в [16]. Расчеты характеристик пористой структуры показали, что размер пор, рассчитанный методом НК, практически не изменяется при активации, а удельные объем и поверхность значительно увеличиваются. Так, суммарный объем пор вырос в 20, а их поверхность в 18 раз, то же для мезопор, соответственно, в 100 и 60 раз. Основной вклад в объем и поверхность образца вносят микропоры (до 2 нм), причем при активации их доля уменьшается, а доля мезопор возрастает с 4-5 до 14%, как в поверхности, так и в объеме. Характеристики пористой структуры, рассчитанные по разным моделям, могут слегка различаться (см. табл. 1), но это не меняет тенденции их изменений при активации.

Таблица 1. Расчетные данные, полученные обработкой изотерм адсорбции

№ п/п	Средняя ширина пор	Объем микропор		Объем мезопор	Суммарный объем пор	Удельная поверхность	Удельная поверхность мезопор
	нм	см ³ /г	Т-plot Carbon Black STSA [15]	см ³ /г	см ³ /г	м ² /г	
метод	Horvath-Kawazoe [13]	Horvath-Kawazoe [13]	T-plot Carbon Black STSA [15]	ВЖ _{деc} Broekhoff-de Boer [16]	ВЕТ [12]	ВЕТ [12]	ВЖ _{деc} [14]
1	1,110	0,0115	0,0115	0,0005	0,0121	22,7	0,958
2	1,121	0,194	0,165	0,053	0,238	410	58,6

Полученные для активированного образца размер, удельные объем и поверхность пор, рассчитанные по изотермам адсорбции, близки к аналогичным характеристикам неактивированных образцов BioC на основе бука, карбонизация которых проводилась с Fe-содержащим катализатором [3]. Однако величина эффекта для площади поверхности пор, приведенная в [3] и в настоящей работе, различна из-за разных значений этой величины для исходных образцов, причина которой остается неясной. Возможно, это

связано с особенностями образцов или использованием различных приборов для измерения характеристик пористой структуры.

Заключение

Показано, что удельная площадь поверхности образца из древесины бука при активации паром увеличивается с 22 м²/г до 410 м²/г. Сорбционные характеристики образцов из древесины березы уступают таковым для древесины бука, однако отсутствие трещин при более длительной обработке говорит о возможности улучшения сорбционных характеристик при дальнейшем увеличении времени активации.

Таким образом, применение активации паром – перспективный метод получения монолитного биоуглеродного материала с высокой удельной поверхностью

Список литературы

1. Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of power sources*. 2006. Vol. 157, no. 1. P. 11–27.
2. Zhang Li Li, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, no. 9. P. 2520–2531.
3. Effect of catalytic graphitization on the electrochemical behavior of wood derived carbons for use in supercapacitors / A Gutiérrez-Pardo, J Ramírez-Rico, R Cabezas-Rodríguez, J Martínez-Fernández // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 278. P. 18–26.
4. Thermal conductivity of wood-derived graphite and copper–graphite composites produced via electrodeposition / MT Johnson, AS Childers, J Ramirez-Rico et al. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 53. P. 182–189.
5. Прочность и микропластичность биоуглеродов, полученных карбонизацией в присутствии катализатора / Т. С. Шпейзман, В. В. Орлова, Б. И. Смирнов, A Gutierrez-Rardo, J Ramirez-Rico // *Физика Твёрдого Тела*. 2016. Т. 58, № 4. С. 685–691.
6. 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors / K. K. Denshchikov, M. Y. Izmaylova, A. Z. Zhuk et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, no. 25. P. 7506–7510.
7. Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FT-ir / Vicente Gómez-Serrano, Manuel Acedo-Ramos, Antonio José López-Peinado, Cristobal Valenzuela-Calahorra // *Fuel*. 1994. Vol. 73, no. 3. P. 387–395.
8. Новые технологии получения активных углей из реактопластов / В. М. Мухин, И. Д. Зубова, В. В. Гурьянов и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9, № 2. С. 191–195.
9. Белецкая М. Г., Богданович Н. И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 77–82.
10. Калиничева О. А., Богданович Н. И., Добеле Г. В. Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с NaOH // *Известия высших учебных заведений*. 2008. № 2. С. 117–122.
11. Переработка низкосортной и мелкотоварной древесины в энтеросорбенты для сельского хозяйства методом совмещенного процесса карбонизации-активации на модульных установках в полевых условиях / Н. И. Богданович, В. П. Короткий, В. И. Великанов, Д. К. Носков // *Известия вузов. Лесной журнал*. 2010. № 4. С. 126–131.
12. Brunauer Stephen, Emmett Paul Hugh, Teller Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American chemical society*. 1938. Vol. 60, no. 2. P. 309–319.
13. Horváth Géza, Kawazoe Kunitaro. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1983. Vol. 16, no. 6. P. 470–475.
14. Barrett Elliott P, Joyner Leslie G, Halenda Paul P. The determination of pore volume and

- area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // Journal of the American Chemical society. 1951. Vol. 73, no. 1. P. 373–380.
15. ASTM Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. D6556-10 (2010).
 16. Broekhoff JCP, De Boer JH. Studies on pore systems in catalysts: IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores A. Fundamental equations // Journal of Catalysis. 1967. Vol. 9, no. 1. P. 8–14

*Секция 3. Технологии синтеза
наноразмерных целлюлозных материалов
из различных природных источников*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

¹Гладышева Е. К., ²Алешина Л. А., ¹Скиба Е.А., ¹Будаева В.В.

(¹ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск, , evg-gladysheva@yandex.ru,
²Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск
aleshina@psu.karelia.ru)

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – материал с толщиной волокна от 30 до 70 нм, синтезируемый микроорганизмами [1, 2]. В качестве продуцентов БЦ используются разные микроорганизмы, наиболее часто используется штамм рода *Gluconoacetobacter*. В данной работе в качестве продуцента используется симбиотическая культура *Medusomyces gisevi*, в состав которой входят 8-10 родов уксуснокислых, таких как *Acetobacter sp.*, *Acetobacter aceti*, *Acetobacter aceti* subspecies *xylinum*, *Acetobacter xylinodites* и др., 15-30 родов дрожжей *Zygosaccharomycetes sp.*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Candida tropicalis* и др. [3]. Следует отметить, что выбор продуцента влияет не только на выход БЦ, но и на ее структуру [4].

Технологии синтеза БЦ развиваются с 60-х годов XX века [5]. Получение БЦ сложный и дорогостоящий процесс, поэтому актуальной является разработка способов получения с использованием дешевых питательных сред. В литературе описано использование в качестве питательной среды отходов пищевых производств [6, 7], гидролизатов растений, промышленного гидролизата древесины, торфа, щелока целлюлозно-бумажного производства, нестандартного сырья плодово-ягодных производств [8]. Исследован процесс биосинтеза БЦ на кислотном гидролизате мискантуса [9].

Есть мнение, что выбор питательной среды влияет на структуру БЦ. В настоящее время актуальным является исследование надмолекулярной структуры БЦ методами рентгеноструктурного анализа [10]. В работе [11] структура БЦ, синтезированной продуцентом *Gluconoacetobacter xylinus* РТСС 1734 на разных питательных средах исследована методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что выбор питательной среды влияет на структуру образцов БЦ. Авторами [12] исследована структура БЦ, синтезированной продуцентом *Komagataeibacter sucrofermentans* DSM 15973, на классической питательной среде Хестрима-Шреммана, на классической питательной среде Хестрима-Шреммана с добавлением глицерина, на отходах кондитерской промышленности, на побочных продуктах от производства биодизеля. Наибольшей степенью кристалличности обладал образец БЦ, синтезированный на классической питательной среде Хестрима-Шреммана с добавлением глицерина (88 %) и на отходах кондитерской промышленности (89 %). В работах [13, 14] проводились рентгенографические исследования образцов БЦ, синтезированных продуцентом *Medusomyces gisevii* на синтетической питательной среде, на ферментативных гидролизатах крахмала и мискантуса.

Цель данной работы – исследование структуры БЦ, синтезированной продуцентом *Medusomyces gisevii* на различных питательных средах методом рентгеноструктурного анализа.

Условия культивирования исследуемых образцов БЦ представлены в таблице 1.

Образцы рентгенографировались на дифрактометре ДРОН-6 на монохроматизированном кристаллом пиролитического графита Fe-K_α излучении в интервале углов рассеяния от 3 до 145°. Спектральные характеристики рентгенограмм: положения, интенсивности (в том числе интегральные) и ширина отражений, а также межплоскостные расстояния рассчитывались в программе «Предварительная обработка» программного комплекса PdWin.

Таблица 1. Условия культивирования исследуемых образцов БЦ

№	БЦ, синтезированная симбиотической культурой <i>Medusomyces gisevii</i> , доза инокулята 10 %, температура культивирования 27 °С, продолжительность культивирования 9 суток
1	Питательная среда: ферментативный гидролизат технической целлюлозы плодовых оболочек овса (ПОО), полученных комбинированным способом. Концентрация редуцирующих веществ: 20 г/л, из них концентрация ксилозы – 0,33 г/л. Высушена при комнатной температуре.
2	Питательная среда: ферментативный гидролизат лигноцеллюлозного материала ПОО. Концентрация редуцирующих веществ: 25 г/л, из них концентрация ксилозы – 3,3 г/л. Высушена при комнатной температуре.
3	Питательная среда: ферментативный гидролизат лигноцеллюлозного материала мискантуса. Концентрация редуцирующих веществ: 20 г/л, из них концентрация ксилозы – 1,2 г/л. Высушена при комнатной температуре.
4	Питательная среда: ферментативный гидролизат волокнистого продукта ПОО. Концентрация редуцирующих веществ: 22 г/л, из них концентрация ксилозы – 2,7 г/л. Высушена при комнатной температуре.
5	Питательная среда: ферментативный гидролизат технической целлюлозы ПОО, полученный азотнокислым способом. Концентрация редуцирующих веществ: 20 г/л, из них концентрация ксилозы – 1,76 г/л. Высушена при комнатной температуре.
6	Синтетическая питательная среда (глюкоза). Концентрация – 20 г/л. Высушена с помощью лиофильной сушки.
7	Синтетическая питательная среда (глюкоза). Концентрация – 20 г/л. Высушена при комнатной температуре.

На рисунке приведены кривые распределения интенсивности рассеяния для всех исследованных образцов, снятых в геометриях на отражение и прохождение (просвет).

Как следует из рисунка, рентгенограммы всех образцов подобны, но различаются в деталях. Кроме того, резко различаются рентгенограммы, снятые на отражение и прохождение. Это означает, что пленки анизотропны. Анизотропия структуры и, как следствие, рассеяния излучений характерна для целлюлозных материалов. Типичные картины рассеяния, иллюстрирующие анизотропию рассеяния техническими целлюлозами, приведены в работах [15, 16].

Отметим, что на рентгенограммах, снятых на отражение, наблюдаются линии от кристаллитов, отражающие плоскости которых параллельны поверхности образца, а на рентгенограммах, снятых на прохождение – от кристаллитов, отражающие плоскости которых перпендикулярны поверхности образца. Соответствующий рисунок приведен в работе [16].

Из анализа кривых распределения интенсивности рассеяния для всех исследованных образцов можно сделать вывод, что на рентгенограммах, снятых на отражение от образцов 1 – 4, 7 (рис.1) в области 10° наблюдается интенсивный диффузный максимум. Отражений от кристаллических фаз целлюлозы в данной области нет. При регистрации на прохождение наиболее интенсивный максимум в данной области наблюдается на рентгенограммах образцов 1 и 3. Простое сравнение экспериментальных рентгенограмм с теоретически рассчитанными не позволяет однозначно отдать предпочтение ни фазе Ia, ни фазе Ib. Кроме того, на рентгенограммах образцов 5, 6 наблюдается интенсивное малоугловое рассеяние, что обычно связано с наличием в образце включений с иной электронной плотностью, чем электронная плотность матрицы.

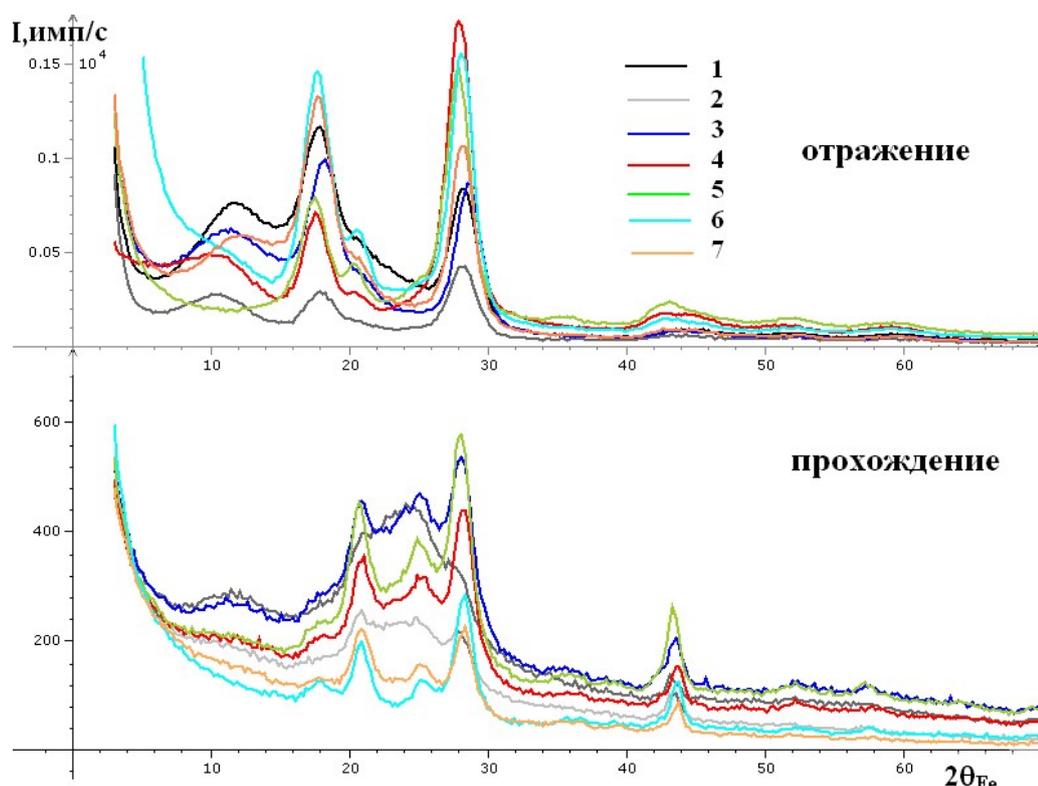


Рис. 1. Область $2\theta_{Fe}$ от 3 до 70° рентгенограмм образцов бактериальной целлюлозы.

В таблице 2 сравниваются результаты расчета размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные по Гауссу (Dg) и Коши (Dk), для образцов БЦ, выращенной на различных питательных средах

Таблица 2. Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях, рассчитанные по Гауссу (Dg) и Коши (Dk), для образцов БЦ, выращенной на различных питательных средах

Образец №	Размер кристаллитов Dg, Dk (Å) в направлениях		
	[100]	[010]	[110]
1	40 // 46	14 // 15	48 // 57
2	47 // 56	47 // 56	48 // 57
3	43 // 50	76 // 101	55 // 67
4	57 // 70	82 // 112	52 // 63
5	47 // 56	60 // 76	55 // 67
6	51 // 62	62 // 78	55 // 67
7	47 // 56	57 // 71	55 // 67

Примечание: по Гауссу (Dg) // по Коши (Dk); $\Delta Dg, Dk = \pm 5 \text{ \AA}$

ОКР является одной из основных характеристик надмолекулярной структуры БЦ. Следует отметить, что размеры блоков, рассчитанные в направлениях [110], [100] и [010], характеризуют толщину элементарных фибрилл целлюлозы [16]. Размеры ОКР в направлениях [110] и [100] для образцов БЦ, синтезированных на разных питательных средах практически одинаковы, а в направлении [010] лежат в диапазоне от 14 до 112 Å. ОКР для образца № 2, синтезированного на ферментативном гидролизате лигноцеллюлозного материала ПОО, равноосны по форме и в направлениях осей а и b элементарной ячейки не отличаются друг от друга.

Расчет методом полнопрофильного анализа показал, что БЦ состоит преимущественно из триклинной фазы Ia. Преобладание низкосимметричной фазы Ia в экспериментальных образцах хорошо согласуется с литературными данными, свидетельствующими, что, в

отличие от растительной целлюлозы, целлюлозы примитивных организмов характеризуются высоким процентом фазы Ia (~70 %) [17].

Таким образом, установлено:

- выбор питательной среды для синтеза БЦ продуцентом *Medusomyces gisevii* влияет на структуру образцов;
- образцы БЦ обладают анизотропией структуры;
- исходя из различных размеров ОКР в направлении [010] для образцов БЦ, синтезированных на разных питательных средах, можно сделать вывод, что образцы имеют разную толщину элементарных микрофибрилл;
- в образцах БЦ преобладает триклинная фаза Ia, которая характерна для целлюлозы животного происхождения.

Список литературы

1. Belgacem M.N. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources / M.N. Belgacem, A. Gandini. – Amsterdam: Elsevier. – 2008. – 553 p.
2. Гладышева Е.К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces gisevii* // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 5-1. – С. 53-57.
3. Юркевич Д.И., Кутышенко В.П. Медузомицет (Чайный гриб): научная история, состав, особенности физиологии и метаболизма // Биофизика. – 2002. – № 6. – С. 1116-1129.
4. Enas A. Hassan, Hemmat M. Abdelhady, Sohir S. Abd El-Salam, Sara M. Abdullah. The characterization of bacterial cellulose produced by *Acetobacter xylinum* and *Komagataeibacter saccharovorans* under optimized fermentation conditions // British Microbiology Research Journal. – 2015. – No 9 (3). – P. 1-13.
5. Hestrin S., Schramm M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*: II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose // Journal of Biochemistry. – 1954. – No 58. – P. 345-352.
6. Пат. 2141530C1 RU, МПК⁶ С 12 Р 19/02, С 12 N 1/20. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты) / А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко. – № 98108987/13; заявлено 05.05.1998; опубл. 20.11.1999. – 6 с.
7. Ревин В.В., Лияськин Е.В., Назаркина М.И., Богатырева А.О., Щанкин М.В. Получение бактериальной целлюлозы на отходах пищевой промышленности // Актуальная биотехнология. – 2014. – № 3. – С.112.
8. Пат. 2189394 C2 RU, МПК⁷ С 12 Р 19/04, С 12 N 1/20 // (С 12 N 1/20, С 12 R 1:02). Состав питательной среды культивирования *Acetobacter xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты) / А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко. – № 98100669/13; заявлено 12.01.1998; опубл. 20.08.2000. – 16 с.
9. Yang X.-Y., Huang C., Guo H.-J., Xiong L., Li Y.-Y., Zhang H.-R., Chen X.-D. Bioconversion of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) acid hydrolysate to bacterial cellulose by *Gluconacetobacter xylinus* // Journal of Applied Microbiology. – 2013. – № 115. – P. 995-1002.
10. Шипина О.Т., Валишина З.Т., Косточко А.В. Рентгенодифракционный анализ различных видов целлюлозы // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, № 17. – С.166-170.
11. Mohammadkazemi F., Doosthoseini K., Azin M. Effect of ethanol and medium on bacterial cellulose (BC) production by *Gluconacetobacter xylinus* (PTCC 1734) // Cellulose chemistry and technology. – 2015. – No 49 (5-6). – P. 455-462.
12. Tsouko E., Kourmentza C., Ladakis D., Kopsahelis N., Mandala I., Papanikolaou S., Paloukis F., Alves V., Koutinas A. Bacterial cellulose production from industrial waste and by-

product streams // International Journal of Molecular Sciences. – 2015. – No 16. – P. 14832-14849.

13. Алешина Л.А., Люханова И.В., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Рентгенографические исследования бактериальной целлюлозы / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции с международным участием (г. Барнаул 24-26 апреля 2012 г) / Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 28-30.

14. Гладышева Е.К. Результаты рентгенографических исследований бактериальной целлюлозы // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7-2. – С. 240-244.

15. Алешина Л.А., Мелех Н.В., Логинов Д.В. Некоторые перспективные материалы Северо-Запада Российской Федерации на основе целлюлозы, углерода и силикатов / Учебное пособие. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ: 2012. – 209 с.

16. Прусский А. И., Алёшина Л.А. Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях / в сб. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмполитов на их основе. Под ред. Л.А. Алешинной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. – С. 98-122.

17. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5-35.

Исследования проведены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ БЕЛКОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ КЛЕТКАМИ ПРИ БИОСИНТЕЗЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кучина И. А., Болотова К. С.

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

В последнее время в области биосинтеза наноразмерных материалов активно развивается нетрадиционное направление получения востребованных целлюлозных композитов с использованием симбиотического непатогенного биокомплекса живых микроорганизмов. Направление отражает современные тенденции биотехнологической отрасли, ориентированные на развитие биологизированных ресурсосберегающих технологий.

Способность к образованию целлюлозы обнаружена у нескольких видов бактерий [1-3], из которых часто используемым в исследованиях модельным организмом являются уксуснокислые бактерии вида *Acetobacter xylinum* (*A. Xylinum*). Биосинтез бактериальной целлюлозы (БЦ) *A. xylinum* описан для многих углеводных синтетических сред с контролируемым составом [4-5]. Наиболее интересными вопросами для исследования являются ферментативно опосредованные метаболические процессы, регулирующие эффективность биосинтеза целлюлозы в клеточных популяциях микроорганизмов при их культивировании на различных питательных средах.

Цель работы – выделить белковые фракции, полученные при культивировании чистой культуры *A. xylinum* и симбиотического комплекса, и определить молекулярные массы белков.

Штамм чистой культуры *A. xylinum* был получен из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов в лиофилизированном состоянии и активирован в лабораторных условиях. Культивирование клеток чистой культуры *A. xylinum* проводили на агаризованной среде, собранной согласно паспортной прописи. Симбиотическую культуру бактерий и дрожжей получали при культивировании популяции на жидкой безбелковой минеральной среде на основе глюкозного источника углерода.

Пробоподготовка образцов перед электрофоретическим разделением белков заключалась в механическом разрушении клеток (чистая культура) или отборе биомассы бактериальной целлюлозы из культуральной жидкости.

Для фракционирования белковых препаратов использовали классическую методику денатурирующего гель-электрофореза с использованием 7,5 %-ного и 10 %-ного полиакриламидного геля (ПААГ). Пробы белков концентрацией 0,5-5 мг/мл смешивали с буфером и выдерживали в термостате 5 мин при 100 °С. После термостатирования пробы центрифугировали. Методика проведения электрофореза приведена в источнике [6]. После разделения белков проводили окраску и отмывку гелей. Результаты электрофоретического разделения белковых фракций в 10 %-ном ПААГ представлены на рисунке.

Для идентификации полученных белковых фракций использовали доступный ресурс UniProt с полной информацией о белковых последовательностях, дополненный функциональной информацией. По результатам анализа электрофореграммы установлено, что широкий спектр белков с молекулярной массой 25-60 кДа характерен для симбиотического комплекса микроорганизмов. Высокое содержание и разнообразие белков также более характерно для симбиоза бактерий и дрожжей, чем для чистой культуры.

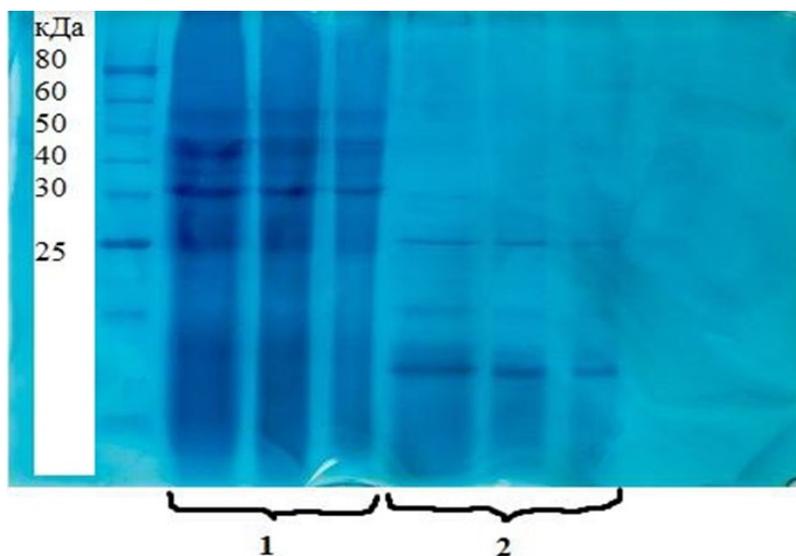


Рисунок 1. Электрофореграммы белковых фракций:
1 – неочищенная масса БЦ, полученная при культивировании симбиоза,
2 – чистая культура клеток *Acetobacter xylinum*

При анализе деструктированной биомассы чистой культуры *A. xylinum*, установлены низкомолекулярные фракции белков (молекулярная масса в диапазоне 10-11 кДа), несущие главным образом рибосомальные функции, а также белковая фракция 15-25 кДа (рисунок 1).

Согласно ресурсу UniProt целлюлозосинтазы *A. xylinum* характеризуются высокой молекулярной массой в диапазоне 166-168 кДа. Для выявления данных белков использовали 7,5 %-ный ПААГ. В клетках чистой культуры при отсутствии активного биосинтеза целлюлозы синтез целлюлозосинтазы незначителен, поэтому данный фермент не был выявлен на электрофореграмме. Кроме того, особенности локализации целлюлозосинтазы как терминального комплекса могли повлиять на эффективность и полноту его извлечения из биомассы.

Таким образом, чистая культура *A. xylinum* характеризуется наличием метаболических белков с рибосомальной функцией, а целлюлозосинтаза не выявлена в условиях проведения эксперимента. Белки симбиотической культуры дрожжей и бактерий

отличаются более широким спектром активностей в диапазоне 25-60 кДа, высокомолекулярные фракции белков выявлены в незначительном количестве. Исследование метаболизма биосинтеза бактериальной целлюлозы представляет практический интерес в области биотехнологий для разработки новых продуктов тонкого микробиологического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3620 базовой части государственного задания.)

Список литературы

1. U. Romling Molecular biology of cellulose production in bacteria. Research in Microbiology, 2002, № 153, p. 205-212
2. S. U. Pokalwar, M. K. Mishra, A. V. Manwar Production of cellulose by Gluconacetobacter sp. Recent research in science and technology, 2010, № 2(7), p. 14-19
3. Y. Huang, Ch. Zhu, J. Yang, Y. Nie, Ch. Chen, D. Sun. Recent advances in bacterial cellulose. Cellulose, 2014, № 21, p.1-30
4. K.-Y. Lee, G. Buldum, At. Mantalaris, A. Bismarck More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber. Compositesa Macromol. Biosci., 2014, № 14, p.10-32
5. Е. К. Гладышева, Е. А. Скиба Влияние углеродного состава питательных сред на продуктивность целлюлозосинтезирующих бактерий (обзор). Ползуновский вестник, 2014, № 3, с. 168-173
6. U. K. Laemmli. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4, Nature, 1970, V. 227, p. 680-685

*Секция 4. Физико-химические основы
технологии бумаги и картона, влияние
исходного сырья на их структуру и
свойства*

ВЫДЕЛЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ ОТХОДОВ БУМАГИ И КАРТОНА

*Белькович В. В., Михаилиди А. М. (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, amikhailidi@yahoo.com);
Котельникова Н. Е., Власова Е. Н. (Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, nkotel@mail.ru)*

Переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющие практический интерес, является важной проблемой в современном обществе. В мировой практике продукция обработки и переработки бумаги и картона составляет по тоннажу более половины, а по ассортименту – более 80 % от общего объема производства продукции целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Значительный рост переработки макулатуры в последние годы объясняется тем, что 1 т макулатуры заменяет 3-4 м³ древесины, а макулатурная масса (ММ) почти в два раза дешевле древесной массы и целлюлозы [2], поэтому ее использование является выгодным как с экономической точки зрения, так и для сохранения природного экологического баланса. В результате переработки макулатуры получают значительный ассортимент материалов, большую часть которых составляют различные виды бумажной продукции. Специфической особенностью макулатуры является то, что это вторичное сырье, уже прошедшее циклы переработки, включающие размол, сушку, и оказывающие сильное влияние на структуру и свойства волокнообразующих элементов. Кроме того, она содержит большое количество химических добавок, таких как клеи, наполнители, краски, и загрязнений. Типичными технологическими операциями переработки макулатуры являются разволокнение, очистка и сортировка от загрязнений и размол [3], которые являются энергоемкими экономически затратными процессами.

Кроме переработки макулатуры в бумажную продукцию, в литературе появились исследования получения конкурентных продуктов волокнистого типа, в том числе наноцеллюлозы [4]. Экспериментальный процесс получения наночастиц целлюлозы состоял из щелочной обработки, отбелики и кислотного гидролиза.

Принципиальная задача исследования – оценить потенциальную возможность получения целлюлозных продуктов низковолокнистой природы, в том числе порошковых микрокристаллической и наноцеллюлозы, из двух видов макулатуры. Поскольку переработка макулатуры является многоступенчатым процессом, необходимо, по нашему мнению, проанализировать влияние каждого этапа обработки на структуру и изменение свойств ММ. Поэтому основное внимание в исследовании было уделено первичным процессам переработки ММ – разволокнению, щелочной обработке и отбелике – и влиянию этих процессов на физико-химические свойства волокнистых продуктов.

Экспериментальная часть

Использовали отходы газетной бумаги «Петербургский дневник» с черно-белой печатью (рис. 1, а) и многоцветно окрашенного картона, применяемого для упаковки чая «Greenfield» (рис. 1, б). Образцы механически измельчали на кусочки ~7x7 мм (газетная бумага) и ~2x2 мм (картон).

Экспериментальный процесс получения волокнистых образцов состоял из четырех этапов: кипячения и разволокнения в дистиллированной воде, щелочной обработки, отбелики и отливки бумажного листа и сушки (рис. 2).

Реальные экспериментальные процессы для двух видов сырья представлены в табл. 1. Необходимые пояснения даны ниже.



Рисунок. 1. Исходные образцы: а) газетная бумага, б) картон

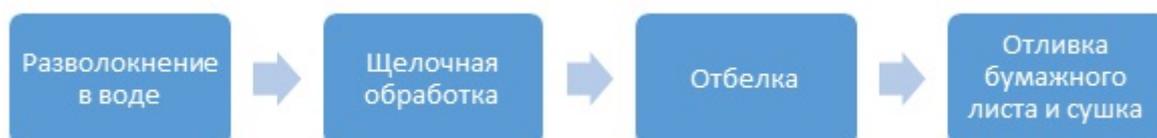


Рисунок 2. Схема экспериментального процесса

Таблица 1. Экспериментальные условия обработки образцов

№ п/п	Образец	Щелочная обработка		Отбелка	
		Концентрация NaOH, М	Число обработок	Объем H ₂ O ₂ , мл	Число обработок
1*	газетная бумага	0.03	2	3	1
2*	картон	0.03	2	3	2
3	газетная бумага	1.00	1	3	3
4	картон	1.00	1	3	3

*образцы не кипятили и не перемешивали

Навески воздушно-сухих образцов массой 2,5 г оставляли на сутки в 100 мл дистиллированной воды, после чего воду удаляли фильтрацией. Влажные образцы подвергали кипячению в воде в течение 2 ч. Полученные волокнистые суспензии обрабатывали водным раствором гидроксида натрия NaOH с концентрацией 0.03 М или 1.00 М при температуре 100 °С при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Щелочной раствор сливали и промывали макулатурную массу (ММ) водой до нейтрального значения рН. Отбелку волокнистой суспензии проводили с помощью перекиси водорода, добавляя от 3 до 6 мл H₂O₂ (концентрация составила от 0.8 до 2.6 М). Количество циклов отбелки варьировали от 1 до 3, продолжительность отбелки составляла 20 мин. Из волокнистой массы отливали бумажные листы с использованием специальной рамки с сеткой и высушивали их при комнатной температуре [4, 5].

Использовали следующие реагенты: натрия гидроксид NaOH (чда) и перекись водорода H₂O₂ (оба – ЗАО ЛенРеактив, Россия). Для визуального анализа волокон исходных и полученных образцов и определения размеров волокон и их распределения по размерам применяли стереоскопический микроскоп МСП 1 ЛОМО. Образцы для микроскопии предварительно высушивали до воздушно-сухого состояния. Размерные характеристики волокон (поперечные размеры) измеряли с помощью встроенной в

микроскоп измерительной линейки при увеличении 80х. Для измерения поперечного сечения волокон использовали метод рядов, что позволило получить значения в нанометровой шкале. Для каждого из образцов анализировали не менее 50 волокон. Для исследования влияния обработок на функциональный состав образцов применяли ИК-Фурье спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 88 с использованием метода НПВО. Дигитальные фотографии исходных образцов получены с помощью фотокамеры Canon EOS 1100D.

Обсуждение результатов

Разволокнение исходных образцов

Температурная обработка волокнистой суспензии при кипячении в воде является эффективной на первом этапе для первичного разволокнения образцов. Так, образец 1 подвергся разволокнению уже на стадии кипячения. Мы исследовали также разволокнение при обработке щелочью для образцов, не подвергнутых температурной обработке, и было показано, что обработка щелочью проходит значительно эффективнее, если образцы предварительно кипятили в воде. На рисунке 3 представлены образцы ММ, полученные после щелочной обработки. Установлено, что концентрация щелочи оказывает наибольшее влияние на разволокнение и цвет получаемых образцов. При изменении концентрации щелочи в 30 раз степень разволокнения образцов 3 и 4 существенно выше, чем образцов 1 и 2, а окраска менее интенсивна. Образцы 1 и 2 также не были подвергнуты дополнительной температурной обработке в воде с постоянным перемешиванием, что свидетельствует об ее эффективности. Отметим, что на разволокнение образцов 1 и 2 не оказала влияния даже повторная обработка щелочью, что подтверждает наиболее существенное влияние концентрации применяемой щелочи.

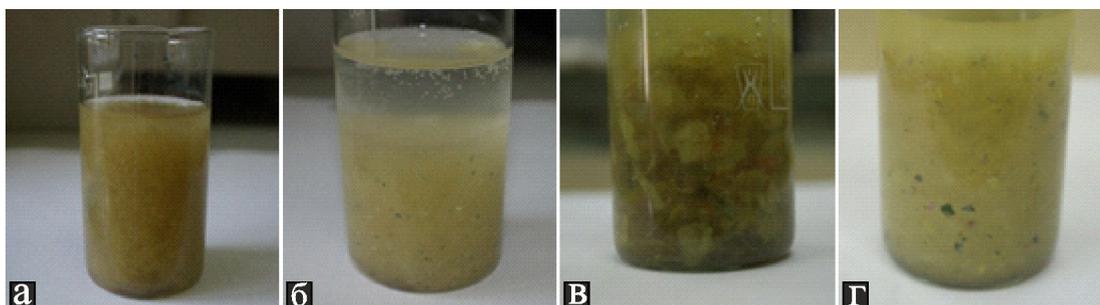


Рисунок 3. Разволокнение образцов ММ после щелочной обработки:
а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3; г) образец 4

Таким образом, на разволокнение образцов на первом и втором этапах существенно влияет предварительная температурная обработка при кипячении в воде и концентрация раствора NaOH при щелочной обработке.

На третьем этапе полученные после щелочной обработки образцы ММ подвергали отбелке. Образцы после отбелки представлены на рис. 4.

Обработка перекисью водорода также оказывает влияние на разволокнение и внешний вид ММ. При увеличении количества обработок перекисью улучшается внешний вид образцов, печатная краска на картонной макулатурной массе становится хрупкой, что позволяет удалить ее из структуры образца механическим или флотационным методами. Отметим, однако, что отбелка с помощью перекиси водорода не является достаточно эффективной, поскольку внешний вид образцов (цвет, наличие загрязнений) мало изменился после отбелки по сравнению с образцами после щелочной обработки.

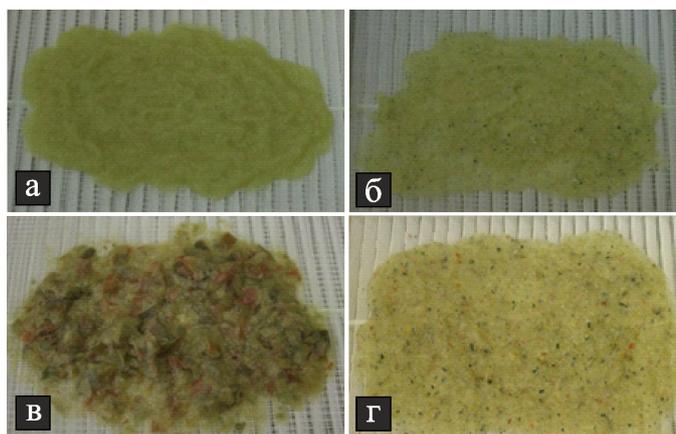


Рисунок 4. Образцы после отбеливания перекисью водорода:
а) образец 1, б) образец 2, в) образец 3, г) образец 4.

Анализ исходных волокон и образцов, полученных после разволокнения

Стереоскопическая микроскопия

Для сравнения изменений, происходящих при обработках, использовали исходные образцы ММ и полученные после щелочной обработки и отбеливания. Стереоскопические фотографии полученных образцов и размерные характеристики волокон (ширина образцов) с соответствующими таблицами представлены на рис. 5.

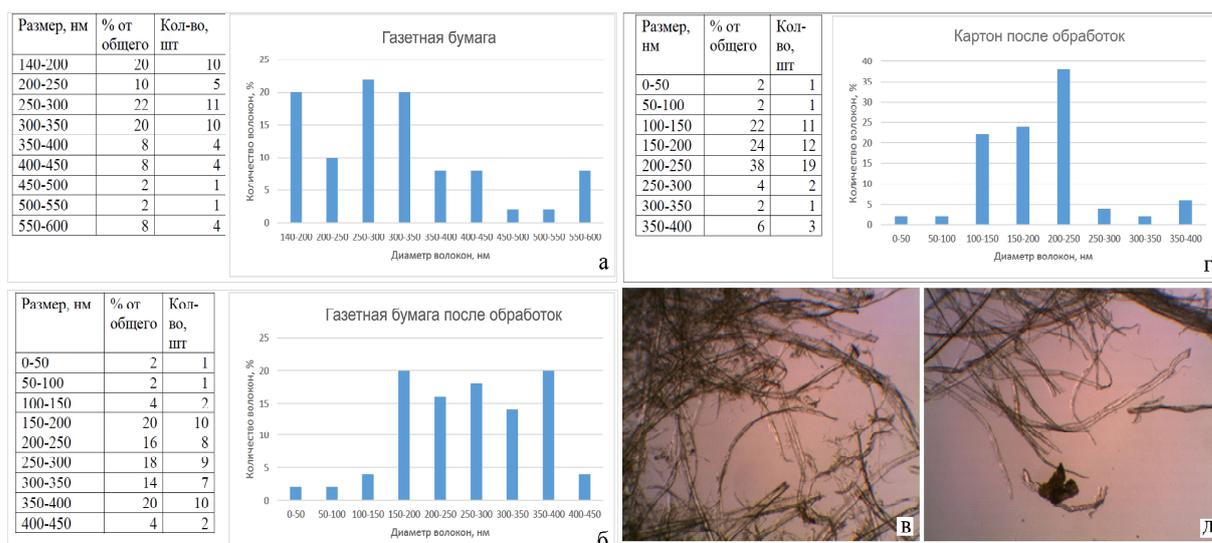


Рисунок 5. Таблицы и гистограммы распределения поперечных размеров волокон исходного образца газетной бумаги (а), образца 1 (б) и образца 2 (г) и стереоскопические фотографии образцов 1 (в) и 2 (д).

Полученные результаты показывают, что в исходном образце газетной бумаги преобладают волокна с поперечными размерами в диапазоне 140-350 нм (20 % от общего числа, далее – только цифровые обозначения) и 200-300 нм (32 %). Отсутствуют образцы с размерами <140 нм. В образце 3 появляются волокна с размерными характеристиками <150 нм. Их количество невелико, оно составляет 8 %. Количество волокон в диапазоне размеров 150-300 нм составляет 54 %. Обработка бумажной массы приводит к разволокнению образцов, которое способствует «слущиванию» поверхностных слоев волокон, что, в свою очередь, приводит к закреплению разрыхленных частей на поверхности исходных волокон и их утолщению. Визуально это отчетливо видно на рис. 5, в. Поскольку с помощью стереоскопической микроскопии измеряли только поперечные

размеры волокон, увеличение этих размеров, по-видимому, связано с процессом разрыхления поверхности исходных волокон и их утолщением.

Аналогичный процесс разволокнения наблюдается для образца картона (рис. 5, г, д), однако он происходит в меньшей степени. Преобладающими являются волокна, размеры которых находятся в диапазоне 100-250 нм (84%). Волокна с поперечными размерами < 100 нм составляют 4% от общей массы волокон.

Отметим, что размеры волокон как в исходных образцах, так и в обработанных совпадают с размерами волокон, описанными в публикации [4].

Результаты микроскопического исследования образцов показывают, что обработки исходных образцов, приводящие к разрыхлению поверхности волокон, способствуют увеличению их поперечных размеров. Важным является то, что в обработанных образцах появляются волокна, поперечные размеры которых находятся в нанодиапазоне.

ИК-Фурье спектроскопия исходных образцов и полученных после разволокнения

Для анализа изменений, происходящих при обработках, использовали исходные образцы ММ и образцы, полученные после обработок. На рис. 6, а представлены ИК спектры ММ газетной бумаги (рис. 6, а, спектр 1) и обработанного образца (рис. 6, а, спектр 2). Полоса поглощения С–О связей с максимумом в области $\sim 1735 \text{ см}^{-1}$ в спектре образца 1, соответствующая колебаниям ацетильных групп гемицеллюлоз, присутствует также в образце 2, что свидетельствует о том, что в результате щелочной обработки полное удаление гемицеллюлоз не происходит [4]. Полосы поглощения С–С и С–О–С целлюлозного кольца и глюкозидных связей с максимумами в области $\sim 1155 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1105 \text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие целлюлозной составляющей. Интенсивность этих полос поглощения не увеличивается в спектре обработанного образца, что указывает на то, что присутствует достаточное количество других компонентов бумаги, в частности, лигнина, не удаленных при обработке [4]. Присутствие полос поглощения С–С, соответствующих планарным колебаниям ароматических колец, с максимумами в области $\sim 1505 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих образцов свидетельствует о присутствии лигнина. Кроме того, полосы в области 1260 см^{-1} , которые также присутствуют в спектрах обоих образцов, относятся к колебаниям С–О–С эфирных связей лигнина. Присутствие указанных полос свидетельствует о недостаточной эффективности отбеливания исходного образца [4].

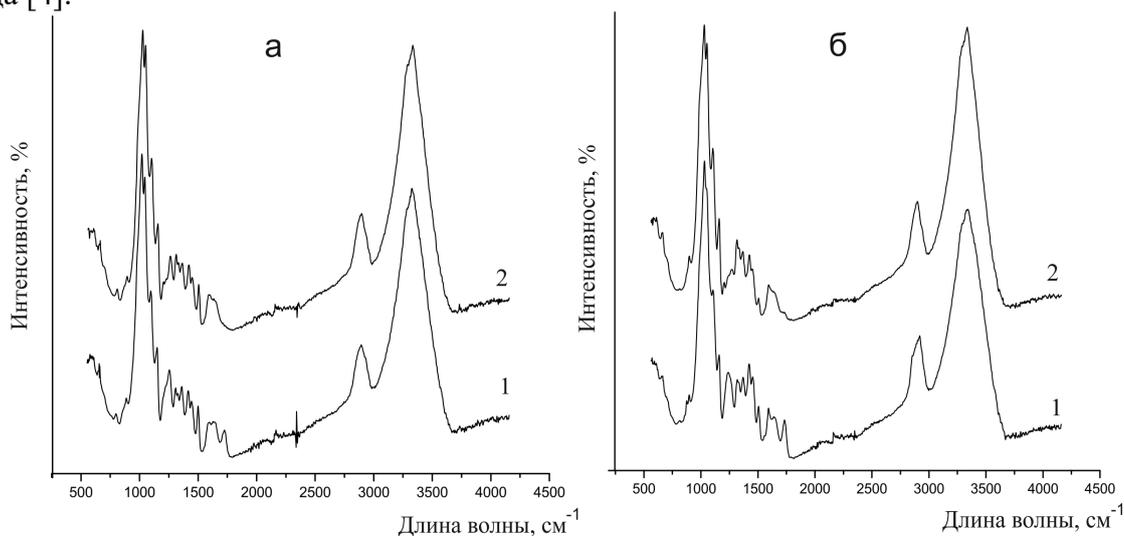


Рисунок 6. ИК спектры исходной ММ газетной бумаги (а, 1), обработанной газетной бумаги (а, 2), исходной ММ картона (б, 1) и обработанного картона (б, 2)

Аналогичные выводы были сделаны в отношении ИК спектров образцов ММ из картона (рис. 6, б). Обращает на себя внимание тот факт, что в обоих образцах после обработок доля целлюлозной составляющей достаточно велика. Так, комплексные полосы

поглощения в области 900-1200 см⁻¹ (целлюлозные кольца и глюкозидные связи), полоса С–Н деформационных колебаний с максимумом в области 2900 см⁻¹ и широкая полоса поглощения в области 3000-3600 см⁻¹ (меж- и внутримолекулярные водородные связи) являются характерными для целлюлозы и материалов на ее основе с высоким содержанием целлюлозы.

Таким образом, исследование влияния предварительной температурной обработки в воде, щелочной обработки и отбелики макулатурной массы из газетной бумаги и картона химическим, микроскопическим и спектроскопическим методами показало, что эффективность этих процессов недостаточна для получения химически «чистых» волокнистых образцов, содержащих преимущественно целлюлозу. Процесс разволокнения тем не менее происходит, что приводит в определенной степени к очистке исходной ММ для обоих образцов и способствует появлению разрыхленной поверхностной структуры волокон. Данное исследование также показало, что необходимо осуществить обработку в более жестких условиях, вероятно, включив дополнительные стадии для дальнейшего разволокнения и деструкции волокон.

Список литературы

1. Пестова, Н. Ф. Технология переработки целлюлозы, бумаги и картона [Электронный ресурс]: учебное пособие / Н. Ф. Пестова, В. А. Дёмин // Сыкт. лесн. ин-т. – Электрон. дан. – Сыктывкар: СЛИ, 2013.
2. Вураско А.В., Агеев А.Я., Агеев М.А. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона: учеб. пособие. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011. 272 с.
3. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры: учеб. пособие часть I, 2 изд. испр. и доп. СПбГТУРП: СПб, 2011. 99 с.
4. 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.
5. Пат. 2435892 РФ. Способ облагораживания печатной макулатуры / Хакимова Ф. Х., Ковтун Т. Н., Акулов Б.В. // БИ. 2011. - № 34. - С. 5.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ОФИСНЫХ БУМАГ К СТАРЕНИЮ

*Зильбергейт М. А., Ваишук В. В., Кузнецова Т. Ф., Сычева О. А., Будейко Н. Л.,
Маевская О. И. (Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Беларусь,
Минск, e-mail: mazi@list.ru)*

*Шевчук М. О., Нестерова С. В., Чубис П. А. (Учреждение образования Белорусский
государственный технологический университет, 220051, Беларусь, Минск, ул. Свердлова
13а, e-mail: ddtpisticid@mail.ru)*

Введение

В настоящее время, в связи с переходом ряда производителей на различные композиции бумаги по волокну, а также в связи с использованием новых проклеивающих веществ и высокодисперсных наполнителей вопросы долговечности бумаги не утратили своей актуальности. Следует отметить, что число работ, посвященных названной проблеме, невелико. В то же время стандартные методы оценки стойкости бумаги к старению в значительной степени односторонни, поскольку старение рассматривается лишь как потеря механических свойств бумаги и часть работ выполняется путем анализа поведения компонентов бумаги – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, в то время как в состав бумаги входят проклеивающие вещества и наполнители. Вот почему достоверность ряда полученных результатов просто сомнительна. В связи с этим авторы настоящей работы поставили своей целью изучить изменение физических и химических свойств офисной бумаги различных производителей, провести сравнительный анализ полученных

данных и выявить наибольшую чувствительность использованных методов исследования применительно к бумаге, подвергнутой термостарению.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали офисную бумагу «Снегурочка» (80 г/м², производитель АО «Монди СЛПК», сертификат по ГОСТ Р ИСО 9706-2000), офисную бумагу «Svetocopy» (80 г/ м², производитель ЗАО «Интернешнл Пейпер», сертификат на соответствие ИСО 9001:2008, ИСО 14001:2004, OHSASE), офисную бумагу «Xerox Performer» (80 г/м², производитель/представитель ООО «Ксерокс (СНГ)», РФ, Ленинградская обл., г.Светогорск, ул. Заводская, 17), офисную бумагу «Xerox Perfect Print» (80 г/м², производитель «Xerox Corporation», 45 Glover Avenue Norwalk, CT 06856-4505, USA).

Старение бумаги проводили, согласно ГОСТ 29331-92 «Бумага и картон. Ускоренное старение», при температуре 180±2°С и времени выдержки 37 ч.

Результаты и обсуждение

В табл. 1,2 приведены результаты измерения адсорбционных и текстурных свойств образцов бумаги до и после термостарения методом низкотемпературной физической адсорбции-десорбции азота. Изотермы адсорбции, демонстрируют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, доказывающую наличие в образцах мезопор. Микропоры в образцах отсутствуют. Величина внешней поверхности A_{EXT} превышает величину поверхности $A_{ВЕТ}$, и значения площади поверхности A_L и A_{MICRO} являются эффективными, т.е. кажущимися (табл. 1). Из табл. 1 видно, что значения удельной поверхности, рассчитанные разными методами, падают в ряду не состаренных термически бумаг Снегурочка > Svetocopy > Xerox Perfomer > Xerox Perfect Print. После старения удельная поверхность бумажных образцов, наоборот, повышается в ряду Снегурочка < Svetocopy < Xerox Perfomer. По сравнению с исходными образцами данная величина возрастает у бумаг Svetocopy, Xerox Perfomer и Xerox Perfect Print. И только у образца Снегурочка удельная поверхность при термостарении меньше, чем до него.

Таблица 1. Изменение удельной поверхности образцов бумаги до и после термостарения

№ образца	Вид бумаги	A_{sp} , м ² /Г	$A_{ВЕТ}$, м ² /Г	A_L , м ² /Г	A_{ext} , м ² /Г	A_{micro} , м ² /Г	$A_{ВН ads}$, м ² /Г	$A_{ВН des}$, м ² /Г
До термостарения								
001-146	Снегурочка	4	5	11	9	2	5	7
001-145	Svetocopy	3	5	9	8	1	5	7
001-148	Xerox Performer	2	2	4	3	0	2	3
001-147	Xerox Perfect Print	1	1	2	2	1	1	1
После термостарения								
001-163	Снегурочка	1	2	2	2	0	2	2
001-174	Svetocopy	5	7	13	12	2	8	10
001-169	Xerox Perfomer	6	10	21	16	5	10	12
001-162	Xerox Perfect Print	2	2	3	2	0	1	1

Удельный объем пор образцов до старения уменьшается в ряду Svetocopy > Снегурочка > Xerox Perfomer > Xerox Perfect Print, а после старения – в ряду Svetocopy > Снегурочка > Xerox Perfect Print > Xerox Perfomer (табл. 2).

Таблица 2. Изменение объема пор образцов бумаги до и после термостарения

№ образца	Вид бумаги	$V_{sp\ ads}$, см ³ /г	$V_{sp\ des}$, см ³ /г	$V_{BJH\ ads}$, см ³ /г	$V_{BJH\ des}$, см ³ /г
До термостарения					
001-146	Снегурочка	0,00841	0,00831	0,00959	0,00941
001-145	Svetocopy	0,00943	0,00121	0,0231	0,0230
001-148	Xerox Performer	0,00600	0,00614	0,00717	0,00706
001-147	Xerox Perfect Print	0,00361	0,00544	0,0105	0,0105
После термостарения					
001-163	Снегурочка	0,00469	0,00456	0,00550	0,00541
001-174	Svetocopy	0,0123	0,0123	0,0136	0,0133
001-169	Xerox Perfomer	0,00154	0,0150	0,0170	0,0168
001-162	Xerox Perfect Print	0,00429	0,00416	0,00467	0,00504

Что касается средних диаметров пор, определенных методом одной точки, то для несостаренных образцов эта величина падает в ряду Xerox Perfomer > Xerox Perfect Print > Svetocopy > Снегурочка, а для состаренных – в ряду Снегурочка > Xerox Perfect Print > Svetocopy > Xerox Perfomer. Средний диаметр мезопор, рассчитанный методом *BJH*, для несостаренных образцов возрастает в ряду Снегурочка < Xerox Perfomer < Svetocopy < Xerox Perfect Print, а для состаренных – в ряду Xerox Perfomer < Svetocopy < Снегурочка < Xerox Perfect Print.

Таблица 3. Цветометрические и оптические характеристики бумаг после старения

Цветометрические показатели	Снегурочка	SvetoCopy	Xerox Performe	Xerox Perfect Print
L	96	86	85	97
a	2	14	15	1
b	20	25	27	18
E_{Lab}	20,5	31,9	34,3	18,3
H	44	30	29	45
s	19	29	33	17
b	99	95	94	99
E_{Hsb}	47,9	42,0	44,3	48,1
C	1	2	2	1
M	4	19	22	4
Y	20	31	35	18
K	0	0	0	0
E_{CMYK}	20,4	36,4	41,4	18,5
R	254	241	239	254
G	241	205	199	243
B	205	170	161	210
E_{RGB}	51,9	99,6	110,6	46,6
Среднеквадратичное отклонение по RGB	3,79	6,92	9,84	3,57
Размах по RGB	23	69	72	24
Абсолютная потеря белизны, A/D65	41,5/51,6	54,2/66,2	62,8/77,0	40,4/48,9

Как следует из данных табл. 3, среди цветометрических характеристик наиболее высокая чувствительность к старению у систем *RGB* и *CMYK*. Отношение наибольшего и наименьшего цветового различия у них соответствует примерно двум, затем следует

система *Lab* и, наконец, наименее чувствительна к результатам старения цветовая система *HSB*. Самая высокая корреляция наблюдается между значением среднеквадратичного отклонения для *RGB* и по размаху, и по результатам старения. Образцы бумаги, потемневшие в наибольшей степени, характеризуются также и высокими значениями дисперсии показателей.

Очевидно (табл. 3), что максимальное изменение цвета наблюдается у бумаг *SvetoCopy* и *Xerox Performe*, а минимальное – у *Снегурочки* и *Xerox Perfect Print*. Об этом же свидетельствуют данные по абсолютной потере белизны. Общепринято, что человеческий глаз воспринимает цветовое различия, начиная со значения $E \geq 6$, поэтому используемый режим старения позволяет с уверенностью говорить о том, что данные условия термообработки создают комфортные условия для проведения анализа другими методами.

Из данных цветометрического анализа следует, что наиболее устойчивыми видами бумаг являются *Снегурочка* и *Xerox Perfect Print*. Из анализа результатов по впитываемости видно, что у последних данная характеристика после старения падает примерно в 3 раза, в то время как у образцов *SvetoCopy* и *Xerox Performe* она возрастает примерно на 30%. Можно предположить, что в качестве проклейки в бумагах использованы составы, имеющие разную термическую устойчивость. Иными словами, проклеивающие вещества в одном случае подвергаются деструкции, и происходит увеличение впитываемости, а в другом продолжают полимеризоваться, и впитываемость уменьшается.

Интересно также отметить, что цветовые характеристики в определенной степени характеризуют и просвет, т.е. облачность, бумаг. Наименьшая величина среднеквадратичного отклонения наблюдается у образцов *Снегурочка* и *Xerox Perfect Print*, что соответствует обычным визуальным наблюдением при просмотре образцов на просвет.

Исследование содержания кристаллической части целлюлозы составляет в образцах: *Снегурочка* – 73,3%, *SvetoCopy* – 74,2%, *Xerox Performe* – 74,5% и *Xerox Perfect Print* – 74,2%. После старения: *Снегурочка* – 74,7%, *SvetoCopy* – 75,0%, *Xerox Performe* – 71,8%, *Xerox Perfect Print* – 74,1%. Сделать четкие выводы по старению бумаги на основании рентгенографических данных нам пока не удастся.

В табл. 4 приведены результаты определения поверхностной впитываемости бумаги различного вида.

Таблица 4. Влияние термостарения на изменение впитываемости бумаги различного вида

Образцы	Впитываемость бумаги, с			
	Снегурочка	SvetoCopy	Xerox Performe	Xerox Perfect Print
Исходный	483	249	294	248
Термосостаренный	151	314	390	87
Абсолютное отклонение	332	-65	-96	161

Результаты исследования поведения бумаги при нагреве до 500°C (5°C/мин) на воздухе и в токе аргона не выявили существенной разницы между ними. Остаток массы бумаги в целом, как до, так и после термообработки, при проведения анализа в атмосфере аргона составил 36,2-39,7%, а на воздухе – 20,8-24,0 %. Нами установлено, что ускоренное термостарение на воздухе характеризуется одним эндотермическим эффектом в области температур с максимумом при 86°C, равным примерно 138-136 Дж/г, и большим экзотермическим эффектом, состоящим из двух пиков в области температур 276-500°C – 3400-3600 Дж/моль. Экзотермический эффект с четко выраженным максимумом при термостарении в токе аргона практически не наблюдается. На наш взгляд, это свидетельствует об образовании после деполимеризации левулиновой кислоты, фурфурола и его производных, а также других кислых продуктов, которые вступают во

взаимодействие с оксидом кальция (первая стадия) и окисляются при температуре $\approx 440^{\circ}\text{C}$. Стоит отметить, что ДТГ- кривая разложения в токе аргона имеет три максимума в области ≈ 70 , 220 и 330°C , в то время как разложение на воздухе характеризуется тремя максимумами соответственно при ≈ 70 , 320 и 420°C . Можно предположить, что последний максимум для образцов, разлагаемых в токе воздуха, обусловлен тлением. Последняя температура практически совпадает с температурой возгорания бумаги, равной 450°C .

Термостарение бумаги на воздухе сопровождается изменением содержания карбоксильных и карбонильных групп. Соответствующие результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5 Содержание в бумагах карбоксильных и карбонильных групп до и после старения

Вид бумаги	Медное число, г/100 г бумаги		Карбоксильные группы, %	
	до старения	после старения	до старения	после старения
Снегурочка	0,265	0,262	0,049	0,095
SvetoCopy	0,232	0,237	0,056	0,098
Xerox Performe	0,292	0,289	0,082	0,102
Xerox Perfect Print	0,213	0,210	0,067	0,096

Данные по прочностным характеристикам бумаг до и после старения, наряду с показателями чувствительности образцов бумаги, приведены в табл. 6.

Таблица 6 Прочностные характеристики бумаг до и после старения

Бумаги	Разрушающее усилие, Н	Сопротивление разрыву, кН/м	Разрывная длина, м	Удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа
Снегурочка MD/CD	88,8/35,9	5,92/2,39	7,54/3,05	1,28/3,45	7,9/2,7
SvetoCopy MD/CD	88,8/35,6	5,92/2,38	7,54/3,03	1,21/2,46	7,7/2,9
Xerox Performe MD/CD	90,3/38,4	6,02/2,56	7,67/3,26	1,18/2,66	7,9/3,0
Xerox Perfect Print MD/CD	74,1/38,8	4,94/2,58	6,29/3,29	1,28/2,54	6,8/3,2
Снегурочка MD/CD	76,9/30,0	5,12/2,00	6,53/2,55	0,82/1,96	8,0/2,5
SvetoCopy MD/CD	51,5/26,6	3,43/1,77	4,37/2,26	0,48/0,83	7,6/2,9
Xerox Performe MD/CD	52,1/26,8	3,47/1,79	4,43/2,28	0,45/0,83	8,2/3,0
Xerox Perfect Print MD/CD	56,8/34,4	3,78/2,29	4,82/2,92	0,65/1,40	6,9/3,2

Выводы

1. Среди методов анализа, использованных в данной работе, высокой чувствительностью к термостарению различных видов бумаг, наряду с прочностными параметрами, обладают цветометрические характеристики, определенные для систем RGB и CMYK.

2. Удовлетворительные данные получаются с использованием простой методики определения веществ, растворимых в 17,5%-ном растворе NaOH. Метод определения поверхностной впитываемости капельным способом, скорее всего, пригоден для оценки динамики старения индивидуальной бумаги, но не удобен для сравнения бумаг различных производителей. То же самое касается характеристики бумаг на содержание карбоксильных групп.

3. Методы, связанные с определением удельной поверхности, могут использоваться с осторожностью, поскольку у состаренных бумаг наблюдается как рост, так и падение данной величины. Такие же результаты получаются при использовании в анализе величин размера и объема пор.

4. Методы дифференциально-термического и рентгенографического анализов так же, как определение медного числа исследуемых бумаг, практически не позволяют уловить разницу между образцами различного происхождения и не чувствительны к изменениям, протекающим в них при термостарении.

5. Выводы относятся к бумагам, состаренным при приведенных выше условиях.

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПОВЕРХНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВОЛОКОН И БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

*Лебедев И. В., (mr.ivan.lebedev@mail.ru), Казаков Я. В., (j.kazakov@narfu.ru)
Чухчин Д. Г. (dimatsch@mail.ru), Романенко К. А. (kristinaromanenko@yandex.ru)
(Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск)*

Введение

Получение информации о поверхности волокон, из которых волокнистые полуфабрикат, используемые для производства различных видов бумаги и картона, является ключевым моментом характеристики бумагообразующих свойств. Состояние и степень развитости поверхности волокон определяет силу их взаимодействия с другими компонентами бумажной массы и имеет решающее влияние на процесс формирования структуры бумажного полотна при формовании, прессовании и сушке на бумагоделательной машине. Тем самым формируются его механические свойства и деформационное поведение образцов целлюлозно-бумажных материалов. Получение новой информации о поверхности волокон является важным шагом в улучшении технологии бумаги и картона. Для количественной характеристики поверхности волокон используется критерий, называемый величиной удельной поверхности, которая увеличивается в процессе удаления лигнина и, в большей степени, при гидромеханической обработке – размоле. Установление связи между величиной удельной поверхности волокон и бумагообразующими свойствами является важным элементом данного исследования.

Материалы и методы

В эксперименте использовали образцы технической сульфатной целлюлозы: небеленой хвойной со степенью делигнификации 25,4 и 51,9 ед. Каппа, небеленой лиственной со степенью делигнификации 118 и 14,1 ед. Каппа, а также беленой целлюлозы. Из размолотой до 16, 20, 30 и 60 °ШР на мельнице Йокро¹ целлюлозы были изготовлены отливки с массой 75 г/м² на листоотливном аппарате BBS-2 (Estanit) типа Rapid-Ketten¹. Пробы для измерения удельной поверхности и получения электронных микрофотографий отрезали от влажной отливки, снятой с сетки листоотливного аппарата, с двух сторон покрытой фильтровальным картоном. Эти пробы сразу помещали в термос с жидким азотом и высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L) [1,2,3]. 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.

Для получения количественных данных по поверхности использовался автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp [4]. Расчет величины удельной поверхности был произведен тремя методами: Single point surface area; по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и по уравнению Ленгмюра [5]. Анализ данных показал, что наилучшие результаты расчета величины удельной поверхности получены методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Результаты и обсуждение

Лиофильно высушенные образцы, в отличие от образцов, высушенных стандартным способом в сушильной камере листоотливного аппарата, сохраняют объемную структуру самих волокон и ее поверхности и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги – формования бумажного полотна из размолотой целлюлозы.

Лиофильно высушенный лист имеет рыхлую структуру, на волокнах наблюдается большое количество фрагментов первичной стенки P и микрофибрилл, образовавшихся за счет расщепления слоя S_1 клеточной стенки и, благодаря криофиксации, незадействованных в межволоконных связях.

На микрофотографиях (рис. 1) отчетливо прослеживаются результаты воздействия на волокна при размоле гидромеханических сил: поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование). На поверхности фибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных молекул.

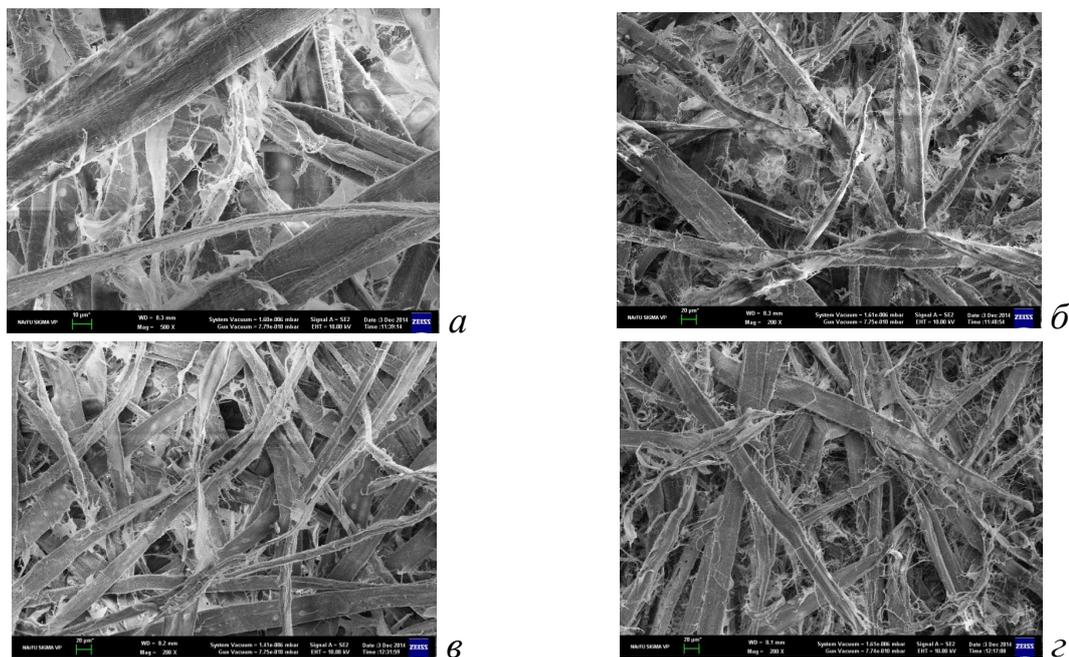


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности образцов хвойной сульфатной целлюлозы

a – 25.4 ед. Каппа, 20 °ШР; b – 25.4 ед. Каппа, 30 °ШР

$в$ – беленая целлюлоза, 20 °ШР; $г$ – беленая целлюлоза, 60 °ШР

Анализ микрофотографий показывает, что величина поверхности в процессе размола возрастает. При этом содержание лигнина определяет скорость развития поверхности во время размола. На первоначальной стадии размола скорость развития поверхности выше для небеленой хвойной целлюлозы с низким содержанием лигнина (25.4 ед. Каппа) за счет разрушения наружных слоев клеточной стенки, ослабленных в процессе делигнификации, на короткие фрагменты, а при более глубоком размоле – для беленой целлюлозы за счет

продольного отщепления микрофибрилл от поверхности волокон. В случае с лиственной целлюлозой величина удельной поверхности равномерно возрастает, а в случае с хвойной целлюлозой – скорость роста начинает замедляться, начиная со степени помола 30 °ШР.

Изменение поверхности волокон в процессе размола соответствует изменению межволоконных связей (по Иванову) и плотности стандартных лабораторных отливок. Эти параметры во многом определяют деформационно-прочностные свойства лабораторных отливок и подтверждают наличие близкой взаимосвязи между величиной поверхности волокон и упругими свойствами образцов целлюлозы. Зависимости между величиной удельной поверхности и некоторыми бумагообразующими и деформационно-прочностными свойствами представлены на рис. 2 на примере хвойной целлюлозы.

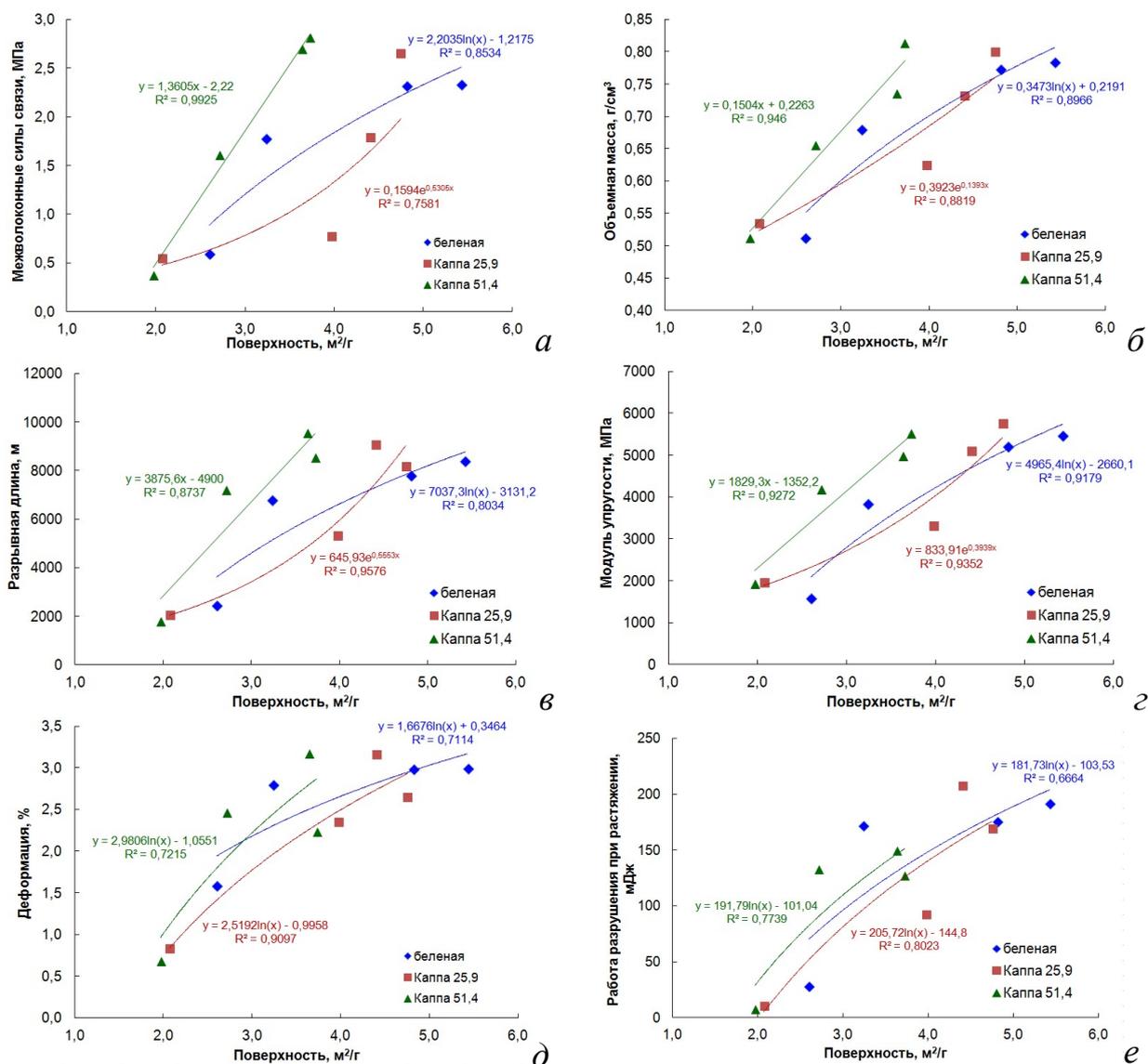


Рисунок 2. Корреляция между поверхностью волокон и бумагообразующими свойствами для хвойной целлюлозы: а – межволоконные силы связи; б – объемная масса; в – разрывная длина; г – модуль упругости; д – деформация при растяжении; е – работа разрушения при растяжении

Значения коэффициентов парной корреляции (r) величины удельной поверхности и бумагообразующих свойств целлюлозы следующие: для межволоконных сил связи (по Иванову) $r = 0,69$; для объемной массы $r = 0,83$; для модуля упругости $r = 0,83$; для разрывной длины $r = 0,76$; для деформации при растяжении $r = 0,76$; для работы разрушения $r = 0,83$.

Заключение

1. Экспериментально подтверждена целесообразность применения технологии криофиксации и лиофильной сушки мокрых лабораторных отливок с последующим их анализом на автоматическом анализаторе величины удельной поверхности ASAP для количественной оценки поверхности целлюлозных волокон.
2. Визуально регистрируемое увеличение величины поверхности волокон в процессе размола подтверждено количественно: для хвойной целлюлозы ее величина изменяется от 2 м²/г после роспуска до 4...6 м²/г после размола до 60 °ШР, при этом основной рост величины удельной поверхности происходит при размоле до 30 °ШР. Удаление лигнина из целлюлозы способствует более интенсивному развитию поверхности волокон при размоле.
3. Установлены количественные корреляционные зависимости между величиной удельной поверхности волокон и бумагообразующими свойствами при этом теснота связи определяется морфологией волокна (хвойное-лиственное) и содержанием лигнина.

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 (Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004)

Список литературы

1. Чухчин Д.Г., Варакин Е.А., Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Смирнов Е.В., Белых Е.А. Исследование суспензий целлюлозных волокон методом электронной микроскопии // В сб. «Физикохимия растительных полимеров» Матер. V междуна. конфер. 8-11 июля 2013 г. Архангельск, Ин-т экол. проблем Севера УрО РАН, 2013. С.46–50.
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»: матер. II Междуна. науч.-техн. конф. // Архангельск; Северн. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. С.56–63.
3. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев И.В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размоле полуфабрикатов. / В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. VI Всерос. конфер. 22-24 апреля 2014 г. Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2014. С. 27–29.
4. Технология углеродных адсорбентов. Физико-химический анализ активных углей: учеб. пособие к лабор. практикуму / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В.Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. 96 с.
5. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: Метод. разработка МГУ. М.: 2011. 65 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ С ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Малиновская Г. К., Дробосюк В. М.

(Санкт-Петербургский государственный технологический университет
промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-
Петербурга, e-mail: mail@gturp.spb.ru)

В настоящее время в развитых странах в среднем 50% волокнистого сырья для изготовления бумаги состоит из макулатуры. Современные способы переработки макулатуры в виде водно-волокнистой суспензии требуют больших затрат энергии на облагораживание. Облагораживание макулатурной массы включает в себя комплекс мероприятий по роспуску макулатуры на волокна, отделению частиц краски с поверхности волокна и удалению частиц флотацией или промывкой. Концентрация волокнистой суспензии в этих процессах не превышает 1,5 – 3 %, а потери мелкого волокна могут достигать 20%.

Для обоснования оптимального способа отделения от поверхности волокон частиц печатной краски проведен теоретический анализ закономерности адгезионного взаимодействия печатной краски с поверхностью целлюлозных волокон. Так как в проведенных исследованиях точный состав печатной краски неизвестен, использованы расчёты силы адгезионного взаимодействия для компонентов с известными значениями постоянной Гамакера – Ван-дер-Ваальса [1]:

$(Si_3N_4, SiO_2, CaCO_3, TiO_2, Mica - R_1 (R_2)_3 [Al Si_3 O_{10}] (OH)_2, \text{ где } R_1 = K, Na; R_2 = Al, Mg, Fe) \cdot$

Водная суспензия целлюлозных волокон и минеральных частиц рассматривалась как грубодисперсная система с частицами сферической или пластинчатой формы размером 1.0–5.0 мкм.

Полная сила взаимодействия плоских частиц с поверхностью волокон представляет собой алгебраическую сумму сил межмолекулярного притяжения и структурного отталкивания [2, 3]:

$$F_i = K_i \exp(-H_i/L_i) - \frac{A_k}{6\pi \cdot H_i^3}, \quad (1)$$

где K_i - константа, пропорциональная степени упорядоченности молекул у поверхности водной прослойки ($K_i = 10^6 \text{ Н/м}^2$); L_i - длина корреляции ориентационной упорядоченности молекул воды в граничном слое ($L_i = 10^{-9} \text{ м}$); A_k - постоянная Гамакера–Ван-дер-Ваальса (Н·м); H_i - расстояние между взаимодействующими частицами (м).

Полная сила взаимодействия сферических частиц с плоскостью составляет:

$$F_i = 2\pi \cdot r_p K_i L_i \exp\left(-\frac{H_i}{L_i}\right) - \frac{A_k r_p}{6H_i^2}, \quad (2)$$

где r_p - радиус сферической частицы (м).

Для сравнения величин силы взаимодействия со стенкой целлюлозного волокна плоских и сферических дисперсных частиц, полная сила взаимодействия сферической частицы со стенкой волокна отнесена к площади поперечного сечения сферической частицы:

$$F_{rel.} = \frac{F_i}{\pi \cdot r_p^2} \quad (3)$$

Расчетные значения силы адгезионного взаимодействия выбранных компонентов с поверхностью целлюлозного волокна представлены в табл. 1.

Как следует из таблицы 1, сила притяжения к стенке волокна сферических частиц приблизительно в 300 раз меньше, чем плоских. При роспуске и облагораживании макулатуры размер и форма частиц краски не поддаются регулированию, однако на практике стремятся получать частицы малых размеров за счет их диспергирования в специальных устройствах или введением химических реагентов [4, 5].

Таблица 1. Параметры адгезионного взаимодействия плоских и сферических дисперсных частиц радиусом 5 мкм со стенкой целлюлозных волокон

Материалы, взаимодействующие с целлюлозой	Расстояние от поверхности волокна плоской частицы (Å)	Сила притяжения плоской частицы к волокну (N/m ²)	Расстояние от поверхности волокна сферической частицы (Å)	Сила притяжения сферической частицы к волокну (N/m ²)	A _k · 10 ⁻²¹ (N·m)
целлюлоза	81,15	495,26	64,5	1,41	8,0
CaCO ₃	81,9	293,01	70,59	0,87	5,7
Si ₃ N ₄	81,15	495,26	64,5	1,41	8,0
SiO ₂	96,55	142,2	78,75	0,45	3,5
MiCa	93,0	192,2	75,4	0,59	4,3
TiO ₂	73,1	960,96	56,3	2,58	12

Простым способом отделения дисперсных частиц от целлюлозной массы является процесс фильтрации воды через слой волокон. Дисперсные частицы будут отделяться от волокон при условии, когда сила гидродинамического давления на дисперсную частицу, зафиксированную на волокне, больше силы её притяжения к волокну.

Необходимая скорость обтекания пластинчатой дисперсной частицы, обеспечивающая отрыв частицы от поверхности волокна, выражается [6]:

$$V_w \geq \sqrt[3]{\frac{L_{along} F_i^2}{\rho_w \mu_w}}, \quad (4)$$

где L_{across} - размер пластины, перпендикулярный направлению скорости потока воды (м); L_{along} - размер пластины вдоль направления скорости потока воды (м); V_w - скорость потока воды, обтекающего пластину (м/с); ρ_w - плотность воды (кг/м³);

μ_w - динамическая вязкость воды (Нс/м²).

Отрыв от поверхности волокна сферической дисперсной частицы будет происходить при скорости обтекания частицы:

$$V_w \geq \frac{r_p}{6\mu_w} F_{rel}. \quad (5)$$

В таблице 2 представлены расчётные величины скорости обтекания волокон, необходимые для отрыва от поверхности пластинчатых и сферических дисперсных частиц, и значения критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{V_w d_f}{\nu_w}, \quad (6)$$

где V_w - средняя скорость воды в потоке, обтекающем волокно (м/с); d_f - диаметр волокна (м); ν_w - кинематическая вязкость воды (м²/с).

Таблица 2. Скорость потока воды, обеспечивающая отрыв дисперсных частиц от поверхности волокон

Взаимодействующие с целлюлозой материалы	Отрыв плоских частиц		Отрыв сферических частиц	
	Скорость обтекания волокон (м/сек)	Критерий Рейнольдса	Скорость обтекания волокон (м/сек)	Критерий Рейнольдса
целлюлоза	1,35	40,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,036
$CaCO_3$	0,95	28,5	$7,25 \cdot 10^{-4}$	0,022
Si_3N_4	1,35	40,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,036
SiO_2	0,59	17,7	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,011
$MiCa$	0,72	21,6	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,015
TiO_2	2,10	63,0	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,060

При вычислении значений критерия Рейнольдса диаметр волокон принимался равным 30 мкм. Результаты расчётов показывают, что для отделения от волокон плоских дисперсных частиц необходима скорость обтекания волокон приблизительно в 1000 раз больше, чем для отделения от волокон сферических частиц (табл.2). Значения критерия Рейнольдса более 10 свидетельствует о том, что силы инерции перемещаемой массы воды при обтекании волокон в 10 раз превышают силы вязкости, возникающие при сдвиговом движении воды. При значениях критерия Рейнольдса ≤ 1.0 течение воды характеризуется как «ползущее» [6], при котором линии тока воды строго следуют за формой обтекаемого тела.

Большинство формирующих и обезвоживающих устройств сеточной части бумагоделательных машин работают при значениях $Re \leq 1.0$, что позволяет сохранять качество продукции [2]. Ламинарным движением жидкости характеризуются также процессы промывки, фильтрации и обезвоживания целлюлозной суспензии, повышение производительности которых обеспечивается вакуумом, многоступенчатостью обработки и созданием высокотехнологичного оборудования [3].

Выводы

1. Выполненный теоретический анализ адгезионного взаимодействия дисперсных частиц с целлюлозными волокнами и гидродинамических условий отделения дисперсных частиц от поверхности волокон показывает, что для отделения дисперсных частиц необходимо обеспечить гидратацию волокон и создать на их поверхности гидратированный слой толщиной не менее 10 Å, обуславливающий структурное отталкивание дисперсных частиц.

2. Наиболее полное отделение дисперсных частиц от волокон может достигаться только в результате фильтрации воды через волокнистый слой в режиме «ползущего» течения при условии, что отделяемые дисперсные частицы имеют преимущественно сферическую форму.

Список литературы

1. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1967. 372 с.
2. Кокушин Н.Н. Отлив бумажного полотна. Теория и расчет кинетики. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2010. 214 с.

3. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 кн. / Под ред. П.С. Осипова, Е.А.Гаврилиди, Э.Л. Акима и др. Т.1 , Ч. 2 Производство полуфабрикатов. СПб.: Политехника, 2003. 634 с.
4. Агеев М.А., Медяник Н.П., Агеев А.Я. //Лесной журнал. 2006. № 1. С. 83–89.
5. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Технология древесной и макулатурной массы. Красноярск: СибГТУ, 2008. 343 с.
6. Альтшуль А.Д., Киселёв П.Г. Гидравлика и аэродинамика, М.: Стройиздат, 1975. 324 с.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЛИТИЧЕСКИМИ ПРЕПАРАТАМИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН СУЛЬФАТНОЙ БЕЛЕНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Терентьев К. Ю., Новожилов Е. В. (Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск)

Качество волокнистых целлюлозных материалов в значительной мере зависит от структурно-морфологических характеристик их волокон. Размол технической целлюлозы направлен на придание требуемых структурно-размерных параметров ее волокнам с целью формирования волокнистой структуры материалов с желаемыми свойствами. Биохимические методы воздействия тоже применяются для придания целлюлозным материалам необходимых свойств. Для этих целей используют биокаталитические агенты, способные модифицировать материал на молекулярном уровне, – ферменты [1]. Наиболее подходящими для этих целей считают β -1,4-эндоглюканазы, катализирующие гидролитическое расщепление гликозидных связей в макромолекулах целлюлозы в случайных местах. Этот тип целлюлаз не приводит к образованию низкомолекулярного продукта деструкции целлюлозы - глюкозы, а лишь частично модифицирует поверхность волокон [2].

Цель работы – оценить тенденции изменений структурно-морфологических характеристик волокон сульфатной беленой лиственной целлюлозы, происходящих при её обработке целлюлолитическими препаратами.

Чтобы оценить, какие изменения происходят с целлюлозными волокнами при действии целлюлаз, была проведена обработка влажной беленой лиственной целлюлозы препаратом Fiber Care D (Novozymes, Дания). Препарат обладает высокой эндоглюканазной активностью (EGU) при практически полном отсутствии побочных активностей. Это позволило использовать его как модельный эндоглюканазный препарат. Расход фермента был выбран равным 196 EGU/г волокна, продолжительность обработки составляла до 24 час. при температуре 50°C и концентрации целлюлозной суспензии 3 %. Основные структурно-морфологические характеристики сульфатной беленой лиственной целлюлозы в процессе ферментативной обработки были определены на автоматическом анализаторе волокна MorFi Compact.

Данные структурно-морфологических характеристик волокон беленой лиственной целлюлозы после 3,6 и 24 часов обработки эндоглюканазой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение структурно-морфологических характеристик волокон беленой лиственной целлюлозы при обработке целлюлазным препаратом

Образец	Продолжительность обработки, час	Средняя длина волокна, мм	Средняя ширина волокна, мкм	Грубость, мг/м	Поврежденные концы волокон, %
Контроль	24	0,77	21,6	0,104	20
Обработанный ферментом	3	0,77	22,3	0,083	21
	6	0,66	22,4	0,074	25
	24	0,57	21,9	0,096	27

Отмечено, что в течение трех первых часов ферментативной обработки средняя длина волокон не изменялась. Однако имела место частичная деструкция структурных элементов клеточных стенок, о чем свидетельствует снижение грубости волокон и увеличение их средней ширины, указывающее на усиление набухания. В дальнейшем, после 6 часов ферментативного воздействия, наблюдалось снижение средней длины волокон, усиление их деструкции, дальнейшее снижение их грубости. Наибольшие изменения характеристик волокон белой целлюлозы произошли после 24 часов обработки целлюлолитическим препаратом. Снижение средней длины волокон составило 26% от исходного значения, в результате усиленного ферментативного гидролиза поверхностных слоев клеточных стенок началось уменьшение средней ширины волокон, фиксировалось больше поврежденных концов волокон.

В процессе описанной выше деструкции волокон происходило отделение фрагментов и накопление их в суспензии. Эти продукты деструкции волокна определялись прибором вместе с фракцией уже присутствовавшего там мелкого волокна – первичной и вторичной мелочью (размеры менее 0,2 мм). Известно, что вторичная мелочь целлюлозы находится в сильно гидратированном состоянии и в листе бумаги выполняет функции дополнительного связующего между крупными и прочными волокнами целлюлозы. Она повышает количество водородных связей за счет большой собственной удельной поверхности [3,4]. Характеристика изменения состава и структурно-размерных свойств мелкой фракции целлюлозы в процессе ферментативной обработки представлена в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики мелкой фракции белой лиственной целлюлозы при обработке целлюлазным препаратом

Образец	Продолжительность обработки, ч	Частицы мелочи, млн /г	Средняя площадь частиц мелочи, мкм ²	Средняя длина частиц мелочи, мкм
Контроль	24	155	697	35
Обработанный ферментом	3	148	725	35
	6	165	805	38
	24	172	822	38

Основная тенденция, происходящая с мелкой фракцией, заключается в ее постепенном накоплении за счет образования в результате ферментативной деструкции клеточных стенок волокон. Мелочь имеет высокую способность к набуханию, подтвержденную увеличением площади поверхности при неизменной средней длине (6 и 24 часа). Учитывая это, можно сделать предположение о том, что образующаяся в процессе деструкции целлюлозного волокна мелкая фракция имеет высокий потенциал к образованию водородных связей в структуре бумажного листа. Необходимо дополнительное изучение свойств этой мелкой фракции.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что основные тенденции изменений структурно-морфологических характеристик волокон в процессе обработки эндоглюканазными препаратами заключаются в снижении средней длины волокна интенсификации его набухания. В процессе ферментативной обработки постепенно растет доля поврежденных концов волокон, что подтверждает данные об их постепенной деструкции. В процессе ферментативной обработки происходит постепенное накопление мелкой фракции волокна, способной принимать активное участие в формировании структуры бумажного листа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3620 базовой части государственного задания) с использованием оборудования ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).

Список литературы

1. Новожилов, Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности, Архангельск: Изд-во Северного (Арктического) федерального университета, 2012, 385 с.
2. Bajpai P. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, Springer Science, 427 p., 2012
3. Bäckström M., Kolar M.-C., Htun M. Characterisation of fines from unbleached kraft pulps and their impact on sheet properties, *Holzforschung*, vol. № 62, pp. 546-552, 2008.
4. Taipale T., Österberg M., Nykänen A., Ruokolainen J., Laine J. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength, *Cellulose*, vol. № 17, pp.1005-1020, 2010.

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФАТНОЙ И СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ БУМАГИ

Терентьев К. Ю., Холмова М. А., Казаков Я. В., Новожилов Е. В. (Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск)

Зоров И. Н. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва)

Рожкова А. В. (Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологий» РАН, Институт биохимии им. А.Н. Баха, Москва)

Синицын А. П. (Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологий» РАН, Институт биохимии им. А.Н. Баха; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва)

Ферментные технологии обладают большим потенциалом для использования в различных технологических процессах производства бумаги. Широкое распространение получило использование ксиланаз в процессах отбеливания технических целлюлоз. Перспективным является использование препаратов целлюлаз и ксиланаз для снижения расхода энергии на размол целлюлозы [1] и повышения прочностных показателей бумаги [2,3]. Наиболее важными факторами, влияющими на процесс ферментативной модификации, являются: тип ферментного препарата, величина его активности, условия обработки и характеристики волокнистого субстрата. К характеристикам субстрата относят химический состав, макро и микро морфологические характеристики структуры материала.

Наибольшее число исследований в данной области сфокусировано на сульфатной целлюлозе для производства бумаги, как наиболее крупнотоннажном полуфабрикате. На сегодняшний день проведена большая работа по установлению основных закономерностей влияния традиционных процессов получения сульфатной целлюлозы на процесс химической обработки целлюлозы методами биотехнологий [4]. Оценено влияние отбеливания, предварительного размола и высушивания сульфатной целлюлозы на эффективность биохимической обработки.

Сульфитная целлюлоза сравнительно редко используется как объект исследования, что связано со значительно меньшим уровнем ее производства и использования. Однако существенные различия в структуре и химическом составе волокон предполагают наличие дифференциации подходов к ферментативной модификации. Сравнительный анализ результатов ферментативной обработки сульфатной и сульфитной целлюлозы с использованием уже показавших высокую эффективность препаратов имеет важное теоретическое и практическое значение.

Цель работы – оценить влияние обработки сульфатной и сульфитной целлюлозы целлюлолитическим препаратом В1 EG2 (*Penicillium verruculosum*) на ее размол и показатели механической прочности.

В работе использовалась небеленая сульфитная целлюлоза и беленая сульфатная листовая целлюлоза промышленной выработки. Образцы не подвергались высушиванию, хранились и использовались во влажном состоянии.

В работе применяли ферментный препарат В1 EG2, полученный с использованием рекомбинантного штамма гриба *Penicillium verruculosum*. Этот фермент уже показал свою высокую эффективность в модификации волокон высушенной сульфатной белой листовой целлюлозы [5]. Характеристики активностей препарата представлена в таблице 1.

Таблица 1. Активности целлюлазного препарата В1EG2 (*Penicillium verruculosum*), ед/г

КМЦ-активность	Авицелазная активность	Активность по фильтровальной бумаге (АФБ)	Ксиланазная активность
11 980	86	108	3440

Условия обработки были приняты согласно [5]: температура обработки 50°C, продолжительность 2 часа, рН 5,0 и концентрация массы 6 %. Расход препарата принимался в единицах активности по фильтровальной бумаге (АФБ) на грамм а.с. массы волокна в диапазоне 0,001...0,010 АФБ/г. Контрольный образец обрабатывался в тех же условиях, однако в него вносился инактивированный кипячением фермент. После обработки проводилось нагревание всех образцов до температуры 90°C и термостатирование при данной температуре в течение 15 минут с целью предотвращения дальнейшей активности фермента в пробах.

После обработки образцы размалывали на мельнице Йокро. Определяли степень помола образцов, изготавливали лабораторные отливки плотностью 75 г/м² и испытывали стандартными методами, определяя разрывную длину и индекс продавливания.

Данные по размолу образцов целлюлозы представлены на рисунке 1.

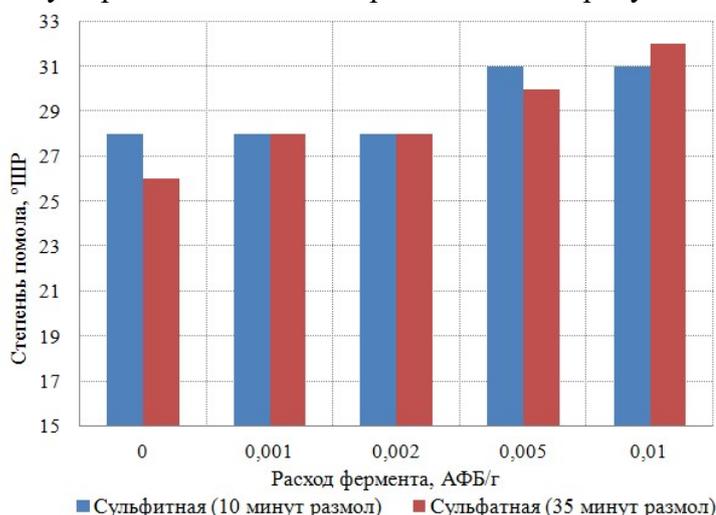


Рисунок 1. Влияние дозы ферментного препарата на размол сульфатной и сульфитной целлюлозы

Обработка целлюлазным препаратом различных типов целлюлозы в равных условиях привела к ускорению их размолу. Подобный эффект связан с модификацией поверхности, усиливающей гидратацию и набухание волокна размолу. Отмечено, что сульфатная целлюлоза оказалась более восприимчивой к целлюлазной обработке по сравнению с сульфитной.

Изменения показателей прочности технических целлюлоз после обработки ферментом свидетельствуют о различиях во влиянии обработки. Одними из основных факторов, которые влияют на прочностные показатели, изменяющиеся после ферментативной обработки, являются усиление межволоконных сил связи в листе бумаги и снижение собственной прочности волокна [5]. Развитие межволоконных сил связи обусловлено разработкой поверхности волокон, усиливающей их гидратацию, набухание, повышающей гибкость. Снижение собственной прочности волокна может происходить при чрезмерной деструкции клеточной стенки в результате действия целлюлолитических препаратов. Баланс между этими показателями во многом и определяет прочность получаемого образца целлюлозы после ферментативной модификации. Данные о влиянии ферментативной обработки представлены на рисунке 2.

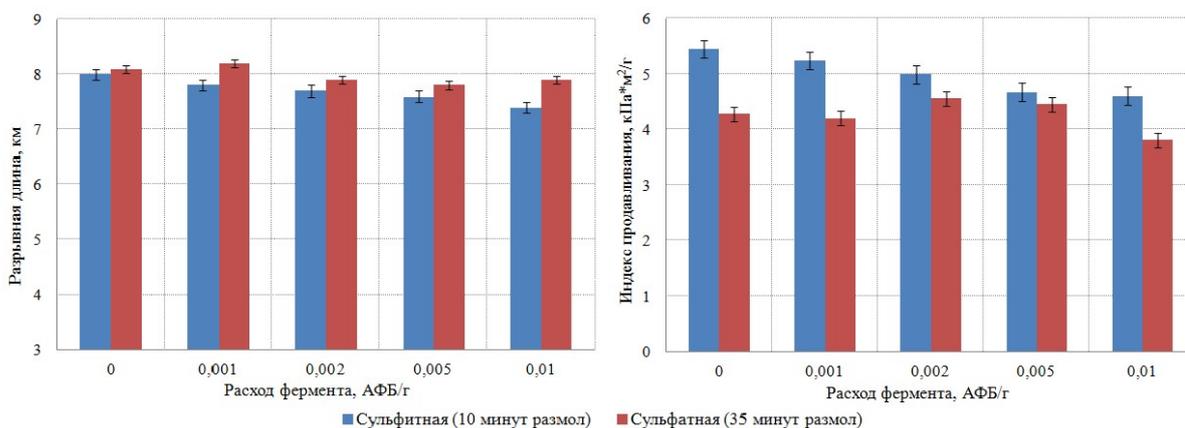


Рисунок 2. Влияние дозы ферментного препарата на показатели прочности сульфатной и сульфитной целлюлозы

Работы, ранее проведенные на волокнах сульфатной целлюлозы, выявили негативное влияние наличия лигнина на активность целлюлолитических ферментов [6]. Показано, что лигнин препятствует образованию фермент-субстратных комплексов, а также вызывает неспецифическую сорбцию фермента. Сульфатная беленая целлюлоза, несмотря на практически полное отсутствие лигнина, оказалась более устойчивой к ферментативному воздействию. Была отмечена тенденция к снижению показателей разрывной длины и индекса продавливания сульфитной целлюлозы при увеличении дозировки фермента. Относительное снижение показателей прочности для сульфитной целлюлозы было более существенным, чем для сульфатной (по разрывной длине 7,5 и 3,7 %; по индексу продавливания 15,6 и 11,0 % соответственно). Стоит отметить, что при дозировках препарата от 0,002 до 0,005 АФБ/г наблюдался рост индекса продавливания для образцов сульфатной целлюлозы. Одной из вероятных причин этих различий может служить наличие сорбированного на поверхности сульфатного волокна ксилана [7], оказывающего протекторное действие на целлюлозные фибриллы, препятствующее чрезмерной деструкции целлюлозных фибрилл волокна при целлюлозной обработке.

Таким образом, в ходе работы было установлено, что ферментативная обработка сульфатной и сульфитной технической целлюлозы улучшает их способность к размолу. Оценка влияния обработки на прочностные показатели выявила значительно более выраженное деструктирующее действие целлюлазы В1 EG2 (*Penicillium verruculosum*) на сульфитную небеленую целлюлозу в сравнении с сульфатной беленой целлюлозой. Отмечено, что существенные различия в структуре и химическом составе волокон требуют дифференциации подходов к ферментативной модификации сульфатной и сульфитной целлюлозы для производства бумаги.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3620 базовой части государственного задания) и Российского фонда

фундаментальных исследований (грант 14-04-98825) и с использованием оборудования ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).

Список литературы

1. Gil N., Gil C., Amaral M.E., Costa A.P., Duarte A.P. Use of enzymes to improve the refining of bleached Eucalyptus globulus kraft pulp, *Biochemical engineering journal*, vol. 46, pp. 89-95, 2009.
2. Lecourt M., Sigoillot J.-C., Petit-Conil M. Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality, *Process Biochemistry*, vol. 45, pp. 1247-1278, 2010.
3. Cui L., Meddeb-Mouelhi F., Laframboise F., Beauregard M. Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlation between treatment impacts and enzymatic activity components, *Carbohydrate Polymers*, vol. 115, pp. 193-199, 2015.
4. Новожилов, Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности, Архангельск: Изд-во Северного (Арктического) федерального университета, 2012, 385 с.
5. Sinitsyn A.P., Rozhkova A.M., Sinitsyna O.A., Kholmova M.A., Terent'ev K.Yu., Kazakov Ya.V., Chukhchin D.G., Novozhilov E.V. Preparing catalyst based on recombinant cellulolytic enzyme specimen *Penicillium verruculosum* and its use in the paper industry, *Catalysis in industry*, vol. 8 (2), pp. 194-198, 2016.
6. Mussatto S.I., Fernandes M., Milagres A.M.F., Roberto I.C. Effect of hemicelluloses and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain, *Enzyme and microbial technology*, vol.43, pp.124-129, 2008.
7. Dahlman O., Jacobs A., Sjöberg J. Molecular properties of hemicelluloses located in surface and inner layers of hardwood and softwood pulps, *Cellulose*, № 10, pp. 325-334, 2003.

Алфавитный указатель сборника по участникам конференции

<i>Александрова Г. П.</i>	96, 100	<i>Лебедева М. Ф.</i>	108
<i>Алешина Л. А.</i>	14, 27, 81, 132	<i>Лесничая М. В.</i>	96, 100
<i>Андранович О. С.</i>	72	<i>Логинова С. В.</i>	57
<i>Асхатова Н. А.</i>	36	<i>Маевская О. И.</i>	145
<i>Атаханов А. А.</i>	105	<i>Малиновская Г. К.</i>	154
<i>Базарнова Н. Г.</i>	44	<i>Мамонова Е. М.</i>	125
<i>Белькович В. В.</i>	140	<i>Маркин В. И.</i>	44, 78
<i>Боголицын К. Г.</i>	27	<i>Мартакова Ю. В.</i>	117
<i>Болотова К. С.</i>	136	<i>Мелех Н. В.</i>	61
<i>Бочек А. М.</i>	108, 124	<i>Михаилиди А. М.</i>	115, 117, 122, 140
<i>Будаева В.В.</i>	132	<i>Мухрыгин К. С.</i>	22
<i>Будейко Н. Л.</i>	145	<i>Нестерова С. В.</i>	145
<i>Ващук В. В.</i>	145	<i>Новожилев Е. В.</i>	157, 159
<i>Власова Е. Н.</i>	124, 140	<i>Овчинников Д. В.</i>	27
<i>Волчек Б. З.</i>	124	<i>Орлова Т. С.</i>	125
<i>Вураско А. В.</i>	86	<i>Панарин Е. Ф.</i>	108
<i>Гаврилова И. И.</i>	108	<i>Паришина А. Э.</i>	27
<i>Гладышева Е. К.</i>	132	<i>Петров Л. А.</i>	86
<i>Гофман И. В.</i>	108	<i>Пикунев В. Б.</i>	57
<i>Грачева Н. В.</i>	19	<i>Пономарев Д. А.</i>	125
<i>Грищенко Л. А.</i>	96	<i>Попова Е. Н.</i>	124
<i>Демин В. А.</i>	22	<i>Прусский А. И.</i>	67
<i>Демьянцева Е. Ю.</i>	72	<i>Рожкова А. В.</i>	159
<i>Деркачева О. Ю.</i>	36	<i>Романенко К. А.</i>	150
<i>Дробосюк В. М.</i>	154	<i>Сапрыкина Н. Н.</i>	124
<i>Дружинина А. С.</i>	27	<i>Серов И. В.</i>	124
<i>Дубровина В. И.</i>	96	<i>Синицын А. П.</i>	159
<i>Желтобрюхов В. Ф.</i>	19	<i>Скиба Е.А.</i>	132
<i>Зильберглейт М. А.</i>	145	<i>Смирнов М. В.</i>	57
<i>Зоров И. Н.</i>	159	<i>Смит Р. А.</i>	72
<i>Иоелович М. Я.</i>	32	<i>Сорокина А. В.</i>	75
<i>Ишанходжаева М. М.</i>	36	<i>Спицын А. А.</i>	125
<i>Ишунина Т.А.</i>	111	<i>Сухов Б. Г.</i>	96, 100
<i>Каблов В. Ф.</i>	19	<i>Сычева О. А.</i>	145
<i>Казаков Я. В.</i>	150, 159	<i>Терентьев К. Ю.</i>	157, 159
<i>Казакова Е. Г.</i>	41	<i>Трофимов Б. А.</i>	96, 100
<i>Каплицин П. А.</i>	27	<i>Удоротина Е. В.</i>	41, 91, 117
<i>Колосов П. В.</i>	44	<i>Фридман О. А.</i>	75
<i>Король В. Ф.</i>	48	<i>Холмова М. А.</i>	159
<i>Короткова А. М.</i>	55	<i>Чепрасова М. Ю.</i>	78
<i>Котельникова Н. Е.</i>	81, 115, 117, 122, 140	<i>Чернова Е. А.</i>	81
<i>Кузнецова Т. Ф.</i>	145	<i>Чубис П. А.</i>	145
<i>Кучина И. А.</i>	136	<i>Чухчин Д. Г.</i>	150
<i>Лаврентьев В. К.</i>	108, 124	<i>Шаповалова И. О.</i>	86
<i>Латуга А. А.</i>	57	<i>Шахматов Е. Г.</i>	91
<i>Лахмоткина Г. Н.</i>	48	<i>Шевчук И. Л.</i>	108
<i>Лебедев И. В.</i>	150	<i>Шевчук М. О.</i>	145
<i>Лебедев С. В.</i>	55	<i>Шульгина Е. В.</i>	27

Научное издание

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Материалы Второй Всероссийской научно-практической
Интернет-конференции с международным участием*

(6-7 октября, 2016, Карелия, Россия)

Электронное издание сетевого распространения

Сборник докладов размещен на сайте журнала «Химия растительного сырья»

<http://journal.asu.ru/index.php/cw>

и на сайте издательства «Научно-инновационный центр»

<http://nkras.ru/books/arhiv/2016.html>

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВО Петрозаводский государственный университет
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

ФГБОУ ВО Алтайский государственный университет
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61

Издательство «Научно-инновационный центр»

660127, г. Красноярск, ул. 9 Мая, 5, 192

Тел. +7 (923) 358-10-20