

УДК 612.9.048.7:669.155.3; 533.951.9

*М.Н. ВАСИЛЬЕВ, И.В. АЛЕКСАНДРОВ, Д.А. СУХОВ,
О.М. СОКОЛОВ, Д.Г. ЧУХЧИН, О.Ю. ДЕРКАЧЕВА*

Московский физико-технический институт
С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров
Архангельский государственный технический университет

Васильев Михаил Николаевич родился в 1950 г., окончил в 1973 г. Московский физико-технический институт, кандидат технических наук, зам. проректора МФТИ по научной работе. Имеет более 80 печатных трудов в области физики и химии плазмы.

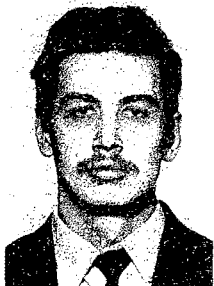


Сухов Дмитрий Александрович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Ленинградский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент, зам. проректора по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов — молекулярная физика и строение полимеров.



Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой химии древесины, целлюлозы и гидролизного производства Архангельского государственного технического университета, академик Международной академии наук, РИА, Академии проблем качества РФ. Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.





Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры химии древесины, целлюлозы и гидролизных производств Архангельского государственного технического университета. Имеет 7 печатных работ в области химической переработки древесины.



Деркачева Ольга Юрьевна родилась в 1965 г., окончила в 1987 г. Ленинградский государственный университет, инженер кафедры физики С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов – спектроскопия растительных полимеров.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ

Изучено воздействие электронно-пучковой плазмы (ЭПП) на древесину и целлюлозные материалы; исследовано влияние различных характеристик ЭПП на состав модифицируемых веществ.

The effects of electron - beam plasma (EBP) on wood and cellulose materials have been studied; the influence of different EBP characteristics on the composition of the substances modified is researched.

Особенности надмолекулярного и молекулярного строения целлюлозы и ее свойства свидетельствуют об относительно высокой «защищенности» этого растительного полимера от внешних воздействий, что выдвигает особые требования к выбору способов модификации и обработки целлюлозных материалов в целях направленного изменения их структуры и потребительских свойств. Одним из таких способов является обработка материалов с помощью плазменных технологий, базирующихся на законах физики и химии высоких энергий. Взаимодействие молекул и радикалов, находящихся в возбужденном состоянии, осуществляется в условиях, когда появляется вероятность преодоления энергетического порога активации принципиально новых химических процессов, которые не могут быть реализованы в обычных условиях. Поэтому большой научный и практический интерес представляет изучение специфики воздействия электронно-пучковой плазмы (ЭПП) на структуру и состав различных целлюлозосодержащих материалов.

Обработка ЭПП – экологически чистый, полностью контролируемый и управляемый процесс, обеспечивающий подбор и использование оптимальных параметров при реализации направленных воздействий, высокую селективность и высокий КПД.

В ходе проведения эксперимента с ЭПП образцы целлюлозных материалов обрабатывали неравновесной низкоэнтальпийной плазмой, генерируемой непрерывным электронным пучком с энергией 30...60 кэВ, током 5...100 мА и начальным диаметром 1 мм. Пучок инжестрирован в газообразную среду. В качестве плазмообразующих газов использовали воздух, кислород, азот, диоксид углерода, метан, аммиак, гексафторид серы, водород, гелий и др. при давлении 1...50 мм рт. ст. Образцами для испытаний служили фильтровальная бумага, порошковая целлюлоза, наиболее распространенные сорта технической целлюлозы, макулатура, а также древесина различных пород.

Схема экспериментальной установки, подробно описанная в [2], представлена на рис. 1, а.

Сфокусированный электронный пучок 2, генерируемый электронно-лучевой пушкой 1, выводили из вакуумного объема 3 в реакционную камеру 6 через газодинамическое окно 4. Обрабатываемые образцы листовых материалов 8 размещали в камере таким образом, чтобы они находились в плазменном облаке 7, генерируемом электронным пучком при его взаимодействии с газом, подаваемым в камеру через нагнетатель 5. При исследовании воздействия пучковой плазмы на порошкообразные материалы, последние вводили в реакционный объем с помощью специальных устройств [1]. Были испытаны различные способы подачи материалов: вибрирующие плоскости и сита, псевдокипящий слой, диспергирующие устройства и др. Большинство экспериментов проводили с использованием полого вращающегося барабана 9 с внутренними ребрами 10, укрепленными по образующим цилиндрической поверхности, и отверстием в торцевой стенке, обращенной к газодинамическому окну (рис. 1, б). Барабан был установлен в реакционной камере таким образом, что его ось совпадала с осью инжестриции пучка. Расстояние от окна до барабана выбирали так, чтобы плазменное облако локализовывалось преимущественно внутри барабана. При большой продолжительности эксперимента вся навеска облучаемого материала многократно перемешивалась и равномерно обрабатывалась.

В общем случае в плазменном облаке присутствуют следующие частицы: молекулы, атомы, ионы, радикалы, низкоэнергетические плазменные электроны, быстрые электроны. Именно эти частицы участвуют в плазмохимических процессах на поверхности образца и приводят к модификации.

В первой серии экспериментов исследовали влияние пучковой плазмы на чистую целлюлозу (фильтровальная бумага и порошковая целлюлоза) [4]. Анализ обра-

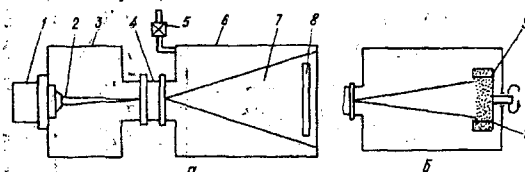


Рис. 1.

ботанных образцов показал, что модифицированная целлюлоза содержит низкомолекулярные водорастворимые вещества. Это явление ранее в литературе не описывалось. Выход образующихся водорастворимых веществ от общей массы образца был принят в качестве количественного критерия изменений, происходящих в целлюлозных материалах под воздействием ЭПП. Оптимальные условия обработки: давление в реакционной камере 5...10 мм рт. ст., продолжительность 3...5 мин. Как установлено в ходе эксперимента, масса водорастворимых веществ в обработанном образце в зависимости от продолжительности процесса t возрастала немонотонно: при 2 мин $> t > 6$ мин она слабо зависела от продолжительности обработки, а при 3 мин $< t < 5$ мин – нарастала очень быстро, т. е. процесс имел ярко выраженный пороговый характер. Хотя глубина проникновения частиц плазмы в образец не должна превышать 10 мкм, толщина модифицированного слоя оказалась порядка 500 мкм. Аналогичное явление наблюдалось нами и ранее в экспериментах по синтезу нитрид-титановых покрытий в ЭПП азота [5].

Результаты обработки листов фильтровальной бумаги плазмой различных газов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наибольший эффект достигается при действии плазмы метана, наименьший – плазмы азота.

Данные ЯМР-спектроскопического анализа обработанных образцов показали, что основными водорастворимыми компонентами являются тетрасахариды, имеющие карбоксильные и карбонильные группы. Можно дать два возможных объяснения появлению водорастворимых продуктов в модифицированных плазмой образцах: во-первых, действие на целлюлозу быстрых электронов пучка, во-вторых – взаимодействие материала с низкоэнергетическими частицами плазмы. Для того чтобы определить, какое из предложенных объяснений верно, были проведены специальные эксперименты по обработке целлюлозы сканирующим электронным пучком в условиях глубокого вакуума. В обработанных таким способом образцах увеличения водорастворимых веществ обнаружено не было, что подтверждает определяющую роль низкоэнергетических частиц в процессе модификации.

Таблица 1

Плазмообразующий газ	Параметры ЭПП			Выход водорастворимых веществ, %
	Давление, мм рт. ст.	Ток, мА	Энергия, кэВ	
Кислород	10,0	5	40	22,7
Метан	7,0	5	40	44,1
Аммиак	7,0	5	40	33,0
Водород	7,0	5	40	32,2
Диоксид углерода	7,0	5	40	26,4
Гексафторид серы	3,0	5	40	22,7
Гелий	3,0	5	40	20,1
Азот	3,0	5	40	10,0

Во второй серии экспериментов исследовали плазменную модификацию мелкодисперсной порошковой целлюлозы. Наилучшие результаты были достигнуты на вращающемся смесителе (рис. 1, б) при продолжительности обработки порядка 20 мин в плазме водяного пара и давлении 10...14 мм рт. ст. Выход водорастворимых веществ в модифицированной порошковой целлюлозе достигал 60 %.

Обработанная плазмой целлюлоза была проанализирована методом ИК-Фурье-спектроскопии. Содержание упорядоченной целлюлозы в обработанных образцах по сравнению с необработанными уменьшилось приблизительно на 30 % за счет соответствующего увеличения доли неупорядоченной фракции целлюлозной матрицы.

В третьей серии экспериментов изучали изменение растворимости макулатуры после плазменной обработки. В качестве объекта исследования были взяты образцы прессованной писчебумажной и газетной макулатуры стандартного состава. Макулатуру измельчали с помощью мельницы «Pulverzette-15» до размера фрагмента порядка 0,5 мм и обрабатывали в плазме воды или кислорода. Наибольший выход водорастворимых веществ в образцах писчебумажной и газетной макулатуры соответственно составил 63,4 и 21,0 % при исходной растворимости 1,1 и 4,1 %. Типичные Фурье-спектры обработанных (кривая 1) и необработанных (кривая 2) образцов писчебумажной макулатуры приведены на рис. 2.

Сопоставление ИК-спектров показало, что плазменная обработка привела к структурным изменениям углеводного компонента материала. Наблюдалась аморфизация целлюлозы, о чем свидетельствовало уменьшение интенсивности полосы 1430 см^{-1} и ее уширение, а также деструкция целлюлозы, что проявлялось в резком увеличении интенсивности полосы 1740 см^{-1} .

Анализ ЯМР- C^{13} -спектров D_2O -растворимых продуктов из обработанной макулатуры дал результаты, аналогичные тем, что были ранее получены для чистой целлюлозы: в составе этих продуктов преобладали углеводы, преимущественно тетрасахариды.

В четвертой серии экспериментов исследовали воздействие пучковой плазмы на древесину. Для этого использовали образцы древесины лиственных (береза, осина) и хвойных (ель, лиственница) пород в виде опилок различных размеров и влажности. Плазмообразующие газы: воздух, кислород, пары воды и 25 %-го раствора аммиака в воде.

Некоторые из полученных результатов, характеризующих изменение свойств измельченной (размер частиц 0,090...0,315 мм) осиновой древесины с исходной влажностью 5,55 % после обработки в ЭПП при давлении 14 мм рт. ст., иллюстрирует табл. 2.

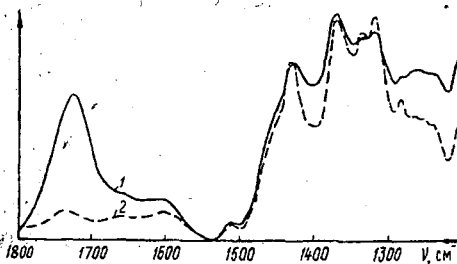


Рис. 2.

Таблица 2

Плазмо- образующий газ	Продолжитель- ность обра- ботки, мин	Водорастворимые вещества		
		Выход, %	Содержание групп, мг-экв/г	
			СООН	СО
Водяной пар	30	13,5	0,56	0,17
«	15	7,8	0,45	Следы
Пар 25 %-го раствора ам- миака в воде	30	15,6	0,34	«
«	15	10,4	0,32	«
Кислород	30	12,2	0,64	0,90

Содержание СООН-групп определяли титрованием экстракта раствором щелочи до точки эквивалентности (рН 7,5) с использованием стеклянного электрода; содержание СО-групп – добавлением к 5 объемам раствора гидрохлорида гидроксилamina одного объема экстракта, выдерживанием смеси в течение 30 мин при температуре 40...50 °С, охлаждением до комнатной температуры и титрованием выделившейся кислоты раствором NaOH до рН исходного раствора гидрохлорида гидроксилamina.

Увеличение выхода водорастворимых веществ в аммиачной плазме по сравнению с плазмой воды и кислорода может быть объяснено изменением гидрофильных свойств материала и образованием таких продуктов деструкции, как аммонийные соли, полилигнолы, амиды, а также катионзамещенных карбоксильных групп. Уменьшение содержания карбонильных групп в аммиачной плазме по сравнению с плазмой кислорода связано со снижением интенсивности окислительных процессов.

Для изучения влияния ЭПП на компонентный состав древесины исследовали опилки осины и ели, обработанные в следующих условиях: плазмообразующий газ – CO₂, энергия пучка 40 кэВ, ток 10 мА, давление 30 мм рт. ст. Изменение компонентного состава древесины оценивали по таким параметрам, как содержание веществ, экстрагируемых горячей водой; содержание легкогидролизуемых полисахаридов, лигнина, целлюлозы (по методу Кюршнера); степень полимеризации целлюлозы (по измерению вязкости медноаммиачного раствора выделенной целлюлозы) [3]. Внешних изменений древесины практически не наблюдалось. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 3, можно сделать вывод о том, что обработка плазмой древесного сырья приводит к значительному изменению его компонентного состава в основном за счет деструкции целлюлозы. Взаимодействие с плазмой влияет как на легкогидролизуемые, так и на трудногидролизуемые полисахариды. При этом уменьшается доля высокомолекулярной фракции целлюлозы, увеличивается выход водорастворимых веществ и легкогидролизуемых полисахаридов. Однако на лигнинный компонент используемые режимы обработки существенного влияния не оказывают. Снижение средней степени полимеризации

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для образца	
	осины	ели
Массовая доля, %:		
целлюлозы	57,2 / 44,1	50,7 / 41,1
легкогидролизуемых полисахаридов	17,3 / 26,4	20,3 / 21,4
лигнина	19,8 / ...	28,0 / 32,0
Выход водорастворимых веществ, %	3,8 / 26,0	4,2 / 11,0
Степень полимеризации целлюлозы	450 / 50	550 / 160

Примечание. В числителе приведены данные для необработанных образцов, в знаменателе – для обработанных.

целлюлозы может быть также подтверждено повышением растворимости осиновых опилок в 17,5 %-м растворе NaOH: необработанные – 24,4 %, обработанные – 75,6 %.

Наибольший выход (56,8 %) водорастворимых веществ был достигнут в эксперименте с навеской березовой древесины массой 5 г, измельченной до размеров порядка 0,2 мм. Обработку проводили в плазме кислорода при давлении 14 мм рт. ст. в течение 30 мин. Растворимость исходного вещества 6,3 %.

Выводы

Впервые исследовано действие ЭПП на целлюлозосодержащие материалы (ЦМ). Выявлено, что обработка ЭПП приводит к глубоким структурным и химическим превращениям ЦМ, а именно к снижению степени полимеризации и аморфизации целлюлозы, увеличению содержания в ЦМ карбонильных и карбоксильных групп и повышению растворимости ЦМ в воде, кислом и щелочном растворах.

Метод плазменной обработки может служить основой создания принципиально новых экологически чистых технологий переработки низкосортной макулатуры и целлюлозосодержащих отходов в ценные органические соединения, которые найдут применение в различных отраслях промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Электронно-лучевые технологии в гетерофазных средах / И.В. Александров, В.Л. Бычков, М.Н. Васильев, Ю.В. Гаврилов // I Межд. конф. по электромеханике и электротехнологии, Суздаль, 12 - 16 сент. 1994 г. - Ч.1. - С. 140.
- [2]. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма. Генерация, свойства, применение. - М.: МГОУ, А/О «Росвузнаука», 1993. - 168 с. [3]. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М., 1965. - 411 с. [4]. Electron beam plasma treatment of cellulose / I.V. Aleksandrov, V.L. Bychkov, Yu.V. Gavrilov // Материалы 2-го международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (IS-NAPC-95), Иваново, 22 - 26 мая 1995 г. - С. 446 - 447. [5]. The application electron beam treatment for surface hardening of titanium alloys / A.A.