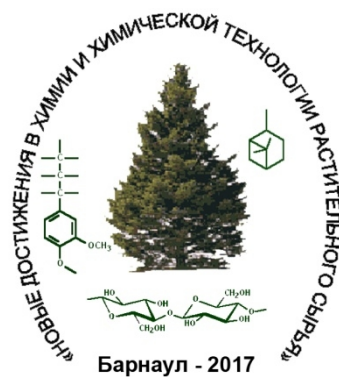


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА
«Биоиндустрия и Биоресурсы – БиoТех2030»
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СО РАН

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Материалы VII Всероссийской конференции
с международным участием*



Барнаул

Издательство
Алтайского государственного
университета
2017

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VI Всероссийской конференции. 24–28 апреля 2017 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2017. – 423 с.

ISBN 978-5-7904-2180-8

В сборнике опубликованы доклады, представленные на VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», посвященной 20-летию научного журнала «Химия растительного сырья». Материалы представлены по следующим направлениям: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья»; «Состав, строение, физико-химические и медико-биологические свойства экстрактивных веществ, выделенных из растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Биотехнологические методы при переработке растительного сырья».

Сборник предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов, магистрантов, студентов и всех интересующихся химией растительного сырья.

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

*Материалы конференции размещены в сети Интернет
по адресу: konf.asu.ru/cprm-2017/*



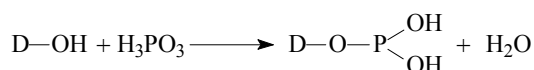
ISBN 978-5-7904-2180-8

© Оформление. Издательство Алтайского государственного университета, 2017

ческая кривая древесины осины, фосфорилированной ортофосфористой кислотой, снята в температурном интервале от 100 до 150 °С. Данная ТМК характерна для диблочного полимера с псевдосетчатой структурой аморфного блока и кластерными узлами разветвления. В температурном интервале от – 100 до – 34 °С аморфный блок застеклован и расширяется со скоростью $\alpha_1 = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. В точке формируется его переходная область, анализ которой позволяет получать значения: $M_{сн} = 130,1 \cdot 10^{-3}$; $M_{св} = 204,9 \cdot 10^{-3}$ (средние значения молекулярных масс цепей макромолекул этого блока) $K = 1,57$, доля аморфного блока составляет $\varphi_\alpha = 0,83$. В точке ($T_\infty = 105^\circ\text{C}$) начинается область высокоэластического расширения со скоростью $\alpha_2 = 11,1 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, совпадающая с началом термодеградаци кластерных областей ($T_{кл} = 105^\circ\text{C}$, $\alpha_{кл} = -14,5 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Средние значения молекулярных масс цепей макромолекул кластерных узлов $M_{n(кл)} = 15,9 \cdot 10^{-3}$, $M_{w(кл)} = 15,9 \cdot 10^{-3}$, $K = 1,00$; доля кластеров составляет $\varphi_{кл} = 0,17$. В точке ($T_T = 125^\circ\text{C}$) начинается течение всех продуктов термодеструкции. Усредненные по блокам значения $M_n = 58,6 \cdot 10^{-3}$, $M_w = 172,8 \cdot 10^{-3}$, $K = 2,9$.

Сравнение ИК-спектров фосфорилированной и исходной древесины показало, что в области 3000–3600 см^{-1} для обоих продуктов располагаются валентные колебания ОН-групп. Валентные колебания Р=О группы соответствуют полосам поглощения в области 1100–1300 см^{-1} для фосфорилированной древесины, но также может происходить сдвиг этих полос в область низких частот, то есть до 1450 см^{-1} , что соответствует включению группы Р=О в водородную связь Р=О...НО. Для доказательства того, что в процессе фосфорилирования древесины участвует именно трехвалентный фосфор, значение имеет идентификация Р–Н связей. В области 2300–2450 см^{-1} в фосфорилированной древесине наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям Р–Н связей.

На основании проведенных исследований и литературных данных можно предположить, что взаимодействие древесины с ортофосфористой кислотой протекает следующим образом:



Таким образом, фосфорилирование древесины осины протекает в основном по гидроксильным группам основных компонентов. Процесс фосфорилирования приводит к разрушению кристаллических участков целлюлозы с последующей аморфизацией структуры.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНОВ ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ И ИХ АНАЛИЗ

П.В. Колосов^{1,2}, Е.А. Колосова¹, В.И. Маркин¹

¹*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: petro.kolosov@gmail.com*

²*Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия)*

Методы выделения лигнина уже достаточно много и подробно изучены и писаны в различных источниках [1, 2], а выделение лигнина из модифицированного растительного сырья исследовано недостаточно хорошо.

В последние десятилетие в химии природных соединений наблюдается интерес к сверхкритическим технологиям, которое является одним из направлений развития зеленой химии. Сверхкритический CO_2 уже применяется в качестве безвредного, экологически чистого растворителя для экстракции, но также он может применяться совместно с соразтворителями – этиловый спирт, ацетон, гексан и др. В том числе существует технология выделения лигнина сверхкритическим этанолом [3].

Нами была предпринята попытка выделения лигнина сверхкритическим CO_2 в присутствии соразтворителя этанола из продукта карбоксиметилирования древесины сосны (техническая КМД сосны). Карбоксиметилирование осуществлялось по методике, описанной в [4]. Выделение лигнина проводили из молотой технической карбоксиметилированной древесины сосны, предварительно высушенной при 100 °С в сушильном шкафу. Сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция проводилась на установке Waters SFE 200–2–FM. КМД массой 70 г помещалась в металлический контейнер, который загружали в предварительно нагретый до рабочей температуры экстрактор, проводили герметизацию и вакуумирование установки. Углекислый газ и этанол (10% от объема CO_2) в экстрактор подавали насосом высокого давления. Экстракция проводилась в течение часа при

давлении 350 бар. Полученный экстракт, после отгонки этанола, экстрагировали гексаном для извлечения липидов, затем растворяли в этаноле и концентрированный этанольный раствор смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1 : 3. Выделившийся осадок сушили в эксикаторе.

Этаноллигнин, полученный сверхкритической флюидной экстракцией с соразтворителем, плохо высаживался. Полученный препарат хорошо растворим в воде (65%) и его выход составил 0,04%.

Далее был выделен этаноллигнин по классической схеме. Классический вариант выделения лигнина этанолом представляет собой кипячение в течение 4 ч технической карбоксиметилированной древесины сосны, массой 50 г с обратным холодильником в 1 л абсолютного этанола в присутствии 0,1–3% минеральной кислоты в качестве катализатора. Отфильтрованный раствор на воронке Бюхнера концентрировался до объема 50–70 мл. Полученный раствор по каплям высаживали в трехкратный объем дистиллированной воды. Выпавший осадок светло-бежевого цвета высушивают в эксикаторе [5].

Выделенный лигнин оказался хорошо растворим в воде (74%) и выход его составил 8%.

ИК-спектры этаноллигнинов представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1 следует, что спектры этаноллигнинов, извлеченных разными способами, существенно различаются. В спектре этаноллигнина, извлеченного традиционным способом, по сравнению с образцом, полученным методом СКФ, отсутствует полоса 1717 см^{-1} , которая соответствует $\text{C}=\text{O}$ -валентным колебаниям в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах (часто углеводных остатков); отсутствует полоса 1511 см^{-1} , которая соответствует $\text{C}-\text{C}$ -валентным ароматическим скелетным колебаниям ($G > S$); отсутствует полоса 1272 см^{-1} , которая соответствует скелетным колебаниям гваяцильного кольца и $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}$ валентным асимметричным колебаниям. И по сравнению с образцом, полученным методом СКФ, присутствует полоса 1354 см^{-1} , которая соответствует скелетным колебаниям сирингильного кольца и колебаниям конденсированного гваяцильного кольца; присутствуют полосы 1155 см^{-1} и 1115 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ в замещенном ароматическом кольце.

Далее регистрировались УФ-спектры растворов этаноллигнинов в этаноле (рис. 2).

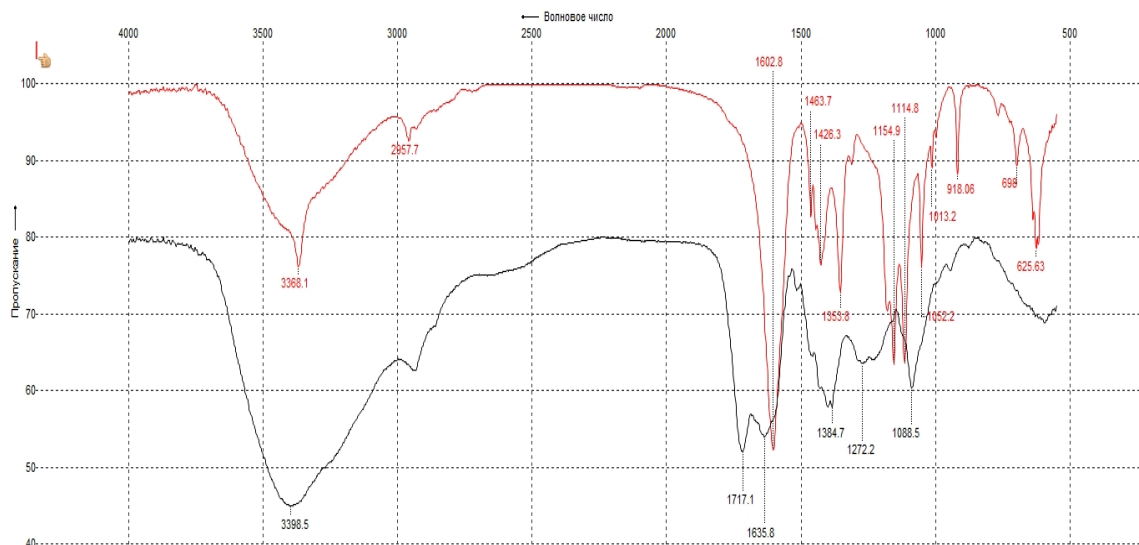


Рис. 1. ИК-спектры этаноллигнинов: выделенный традиционным способом (верхний) и методом СКФ (нижний)

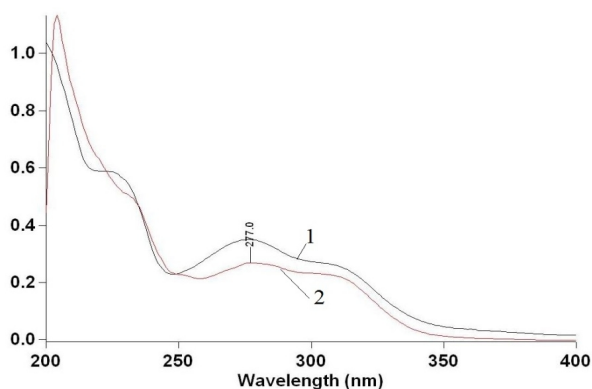


Рис. 2. УФ-спектры растворов этаноллигнина: 1 – полученный традиционным способом, 2 – полученный СКФ-экстракцией

УФ-спектры содержат пара- и α -полосы с максимумами при 221 нм и 277 нм, что свидетельствует о наличии 4-гидроксифенилпропановых производных в растворах этанола.

Появление плеча в области 300–350 нм обусловлено наличием структурных единиц, имеющих сопряженные с бензольным кольцом карбонильные группы или двойные углерод-углеродные двойные связи.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: УФ-спектроскопия показала наличие близких по структуре хромофора в составе этанолигнинов, извлеченных как традиционным способом, так и методом СКФ экстракции, однако согласно данным ИК-спектроскопии образцы этанолигнинов по набору функциональных групп существенно отличаются. Можно заключить, что традиционным способом и методом СКФ экстракции извлекаются разные фракции лигнина. Продолжение исследования структуры этанолигнина, полученного экстракцией сверхкритическим CO_2 в присутствии этанола в качестве соразтворителя другими методами, и сравнение с этанолигнином, извлеченного экстракцией сверхкритическим этанолом, будет представлять серьезный научный интерес.

Список литературы

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
2. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
3. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Этанализ пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 15–18.
4. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. М., 1988. 512 с.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В МЕЛЬНИЦЕ CRYO MILL

И.В. Микушина, А.В. Маркина, В.И. Маркин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: mikuschinai@mail.ru*

В последние годы достаточно большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений [1] и полимеров различного происхождения, в том числе и растительных.

Для проведения механохимических процессов применяется самая разнообразная аппаратура, различающаяся по видам механического воздействия, например: раздавливание и перетирание – вальцы, смесители; удар – дезинтеграторы, вибромельницы; комбинированное действие – грануляторы, шаровые мельницы и др. [2].

Растительное сырье имеет многокомпонентный химический состав и сложную морфологическую клеточную структуру. К основным факторам, определяющим кинетические параметры химической переработки древесного и растительного сырья, относится морфологическое и надмолекулярное строение его основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина). С точки зрения механохимии важно учитывать, что межклеточное вещество состоит из жгутов целлюлозных волокон, окруженных гемицеллюлозой. Целлюлозно-гемицеллюлозная часть скрепляется в композит полифенольным лигниновым связующим. Минорные компоненты локализованы в основном в клетках, разделенных липидными оболочками.

Твердофазный синтез производных древесины карбоксиметилированием с образованием продуктов, растворимых в воде, можно осуществлять с помощью механохимической обработки смесей порошков древесины и карбоксиметилирующего химического реагента в аппаратах различного типа. Применение механохимии позволяет более рационально подойти к технологии получения и использования продуктов лесохимии.

Ранее в ряде работ [3–6] показана принципиальная возможность механохимического получения продуктов карбоксиметилирования различного растительного сырья. Причем свойства продуктов карбоксиметилирования варьируются в достаточно широких пределах и зависят в значительной степени от условий и конструктивных особенностей применяемых механохимических мельниц. В связи с этим весьма актуальны сравнительные исследования механохимического синтеза карбоксиметилпроизводных растительного сырья в лабораторной мельнице ударно-вибрационного принципа действия CryoMill, производимой фирмой Retsch (Германия).

Для получения образцов карбоксиметилированных производных растительного сырья использовали механохимический способ, согласно которому навеску опилок воздушно-сухого растительного материала (древесина сосны, древесина осины, полва овса) фракции 0,3–0,6 мм, гидроксида натрия и монохлорацетата натрия с мольным соотношением – $\text{OH} : \text{NaOH} : \text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 : 1 : 1$ помещали в барабан объемом 50 мл мельницы CryoMill и измельчали при частоте вибрации 30 Гц (мельющие тела – стальной шарик диаметром 25 мм), варьи-