

## Возможности применения неравновесной низкотемпературной плазмы, генерируемой при пониженном давлении, для переработки природных полимеров

*Хтет Вэй Ян Чжо, Кхин Маунг Хтау, Зау Йе Мьинт, Хтет Ко Ко Зау,  
Т.М. Васильева*  
г. Долгопрудный, Московская обл., Московский физико-технический институт,  
Институтский пер., 9  
E-mail: [hvyk54@gmail.com](mailto:hvyk54@gmail.com)

Экспериментально исследована возможность применения неравновесной низкотемпературной плазмы, генерируемой при пониженном давлении, для деструкции и функционализации биополимеров (целлюлозы, хитина и хитозана, лигнина и его производных). Были разработаны следующие методики, основанные на плазменных процессах:

- деструкция порошков биополимеров электронно-пучковой плазме (ЭПП), получаемой инжекцией электронного пучка в плотные газообразные среды;
- функционализация гидролизного лигнина и лигносульфонатов молочной кислотой в гибридной плазме, полученной путем инжекции электронного пучка в плазму ВЧ-разряда.

В результате ЭПП-деструкции целлюлозы, хитина и хитозана происходило образование олигосахаридов с молекулярной массой 800-2000 Да и степенью полимеризации от димеров до гептамеров. Показано, что в гибридной плазме возможно осуществление связывания молочной кислоты с поверхностями гидролизованного лигнина и лигносульфонатов.

*Possibilities of non-equilibrium low-temperature plasma generated at low pressure for processing of natural biopolymers. Htet Wai Yan Kyaw, Khin Maung Htay, Zaw Ye Myint, Htet Ko Ko Zaw, T.M. Vasilieva. Applications of non-equilibrium low-temperature plasmas for the processing of biopolymers (cellulose, chitin and chitosan, lignin and its derivatives) are described. The following techniques based on plasma-assisted processes were developed:*

- *destruction of biopolymers solid powders in Electron-Beam Plasma (EBP), generated by the injection of the electron beam into dense gaseous media;*
- *functionalizing of lignin and lignosulfonates in Hybrid Plasma, produced by the electron beam injection into RF gas-discharge plasma.*

*The formation of oligosaccharides with molecular weight 800-2000 Da and polymerization degree varying from dimers to heptamers during the EBP-stimulated destruction of cellulose, chitin, and chitosan powders was observed.*

В настоящее время резко возрос интерес к природным полисахаридам – целлюлозе, хитину и его деацетилованному производному хитозану – и их востребованность для создания современных материалов с инновационными свойствами. Это связано с широким распространением биополимеров в природе, возобновляемостью их сырьевых источников, а также уникальным комплексом физико-химических, механических и биологических особенностей: прочностью, низкой токсичностью, высокой комплексообразующей активностью, возможностью химической модификации, хорошей совместимостью с тканями организма, способностью к биодegradации, возможностью получения наноструктур (например, наноцеллюлозы) [1-4].

В отличие от кристаллических полисахаридов еще один распространенный природный полимер – лигнин – обладает нелинейной аморфной структурой и состоит из метоксилированных пропиловых фениловых блоков [5]. Являясь ароматическим соединением, лигнин представляет собой ценное перспективное сырье для органического синтеза, создания композитных материалов и получения биотоплива, что делает его перспективной альтернативой нефтяному сырью [6, 7].

Традиционным методом переработки целлюлозы, хитина и хитозана является

химический гидролиз, которому присущ целый ряд ограничений и недостатков [1]: многостадийность, длительность, образование значительных количеств побочных продуктов, что требует весьма трудоемкого выделения целевых соединений, применение концентрированных растворов кислот и щелочей, необходимость обезвреживания отходов, высокая температура процесса. Лигнин вообще трудно подвергается какой-либо химической переработке и модификации и поэтому в основном используется в качестве топлива, несмотря на наличие большого количества потенциальных коммерческих применений [8]. Таким образом, разработка новых экологически чистых методов переработки природных полимеров, основанных на нетрадиционных воздействиях на вещество, остается крайне актуальной задачей.

Плазмохимическая модификация/предобработка природного сырья позволяет не только сократить экономические и временные затраты на следующих этапах его переработки, но и добиться увеличения выхода целевых продуктов (например, низкомолекулярных водорастворимых олигосахаридов, мономерных ароматических веществ, биотоплива), способных улучшить качество и технологические свойства производимых из них материалов. В настоящее время интенсивно изучаются процессы модификации перечисленных природных полимеров в плазме атмосферного давления в системах «раствор-плазма» [9, 10]. Однако для практического применения такой подход не всегда является оптимальным и технологически оправданным. В первую очередь ограничения связаны с нерастворимостью целлюлозы, хитина и лигнинов в воде, а также с трудностями обработки в атмосферной плазме больших количеств материала. Поэтому низкотемпературная плазма, генерируемая при пониженном давлении, остается перспективным подходом к экологически безопасной и быстрой модификации биополимеров в достаточных для практики количествах.

В работе изучалась возможность модификации и функционализации полисахаридов и лигнина в низкотемпературной сильнонеравновесной электронно-пучковой плазме (ЭПП), которая возбуждается инжекцией электронного пучка (ЭП) в плотную газообразную среду, и гибридной плазме, генерируемой при инжекции электронного пучка в область ВЧ-разряда. Характерными давлениями для генерации ЭПП и гибридной плазмы является диапазон 0,1-10 Торр.

По сравнению с плазмой газовых разрядов различных частотных диапазонов ЭПП имеет целый ряд преимуществ, которые наиболее полно проявляются при решении задач, связанных именно с модификацией и переработкой биополимеров:

- ЭП может быть инжектирован в практически любую газообразную среду, поскольку процесс инжекции пучка не накладывает каких-либо принципиальных ограничений на химический состав плазмообразующей среды, а пучково-плазменные системы, являясь безэлектродными, позволяют организовать рабочий процесс без контакта плазмы с элементами конструкции реакционной камеры.

- При повышении давления плазмообразующего газа реакционный объем не только не контрагирует, но, наоборот, его поперечные размеры увеличиваются за счет более интенсивного рассеяния ЭП. Это, в частности, позволяет избежать возникновения зон с высокой плотностью энерговыделения, в которых температура среды может существенно повышаться.

- ЭПП может генерироваться как в свободном газовом объеме, так и внутри какого-либо контейнера, что открывает возможности создания реакторов с различной геометрией реакционной камеры и позволяет селективно обрабатывать внутренние поверхности полых изделий.

- Специальным подбором условий генерации удается получать плазму заданной температуры, значение которой может варьироваться в очень широком диапазоне (от комнатной до 1000 К и выше). Даже при низких температурах ЭПП обладает высокой химической активностью [11], что особенно важно для плазменных технологий обработки, не допускающих нагрева материалов (таких как биоорганические полимеры).

- В реакционный объем можно вносить компактные твердые тела, а также диспергировать порошки, при этом сохраняется устойчивость реакционного объема [11].

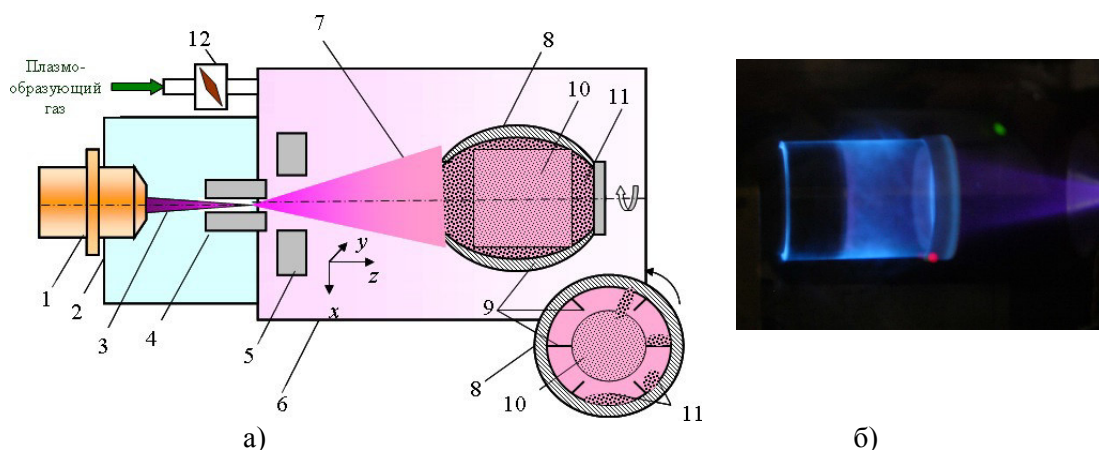
- Реакционным объемом легко управлять посредством практически безинерционного сканирования пучка после его вывода в плотную среду. Это позволяет, в частности,

регулировать объемную плотность энерговыделения добиваться достаточно высокой однородности воздействия на материалы в процессе их обработки [11].

Гибридная плазма генерируется при одновременном действии на плазмообразующую среду двух или большего числа ионизаторов. В настоящей работе гибридная плазма была получена путем инъекции ЭП в область ВЧ-разряда. При этом ЭП был основным ионизатором, а ВЧ-газовый разряд - дополнительным. Гибридная плазма сочетает в себе все перечисленные преимущества ЭПП, а также особенности ВЧ-разрядов низкого давления (возможность травления и плазмохимической очистки поверхности полимера, высокую скорость формирования на ней химически активных функциональных групп, эффективное управление гидрофильно-гидрофобными свойствами). Кроме того, в гибридной плазме возможно осаждение на поверхность материала, активированную в плазме ВЧ-разряда, паров различных органических и неорганических соединений. Для этого навеску соединения испаряют с помощью ЭП. Таким образом, в наших предыдущих работах были получены полисахаридные материалы, содержащие на поверхности ацетилсалициловую кислоту и тромбин [12, 13].

В работе были исследованы следующие процессы:

- Деструкция порошков целлюлозы, хитина и хитозана в ЭПП и гибридной плазме;
- Функционализация гидролизного лигнина и лигносульфонатов в гибридной плазме.



*Рис. 1. Схема плазмохимического реактора (а) и процедура ЭПП-стимулированной деструкции порошков полисахаридов (б): 1 – электронная пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – электронный пучок; 4 – выводное устройство; 5 – электромагнитная отклоняющая система; 6 – рабочая камера; 7 – облако ЭПП; 8 – кварцевая труба; 9 – внутренние ребра; 10 – реакционная зона; 11 – порошок обрабатываемого полисахарида; 12 – регулируемый натекатель.*

В работе были использованы высокомолекулярные хитин (средневязкостная масса,  $M_v = 1000$  кДа) и хитозан ( $M_v = 500$  кДа, степень деацетилирования 85%, индекс полидисперсности 2,5), а также микрокристаллическая целлюлоза ( $M_v = 1000$  кДа), гидролизный лигнин и лигносульфонаты. Все биополимеры представляли собой либо мелкодисперсные порошки, либо как в случае лигносульфонатов – частицы с характерным с размером  $3 \times 2 \times 2$  мм.

#### **Экспериментальная установка и методика экспериментов**

Плазменно-стимулированная деструкция порошков биополимеров проводилась в электронно-пучковом плазмохимическом реакторе, устройство и принцип действия которого представлены в [14]. Рис. 1а иллюстрирует процесс ЭПП-обработки порошков биополимеров. Сформированный в высоком вакууме ( $10^{-5}$  Торр) электронный пучок (ЭП) (3) инжестрировался в заполненную плазмообразующей средой реакционную камеру (6) через газодинамическое выводное окно (4), при этом формировалось облако химически активной ЭПП (7). ЭП сканировали в круглый растр с помощью электромагнитной системы (5), что повышало равномерность обработки материала (10).

С целью увеличения массы обрабатываемого порошка были разработаны специальные

дополнительные устройства, в реакционном объеме которых организовано перемешивание значительного количества порошка в процессе обработки. Барабан устанавливали в реакционной камере так, что его ось совпадала с осью инъекции ЭП. Расстояние от выводного окна до барабана выбирали так, чтобы облако ЭПП было локализовано преимущественно внутри барабана (рис. 1б).

Температура образцов измерялась оптическим пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия) и не превышала 40 °С. Сила тока пучка  $I_b$  подбиралась таким образом, чтобы поддерживать постоянным указанное значение температуры и варьировалась в пределах  $1 < I_b < 100$  мА. Энергия электронов на входе в реакционную камеру была постоянной и составляла 30 кэВ. В экспериментах в качестве плазмообразующего газа использовался спектрально чистый кислород при давлении 5 Торр.

Гибридную плазму получали путем инъекции ЭП в область ВЧ-разряда, для генерации которого использовали ВЧ-генератор Genesis GHW-12 (MKS Instruments, Великобритания) с частотой 13,6 МГц и номинальной мощностью 1 кВт. В качестве плазмообразующей среды использовали химически чистый кислород при давлении 0,5 Торр. Схема эксперимента представлена на рис. 2.

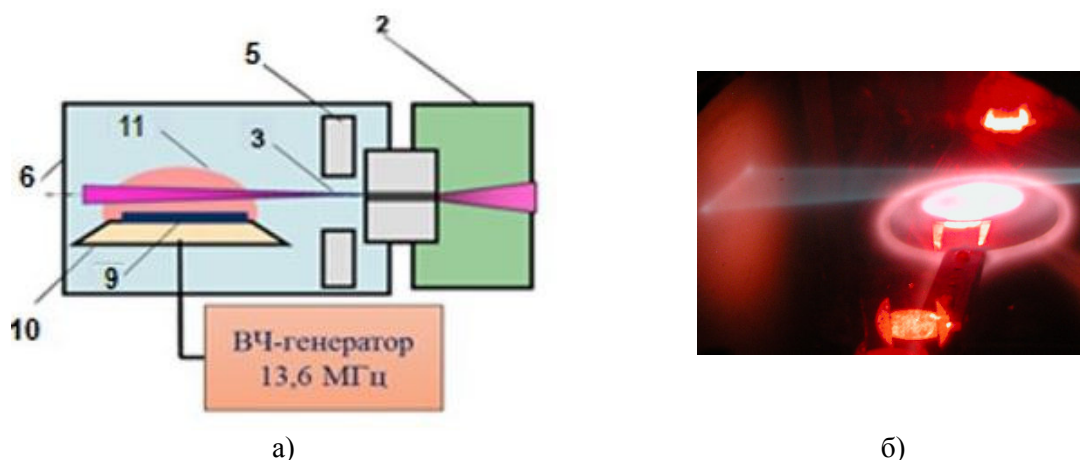


Рис. 2. Схема гибридного плазмохимического реактора (а) и процедура модификация в гибридной плазме биополимеров (б): 2- высоковакуумная камера; 3– электронный пучок; 5 – электромагнитная отклоняющая система; 6 – рабочая камера; 9 – образец биополимера; 10 – ВЧ-электрод;; 11 – область ВЧ-разряда.

### **Результаты модификации биополимеров в ЭПП и гибридной плазме**

По данным гельпроникающей ВЭЖХ молекулярная масса для наибольшего пика у соединений, полученных в процессе ЭПП-деструкции целлюлозы, хитина и хитозана, варьировалась в пределах 800-2000 Да. Таким образом происходило образование олигосахаридов со степенью полимеризации от димеров до гептамеров, что связано с действием активных форм кислорода на  $\beta$ -1,4 гликозидные связи биополимера. При этом следует особо отметить два фундаментальных результата:

- пороговый характер зависимости, связывающей степень деструкции полимера с длительностью пучково-плазменного воздействия;
- вероятность появления побочных, не растворимых в воде соединений в составе продуктов пучково-плазменной модификации биополимеров – эффекта, обусловленного обратной полимеризацией образующихся низкомолекулярных продуктов при неоптимальном выборе условий обработки. С использованием ИК-спектроскопии было показано увеличение содержания полярных химически активных кислородсодержащих групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  и  $-\text{C=O}$ ,  $-\text{COOH}$ ) в ЭПП-обработанных биополимерах.

В тоже время обработка в ЭПП гидролизного лигнина практически не влияла на размер его макромолекул. Однако количество карбоксильных групп в лигнине увеличивалось после ЭПП-модификации в среднем в 2 раза, а количество общих гидроксильных групп, к которым относятся фенольные, первичные и вторичные алифатические  $\text{OH}$ -группы - в 1,5-1,8 раз. Поскольку данные химические группировки являются химически активными центрами для

связывания с поверхностью лигнина других соединений (аминокислот, пептидов, олигосахаридов и др.), то ЭПП-модификация может быть перспективным методом получения на основе лигнина новых композиционных материалов для техники и биомедицины.

В гибридной плазме проводили прививку молочной кислоты на поверхность гидролизного лигнина и лигносульфонатов. Эксперимент проводили по следующей схеме:

- 1) Активация и функционализация поверхности лигниновых материалов посредством ее обработки в течение 10 мин в гибридной плазме кислорода (0,5 Торр) при эффективной мощности ВЧ-разряда 50 Вт, ток ЭП варьировали в пределах  $I_b = 0,4-0,6$  мА,  $U = 30$  кэВ;
- 2) Нанесение на активированную поверхность губки раствора молочной кислоты, которое производили сразу же после извлечения плазменного-модифицированных лигнинов из реакционной камеры.
- 3) Обработка лигниновых субстратов с нанесенным лактатом в плазме ВЧ-разряда (эффективная мощность 20 Вт, плазмообразующий газ – гелий при давлении 0,5 Торр) в течение 10 мин и  $T_s = 30$  °С. Предполагалось, что данный этап будет способствовать формированию прочных ковалентных связей между активными группами функционализированных лигнинов и лактата.

Модификация лигнина лактатом способствовала незначительному уменьшению содержания атомов С и Н, за счет повышения содержания атомов О, что указывает на увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп. При химическом анализе полученных образцов было показано увеличение количества карбонильных и карбоксильных групп в 8,5 и 1,7 раза соответственно по сравнению с их значениями в контрольных образцах, не подвергавшихся плазменной модификации.

#### Литература

1. Zargar V., Asghari M., Dashti A. // *ChemBioEng Reviews*, 2015, 2, 226.
2. Biederman H. // *European Cells and Materials*, 2003, 6, 28.
3. Klemm, D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. // *Angew. Chem. Int. Edit*, 2005, 44, 3393.
4. Yan X., Zihao M., Huining X. // *Nanoscale*, 2017, 9, 14758.
5. *Wood chemistry, fundamentals and applications*, 1992, ed. E. Sjostrom, Academic press, San Diego, 2nd edn.
6. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. // *Chemical Reviews*, 2015, 115, 11624.
7. Vishtal A., Kraslawski A. // *BioResources*, 2011, 6, 3568.
8. Patel M., Zhang X., Kumar A. // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53, 1499.
9. Pavlíňák D., Švachová V., Libor Vojtek L., Zarzycká J., Hyršl P., Alberti M., Vojtová L. // *Open Chemistry*, 2015, 13, 229.
10. Titov V.A., Lipatova I.M., Mezina E.A., Kuzmicheva L.A. // *High Energy Chemistry*, 2016, 50, 411.
11. Vasiliev M., Vasilieva T. *Beam plasmas: materials production* // *Encyclopedia of Plasma Technology*, 2016, ed. J.L. Shohet, Boca Raton: Taylor & Francis Inc., 152.
12. Vasilieva T.M. // *High Energy Chemistry*, 2011, 45, 69.
13. Vasilieva T.M., Chuhchin D.G., Kosyakov D.S., Uluanovskii N.V., Sigarev A.A., Vasiliev M.N., Miasnikov V.A., Aung Myat Hein // *OAHOST*, 2016, 1, <http://oahost.org/index.php/journal/article/view/15>.
14. Vasilieva T.M. // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38, 1907.