

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОБОЛОЧЕК ОВСА ПОСЕВНОГО, *AVENA SATIVA*, МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

А.А. Беушев, Ю.Г. Скурыдин, Е.М. Скурыдина, О.С. Беушева,
А.Н. Афаньков, Ю.Ж. Ногба, В.В. Коньшин

С использованием метода взрывного автогидролиза проведена химическая модификация оболочек овса посевного. Изучен химический состав получаемых продуктов методами химического анализа и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. На основе данных сделано предположение о химических процессах, протекающих при обработке растительного сырья перегретым водяным паром.

Ключевые слова: взрывной автогидролиз, оболочка овса, химическая модификация, реакции конденсации, плотные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов химической модификации растительного сырья (в том числе отходов сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности) является метод взрывного автогидролиза, сущность которого заключается в обработке сырья перегретым водяным паром с последующей быстрой декомпрессией [1]. Ранее данным методом нами были изучены процессы, протекающие при обработке отходов древесины (опилки, щепа) и соломы пшеницы [2–4].

В настоящее время отходы сельского хозяйства (оболочки злаковых, шелуха, солома и т.д.) рассматриваются в качестве перспективных источников получения различных ценных материалов. Одним из крупнотоннажных отходов сельского хозяйства растительного происхождения являются оболочки овса. В работах [5–7] показаны возможности синтеза целлюлозы, а также простых и сложных эфиров целлюлозы из плодовых оболочек овса.

Целью проводимых исследований явилось изучение химических превращений основных компонентов древесного комплекса при обработке по методу взрывного автогидролиза оболочек овса посевного *Avena sativa*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование химических превращений выполнено для растительного материала, подвергнутого воздействию насыщенного водяного пара при давлении 1.01–2.03 МПа в течение 10 мин. При давлениях менее 1.01 МПа не происходит заметного механического разрушения оболочек овса, а при давлениях более 2.03 МПа усиливаются процессы термоокис-

лительной деструкции, приводящие к глубокой деградации растительной ткани, сопровождающейся значительным уменьшением содержания редуцирующих веществ. Полученные по методу взрывного автогидролиза оболочки овса представляли собой массу коричневого цвета (вследствие конденсации лигнинных веществ на поверхности волокна) различной степени разволокнения. Химический состав модифицированных оболочек овса представлен в таблице 1.

Целлюлозу, лигнин, легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП) и редуцирующие вещества (РВ) в модифицированных оболочках овса определяли по стандартным методикам, приведённым в работе [8]. Все образцы имели исходную влажность 4.4–5.5 %, коэффициент экстракции – 0.05.

В дальнейшем полученная и высушенная масса подвергалась горячему прессованию (условия прессования: температура прессования – 120 °С, давление прессования 40 кгс/см², продолжительность прессования – 5 минут). Предел прочности определялся по ГОСТ 10635-88, водопоглощение, разбухание по толщине – по ГОСТ 10634-88.

Для более корректного обоснования химических процессов, происходящих при обработке оболочек овса, были сняты твердофазные ЯМР ^{13}C -спектры исходного растительного материала, оболочек овса, подвергнутых обработке методом взрывного автогидролиза, а также водорастворимой части материала, подвергнутого взрывному автогидролизу.

Результаты анализа твердофазных ЯМР ^{13}C -спектров представлены в таблице 2. Отнесение сигналов проводили на основании данных работ [9–11].

Таблица 1 – Химический состав оболочек овса, подвергнутых взрывному автогидролизу

Показатель	Исходный материал	Давление водяного пара в реакторе, МПа				
		1.01	1.22	1.52	1.82	2.03
Целлюлоза, %	34.0	33.0	33.3	29.1	40.2	43.3
Лигнин, %	13.7	25.1	30.6	30.8	45.7	43.1
ЛГП, %	48.0	31.1	32.1	23.3	12.8	12.7
Редуцирующие вещества, %	0	6.3	7.8	11.4	4.2	4.5
Вещества, растворимые в холодной воде, %	15.9	35.7	42.3	36.3	22.3	17.3
Вещества, растворимые в горячей воде, %	21.3	33.6	43.7	43.0	27.7	24.4

Таблица 2 – Данные твердофазной ЯМР ^{13}C -спектроскопии оболочек овса

Химический сдвиг, δ , м. д.	Отнесение сигнала
208.5–205.5	C=O альдегидов и кетонов
173.6–171.9	C- γ в глюкоуроновых кислотах, и в COOR
152.5–147.7	C-3/C-5 S/, C-3/C-5 G
131.8–129.0	CH-2/CH-6 в <i>l</i> -кумаровом эфире
105.4–103.1	CH-2/CH-6 в сиригильных единицах, C-1 в целлюлозе
97.7–97.1	C-1 в ксилозе, β -аномер
93.3–92.7	CH-1, в ксилозе, α -аномер
89.1–88.8	C- α , в α -O-4, C- β , в β -O-4', C-4 в целлюлозе
84.2–83.6	C- α , в α -O-4, C- β , в β -O-4',
74.4	C- α , в β -O-4', C-2,3,5 в целлюлозе
73.1–72.5	CH- α , в β -O-4' (эритро) гваяцил, C-2,3,5 в целлюлозе
65.2–63.4	CH ₂ - γ , в β -1', а также C-6 в целлюлозе
62.9	CH ₂ - γ , в β -O-4' с C α =O или β -1'
56.2–56.0	OCH ₃ в Ar-OCH ₃
30.7–20.2	CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические

Известно, что в процессе взрывного автогидролиза происходит гидролиз углеводной части (прежде всего, гемицеллюлоз), а также реакции, связанные с деструкцией углеводов и лигнина [12]. О процессах гидролиза свидетельствуют также данные химического анализа. Так, в модифицированных по методу взрывного автогидролиза оболочках овса обнаруживаются редуцирующие вещества, содержание которых достигает 4.2–11.4 % от массы исходной навески. В результате этого часть материала переходит в раствор. Растворимость модифицированного материала по сравнению с необработанными оболочками овса увеличивается с 15.9 до 42.3 % (в холодной воде) и с 21.3 до 43.7 % (в горячей воде).

Анализ образцов методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии показывает, что в раствор переходят пентозаны, уроновые кислоты и частично лигнин. Об этом свидетельствует появление интенсивных сигналов в области 92–102 м. д. на спектре водного экстракта, харак-

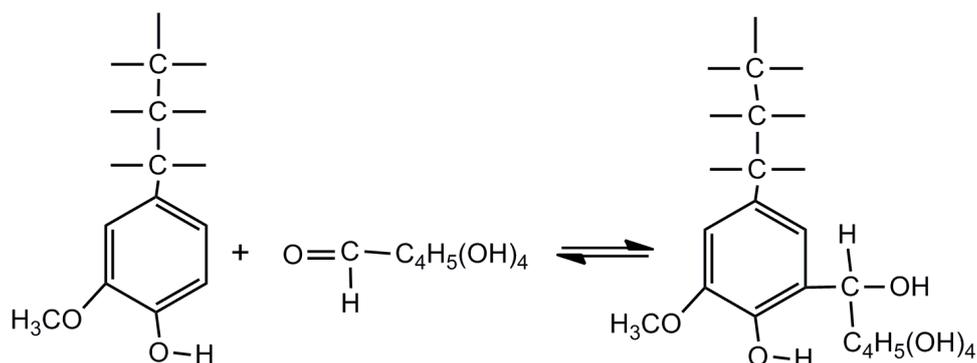
терных для атомов C в ксилозе и ксиланах, а также интенсивный сигнал в области 173.6–171.9 м. д., характерный для C- γ в глюкоуроновых кислотах, и в COOR. Группы сигналов на ЯМР ^{13}C -спектре водного экстракта (105.4–103.1 м. д., 74.1–89.1 и т.д.), отнесены к структурным единицам лигнина (гваяцильные и сиригильные).

Таким образом, подвергнутые взрывному автогидролизу оболочки овса представляют собой достаточно реакционно-способную массу [13]. Наличие химически активных соединений и групп (прежде всего альдегидных) позволяет при определенных условиях проводить реакции непосредственно со взорванной лигноцеллюлозной массой. Нами проведено горячее прессование модифицированных оболочек овса с целью получения плитных материалов. Образовавшиеся при обработке перегретым водяным паром редуцирующие вещества в процессе горячего прессования взаимодействуют с фенолпропановыми единицами лигни-

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОБОЛОЧЕК ОВСА ПОСЕВНОГО, *AVENA SATIVA*,
МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

на, превращаясь в фенолоспирт. Ниже на примере ксилозы приведена наиболее вероятная

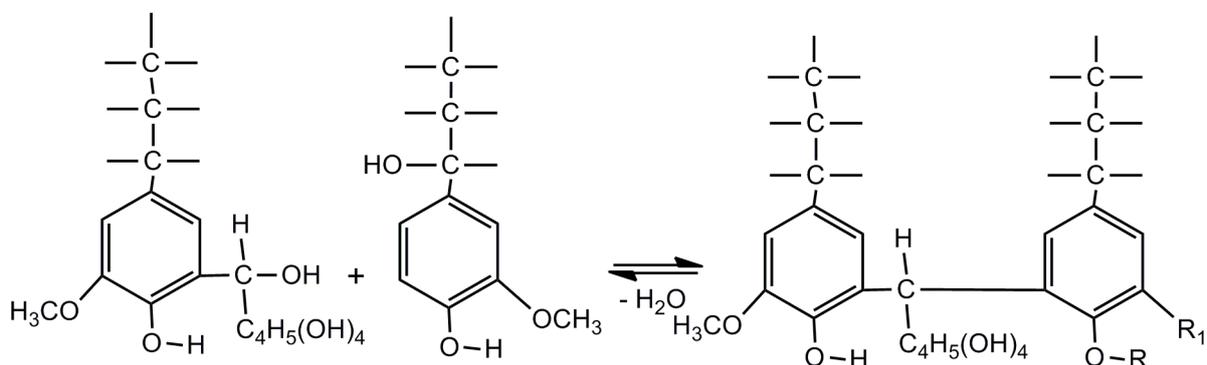
схема взаимодействия фенолпропановых единиц лигнина с гемицеллюлозами:



В пользу протекания подобных реакций свидетельствует факт уменьшения доли редуцирующих веществ в полученных плитных материалах по сравнению с исходной взо-

рванной массой более чем в 100 раз.

Образующийся фенолоспирт выполняет роль связующего при горячем прессовании плитных материалов:



Чем большее количество редуцирующих веществ прореагирует, тем более прочными и водостойкими получаются плитные материалы. Об этом свидетельствуют результаты испытаний, представленные в таблице 3: наиболее прочные материалы были получены из гидролизованной массы, в которой при

горячем прессовании в реакции поликонденсации участвовало 76–99 % редуцирующих веществ от их общего количества. При этом наиболее прочные и водостойкие материалы получаются при практически полностью прореагировавших редуцирующих веществах.

Таблица 3 – Условия обработки оболочек овса и свойства полученных плитных материалов

Давление пара в реакторе, МПа	Содержание РВ в плитных материалах, % / количество РВ, вступивших в реакцию, %	Свойства полученных плитных материалов			
		Предел прочности при изгибе, МПа	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %
1.01	5.8/8	8.6	960±20	не выдержали испытаний	
1.22	3.2/59	24.9	1210±40		
1.52	0.1/99	46.2	1250±40	5.75±0.2	10.0±0.2
1.82	1.0/76	32.9	1200±20	4.4±0.2	10.0±0.2
2.03	1.1/76	27.8	1250±40	11.7±0.3	11.6±0.3

Таким образом, эксплуатационные характеристики плитных материалов напрямую зависят от количества образующихся РВ и от протекающих реакций поликонденсаций между углеводной и ароматической составляющими растительного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, J. Carbohydrate reactions during high-temperature steam treatment of aspen wood. / J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2005. – Vol. 125, № 3. – P. 175–188.
2. Startsev, O. V. Physical properties and molecular mobility of the new wood composite plastic "Thermobalite" / O. V. Startsev, B. N. Salin, Yu. G. Skuridin, R. M. Utemesov, A. D. Nasonov // Wood Science and Technology. – 1999. – Vol. 33, № 1. – P. 73–83.
3. Беушева, О. С. Ресурсосберегающая технология переработки отходов древесины лиственных: дис. ... канд. техн. наук / О. С. Беушева. – Барнаул, 2006. – 129 с.
4. Ширяев, Д. В. Изучение процесса изготовления пористых плитных материалов из соломы пшеницы / Д. В. Ширяев, В. С. Гурова, Н. П. Мусько // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85, Вып. 1. – С. 134–137.
5. Будаева, В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.
6. Якушева, А. А. Получение и стабилизация нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса / А. А. Якушева, В. В. Будаева, Н. В. Бычин, Г. В. Сакович // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 211–215.
7. Обрезкова, М. В. Получение эфира из целлюлозы нетрадиционного недревесного сырья / М. В. Обрезкова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 206–209.
8. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. Hart, D. L. van der. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state ^{13}C NMR / D. L. van der Hart, R. H. Atalla. // Macromolecules. – 1984. – Vol. 17. – P. 1465–1472.

10. Sun, X. F. Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw / X. F. Sun, R. C. Sun, P. Fowler, M. S. Baird // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53, № 4. – P. 860–870.

11. Калабин, Г. А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г. А. Калабин, Л. В. Каницкая, Д. Ф. Кушнарев. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

12. Fengel, D. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions / D. Fengel, G. Wegener. – Walter de Gruyter, Berlin, 1989. – 613 p.

13. Startsev, O. V. Barothermal hydrolysis of wood in presence of mineral acids / O. V. Startsev, B. N. Salin, Yu. G. Skuridin. – Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 370, № 5. – С. 638–641.

Беушев А.А., к.х.н., директор института биотехнологии, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: baa7@list.ru.

Скурыдин Ю.Г., к. т. н., доцент кафедры вычислительной техники и электроники, Алтайский государственный университет, e-mail: skuridin@mc.asu.ru.

Скурыдина Е.М., к.т.н., доцент кафедры информационных технологий, Алтайский государственный педагогический университет, e-mail: skudem@rambler.ru.

Беушева О.С., к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.

Афаньков А.Н., аспирант кафедры «Строительные материалы» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.

Ногба Ю.Ж., аспирант кафедры «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.

Коньшин В.В., д.х.н., заведующий кафедрой «Химическая технология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, e-mail: vadandral@mail.ru.