_____ РАДИАЦИОННАЯ ____ ХИМИЯ

УДК 544.54

ВЛИЯНИЕ РАДИОЛИЗА НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ХИТОЗАНА И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

© 2020 г. В. В. Калистратова^а, Е. В. Белова^{а, *}, А. В. Пономарев^а

 a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, Москва, 119991 Россия

*E-mail: bl174@bk.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020 г. После доработки 05.02.2020 г. Принята к публикации 16.02.2020 г.

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии исследовано пострадиационное термическое разложение лигносульфонатов и крилевого хитозана. Показано, что облучение способствует более чем двукратному снижению выхода угольного остатка в хитозане, но мало влияет на термолиз лигносульфонатов.

Ключевые слова: хитозан, лигносульфонат, радиолиз, термогравиметрия, калориметрия

DOI: 10.31857/S0023119320040099

Лигнин и хитин рассматриваются как ценное возобновляемое сырье для получения востребованных химических продуктов [1, 2]. Ключевым процессом преобразования подобного биосырья в реагенты считается пирогенетическое разложение. Но в случае лигнина и хитина пиролиз малопродуктивен, однако его производительность и ассортимент продуктов могут быть улучшены путем сочетания пиролиза с радиолизом. В условиях высокотемпературного радиолиза основными продуктами конверсии лигнина являются востребованные одно- и двухатомные фенолы, а в случае хитина — пиридины, пирролы и другие азотсодержащие циклические соединения [3, 4].

На практике лигнин и хитин часто встречаются в виде продуктов их первичной переработки лигносульфонатов и хитозанов, соответственно. Лигносульфонаты образуются в качестве побочных продуктов варки целлюлозы и представляют собой соли разветвленных бензилсульфоновых кислот с мольной массой вплоть до 200000 и степенью сульфирования до 92 мас. %. Лигносульфонаты используются преимущественно в качестве пластификаторов, наполнителей или для термического получения углей [5]. Хитозан продукт диацетилирования хитина. Он ценится как нетоксичный и неаллергенный сорбент природного происхождения и используется в получении косметических и медикаментозных средств, сорбентов, пищевых консервантов [6]. Вместе с тем, потенциал лигносульфонатов и хитозанов как источников соответствующих фенолов и азоторганических соединений до сих пор не реализован. В этой связи знание термической и радиационной стойкости лигносульфонатов и хитозанов важно с точки зрения лучшего понимания и планирования их промышленной переработки, а также для их использования при создании композиционных материалов.

В настоящей работе исследовали пост-радиационные термические превращения крилевого хитозана (производитель ВНИРО) и лигносульфонатов (магний-натриевый лигносульфонатный плекс, производитель ЦБК "Кама") в условиях изотермического нагрева. Источником излучения служил линейный ускоритель УЭВК-10-10Т (энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤500 мкА). Для дозиметрии использовали пленочный сополимер с феназиновым красителем CO $\Pi \coprod (\Phi) P-5/50$ (ГСО 7865-2000). Мощность дозы составляла 0.22 кГр/с. Хитозан предварительно измельчали в агатовой ступке, а затем высушивали на воздухе при 80°C в течение 4 ч. Совмещенную дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГМ) осуществляли на приборе STA Netzsch 449 F1 Jupiter в воздушной атмосфере. Образцы массой около 10 мг помещались в корундовый тигель и нагревались со скоростями 2 или 5 град. в минуту (далее СН – скорость нагрева, [град. в минуту]). Образцом сравнения служил оксил алюминия.

Исходный хитозан и лигносульфонат при нагреве до 500°С претерпевают термическое разложение, о чем свидетельствуют кривые ДСК и ТГМ, представленные на рисунке. Независимо от СН, масса необлученного хитозана снижается до

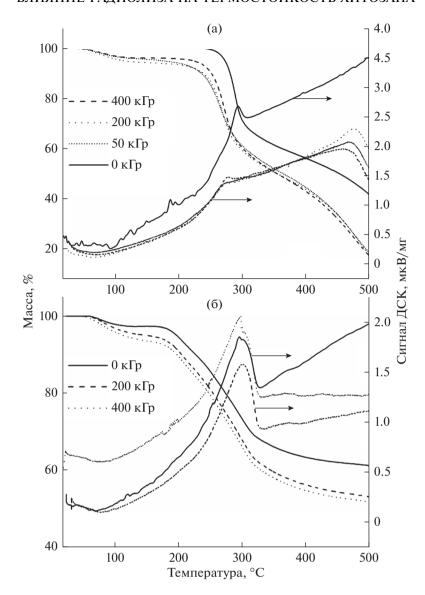


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы на кривые ТГМ и ДСК хитозана (а) и лигносульфоната (б).

 $41.7 \pm 0.3\%$, а лигносульфоната — до $59.8 \pm 1.3\%$. Предварительное облучение способствует более интенсивному термическому разложению. В случае хитозана, при CH = 2 и температуре $500^{\circ}C$ масса обугленного остатка составляет 18.4, 17.5 и 17.2% при дозах 50, 200 и 400 кГр соответственно. Однако при CH = 5 и дозе 50 кГр хитозан разлагается лишь до ≈35%, что указывает на более низкую скорость разложения по сравнению со скоростью нагрева. При более высоких дозах, 200 и 400 кГр, выходы распада не зависят от СН. Участок наиболее интенсивного разложения хитозана на кривых ТГМ смещается в область более низких температур по мере роста дозы. Так в необлученном хитозане этот участок начинается при ≈270°C, а в облученном образце (400 кГр) при 240°C. Одновременно смещаются максимумы

сигналов ДСК: с 295 (0 кГр) до 273°С (400 кГр). Доля радиационно-индуцированных легких продуктов, испаряющихся ниже 240°С, не превышает 7—8%, тогда как доля новых легкоразлагаемых тяжелых соединений составляет не менее 24%. Лигносульфонат менее восприимчив к предварительному облучению. При CH = 2 масса обугленного остатка в 1.15—1.18 раза, а при CH = 5 — в 1.1 раза, ниже по сравнению с остатком в необлученном образце. Рисунок 1 свидетельствует, что начало разложения, определяемое по кривым $T\Gamma M$, в облученных и необлученном образцах наблюдается при одинаковых температурах. Положения максимумов на кривых ДСК также остаются неизменными — около 300°С.

Из-за эффекта клетки, радиолитические эффекты в твердых образцах не так заметны, как в

жидкостях. В лигносульфонате эффект клетки очевидно дополняется процессами химической и физической защиты, характерными для полиароматических соединений. Система сопряженных связей облегчает диссипацию избыточной энергии, а также способствует сшивке молекул и присоединению радикалов. Важную защитную функцию выполняют также сульфогруппы. Они легко отшепляются в радиолитических процессах, о чем свидетельствует появление резкого сернистого запаха у облученных образцов и высокое содержание диметилполисульфидов среди тяжелых продуктов. Десульфирование макромолекул потребляет существенную часть избыточной энергии и, тем самым, разложение органического скелета ослабляется.

Хитозан – более рыхлый материал. Это несколько ослабляет эффект клетки и облегчает удаление легких продуктов фрагментации (СО2, Н₂ и др. [7]) из его объема. Пост-радиационное снижение массы хитозана в процессе ТГМ начинается уже при температурах ниже 100°C. Радиолиз приводит, прежде всего, к расщеплению гликозидных связей и дезаминированию [7, 8]. Радиолитические интермедиаты в хитозане, как и в других полисахаридах, склонны к термической дегидратации [3, 7]. В результате этого процесса возникают нестабильные карбонильные соединения, которые, вероятно, разлагаются при более низких температурах по сравнению с исходным хитозаном. При этом хитозан более восприимчив к облучению, чем хитин. Радиационно-химический выход разрыва гликозидных связей в хитозане составляет $4.2 \pm 0.3 \ 1/100 \ эВ$, что заметно выше, чем в хитине, но ниже, чем в целлюлозе [7].

Таким образом, замещение гидроксилов лигнина на сульфогруппы обеспечивает лигносульфонатам более высокую радиационную и термическую стойкость. Сульфированная форма лигнина более благоприятна с точки зрения реализации механизмов физической и химической защиты органического скелета от разложения. В свою очередь, удаление ацетогрупп хитина, с образованием легко протонируемых аминогрупп хитозана, приводит к понижению радиационной и термической стойкости полимерной цепи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной темы AAAA-A16-116121410087-6 с помощью оборудования, предоставленного Центром коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *CriniG.* // Environ. Chem. Lett. 2019. V. 17. P. 1623. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00901-0
- 2. Ponnusamy V.K., Nguyen D.D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J.R., Saratale R.G., Chang S.W., Kumar G. // Bioresour. Technol. 2019. V. 271. P. 462. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070
- 3. Метревели А.К., Метревели П.К., Макаров И.Е., Пономарев А.В. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. С. 89. https://doi.org/10.7868/S0023119713020099
- Gorbarev I.N., Kasterin A.I., Metreveli P.K., Ponomarev A.V. // J. Wood Sci. 2018. V. 64. P. 675. https://doi.org/10.1007/s10086-018-1746-4
- Niaounakis M. Biopolymers: Applications and Trends. Elsevier. 2015. https://doi.org/10.1016/c2014-0-00936-7
- Ali A., Ahmed S. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 109.
 P. 273.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.078
- 7. *Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353. https://doi.org/10.1070/RC1998v067n04ABEH000379
- Yoksan R., Akashi M., Miyata M., Chirachanchai S. // Radiat. Res. 2004. V. 161. P. 471. https://doi.org/10.1667/rr3125