

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа Аэрокосмических Технологий

На правах рукописи

Зау Йе Мьинт

**Экспериментальное исследование
функционализации хитозана в электронно-пучковой
плазме**

Специальность: 01.04.08 – «Физика плазмы»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Долгопрудный – 2020 г.

Работа прошла апробацию на кафедре логистических систем и технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: **Васильева Татьяна Михайловна,**
доктор технических наук, доцент,
профессор департамента химии МФТИ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Защита состоится «24» декабря 2020 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета ФАКТ.01.04.08.001 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета) <https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-tekhnicheskie-nauki.php>.

Работа представлена «2» октября 2020 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национального исследовательского университета)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

Введение

Актуальность работы: Природный возобновляемый и технологически безопасный биополимер хитозан и его деполимеризованные продукты хитоолигосахариды (COS) представляют интерес для ряда коммерческих применений в биомедицинской, пищевой и химической промышленности, защите окружающей среды, управлении сточными водами. Это связано с их антимикробной, антиоксидантной, гипохолестеринемической активностью, повышающим иммунитет и противоопухолевым действием или способностью ускорять поглощение ионов.

В последнее время активно изучается сельскохозяйственное применение хитозана и COS из-за индуцирования различных защитных клеточных реакций растений на стрессы. Кроме того, материалы на основе хитозана были использованы для получения наночастиц, способных эффективно снабжать растения химическими и питательными веществами. С другой стороны, широкий спектр рецептур хитозана и COS также показал преимущества в отношении параметров роста и развития растений. Они были использованы для увеличения внекорневой биомассы, влияния на рост побегов и корней как в экспериментах *in vitro*, так и *in vivo* в экспериментах, увеличения числа цветков, повышения урожайности сельскохозяйственных культур, количества колосьев и зерен на колосок, улучшения всхожести семян, или облегчения симптомов железодефицитного хлороза, у различных сельскохозяйственных, зерновых, декоративных, фруктовых и лекарственных растений. Наиболее важное ограничение для применения хитозана в сельском хозяйстве связано с его нерастворимостью при нейтральном pH и высокой вязкостью. Для получения водорастворимых растворов хитозана были предложены различные методы деполимеризации для получения COS, включая химический гидролиз, ферментативную деструкцию, обработку H_2O_2 или $NaNO_2$ и физические методы (такие как гидротермальная, микроволновая, ультразвук, γ -облучение и высокоэнергетические ионные и электронные пучки). Хотя малозатратный химический гидролиз в концентрированных кислотах или щелочах при высокой температуре является обычным и простым методом, используемым в промышленности, сложность контроля хода реакции может привести к образованию вторичных соединений или накоплению мономеров. Загрязнение окружающей среды и токсичные отходы также присущи химической переработке хитина и хитозана. Ферментативный гидролиз хитина и хитозана был предложен в качестве альтернативного метода, поскольку реакция протекает в более мягких условиях и молекулярно-массовое распределение продукта является более контролируемым. Однако ферменты имеют очень различное сродство связывания для различных последовательностей на субстрате, реакции имеют многофазную кинетику, и смеси продуктов, полученные в конце каждой из этих фаз, значительно различаются. Высокая стоимость хитина и хитозана также ограничивает их широкое применение в промышленных масштабах. Как химические, так и ферментативные методы

деградации хитина и хитозана являются трудоемкими многоступенчатыми процедурами и обычно занимают несколько часов.

Частичная деполимеризация хитозана физическими методами имеет ряд ограничений, таких как низкая управляемость условиями обработки, высокое энергопотребление и сложность эксплуатации оборудования. Однако, как будет нами показано, технологию, основанную на плазмохимических процессах в сильнонеравновесной низкотемпературной плазме, можно рассматривать как альтернативу для решения многих задач, связанных с производством продуктов сельскохозяйственного и биотехнологического назначения. Например, обработка семян нетепловой плазмой атмосферного давления или водой, активированной плазмой низкого давления, признана подходящей технологией для улучшения всхожести и дальнейшего роста растений. Было также описано несколько применений низкотемпературной плазмы для деградации пестицидов и афлатоксина В₁, функционализации внеклеточных гетерополисахаридов, улучшения пленкообразующих свойств зеина и переработки флавоноидов, связанной с усилением биологической активности.

Плазмохимические технологии с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы могут быть перспективной альтернативой упомянутым выше методами гидролиза. Модификация и дериватизация хитозана в газоразрядной плазме и деструкция хитозана в жидкофазных плазменных системах высокочастотным биполярным импульсным разрядом DC (постоянного тока) были продемонстрированы в ряде исследований. Однако обработанные субстраты представляли собой тонкие пленки хитозана или растворы хитозана, и требовалась предварительная подготовка. На равномерность обработки в разрядных системах может влиять множество факторов (например, возможная нестабильность объема плазменной реакции, сложный контроль распределения температуры по поверхности образцов, включая возможный перегрев некоторых реакционных зон за счет сжатия плазмы разряда и филаментации) и, следовательно, повторяемость полученных результатов. По этим причинам применение плазмы других типов становится актуальным для развития альтернативных технологий.

Наши предыдущие работы показали, что электронно-пучковая плазма (ЭПП) пригодна для эффективной и контролируемой деполимеризации хитозана, а высокие выходы водорастворимых COS могут быть достигнуты за счет оптимизации процедуры ЭПП-обработки.

Цели диссертации:

- адаптировать электронно-пучковой плазмохимический реактор и оптимизировать режимы его работы для получения низкомолекулярных олигомеров хитозана в количествах, достаточных для практического использования в сельском хозяйстве;
- с помощью ЭПП-стимулированной деградации хитозана получить и затем охарактеризовать специфические хитоолигосахариды со

способностью стимулировать важные параметры продуктивности растений (длина корней, количество цветков и плодов).

Задачи диссертации:

1. Разработать плазмохимический реактор, пригодный для управляемой деструкции хитозана в ЭПП и получения его водорастворимых олигомеров в результате этого процесса.
2. Для созданного реактора отработать процедуры деструкции и функционализации высокомолекулярного хитозана применительно к сельскохозяйственному производству.
3. Исследовать влияние олигомеров хитозана, полученных в ЭПП, на рост и продуктивность сельскохозяйственных растений. Выявить зависимости, связывающие условия плазменной обработки с характеристиками полученных олигосахаридов, определяющими их фитостимулирующие свойства.
4. Обосновать эффективность применения предложенных пучково-плазменных технологий (плазменных агротехнологий) в сельском хозяйстве (растениеводстве).

Научная новизна заключается в том, что в ходе работ на основе генератора ЭПП был создан не имеющий аналогов реактор, позволяющий изучать генерацию и свойства электронно-лучевой плазмы применительно к задачам получения фитостимуляторов, пригодных для современной агротехнологии.

Получены новые экспериментальные данные об изменении гидрофильно-гидрофобных свойств ряда полимерных материалов под воздействием ЭПП. Выявлены ранее не исследованные зависимости, количественно связывающие фитостимулирующие эффекты продуктов пучково-плазменной деструкции хитозана с условиями обработки исходного хитозана. Для пучково-плазменных установок, предназначенных для получения фитостимуляторов, разработан новый способ управления реакционным объемом, основанный на специальных алгоритмах управления пространственным распределением энерговыведения в плазмообразующем газе посредством изменения угла начальной расходимости ЭП на входе в реакционную камеру.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Конструкции плазмохимических реакторов на основе генераторов ЭПП, предназначенных для модификации хитозана применительно к задаче получения фитостимуляторов.
2. Способ управления процессом взаимодействия ЭПП с поверхностью частиц порошка, подвергаемого пучково-плазменной модификации с целью получения продуктов с требуемой функциональностью посредством изменения угла начальной расходимости ЭП на входе в реакционную камеру.
3. Способ получения биоактивных материалов на основе хитозана с фитостимулирующей активностью в пучково-плазменных реакторах.

Практическая значимость работы

В результате выполнения работы были условия применимости пучково-плазменного воздействия на хитозан, в которых удастся получить ценные продукты и обеспечить технологические и технико-экономические преимущества предлагаемых способов перед другими используемыми в настоящее время способами переработки хитозана. При этом продемонстрирована возможность получения хитоолигосахаридов с высокой фитостимулирующей активностью, которые могут быть использованы в сельскохозяйственном производстве (растениеводстве).

Апробация работы:

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на ведущих международных и российских конференциях:

1. Юбилейная 60-я научная конференция, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, 2017.
2. VIII Международный симпозиум “Теоретическая и прикладная плазмохимия”, г. Иваново, Россия, 2018.
3. 61-я Всероссийская научная конференция, Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия, 2018.
4. 4-я Международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология», г. Москва, 2019.
5. Conference 24th International Symposium on “Plasma Chemistry”, Naples, Italy, 2019.
6. 62-ая Всероссийская научная конференция, Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия, 2019.
7. 27-я научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», г. Судак ТОК «Судак», Республика Крым, 2020.

Публикации:

Материалы диссертации опубликованы в 5 печатных работах, из них 5 статей - в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК (в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science).

Личный вклад соискателя: Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов и в выборе методик их проведения. Им была получена значительная часть экспериментальных данных, проведен их анализ и обобщение. Автор выполнил вычислительные эксперименты, позволившие существенно уменьшить объем и снизить трудоемкость физических экспериментов, а также верифицировать физико-химические модели, качественно описывающие изменение биологических свойств полимерных материалов под воздействием гибридной плазмы. Измерения, характеризующие изменение гидрофильно-гидрофобных свойств и структуры поверхности полимерных материалов под действием гибридной плазмы автор провел самостоятельно. Автором сформулированы выводы и рекомендации по практическому использованию результатов диссертационного исследования.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 72 страницах, состоит из введения, шести глав основного текста, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 72 страниц и содержит 16 рисунков, 4 таблиц и списка литературы из 154 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полу ученых результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава содержит краткий обзор наиболее значимых работ, посвященным традиционным методам переработки хитозана, а также подходам к деструкции хитозана методами химии высоких энергий и с использованием низкотемпературной плазмы (НТП). Особое внимание уделено физико-химическим процессам, происходящим при плазмохимической модификации хитозана в НТП и плазмотехническим устройствам, реализующим это воздействие.

В главе 2 описаны конструкция ЭППР, основные подсистемы которого представлены на Рис.1.

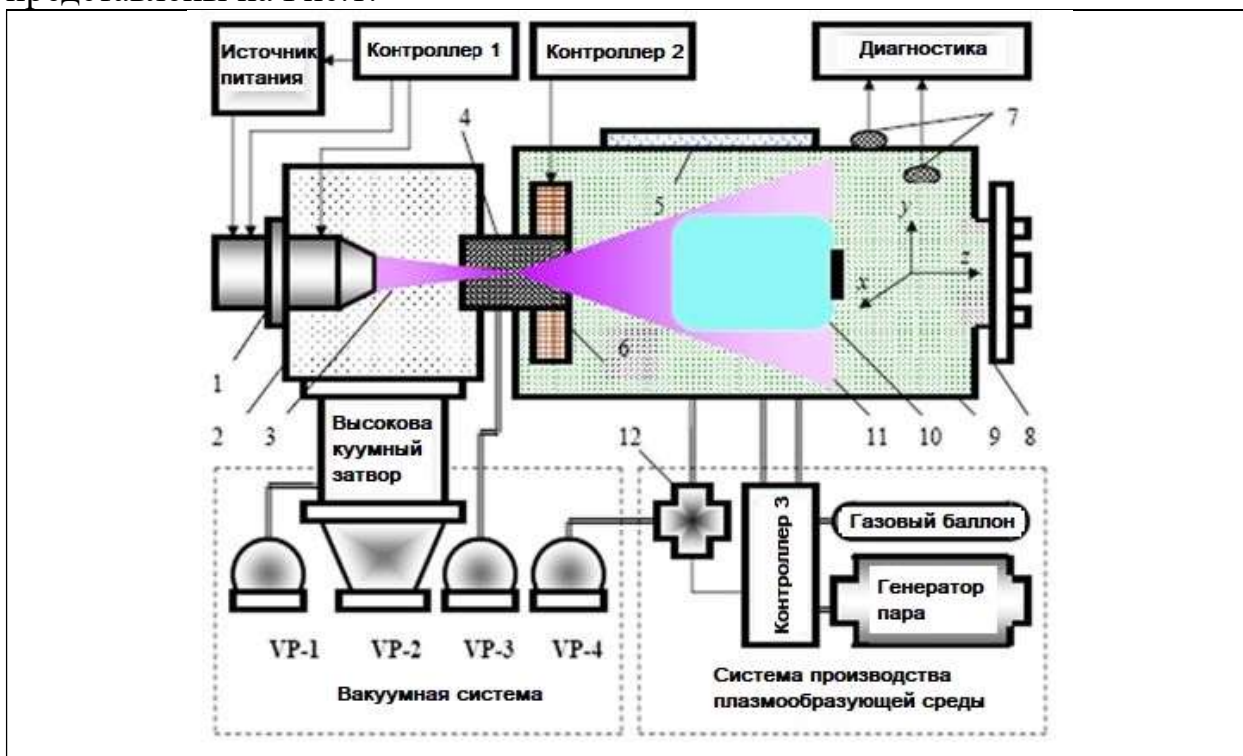


Рис. 1. Электронно-пучковый плазмохимический реактор: 1–электронная пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – ЭП; 4 – инжекционное окно; 5 – Рентгенозащитное окно; 6–электромагнитные катушки (сканирующая система); 7 – датчики; 8 – многофункциональные герметичные подводящие каналы; 9 – рабочая (реакционная) камера; 10 – смесительное устройство; 11 – облако ЭПП; 12 – “двустворчатый клапан”; ВН – вакуумные насосы.

Электронно-пучковая пушка 1 располагалась в высоковакуумной камере 2 и была соединена с источником питания SR6/60 (Spellmen, США) максимальной мощностью (6) кВт, который генерировал стабилизированное высокое напряжение отрицательной полярности. Пушка образовывала непрерывный или прерывистый ЭП (3), который затем транспортировался в реакционную камеру (9) через выводное окно (ВО) (4). Когда реакционная камера была заполнена некоторым плазмообразующим газом, то в определенной зоне этой камеры образовалось облако ЭПП (11). Контроллер #1 содержал необходимые значения ускоряющего напряжения (E_b) и тока ЭП (I_b), которые можно было варьировать в пределах 20-60 кВ и 1-200 мА соответственно.

Для заполнения реакционной камеры используется автоматическая система получения плазмообразующей среды. Контроллер #3 этой системы поддерживал заданные потоки газа и посылал команды на так называемый "мотыльковый клапан"(12), который мог изменять эффективность откачки газа и, следовательно, поддерживать необходимое давление газа. Порошок хитозана загружали в смеситель 10 и диспергировали по объему смесителя при его вращении. В результате внутри объема смесителя образуется ЭПП аэрозоля, содержащего дисперсные твердые частицы.

При доработке ЭППР решалась задача масштабирования ЭПП-стимулированной деструкции хитозана. Три проблемы были успешно решены в этом процессе масштабирования:

- Увеличение общей мощности, вводимой в зону реакции, для получения требуемой потребляемой мощности на единицу объема зоны реакции;
- Пространственная однородность вкладываемой мощности по объему реакционной зоны;
- Стабильность реакционной зоны. В частности, воспрепятствование выносу частиц порошка на периферию смесительного устройства из-за их электростатической зарядки под действием ЭП.

Рабочая камера предварительно вакуумировалась до давления ~ 1 Па, а затем заполнялась спектроскопическим кислородом (Научно-промышленный центр НПЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении > 200 Па. При этих давлениях электростатический заряд твердых частиц в аэрозольной плазме был незначителен, и порошок хитозана не вылетал из реакционной камеры. Экспериментально были найдены точные значения давления в диапазоне 100-1000 Па для каждого заданного ускоряющего напряжения, тока ЭП и режима сканирования. Затем контроллер #3 автоматически сохранял это значение.

Двухступенчатое выводное окно специальной конструкции в сочетании со сканирующей системой для ЭП обеспечивало необходимую однородность и стабильность реакционной зоны при достаточно высокой мощности ЭП. Программируемый контроллер #2 сканировал ЭП по поперечному сечению

смесительного устройства (независимо по осям x и y) для формирования желаемой растровой формы и изменял начальный угол расхождения ЭП для управления потребляемой мощностью в продольном направлении z .

Таблица 1. Условия ЭПП-обработки хитозана.

Параметр	Значение или характеристики
ЭП тока (I_b)	1,5-2,0 мА
Давление кислорода (P_m)	0,2-1,0 кПа
Режим сканирования ЭП	Концентрические эллипсы
Расстояние между окном впрыска и образцом	250 мм
Время обработки τ	5 и 10 мин
Температура материала (T_s)	40°C

Для предотвращения термической деструкции полисахаридов их обрабатывали при температуре материала $T_s = 40$ °C. Оптический ИК-пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия) непрерывно контролировал температурный режим процесса обработки путем измерения температуры наружной стенки смесительного устройства. Оптимизированные условия, используемые для ЭПП-обработки хитозана, приведены в Таблице 1. В экспериментальных условиях потери мощности в ВО не превышали 25% от первоначальной мощности пучка.

Только 1-2% мощности инжектируемого пучка преобразуется в сопутствующие процессы, такие как излучение оптического и рентгеновского диапазонов или вторичная электронная эмиссия и некоторые другие. Основная часть мощности инжектируемого пучка используется для получения химически активных частиц плазмы, поддержания желаемой температуры материала и поддержания работы реактора (например, для работы инжекционного окна). Таким образом, энергетическая эффективность реакторов достаточно высока и конкурентоспособна по сравнению с лучшими обычными химическими реакторами. Пучково-плазменные реакторы обычно не производят никаких опасных жидких сливов и выбросов токсичных газов, что дает им дополнительные преимущества с точки зрения экологической безопасности.

Глава 3 посвящена описанию объектов исследования и методик, использованных для анализа структуры и свойств исходных материалов и продуктов их пучково-плазменной модификации, а также биологической активности полученных в ЭПП олигомеров хитозана.

В **Главе 4** представлены результаты экспериментов. Наиболее значимые характеристики COS, производимых в ЭПП, по сравнению с COS, полученными традиционными методами (химический и ферментативный гидролиз), приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства COS, полученных из хитозана методом ЭПП-обработки и общепринятыми методами.

Характеристика	Способ производства COS			
	ЭПП-обработка		Химический гидролиз	Ферментативный гидролиз
	5 мин	10 мин		
Молекулярная масса M_w , Да	1300	570	Ниже 3900	COS со степенью полимеризации от 2 до 20 (500-5000 Да) получают в зависимости от условий гидролиза и используемого фермента.
Полидисперсность	1,6	1,5	1,0-2,5	1,0-2,6
DD , %	92,9±2,6	97,9±1,7	96-98 в зависимости от условий гидролиза и исходных характеристик хитозана	58-99 в зависимости от условий гидролиза и используемого фермента
Растворимость в воде, %	95	95	90-100	90-100

В настоящем исследовании была подтверждена связь между растворимостью ЭПП-обработанного хитозана в воде и длительностью обработки ЭПП, а именно пороговый характер наработки водорастворимых продуктов и последующее снижение растворимости (через 12 мин после начала ЭПП-воздействия). Путем оптимизации условий ЭПП-обработки достигался 70-85% выход водорастворимых продуктов. Через 5 и 10 мин ЭПП-обработки были получены олигомеры хитозана с значениями M_w 1300 и 570 Да и индексами полидисперсности 1,6 и 1,5 соответственно.

Степень деацетилирования (DD ,%) исходного хитозана составила $92,0 \pm 2,1\%$. В результате ЭПП-обработки DD незначительно увеличивалась и составляла $94,8 \pm 2,6\%$ и $96,0 \pm 1,7\%$ для хитозана, обработанного в течение 5 и 10 мин соответственно.

Таким образом, передоложенная в работе пучково-плазменная технология не только эффективно деполимеризует полисахариды хитозана, но также повышает степень деацетилирования полученных COS. В настоящее время деацетилированные олигосахариды хитина и хитозана получают промышленным способом путем воздействия на их растворы сильных щелочей при высоких температурах. В отличие от этого, подход к деполимеризации-деацетилированию обработкой в ЭПП может представлять собой перспективный способ, который способен быстро обрабатывать порошковый хитозан непосредственно (избегая приготовления растворов) экологически чистым способом.

Для оценки фитостимулирующей активности олигосахариды хитозана, полученные в ЭПП, были испытаны в нескольких экспериментах, в которых оценивали рост корневой системы растений *Arabidopsis thaliana* и влияние COS на цветение и формирование плодов томатов.

Применение COS, полученных при обработке хитозана в течение 5 мин, в растворах с концентрациями 0,25 и 1 мг/мл приводило к статистически значимому увеличению роста корней, которое были приблизительно на 33% и 40% выше по отношению к растениям контрольной группы. Стимулирование роста корней при использовании COS, полученных после 10-минутной ЭПП-обработки, было менее выраженным. Результаты свидетельствуют о том, что физико-химические параметры (определяемые длительностью обработки ЭПП), играют важную роль в модуляции корневой системы растений.

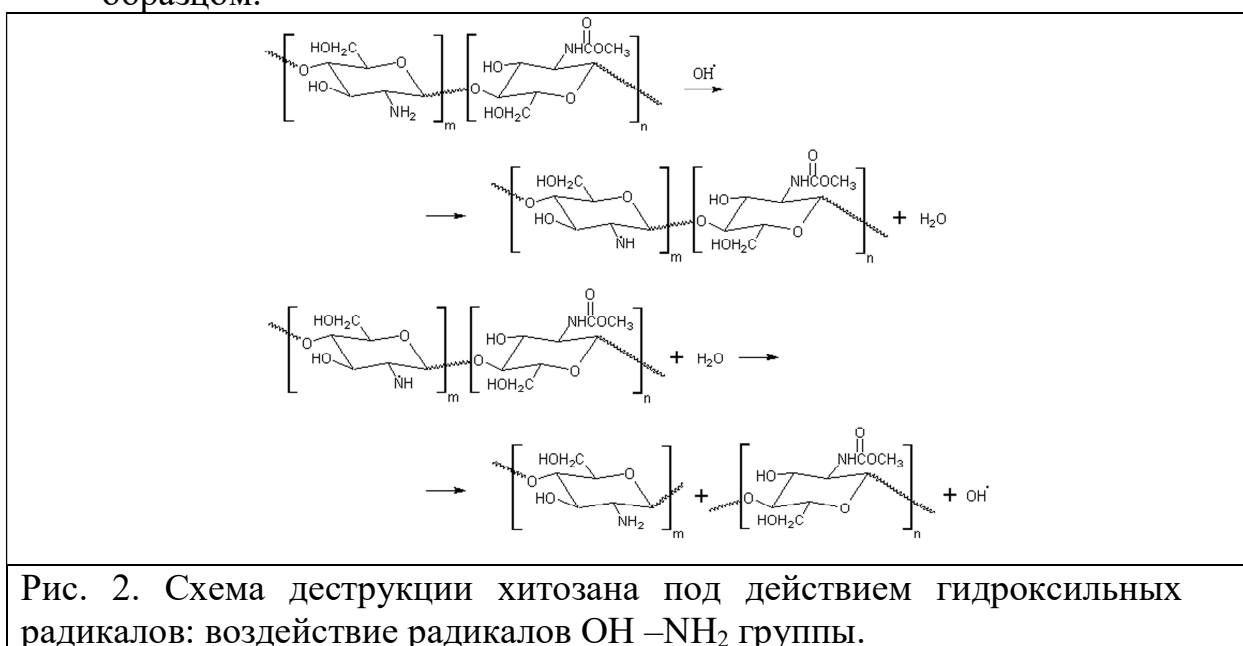
Опрыскивание листьев растений томатов (св. Микро-Том) растворами COS в дозе 0,25 мг/мл влияло на важные показатели их продуктивности: количество цветков и плодов. Растения, обработанные COS, полученными после 5 мин обработки в ЭПП, удлиняли время цветения и значительно увеличивали среднее количество цветков на одно растение (определяемое как сумма бутонов и распустившихся цветков) между 16% и 36% по отношению к контролю после нанесения второго и третьего опрыскивания (на 25-й и 37-й день культивирования соответственно). COS, полученные при 10 минутной обработке в ЭПП, также увеличивали среднее количество цветков, хотя это увеличение было более заметно на более поздних стадиях роста. Стимулирующее действие COS, полученных в ЭПП, на увеличение количества плодов статистически подтверждалось на более поздней стадии роста томатов. Через 24 дня после последнего опрыскивания растения томатов, обработанные растворами COS, полученными через 5 и 10 мин обработки ЭПП, дали на 11,9% и 16,7% больше плодов соответственно по сравнению с контрольной группой.

Таким образом, низкомолекулярные водорастворимые продукты ЭПП-деструкции хитозана обладают свойствами стимуляторов роста растений, что предполагает возможность создания на их основе экологически безопасных агропрепаратов, а разработанный метод пучково-плазменный метод деструкции полисахаридов является перспективным для получения биоактивных хитоолигосахаридов-фитостимуляторов.

В **Главе 5** рассмотрены возможные механизмы ЭПП-действия на хитозан. Состав ЭПП сложен, поэтому во время плазмохимической обработки на структуру полисахаридов, в частности хитина и хитозана, могут влиять следующие факторы:

- Химически активные тяжелые частицы ЭПП: возбужденные молекулы и атомы, ионы, радикалы в основных и возбужденных состояниях (например, активные формы кислорода), взаимодействующие с поверхностью частиц порошка;
- Быстрые электроны частично деградировавшего ЭП, бомбардирующие полисахаридный материал;

- Вторичные электроны умеренных энергий (до 0,01-1 кэВ), нарабатываемые в ЭПП за счет ионизации молекул плазмообразующих сред, могут участвовать в процессах модификации материала, поскольку обладают энергией, достаточной для ионизации молекул полисахарида и диссоциации химических связей;
- Излучения, генерируемые в ЭПП, особенно ультрафиолетовое и рентгеновское (тормозное) могут стимулировать фотохимические и радиационно-химические реакции;
- Возможен нагрев порошка хитозана вследствие прямой электронной бомбардировки и за счет теплопередачи между плазменным облаком и образцом.



Каждый из этих факторов в отдельности способен вызывать превращения полимерных молекул, но интегральный эффект модификации макромолекул полисахаридов, скорее всего, будет обусловлен их совместным действием (т. е. ожидается синергизм). В кислородсодержащих плазмообразующих средах частицы активного кислорода (O , синглетный кислород) и особенно гидроксильные радикалы $\text{OH} \cdot$, образующиеся в плазменных химических реакциях, являются наиболее важными для деполимеризации хитозана и образования COS. Радикалы $\text{OH} \cdot$ могут образовываться за счет плазмолиза как молекул воды, связанных с исходными полисахаридами, так и воды, высвобождающейся в результате ЭПП-стимулированной дегидратации β -1,4-гликозидных связей хитозана. Последнее подтверждается обнаружением молекул воды при обработке хитозана в ЭПП кислорода при проведении масс-спектрометрии..

Возможный механизм деградации хитозана при его обработке в ЭПП включает в себя отщепление атома водорода с образованием радикалов углерода (Рис. 2). Затем радикалы углерода C-1, образующие гликозидные

связи, подвергаются реакции β -расщепления, приводящей к распаду полисахаридных цепей.

В Главе 6 обсуждаются преимущества ЭПП-стимулированной деструкции хитозана, по сравнению с традиционными методами (Таблица 3).

Таблица 3. Сравнение ЭПП-стимулированной деструкции хитозана с традиционными методами.

Критерий	Химический гидролиз	Ферментативный гидролиз	ЭПП-обработка
Время обработки	Несколько часов или дней	Несколько часов	Минуты ($\tau = 2-10$)
Количество стадий	Многостадийный процесс	Многостадийный процесс	Одностадийный процесс
Специфичность и эффективность	1) Разрушение β -1,4-гликозидных связей; 2) Преобладает Разрушение аморфных частей биополимера; 3) Возможны как окислительные изменения полученных олигосахаридов, так и глубокое окисление исходных биополимеров	1) Специфический, которым достаточно легко управлять (включая распределение M_w олигосахаридов); 2) Различное сродство хитозана к различным ферментам и многофазная кинетика реакций приводит к образованию смеси продуктов гидролиза; 3) На действие ферментов влияет степень деацетилирования и степень полимеризации исходного хитозана; 4) Произведенные продукты показывают более широкие диапазоны M_w которые могут	1) Разрушение β -1,4-гликозидных связей; 2) Происходит разрушение как аморфной, так и кристаллической частей биополимера; 3) Окисление олигосахаридов (образование групп $C=O$ и $-COOH$); 4) Создаются специфические низкомолекулярные COS.

		обеспечить множественные биоактивные эффекты	
COS выходы	Низкие выходы COS и большое количество мономерных единиц [44]	До 90-95%	До 80-85%
Экологическая безопасность	1) Необходимы высококонцентриро- ванные растворы кислот и щелочей. Образуются токсичные отходы. 2) Высокая энергоёмкость 3) Полученные олигомеры, как правило, не считаются безопасными биологически активными веществами из-за возможного загрязнения токсичными химическими соединениями.	Экологически чистый. Однако может потребоваться дополнительная обработка разбавленными кислот и щелочей.	Экологически чистый. Опасные побочные продукты и токсичные отходы не образуются

Выводы

1. Плазмохимический реактор Лаборатории пучково-плазменных систем и технологий был адаптирован к задачам получения низкомолекулярных водорастворимых олигомеров хитозана из коммерческого сырья для лабораторных экспериментов по применению этих олигомеров в сельскохозяйственном производстве;
2. Были изучены закономерности, связывающие условия пучково-плазменной обработки с выходом продуктов и их характеристиками, на основе установленных зависимостей была проведена оптимизация режимов работы пучково-плазменного реактора.
3. С помощью ЭПП-стимулированной деградации хитозана получены низкомолекулярные олигомеры в количествах, достаточных для изучения способности их водных растворов стимулировать важные параметры продуктивности растений (длина корней, количество цветков и плодов). Полученные олигомеры были охарактеризованы по молекулярной массе, химическому составу, структуре и некоторым другим параметрам.
4. Установлено, что применение полученных водных растворов олигомеров для полива и опрыскивания стимулирует развитие и продуктивность растений: увеличивается длина корней, а также количество цветков и плодов, ускоряется рост растений, возрастает масса и увеличивается размер листьев.

Таким образом, плазмохимические технологии на основе ЭПП можно рассматривать как эффективную, ресурсосберегающую и экологически чистую альтернативу традиционным промышленным методам переработки природных полисахаридов. Полученные данные свидетельствуют о том, что низкомолекулярные олигосахариды, полученные в результате достаточно коротких по времени обработок хитозана в электронно-пучковой плазме, могут стимулировать важные параметры продуктивности растений. Это открывает новые возможности для получения биостимуляторов сельскохозяйственного назначения из природного органического сырья.

Материалы диссертации опубликованы автором в следующих работах:

1. **[Индexируется базой данных RCSI, Scopus]** *Зау Йе Мьинт, Кхин Маунг Хтау, Хтет Вэй Ян Чжо, Хтет Ко Ко Зау, Т. М. Васильева.* Модификация тонких пленок хитозана в электронно-пучковой плазме // Прикладная Физика. 2019. – №. 1 - С. 71 – 76 .
2. **[Индexируется базой данных RCSI]** *Хтет Ко Ко Зау, Зау Йе Мьинт, Т. М. Васильева.* Пучково-плазменные технологии получения хитоолигосахаридов с фитостимулирующими свойствами // ТРУДЫ МФТИ. 2019. Том 11, № 1. С. 140 – 145.
3. **[Индexируется базой данных RCSI]** *Васильева Т. М, Васильев М. Н, Гараева В. В, Злобин И. С, Зау Йе. Мьинт, Кхин Маунг Хтау, Хтет В. Я, Хтет Ко Ко Зау.* Гибридная плазма - перспективы применения для медицины и биологии // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62, № 11. С. 123–131. DOI:10.17223/00213411/62/11/123.
4. **[Индexируется базой данных RCSI]** *Зау Йе Мьинт, Хтет Ко Ко Зау, Т.М.Васильева.* Электронно-пучковая плазменная обработка порошков и растворов хитозана: возможности и технологические подходы // ТРУДЫ МФТИ. 2020. Том 12, № 1. С. 36 – 43.
5. **[Индexируется базой данных Scopus, WoS]** *T. M. Vasilieva, M. N. Vasiliev, V. V. Garaeva, I. S. Zlobin, Zaw Ye Mint, Khin Maung Htau, Htet Wai Yan Kyaw, Htet Ko Ko Zaw.* Hybrid Plasma – Prospects for Application in Medicine and Biology // Russian Physics Journal. Vol. 62, No. 11, pp. 2092–2100. DOI: 10.1007/s11182-020-01951-6. March, 2020.

Отпечатано с оригинал-макетов Заказчика
в типографии "Переплетофф"

Адрес: г. Долгопрудный, ул. Циолковского, 4.

Тел: 8(903) 511 76 03. www.perepletoff.ru

Формат 148 x 210 мм. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Тираж 20 экз.

Твердый (мягкий) переплет.

Заказ № _____. 20.10.20 г.