

УДК 577.114:547.455/458:547.992.3:547.995.12

В.С. Безбородов, проф., д-р хим. наук
С. Г. Михалёнок, доц., канд. хим. наук
Т.С. Селиверстова, доц., канд. хим. наук
М.А. Кушнер, доц., канд. хим. наук
Н.М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук
М.О. Шевчук, доц., канд. техн. наук
v_bezborodov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Природные соединения находят широчайшее использование и применение, занимая устойчивое положение во многих отраслях промышленного производства, начиная от бумаги, упаковки и заканчивая производством лекарственных препаратов и электроники.

Кроме этого комплекс свойств, характерный для полисахаридов, белков, гликопротеинов, нуклеиновых кислот, позволяет создавать модифицированные биополимеры и материалы на их основе с уникальными параметрами и более широким спектром практического использования. К таким свойствам относится анизотропия, присущая большинству биополимеров, и образование в определенных условиях жидкокристаллических фаз, характеризующихся высокой упорядоченностью молекул друг относительно друга. Основные исследования анизотропных свойств полисахаридов проводились ранее преимущественно с использованием химически модифицированных или реструктурированных препаратов целлюлозы и хитина [1]. Литературные данные по исследованию анизотропных свойств лигнина и полисахаридов крахмала и пектиновых веществ отсутствуют.

В этой связи поиск новых направлений химической переработки растительного сырья (зеленая химия), разработка и получение полезных материалов на их основе являются, несомненно, актуальными и перспективными.

Анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительное количество проведенных исследований, синтетический потенциал продуктов переработки растительного (древесного) сырья – глюкозы, ксилозы, 4-оксопентановой (левулиновой) кислоты (ЛК), фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, ванилина, других многоатомных спиртов, альдегидов и кислот – еще не исчерпан, а методы их выделения и очистки еще недостаточно отработаны и оптимизированы.

В продолжение этих работ нами была изучена возможность использования разнообразного растительного сырья Беларуси для получения леулиновой кислоты, фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола, замещенных ароматических альдегидов. Были рассмотрены различные технологические схемы их получения и выделения. Проведенные исследования показали, что фурфурол может быть получен с высоким выходом при термохимической переработке в присутствии кислотных катализаторов пентозанов растительного сырья, а леулиновая кислота – из гексозанов (целлюлозы). Было установлено, что для синтеза леулиновой кислоты целесообразно использовать целлолигнин, образующийся при получении фурфурола (15–25 т/т фурфурола) и содержащий до 50% целлюлозы. Восстановлением ксилозы и глюкозы были получены сорбит и ксилит, а мягким окислением лигнина – ванилин, 4-гидроксibenзальдегид. Окисление лигнина кислородом воздуха в присутствии азотной кислоты приводит к оксидам лигнина, содержащим 28-30% карбоксильных групп, 24–25% карбонильных групп, 12–15% нитрогрупп [2, 3].

Была изучена возможность получения фурфурилового спирта из фурфурола перекрестной реакцией Канниццаро с формальдегидом и при этом было установлено, что максимальный выход фурфурилового спирта может достигать 75% от теоретически возможного. Фурфуриловый спирт находит широкое применение в технологии получения связующих в машиностроении и деревообработке. С его использованием была разработана рецептура смол для холоднотвердеющих смесей, «горячих ящичков», аминпроцесса, горячеплакированных смесей [2]. С использованием фурфурилового спирта можно получать высококачественные водостойкие смолы для изготовления древесностружечных плит, фанеры при изготовлении мебели.

Известно [4], что при повышенных температурах под действием кислотных катализаторов происходит разложение пентозанов в фурфурол, гексозаны в этих условиях последовательно трансформируются в гексозы, 5-гидроксиметилфурфурол, и, в конечном итоге, в ЛК. Таким образом, почти вся холлоцеллюлоза древесины (70–75% от массы) может быть трансформирована в леулиновую кислоту – ценное сырье для химической промышленности. Из нее могут быть получены разнообразные эфиры и соли, которые находят применение в пищевой промышленности в качестве консервантов, при производстве косметики как стабилизаторы и отдушки. Соединения, синтезированные на основе ЛК, применяют как ингибиторы коррозии, инициаторы радикальной полимеризации, сшивающие агенты, входят в состав жидких кристаллов, используются как антифризы, являются прекрас-

ными пластификаторами [4, 5]. ЛК доступна, поэтому методы синтеза соединений, получаемых на ее основе (Схема 1), конкурируют с другими синтетическими подходами.

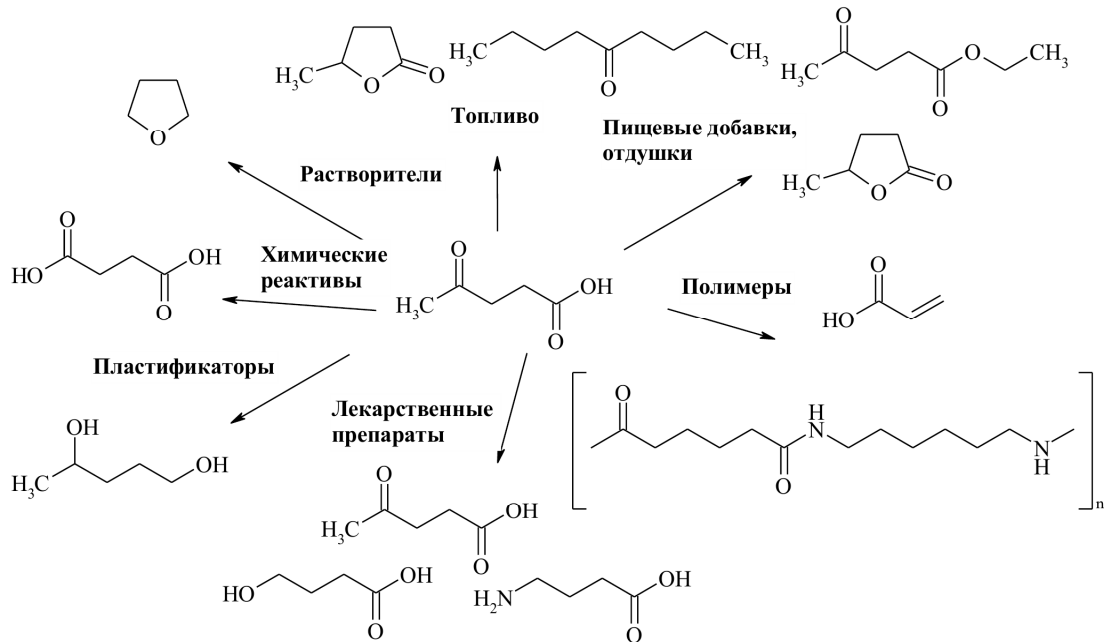


Схема 1 – Продукты модификации левулиновой кислоты

Полисахариды – целлюлоза и хитин являются структурными аналогами и представляют линейные и довольно жесткие гомополимеры, построенные из β -D-глюкопиранозных и 2-ацетидамо-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозных единиц соответственно, связанных между собой β -(1 \rightarrow 4)-гликозидными связями (Схема 2).

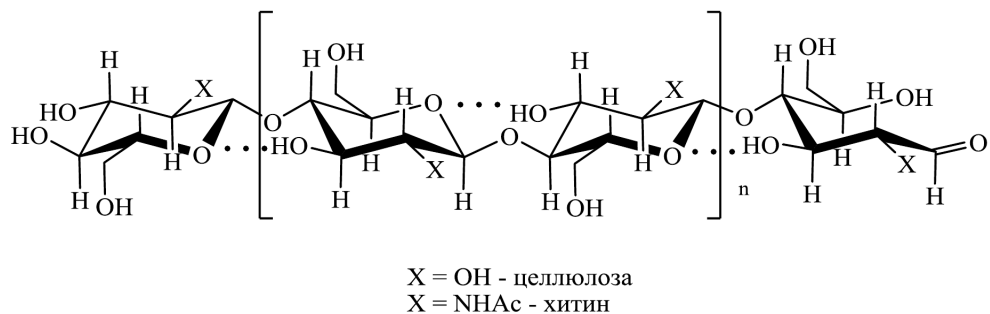


Схема 2 – Структурные формулы целлюлозы и хитина

Высокая механическая прочность целлюлозы и хитина обусловлена образованием супрамолекулярных структур из полидисперсных линейных полимерных цепей, закрепленных межмолекулярными водородными связями. Ограниченная гибкость и большая длина являются

предпосылками для образования высоко ориентированных агрегатов макромолекул этих биополимеров, обладающих признаками, характерными для жидкокристаллического состояния и обуславливающих анизотропию их свойств. Однако, супрамолекулярная структура и высокая упорядоченность молекул этих биополимеров приводят к их нерастворимости в воде и наиболее распространенных органических растворителях, что осложняет возможность получения на их основе лиотропных жидкокристаллических систем и далее создание новых материалов с широким спектром практического использования. Высокая температура плавления, находящаяся в области их химического разложения, существенно ограничивает и, возможно, полностью исключает для целлюлозы и хитина способность образования термотропной мезофазы.

Нами с целью изучения анизотропных свойств природных биополимеров были выделены из различных природных источников хитин, пектиновые вещества, а также полимер нерегулярного строения фенольной природы лигнин. Хитин был выделен из панцирь содержащих отходов креветок и раков путем применения стадий депигментации, деминерализации, депротеинирования в различных комбинациях в зависимости от сырья. Пектиновые вещества выделены экстракцией-гидролизом из кожуры яблок и коры ольхи. Для получения лигнина, близкого по свойствам к нативному, проведена делигнификация древесины березы в мягких условиях в смешанном водно-органическом растворителе. Природа полученных биополимеров подтверждена данными ИК-спектроскопии, и исследованием их физико-химических свойств.

Анализ литературных данных и проведенные нами исследования показали [6], что среди потенциальных материалов, которые могут быть получены с использованием анизотропных свойств полисахаридов следует отметить:

- легкие и прочные композитные материалы (нити, пленки и т.д.)
- гибкие экраны,
- эффективные фильтры,
- ультраабсорбирующие гели,
- лекарственные препараты нового поколения и эффективные материалы для медицины.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что химическая переработка растительного сырья позволяет получать широкий спектр ценных продуктов и материалов: беленую и микрокристаллическую целлюлозу, вязкозную кордную нить, фурфурол, фурфуриловый спирт, кормовой белок, уксусную кислоту,

этанол, целлолигнин, органоминеральные удобрения, стимуляторы роста растений (оксидаты целлолигнина), левулиновую кислоту, γ -аминомасляную кислоту, γ -гидроксимасляную кислоту, другие ценные органические соединения. Кроме этого, на основе продуктов переработки растительного сырья могут быть синтезированы не только разнообразные гетероциклические соединения, кислоты, спирты, непредельные кетоны, лекарственные препараты, но и получены новые полимерные материалы, пластификаторы с уникальными свойствами, отличительными особенностями которых являются наличие высокой упорядоченности молекул друг относительно друга и свойства характерные для анизотропных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng B.L. Chemistry and Application of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: A Nanotechnology Perspective / B.L. Peng, N. Dhar, etc. // *Can. J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 9999 – P. 1–16.

2. Проблемы и достижения переработки растительного сырья / М.О. Шевчук [и др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. Охрана труда.* – 2017. – №11. – С. 95–102.

3. Шишаков Е.П. Использование отходов переработки древесины в сельском хозяйстве / Е. П. Шишаков, М. О. Шевчук, В. Л. Флейшер // *Сборник научных трудов ГНУ СНИИЖК, Ставрополь, 2014.* – Том 2. – Вып. 7 – С. 236–240.

4. Rackemann D. W., Doherty W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5(2) 2011. – P. 115–126.

5. Тимохин Б. В. Левулиновая кислота в органическом синтезе // Б. В. Тимохин, В. А. Баранский, Г. Д. Елисеева // *Успехи химии* 68 (1) 1999. – С. 80–93.

6. Mincea M. Preparation, Modification and Application of Chitin Nanowiskers: A Review / M. Mincea, A. Negrulesku, V. Ostafe // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2012. – Vol.30. – P. 225–242.