

УДК 542.06+ 630.86+676:[02+16]

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

^{1,2}К.Г. Боголицын, ¹А.А. Красикова*, ¹М.А. Гусакова

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет им. Ломоносова,
Архангельск, Россия

*ann.krasikova@gmail.com

Поступила в редакцию 30.09.2013 г.

На основе современной концепции формирования лигноуглеводной матрицы показаны преимущества применения сверхкритических флюидных технологий как стадий комплексной технологии переработки растительного сырья.

Ключевые слова: термодинамическая совместимость, сверхкритические флюиды, лигноуглеводная матрица, древесное вещество, лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

С учетом мировых тенденций постепенного истощения природных запасов углеводов особое значение приобретает создание комплексных технологий переработки возобновляемого растительного сырья, отвечающих основным принципам «зеленой» химии и приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации. Важной особенностью биомассы растений является то, что ее основу составляют не просто два наиболее распространенных в природе полимера — целлюлоза и лигнин, но и их уникальный композит. Его образование происходит в процессе радикальной дегидрогенизационной полимеризации монолигнолов под действием ферментных систем растения в соответствии с законами детерминированного хаоса и характеризуется термодинамической совместимостью биополимеров клеточной стенки [1–3].

При этом основные положения физико-химической модели формирования лигноуглеводной матрицы древесины заключаются в следующем [1].

1. На ранних стадиях биологического формирования дерева лигнинные предшественники представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы, и их содержание по сравнению с углеводной составляющей невелико. Они играют активную физиологическую роль в растительном организме, участвуя в клеточном обмене веществ, окислительно-восстановительных и биосинтетических процессах. Механизм образования растительных фенольных соединений и химическая природа компонентов, по-видимому, определяют термодинамическую совместимость в системе «фенольное соединение — углевод» и образование достаточно прочных химических связей лигнина с гемицеллюлозами. В конце своего формирования лигноуглеводная матрица представляет собой жесткую композицию из двух взаимопроникающих сеток: лигнина и гемицеллюлоз (твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах).

2. При отмирании живых клеток в процессе одревеснения (лигнификации) окислительные и дегидрогенизационные процессы начинают резко преобладать над восстановительными, и продукты окисления полифенолов отлагаются в виде хинонных форм, являющихся катализаторами биологических процессов. Образование фенол-хиноидной окислительно-восстановительной системы лигнинных компонентов и приводит к термодинамической неравновесности в древесной матрице, термодинамической несовместимости лигнина и целлюлозы и, как результат, к появлению гетерогенности. Образующиеся при этом зачатки доменов лигнина стремятся принять сферическую форму, при дальнейшем формировании лигноуглеводной матрицы они представляют собой макромолекулярные рыхлые образования размерами до 100 нм [4] с внедренными внутрь глобулы лигнина гемицеллюлозными фрагментами (твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине). Такое состояние соответствует области их термодинамической совместимости. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина водородными связями соединены с окружающей углеводной матрицей. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе по своей функциональной природе и полимолекулярным свойствам отличается от лигнина, находящегося в жесткой композиции сеток, и более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину.

3. Элементарные фибриллы (волокна) целлюлозы образуются в присутствии гемицеллюлоз. Ввиду ограниченной совместимости данных полисахаридов, по мере накопления и роста молекул целлюлозы происходит расслаивание бинарной системы «гемицеллюлозы — целлюлоза» с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз. Благодаря линейной структуре молекул целлюлозы, наличию гидроксильных групп и поперечной сшивке целлюлозных макромолекул водородными связями элементарные фибриллы образуют кристаллическую структуру. Одновременно с данными процессами на поверхности нанопризм за счет диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз происходит формирование термодинамически неустойчивого переходного слоя, состоящего из гемицеллюлоз и целлюлозы, при одинаковом соотношении компонентов в системе. При этом отмечается строгая ориентация молекул гемицеллюлоз вдоль целлюлозных фибрилл. В ряде случаев диффузия происходит настолько глубоко, что гемицеллюлозы препятствуют сближению молекул целлюлозы и в ее структуре появляются аморфные области. Следовательно, клеточные стенки представляют собой домен [5], где основными составляющими являются фибриллы целлюлозы (2—60 нм) и частицы лигнина фрактального типа (14—70 нм) [1].

Таким образом, лигноуглеводная матрица (рис. 1) является суперпозицией взаимопроникающих сеток, образованных водородными, углерод-углеродными, эфирными связями лигнина и лигно-углеводными связями. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз, выполняющих роль совместителя.

Предложенная концепция термодинамического состояния лигноуглеводной матрицы и возможность регулирования областей термодинамической совместимости ее компонентов за счет химического и/или физического воздействия позволяют рассматривать сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) как инструмент для направленного изменения структуры и свойств биокompозита на молекулярном уровне и как способ переработки растительного сырья (рис. 2) [1, 2].

Анализ публикаций в научных изданиях показывает постоянный интерес исследователей к применению сверхкритических флюидных технологий в решении различных научных, технологических и технических задач (рис. 3). По данным

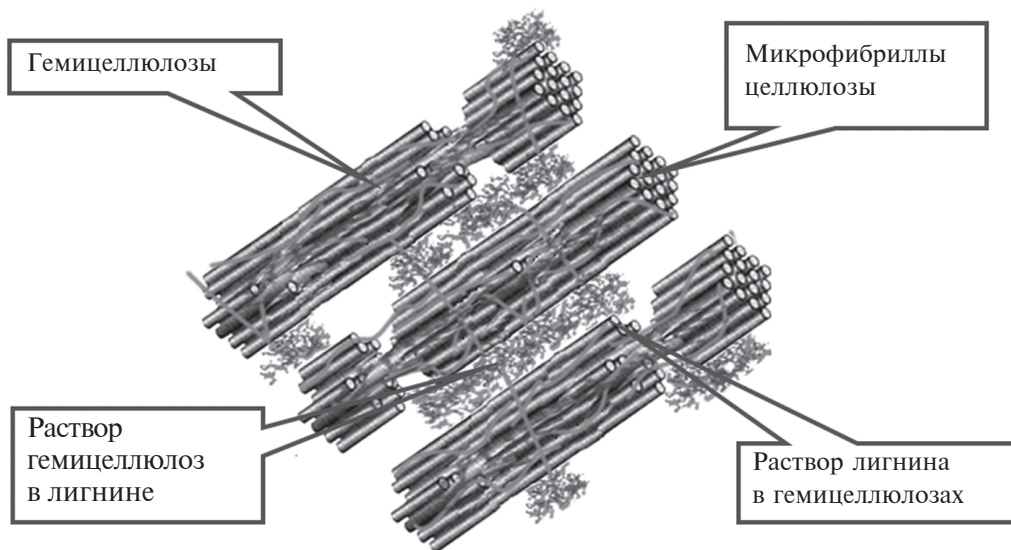


Рис. 1. Модель формирования структуры лигноуглеводной матрицы [6]



Рис. 2. Основные направления переработки растительного сырья с применением СКФТ

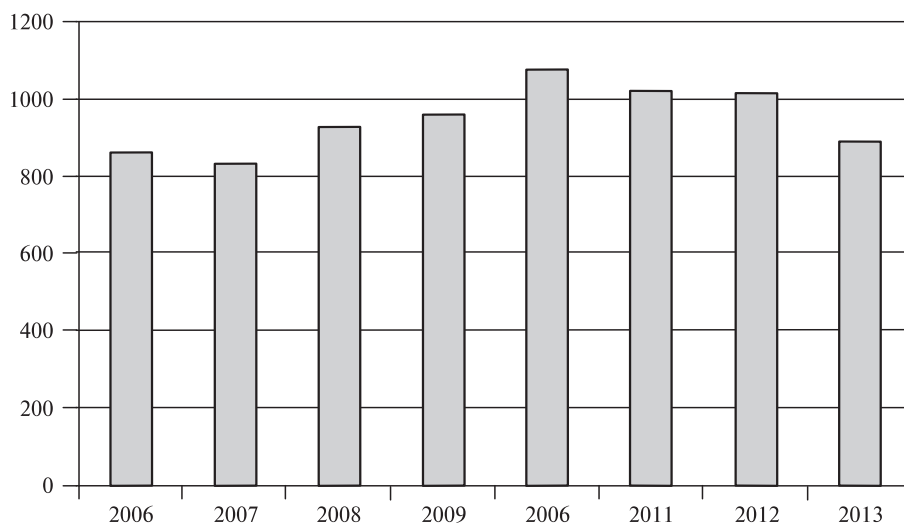


Рис. 3. Количество публикаций в период с 2006 г. по 2013 г. по данным ресурса Chemical Abstracts

ресурса Chemical Abstracts за период 2006—2013 гг. было отмечено более 7600 публикаций, Science Direct — 17840 публикаций, Web of Science — 937 публикаций, при этом примерно третья часть работ посвящена применению СКФТ для переработки возобновляемого растительного сырья и модификации биополимеров с получением широкого спектра целевых продуктов.

Так, в настоящее время и в России, и за рубежом внедрены СКФТ для получения экстрактов низших растений, преимущественно лекарственных, малотоннажных продуктов, фармацевтических и косметических препаратов [7—29].

Дальнейшее развитие исследований в этом направлении должно быть связано с разработкой комплексных технологий переработки растительного сырья с включением СКФТ как способов:

- делигнификации растительного сырья;
- модификации лигнина, целлюлозы и их переработки в другие продукты;
- гидролиза растительного сырья и сахарообразования;
- получения биотоплива и этанола;
- экстракции различных компонентов из растительного сырья;
- получения химических веществ с низкой молекулярной массой;
- переработки органических отходов.

Рассмотрим некоторые примеры их реализации.

1. ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СКФТ

Одним из важных направлений использования СКФТ в области переработки растительного сырья является потенциальная возможность их применения для углубленной делигнификации древесины с получением целлюлозной массы и модификации основных компонентов древесины — лигнина и целлюлозы.

В качестве прототипа сверхкритических технологий в химической переработке древесины можно рассматривать взрывной автогидролиз (АГ) древесной биомассы (другие названия — паровой взрыв, паровой крекинг, флеш-автогидролиз).

Сущность метода заключается в кратковременной (от нескольких секунд до нескольких минут) обработке древесных опилок или щепы нагретым водяным паром в интервале температур 180—260 °С при соответствующих давлениях насыщенного пара 1,2—3,4 МПа с последующим резким снижением давления до атмосферного [30, 31]. «Взрывной» автогидролиз был впервые осуществлен в 30-х годах XX века в США Мейсоном (процесс Мезонита).

По современным представлениям механизм воздействия на растительную матрицу в процессе автогидролиза заключается в протекании реакции деацетилирования гемицеллюлоз при повышенной температуре с образованием уксусной кислоты, а также генерации муравьиной кислоты при распаде сахаров. Данные органические кислоты выступают в качестве катализаторов гидролиза слабых связей в лигноуглеводном комплексе древесины. В первую очередь процесс кислотного гидролиза приводит к деструкции гемицеллюлоз, которые согласно физико-химической модели строения древесного вещества являются совместителями между термодинамически несовместимыми целлюлозой и лигнином за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Результатом этого является изменение фазового состояния, расслоение компонентов клеточных оболочек и повышение термодинамической неравномерности системы вследствие разрушения суперсетки между лигнином и углеводами. Кроме этого, процесс автогидролиза оказывает воздействие на диффузные области в микрофибриллах целлюлозы и, как следствие, происходит их разрушение, снижение степени полимеризации и рост степени кристалличности целлюлозы.

Как указывалось ранее, наиболее лабильным является твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине межклеточного пространства. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина соединены с углеводной матрицей Н-связями, которые легко разрушаются под воздействием кислот. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину, благодаря чему в процессе автогидролиза происходит экстракция лигнина, а также его коалесценция и частичная деполимеризация с образованием низкомолекулярных соединений (6—8 фенолпропановых единиц). Этот низкомолекулярный лигнин приобретает способность растворяться в растворах щелочей (концентрация 0,1—2,0 %), а также в смесях диоксиана с водой (9 : 1) и этанола с водой (9 : 1).

После водно-щелочной экстракции автогидролизованного материала твердый продукт состоит в основном из целлюлозы. Ее содержание определяется как природой исходной древесины, так и условиями проведения процесса. Высокочистую целлюлозу можно получать из автогидролизованного материала после водно-щелочной экстракции и незначительной отбели растворами гипохлорита или перекиси водорода. Деструкция лигноуглеводного комплекса древесины приводит к образованию целого ряда органических продуктов. В составе водорастворимых продуктов идентифицированы моно- и олигосахариды, низкомолекулярный лигнин, метанол, фурфурол и органические кислоты. В условиях высокотемпературного автогидролиза (250 °С, 60 с) до 45 % лиственной и до 20 % хвойной древесины превращается в растворимые продукты [30, 31].

Таким образом, воздействие, оказываемое на лигноуглеводную матрицу в процессе автогидролиза, определяется двумя составляющими — механической, которая приводит к разрушению зацеплений сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз как между собой, так и с целлюлозой вследствие локального повышения давления, и

химической, осуществляющейся за счет взаимодействия водяного пара и образующейся уксусной кислоты с компонентами клеточной стенки. При этом уксусная кислота выступает в качестве катализатора гидролиза слабых связей в лигноуглеводном комплексе древесины. Таким образом, процесс АГ приводит к деструкции диффузных областей в микрофибриллах целлюлозы, и как следствие, снижению степени полимеризации и росту степени кристалличности целлюлозы [30]. Следовательно, в результате парового взрыва при расслоении компонентов лигноуглеводной матрицы повышается термодинамическая неравновесность системы и понижается ее внутренняя энергия.

Перечисленные процессы, по-видимому, имеют место и при обработке сверхкритическим (СК) CO_2 , где главными составляющими оказываемого воздействия также являются химическая природа растворителя и повышенные температура и давление. Отсутствие делигнифицирующей способности чистого СК- CO_2 вызывает необходимость введения модифицирующих добавок [32]. Механизм химических реакций, происходящих при СК-обработке, определяется воздействием на слабые химические связи, и его можно рассматривать аналогично механизму процессов, происходящих при АГ.

Поведение компонентов древесины при воздействии сверхкритических сред с позиций физической химии полимеров и термодинамической совместимости биополимеров лигноцеллюлозной матрицы и наиболее перспективные направления использования сверхкритических флюидных технологий в химической переработке древесного сырья рассмотрены в обзоре [33]. Достоинства низкотемпературной окислительной делигнификации древесины (рабочая температура $100\text{ }^\circ\text{C}$) в СК-среде показаны в работах [34–38]. Авторами представлен экспериментально обоснованный метод производства целлюлозы из древесины ели, включающий в себя термическую обработку сырья в присутствии СК- CO_2 и H_2O_2 в качестве окислителя. В результате подобной обработки получен полуфабрикат, отличающийся более высокой белизной и имеющий повышенные прочностные свойства по сравнению с хвойной сульфатной целлюлозой; помимо этого, происходит сокращение времени, затрачиваемого на размол данного вида целлюлозы, почти в 2 раза.

Экстракция с применением СК- CO_2 может использоваться и для расширения сырьевой базы, например, для переработки такого недревесного сырья, как солома и бамбук [39]. Проведенные морфологические исследования показали, что после СК- CO_2 экстракции расслоение клеточной стенки соломы выражено незначительно, а лигнин из срединной пластинки клеточной стенки бамбука удаляется при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 16 МПа. Повышенная температура и более длительное время приводят к углублению делигнификации и снижению содержания полисахаридов. Для усиления наблюдаемых положительных эффектов предложена химическая активация процесса путем проведения его в среде СК-аммиака при температуре $185\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ [40]. В сравнении с обычной целлюлозой, полученной из бамбука в процессе сульфатной варки, продукт, который позволяет получить СК-метод, удовлетворяет требованиям к качеству целлюлозы, используемой для производства бумаг.

Как показывают проведенные исследования, очень важными факторами СК-обработки являются не только повышенные температура и давление, но и природа применяемого СК-флюида, что позволяет проводить селективное извлечение тех или иных компонентов. Например, в работе [41] показан процесс конверсии лигноуглеводной составляющей древесины с получением низкомолекулярных соединений на примере японского бука в среде СК-метанола с добавлением воды. Обнаружено, что оптимальное содержание воды в реакционной смеси составляет 10 %, а увеличение ее количества усиливает разложение компонентов древесной стенки,

таких как целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Таким образом, выход низкомолекулярных соединений, получаемых из древесины, а также селективность процесса по отношению к определенным продуктам могут регулироваться добавлением воды, причем отмечено, что ее присутствие в реакционной смеси приводит к увеличению выхода соединений фенольной природы по сравнению с процессом, проводимым в среде чистого метанола. Приведенные работы демонстрируют значительное влияние на выход продуктов состава растворителя в целом и параметра влажности в частности, что подтверждает важную роль реакционной среды и природы СК-флюида.

Действительно, технологии делигнификации растительного сырья представляют несомненный научный и практический интерес. Однако их практическая реализация с целью получения качественного волокнистого полуфабриката предусматривает создание условий для повышения селективности извлечения лигнина и сохранения неразрушенной целлюлозной составляющей. Этого добиваются применением сверхкритических флюидов различной природы либо введением модифицирующих добавок.

2. МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА

Лигнин является вторым по распространенности природным материалом на Земле, на его долю приходится от четверти до трети всей биомассы растений. Становится очевидно, что лигнин сильно недооценен и используется недостаточно. Например, он может выступать в качестве замены для широкого круга химических продуктов. Благодаря своей биоактивности лигнин может играть большую роль в развитии отраслей, связанных с медициной и гигиеной как человека, так и животных (производство кормов для животных, антимикробных препаратов, косметических продуктов, питательных веществ). В настоящее время открываются экономические возможности для создания новых технологий использования лигнина и получения ценных продуктов с высоким выходом [42, 43]. Процессы модификации лигнина, как правило, сводятся к воздействию на углерод-углеродные связи с разрушением пространственной сетки, что приводит к образованию низкомолекулярных соединений. Так, СК-СО₂ широко используется в качестве реакционной среды для окислительной фрагментации лигнина с применением Н₂О₂ в качестве окислителя [32, 44], что способствует образованию ценных низкомолекулярных соединений и поликарбоксилатов.

Помимо этого, к области модификации лигнина с применением СФКТ относится получение масел и топлива. Создание экономичных способов получения жидких углеводородных смесей из древесного сырья позволяет решить проблемы утилизации древесных отходов, а также достичь экономии нефтяного сырья. Перспективные направления получения жидких топлив связаны с разработкой процессов СК-переработки растительного сырья. Фенольная фракция жидких продуктов после подобной обработки может использоваться в качестве заменителя фенолов, а углеводородные компоненты — как котельное топливо или компонент моторных топлив. Процесс ожигения гидролизного лигнина (ГЛ) в среде СК-этанола с целью получения жидкого топлива представлен в работе [45]. Отмечено, что оптимальное время реакции составляет 10 минут, в то время как большая продолжительность усиливает реакцию конденсации, являющуюся крайне нежелательной. Оптимальным соотношением растворитель/ГЛ является 10/1, поскольку при меньшем соотношении не происходит полной деполимеризации ГЛ, а при более высоком — преобладает реакция конденсации.

В работе [46] проводилось изучение разложения лигнина в растворах вода/фенол при температуре до 600 °С и давлении до 1 ГПа для дальнейшей разработки процессов получения биотоплива и низкомолекулярных соединений. В результате проведенных экспериментов обнаружено, что при добавлении фенола в смесь «лигнин + вода» образуется гомогенная фаза, ускоряющая процесс разложения лигнина до фенольных структур путем пиролиза и гидролиза. Помимо этого, добавка фенола в условиях гомогенной реакции ингибирует реполимеризацию фенольных структур и способствует образованию биомасел.

Процесс деструкции лигнина с получением его в наноразмерном виде в среде СК-СО₂ предусматривает использование в качестве сырья черного щелока как отхода производства, образующегося в процессе сульфатной варки древесины [47, 48].

Авторами [49, 50] показана возможность использования лигнина в качестве альтернативного источника для промышленного получения низкомолекулярных химических компонентов в процессе разложения в суб- и сверхкритической воде при температурах 350 и 400 °С. С целью управления процессом было предложено ввести параметр жесткости обработки, объединяющий температуру и давление. С использованием такого управляемого параметра была проведена оптимизация процесса производства, которая привела к положительным эффектам, выраженным в уменьшении содержания высокомолекулярных фракций лигнина и увеличении содержания низкомолекулярных фракций. Главными продуктами были катехол (28,37 % масс.), фенол (7,53 % масс.), *m*-, *p*-крезолы (7,87 % масс.) и *o*-крезол (3,80 % масс.) в случае использования лигнина в качестве исходного сырья [49] и катехол (40,73 % масс.), фенол (14,18 % масс.), *o*-крезол (4,45 % масс.) в случае гваякола [50].

Таким образом, приведенные работы показывают, что основное направление модификации лигнина с использованием СКФТ предусматривает разработку способов получения низкомолекулярных ароматических соединений.

3. МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА В ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ

Основные способы применения СКФТ в подготовке целлюлозных волокон, их окрашивании, модификации и восстановлении, а также особенности и достоинства используемых технологий обобщены в обзоре [51]. Возможность проведения окрашивания целлюлозных волокон дисперсными красителями в среде СК-СО₂ показана в работе [52].

Одним из вариантов модифицированной природной целлюлозы является микрорекристаллическая целлюлоза (МКЦ). Изучение влияния процесса ее нагревания в воде в СК условиях при температурах до 410 °С и давлениях до 700 МПа [53] показало, что температуры растворения частиц МКЦ зависят от плотности воды и уменьшаются с ее увеличением. Набухание, вероятно, улучшает доступ молекул воды и увеличивает площадь поверхности частиц, что ведет к понижению наблюдаемых температур растворения. Поскольку, как указывалось ранее, природа СК-флюида оказывает значительное влияние на процесс обработки, то интерес в ходе исследований был проявлен к изучению реакционной способности МКЦ и ее растворимости и в других СК-флюидах, например, таких как СК-метанол [54]. Было отмечено, что в отсутствие катализатора целлюлоза растворялась практически полностью в сверхкритических условиях (1 мин при 300 °С и 10 МПа), однако не происходило ее конверсии в другие продукты. В случае введения в процесс

твердых кислотных катализаторов, таких как сульфат циркония, было отмечено образование ценного продукта метиллевулината со значительным выходом (~20 %).

В отдельное и достаточно масштабное направление модификации целлюлозы с применением сверхкритических флюидных технологий можно выделить работы по получению и применению эфиров целлюлозы.

Так, например, одним из продуктов процесса этерификации является карбамат целлюлозы — экологически безопасный материал, представляющий собой интересную альтернативу полимерам на основе нефти благодаря своей возобновляемости, биоразлагаемости, биосовместимости и растворимости в обычных растворителях. В работах [55—57] рассматриваются способы его получения в сверхкритических условиях. Процесс синтеза карбамата целлюлозы заключается в проведении стадии пропитки целлюлозной массы мочевиной в среде СК-СО₂ с дальнейшей этерификацией целлюлозы при 100—160 °С, 10 МПа и массовом соотношении мочевины/целлюлоза (10 ÷ 50)/(5 ÷ 10). По сравнению с традиционным способом получения карбамата сверхкритический метод значительно увеличивает содержание азота в модифицированной целлюлозе.

Другим очень распространенным эфиром целлюлозы является этилцеллюлоза, получение которой в среде сверхкритического СО₂ рассматривается в работах [58, 59]. Авторами показано, что применение такого метода позволяет получать частицы этилцеллюлозы диаметром 20—40 нм [58] либо микросферы этил- и метилцеллюлозы диаметром от 5 до 30 нм в случае их высаживания из смеси дихлорметана и диметилсульфоксида в соотношении 4 : 1 [59]. Частицы этилцеллюлозы таких размеров могут применяться, например, в системах пролонгированной доставки лекарств [60].

Новый высокоэффективный метод поверхностной этерификации модельных целлюлозных субстратов, обладающих высокой кристалличностью, рассматривается в работе [61]. Применение такого метода позволяет получать образцы с поверхностью, этерифицированной до умеренной степени замещения, в то время как внутренняя часть образца целлюлозы остается неизменной с сохранением исходной волокнистой структуры.

Некоторое количество работ посвящено процессам получения ацетатов в сверхкритической среде. Например, в работе [62] представлен процесс и механизм ацетилирования древесины с применением СК-СО₂, а в работе [63] показана возможность получения диацетата целлюлозы прямым ацетилированием сульфитной целлюлозы искусственным ангидридом. Авторами [64] предложен метод инверсии в СК-СО₂ с использованием ацетона и диметилформамида в качестве растворителей для получения микропористой пленки ацетата целлюлозы. Кроме этого, оптические пленки из эфиров целлюлозы в СК-среде можно получать методом литья масс [65]. Пленки, получаемые такими способами, имеют однородную структуру и высокую пропускающую способность [64], кроме этого, применение СКФ-технологий позволяет внедрять в их структуру специальные добавки, такие как пластификаторы, УФ-фильтры и антиоксиданты [65].

Помимо получения МКЦ и эфиров, к области модификации целлюлозы относится также создание аэрогелей, гидрогелей и других продуктов на основе целлюлозных материалов [66, 67]. Так, в работе [66] рассматривается образование аэрогеля из бактериальной целлюлозы путем обработки исходного гидрогеля в среде СК-СО₂ при 60 °С и 20 МПа, результатом чего является получение аэрогеля, обладающего высокой пористостью (99,5 % об.). Кажущаяся плотность такого образца составляет 5,4 мг/см³. Помимо получения аэрогелей, бактериальная целлюлоза нашла применение и в производстве смешанных мембран [68], состоящих из 80 % бактериальной

целлюлозы и 20 % альгината с применением бактерий *Acetobacter xylinus* в водном растворе NaOH. Для формирования нанопористой структуры мембраны применялась сушка в среде СК-СО₂. Полученные таким методом мембраны имеют гомогенную структуру и высокую абсорбционную способность по отношению к воде, а также характеризуются высокой скоростью пропускания водяных паров.

Таким образом, основные задачи применения СКФТ для модификации целлюлозы, как правило, заключаются в получении микрокристаллической целлюлозы и эфиров с возможностью дальнейшего изготовления из них пленок и мембран, обладающих высокой однородностью и хорошей пропускающей способностью.

4. ОБРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Следует отметить, что значительное количество работ в области применения СК-флюидов посвящено методам обработки растительного сырья с целью придания ему определенных свойств [69—77].

Так, например, для предохранения древесины от гнили в ее структуру вводятся консервирующие добавки. Улучшить их проникновение в древесину можно путем обработки сверхкритическим СО₂. В работах [69—74] особое внимание уделено изучению изменения давления во время процесса пропитки разных видов древесины. Во время импрегнации образцы древесины испытывают сжатие, и если разница между поверхностным и внутренним давлением превышает прочностные свойства и возможности древесины, результатом является разрушение образцов и появление трещин. Определение оптимального соотношения между давлением СК-флюида и внутренним давлением, создаваемым в структуре обрабатываемого вещества, позволяет предотвратить разрушение структуры древесины, являющееся результатом избыточного давления. Помимо этого, перспективным для промышленного применения является использование бинарных растворителей. Так, обработка в сверхкритических условиях смесью этанол/СО₂ (доля этанола составила от 2,8 % при температуре обработки 40 °С до 6,3 % при 80 °С) позволяет проводить быструю пропитку при высоких давлениях со скоростью увеличения давления 1,6 МПа за 5 мин. Несомненным достоинством использования подобных систем является то, что даже при высоких значениях давления (17,5 МПа) процесс пропитки проходит без разрушения древесины.

В работах [71, 74—76] показана возможность использования СК-СО₂ в качестве носителя и растворителя защитных реагентов для обработки древесины и/или композитов на ее основе. В качестве реагентов использовались: 2-(2-этилгексил)окси этанол, соль версатиковой кислоты, ципроконазол, изоборнилтиоцианоэтиловый эфир [74], тебуконазол, 3-йод-2-пропинил-н-бутилкарбамат [75], силиконы [76]. Кроме СК-СО₂, для обработки древесины могут применяться и некоторые другие флюиды, такие как СНF₃, CF₄, N₂O, этан, этилен, пропан, пропилен, фреон или смесь из двух перечисленных флюидов [77]. Помимо СК-флюида, в состав такой смеси для пропитки входят компоненты для предотвращения образования плесени (например, нафтенат меди) и придания водостойкости (полимер с низкой степенью полимеризации). Очевидными и значительными достоинствами данного метода являются улучшение эффекта обработки и качества древесины, а также сокращение затрат на оборудование и непосредственно на сам процесс импрегнации.

Таким образом, применение современных СКФ-технологий с целью пропитки древесины позволяет получить конечный продукт высокого качества, повысить

равномерность и глубину импрегнации, а также снизить степень механических повреждений образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследований, касающихся способов переработки растительного сырья и основных компонентов лигноуглеводной матрицы, наглядно показывает перспективность использования СКФТ для получения целевых продуктов с широким спектром потребительских свойств. Вместе с тем, это вызывает необходимость проведения фундаментальных исследований, направленных на изучение механизмов взаимодействий в системе «СК-растворитель — лигноуглеводная матрица», фазовых и термодинамических состояний, а также на разработку и совершенствование технологий получения целевых продуктов из возобновляемого растительного сырья.

Исследования выполнены в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН «Влияние абиотических факторов на структуру и свойства надмолекулярных комплексов биополимеров растительной клетки» (проект № 12-М-45-2012) и программы Президиума РАН «Биогеохимические исследования состояния и эволюции экосистем западного сегмента Арктики в условиях изменяющегося климата» (проект № 12-П-5-1021), а также гранта РФФИ «Новые подходы к исследованию фундаментальных свойств протолигнинов» (проект № 14-03-31551 мол_а_2014) и задания на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части госзадания в сфере научной деятельности №4.1288.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др.* Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. *Bogolitsyn K.* Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspect and industrial applications. Woodhead Pub. Ltd., 1995. P. 499.
3. *Боголицын К.Г.* Материалы международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск, 2007. С. 16.
4. *Боголицын К.Г., Чухчин Д.Г., Зубов И.Н., Гусакова М.А.* Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 37.
5. *Карманов А.П.* Ж. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2277.
6. *Боголицын К.Г.* Ж. Рос. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 6.
7. *Shi J., Kassama L.S., Kakuda Y.* Functional Food Ingredients and Nutraceuticals. 2007. Chapter 1.
8. *Angela M., Meireles A.* Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. 2008. Vol. 7. No. 8. P. 3254.
9. *He G., Xiong H., Chen Q., Ruan H., Wang Z., Traore L. J.* of Zhejiang University. Science. 2005. Vol. 6. No. 10. P. 999.
10. *Micic V., Lepojevic Z., Jotanoviae M., Tadic G., Pejovic B. J.* of Applied Sciences. 2011. Vol. 11. No. 21. P. 3630.
11. Пат. WO 071755 (2012).
12. *Алиев А.М., Степанов Г.В.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 101.
13. *Глазков И.Н., Ревельский И.А., Кузякин С.В., Кузнецов М.П., Богданов А.А., Мартынов А.А., Ефимов И.П., Золотов Ю.А.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 52.
14. *Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 33.
15. *Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Лекарь А.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И.* СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 37.

16. Зилфикаров И.Н., Алиев А.М. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 2. С. 43.
17. Тихомирова К.С., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 3. С. 71.
18. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю., Гришатова Н.В., Урьяш А.В., Карпова И.Г. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 4. С. 35.
19. Покровский О.И., Марколия А.А., Лепёшкин Ф.Д., Кувыкин И.В., Паренаго О.О., Гончуков С.А. СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 4. С. 61.
20. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Урьяш А.В., Силкин А.А., Кокурина Н.Ю. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 79.
21. Тихомирова К.С., Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 21.
22. Кривонос О.И., Плаксин Г.В. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 4.
23. Платонов И.А., Никитченко Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Куркин В.А., Смирнов П.В. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 67.
24. Evstafyev S.N., Fomina E.S., Privalova E.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2011. Vol. 4. Pt. 1. P. 15.
25. Дмитриук А.Ф., Лесишина Ю.О., Володченко И.И. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 13.
26. Алиев А.М., Раджабов Г.К., Степанов Г.В. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 3. С. 20.
27. Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 4.
28. Слуцкий В.Г., Баграташвили В.Н., Кротова Л.И., Мишаков Г.В., Попов В.К., Цыганов С.А. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 88.
29. Mendes R.L. *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*. 2008. Chapter 6. P. 189.
30. Gravitis J.A. *Wood chemistry*. 1987. No. 5. P. 3.
31. Каллауус У., Гравитис Я. *Химия древесины*. 1987. № 6. С. 98.
32. Argypoulos D.S., Gaspar A., Lucia L., J. Rojas O. *La Chimica e l'Industria*. 2006. Vol. 8. No. 1. P. 84.
33. Боголицын К.Г. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 16.
34. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 4. С. 45.
35. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 1. С. 52.
36. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 4. С. 15.
37. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 4. С. 8.
38. Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogolitsyn K.G. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2011. Vol. 5. No. 8. P. 1250.
39. Liu J., Wu S. *Delignification of bamboo and straw using CO₂ supercritical fluid extraction technology*. Beijing Linye Daxue Xuebao, 2011.
40. Huang C., Li Z., Wang B. *Preliminary study on supercritical fluid ammonia pulping of bamboo*. Zhongguo Zaozhi, 2008.
41. Minami E., Saka S. *J. of Wood Science*. 2005. Vol. 51. No. 4. P. 395.
42. Пат. США US8404051 B2 (2013).
43. Пат. США US0145094 A1 (2012).
44. Argypoulos D., Saquing C., Gaspar A., Soriano N., Lucia L., Rojas O. *ACS Symposium Series*. 2007. Vol. 954. Chapter 20. P. 311.
45. Xu M., Zhang S., Li T., Ren Z., Yan Y. *Taiyangneng Xuebao*. 2007. Vol. 28. No. 7. P. 805.
46. Fang Z., Sato T., Smith R., Inomata H., Arai K., Kozinski J. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. No. 9. P. 3424.
47. Lu Q., Zu Y., Yang L., Zhao X., Liu W., Zu B. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 233–235. P. 1642.
48. Zu Y., Yang L., Lu Q., Zu B., Zhao C., Zhao X., Zhang B., Sun Z., Zhang J., Huang L., Zhang Y., Sun W. *Method for preparation of nanosize lignin by supercritical antisolvent process*. Faming Zhuanli Shenqing, 2011.
49. Wahyudiono, Mitsuru G. M. *Chemical Engineering and Processing*. 2008. Vol. 47. No. 9-10. P. 1609.
50. Wahyudiono, Takayuki S., Mitsuru G. M. *Chemical Engineering & Technology*. 2007. Vol. 30. № 8. P. 1113.
51. Liu A., Meng L., Huang Y. *China Synthetic Fiber Industry*. 2004. No. 3. Vol. 27. P.43.
52. Zheng L., Liu J., Ma D. *Textile Research*. 2004. Vol. 2. P. 11.

53. *Ogihara Y., Smith R., Inomata H., Arai K.* Cellulose. 2005. Vol. 12. No. 6. P. 595.
54. *Rataboul F., Essayem N.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. Vol. 50. No. 2. P. 799.
55. *Yin C., Shen X., Li J., Xu Q., Peng Q., Liu Y.* Preparation method of cellulose carbamate by using supercritical carbon dioxide. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, 2006.
56. *Yin C., Shen X., Li J., Xu Q., Peng Q., Liu Y.* European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. No. 5. P. 2111.
57. *Yin C., Shen X., Li J., Xu Q., Peng Q., Liu Y.* Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 67. No. 2. P. 147.
58. *Liu X., Li Z., Jin L., Xia Y., Meng T.* Polymeric Materials Science & Engineering. 2005. Vol. 6. No. 21, P. 270.
59. *Duarte A.R.C., Gordillo M.D., Cardoso M.M., Simplicio A.L., Duarte Catarina M.M.* International Journal of Pharmaceutics. 2006. Vol. 311. No. 1. P. 50.
60. *Li J., Ren Q., Sun G., Shen H.* Application of ethyl cellulose in sustained-release drug delivery systems. Zhongguo Yaofang, 2008.
61. *Berlioz S., Molina-Boisseau S., Nishiyama Y., Heux L.* Biomacromolecules. 2009. Vol. 10. No. 8. P. 2144.
62. *Matsunaga M., Kataoka Y., Matsunaga H., Matsui H. J.* Wood Sci. 2010. Vol. 56. No. 4. P. 293.
63. *Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г.* СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 4. С. 82.
64. *Shi Y., He G., Shi W., Zhao W., Ju J., Nie F., Quan F.* Chemical Industry and Engineering progress. 2009. No. 1. P. 121.
65. Пат. США US6814914 B2 (2004).
66. *Maeda H.* Cellulose Communications. 2006. Vol. 63. No. 2. P. 135.
67. *Tabuchi M., Iwaide M.* Dried cellulose aerogel, its manufacture from hydrogel, and manufacture of the restored hydrogel. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2013.
68. *Phisalaphong M., Suwanmajo T., Tammarate P. J.* of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107. No. 5. P. 3419.
69. *Li J., Li J., Li L. J.* of Southwest Forestry College. 2011. No. 5. P. 75.
70. *Matsunaga M.* Research trends of supercritical carbon dioxide treatment technology intended for wood materials. Mokuzai Kogyo, 2012.
71. *Kang S., Levien K.L., Morrell J.J.* Wood Science and Technology. 2005. Vol. 39. P. 328.
72. *Schneider P.F., Morrell J.J.* Wood and Fiber Science. 2005. Vol. 37. No. 3. P. 413.
73. *Matsunaga M., Matsunaga H., Kataoka Y., Matsui H. J.* of Wood Science. 2005. Vol. 51. P. 195.
74. Пат. США US20050196539 A1 (2005).
75. *Matsunaga M., Matsunaga H., Momohara I., Ohmura W., Matsui H., Kataoka Y., Setoyama K.* Mokuzai Kogyo. 2007. Vol. 62. No. 7. P. 311.
76. *Eastman S.A., Lesser A.J., McCarthy T.J.* Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers. 2008. Milwaukee. WI.
77. Wood treatment composition comprising supercritical fluid, antimildew component and waterproofing component, and process for antimildew and waterproofing treatment of wood by using the same. Faming Zhuanli Shenqing, 2009.

SUPERCritical FLUID TECHNOLOGIES IN CHEMISTRY OF WOOD AND ITS COMPONENTS

^{1,2}**K. G. Bogolitsyn, ¹A. A. Krasikova, ¹M. A. Gusakova**

¹*Institute of Ecological problems of the North, UB of RAS, Arkhangelsk, Russia*

²*Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

The advantages of using supercritical fluid technologies as the stages of complex wood and plant processing are analyzed on the basis of modern concept of lignin-carbohydrate matrix formation.

Key words: thermodynamic compatibility, supercritical fluids, lignin-carbohydrate matrix, wood substance, lignin, cellulose, hemicelluloses.