

Кто первым внедрит «Амидокс»?

Применение изобретения российских ученых снизит стоимость производства важнейших продуктов в 5 отраслях народного хозяйства

Ирина Скибида,
д. х. н., профессор,

Андрей Сахаров,
к. х. н., вед. научн. сотр. Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

«Зеленая» химия, использующая возобновляемое растительное сырье в качестве альтернативы нефтяному, начала активно развиваться в последние два десятилетия. Метод модификации карбогидратов (главным образом крахмала и целлюлозы) введением в их состав карбоксильных групп может рассматриваться как один из наиболее перспективных для создания новых биополимерных материалов.

В качестве примера успешного развития данного направления можно привести широко известное производство карбоксиметилцеллюлозы и разработанный на его основе в Институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля продукт — «Амидокс».

Технология окисления

Прямое окисление карбогидратов до карбоксильных кислот является одним из предпочтительных путей развития

химии синтеза карбоксиглюканов (карбоксилированных карбогидратов). Введение дополнительных молекул кислорода в состав природного полимера приводит к существенному изменению свойств исходных веществ и в то же время позволяет рассчитывать на сохранение таких важнейших качеств природных продуктов, как их благоприятное воздействие на окружающую среду и биоразрушаемость.

Окисление карбогидратов может, как известно, проходить по двум различным направлениям. Окисление первичных спиртовых групп приводит к образованию альгиновых кислот, и в настоящее время имеется несколько различных путей реализации этого направления, в том числе и каталитическое окисление кислородом. В данном случае в качестве субстратов окисления выступают восстанавливающие углеводы (например, глюкоза).

Второе направление окисления — так называемое «гликолевое» окисление — приводит в раскрытию пиранозного или

фуранозного циклов и представляет собой двухстадийный процесс с получением на первой стадии диальдегидов с последующим окислением альдегидных групп до карбоксильных.

В качестве конечного продукта реакции образуются так называемые дикарбоксиглюканы.

Как правило, гликолевое окисление характерно для невосстанавливающих углеводов, среди которых полимерные углеводы, в основном крахмалы. В качестве окислителей используются такие вещества, как периодаты, гипохлориты, хлориты. Расход окислителя составляет от 3 (при гипохлоритном) до 6 молекул окислителя (при использовании хлоритов) на одно ангидроглюкозное звено (рис. 1).

Все дело в катализаторе

Естественно, что предпочтительным окислителем, как с экологической, так и с экономической точки зрения следует считать газообразный кислород. При ►

Окислению низкомолекулярных углеводов в некоторых случаях может быть достаточно успешно использован в качестве окислителя кислород в условиях гетерогенного катализа металлами платиновой группы. Однако, экономическое использование таких катализаторов из-за их высокой стоимости и относительно быстрой дезактивации не рационально. Кроме того, использование гетерогенных катализаторов при окислении высокомолекулярных углеводов, образующих в воде гели или вовсе нерастворимые соединения вряд ли возможно.

Развитие работ в области биомиметического катализа окисления спиртов и кетонов в щелочных средах в присутствии соединений меди позволило предложить достаточно простую гомогенную каталитическую систему для окисления высокомолекулярных углеводов кислородом.

Такой способ позволяет окислять клейстеризованные крахмалы с содержанием сухих веществ в растворе до 30 % газообразным кислородом при температурах 60–80 °С и высоких скоростях. Время реакции составляет 2–8 часов в зависимости от желаемой степени модификации крахмала — доли модифицированных ангидрогликозных звеньев и величины α , которая регулируется концентрацией щелочи в растворе и может составлять от 0,05 до 0,5. Процесс сопровождается резким падением (>1 000 раз) вязкости геля в начальный момент времени до достижения глубин превращения крахмала не более 0,5 %.

Кинетическими и аналитическими методами было доказано, что в ходе окисления параллельно образуются муравьиная и высокомолекулярные кар-

боксильные кислоты. Шавелевая, гликолевая и глюконовая, а также другие низкомолекулярные полигидроксикислоты, образующиеся при окислении низкомолекулярных невосстанавливающих углеводов, в растворах окисленного крахмала идентифицируются только на глубоких стадиях превращения и свидетельствуют о протекании вторичных процессов.

В отличие от окисления связанным кислородом (донорами молекулярного кислорода) образующиеся кислоты

дуют окисления и образуется в результате прямого окислительного деформирования первичной спиртовой группы в положении 6 ангидрогликозного звена (рис. 3).

Практически все существующие в настоящее время способы химической модификации возобновляемого растительного сырья требуют его разделения на отдельные компоненты, что в значительной степени усложняет и удорожает процессы.

Использование новой каталитичес-

Существующие в настоящее время способы химической модификации возобновляемого растительного сырья требуют его разделения, что сильно удорожает процесс. Использование новой каталитической системы, разработанной в Институте им. Н. М. Эмануэля, позволяет проводить окислительную модификацию сырья, содержащего полисахариды, без его разделения на компоненты.

представляют собой монокарбоксиглюканы, содержащие лишь одну карбоксильную группу в расчете на каждое модифицированное звено крахмала (рис. 2).

Возможность осуществления одностадийной реакции каталитического окислительного расщепления гликолевой С–С связи в присутствии каталитической системы соединения медь/основание была показана на примере окисления некоторых диолов.

По аналогии с окислением фторированных первичных спиртов можно полагать, что муравьиная кислота, накапливающаяся в ходе окисления крахмала параллельно с высокомолекулярными кислотами, является первичным про-

дуктом окисления и образуется в результате прямого окислительного деформирования первичной спиртовой группы в положении 6 ангидрогликозного звена (рис. 3).

Процесс модификации растительного сырья одностадийный — в качестве окислителя используется газообразный кислород, а также безотходный — степень модификации растительного сырья определяется соотношением используемых реагентов.

Конечный продукт и его применение

Конечный продукт («Амидокс») представляет собой гель различной вязкости или золь в зависимости от степени модификации. Продукт экологически чистый, нетоксичный, биоразрушаемый. Наряду с модифицированным крахмалом «Амидокс» содержит белки и жирные кислоты, что во многих случаях позволяет значительно улучшить его потребительские свойства по сравнению с окисленным крахмалом. Использование зерна в качестве субстрата окисления позволяет существенно снизить себестоимость получаемых продуктов.

В зависимости от степени модификации продукты серии «Амидокс» могут быть использованы в различных областях.

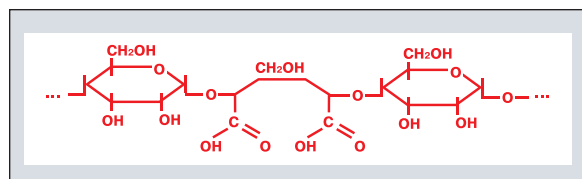


Рис. 1. Одно ангидрогликозное звено

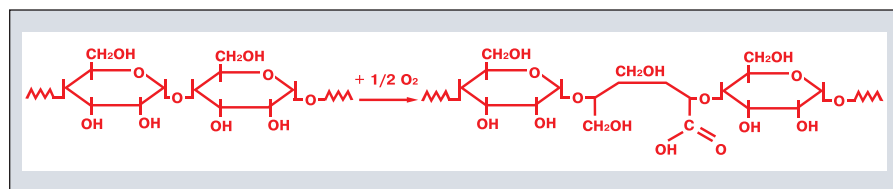


Рис. 2. Образование монокарбоксиглюкана

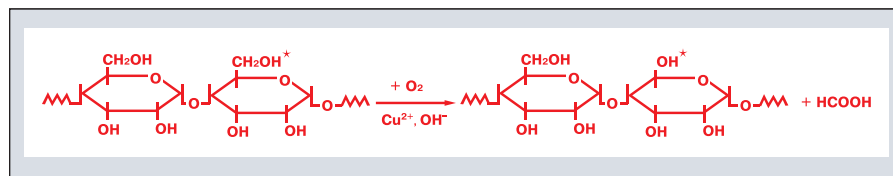


Рис. 3. Окислительное деформирование первичной спиртовой группы

Нефтегазодобыча

В нефте- и газодобыче, в качестве компонентов буровых растворов и нефтewтесняющих жидкостей, а также при вторичной добыче нефти. Использование продуктов серии «Амидокс» в зависимости от степени модификации позволяет придавать буровым растворам пластичность и высокие смазывающие свойства, значительно снизить водоотдачу.

«Амидокс» может быть использован также в качестве ингибитора глинистых растворов.

Стройиндустрия

В строительной индустрии в качестве связующего. Использование «Амидокса» в этой области позволяет создавать недорогие теплоизоляционные строительные материалы, такие как шпатлевки. При этом использование «Амидокса» вместо традиционных связующих позволяет в несколько раз увеличить адгезию шпатлевок к поверхности и прочность получаемых изделий.

Бытовая химия

При производстве моющих средств для замены некоторых дорогостоящих, дефицитных и экологически неблагоприятных продуктов (Na-КМЦ, триполифосфаты). Продукты окисления крахмала были протестированы в качестве компонентов СМС. В результате установлено, что композиции стиральных порошков, содержащие монокарбоксиглюканы взамен стандартно использу-

В качестве исходных материалов новая технология позволяет использовать и не утилизируемые отходы сельскохозяйственного производства, такие как пораженные грибковыми заболеваниями или протравленные пестицидами и потерявшие всхожесть семена различных зерновых и крупяных пород.

емых в настоящее время полифосфатов или цеолитов, оказываются не менее, а в некоторых случаях и более активными при отмывании различных загрязнений и пятен. При этом значительно возрастает экологическая чистота продуктов.

Сельское хозяйство

В сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста растений. Высокие адгезионные свойства продуктов, получаемых при окислении растительного сырья, позволяют рекомендовать некоторые модификации «Амидокса» в качестве клеев при предпосевной обработке семян (инкрустация и дражирование). Это направление использования становится особенно привлекательным, если принять во внимание рост-стимулирующую активность «Амидокса» (применяемые в настоящее время клеи, в частности



Компания Tramaco GmbH — это вспенивающие и нуклеирующие агенты для любых применений в производстве пластмасс и резины

Адрес: Siemenstr. 1-5, D-25421 Pinneberg, Germany
Тел.: +49 4101-70602 **Факс:** +49 4101-706200
E-mail: info@tramaco.de www.rowa-group.com

- широкий ассортимент продукции различных форм отпуска: порошок, пасты и гранулы суперконцентратов
- снижение веса и сокращение издержек при производстве изоляционных материалов
- стабилизаторы и другие добавки
- входит в состав Rowa-Group

Добро пожаловать на наш стенд 1В 05, 1В 06 на выставке ИНТЕРПЛАСТИКА-2005



Na-КМЦ как известно, подавляют рост растений).

Антипирены и огнегасители

Одним из наиболее удивительных и неожиданных свойств окисленных крахмалов и продуктов «Амидокс» оказалась их активность в качестве антипиренов.

Согласно испытаниям, проведенным в Академии Государственной противопожарной службы МВД РФ, модифицированное растительное сырье («Амидокс») глубокой степени модификации относится к группе коксообразующих трудногорючих материалов (1-я группа огнезащитной эффективности по ГОСТ 16363-76).

«Амидокс» может найти применение в качестве огнезащитных покрытий для изделий из древесины; негорючих водо-

образующая способность материалов. По статистике, причиной гибели людей на пожарах в 70 % случаев является отравление токсичными продуктами сгорания, в частности оксидом углерода. Сильная задымленность также играет решающую роль в эвакуации людей из зданий и для успешной работы пожарных подразделений при локализации и ликвидации пожара.

Показатель токсичности необработанной сосны (HCL_{50}) в режиме тления ($450^\circ C$) равен $31,4 \text{ г/м}^3$ (высокая токсичность). При той же температуре образцы, обработанные «Амидоксом», являются материалами средней токсичности (HCL_{50} лежит в пределах $46-50 \text{ г/м}^3$). В режиме пламенного горения ($750^\circ C$) древесина образует продукты горения в количестве, представляющем высокую опасность ($HCL_{50} - 33,2 \text{ г/м}^3$). Обработка поверхности сосны составами «Амидокс» позволяет и в этом случае (при $750^\circ C$) уменьшить опасность отравления.

Использование реагента «Амидокса» позволяет в несколько раз снизить коэффициент дымообразования при горении сосны. По предварительным данным, его использование может оказаться перспективным при тушении пожаров (в том числе лесных). Исследования влияния добавок состава «Амидокс» на огнетушащую эффективность мелко распыленной воды (с использованием в качестве горючего материала хлопчатобумажной ткани, смоченной моторным маслом) показали, что введение в раствор вещества в различных соотношениях приводит к сокращению среднего времени огнетушения в 1,5–3 раза.

Таким образом, продукты «Амидокс» могут рассматриваться как высокоэффективные добавки к воде при тушении, а также для создания новых малогорючих материалов различного назначения.

Новые материалы получили патентную защиту и нуждаются в широкомасштабном промышленном внедрении на территории России. ■