

**ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ПРИРОДНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА,
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

Г.А. Тептерева, С.И. Пахомов, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, М.П. Егоров, Э.М. Мовсумзаде, Э.И. Евстигнеев, А.В. Васильев, М.В. Севастьянова, А.И. Волошин, Н.Э. Нифантьев, В.В. Носов, В.А. Докичев, Э.Р. Бабаев, С.З. Роговина, А.А. Берлин, А.В. Фахреева, О.А. Баулин, Г.Ю. Колчина, М.С. Воронов, Д.В. Староверов, И.А. Козловский, Р.А. Козловский, Н.П. Тарасова, А.А. Занин, Е.Г. Кривобородов, О.Х. Каримов, В.Р. Флид, М.Е. Логинова

Галина Алексеевна Тептерева*, Ирина Амировна Четвертнева, Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде, Мария Владимировна Севастьянова, Олег Александрович Баулин, Марианна Евгеньевна Логинова
Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, chetvertnevaia@mail.ru, eldarmm@yahoo.com, ufamel@yandex.ru, sevastjanova.m@yandex.ru

Сергей Иванович Пахомов

Департамент аттестации научных и научно-педагогических работников Министерства науки и высшего образования, Тверская ул., д. 11, Москва, Российская Федерация, 125993

E-mail: dp.daninpr@minobrnauki.gov.ru

Эдуард Хасанович Каримов

ООО ПКФ «Полипласт», ул. Левый берег, 36, Ишимбай, респ. Башкортостан, Российская Федерация, 453206

E-mail: Khasanich@mail.ru

Михаил Петрович Егоров, Николай Эдуардович Нифантьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: mpe@ioc.ac.ru, nen@ioc.ac.ru

Эдуард Иванович Евстигнеев, Александр Викторович Васильев

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 194021

E-mail: edward_evst@mail.ru

Александр Иосифович Волошин, Василий Викторович Носов

ООО «РН-БашНИПИнефть», ул. Сочинская, 12, Уфа, Российская Федерация, 450103

E-mail: voloshinai@bnipi.rosneft.ru, nosovvv-ufa@bnipi.rosneft.ru

Владимир Анатольевич Докичев, Алсу Венеровна Фахреева

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Российская Федерация, 450054

E-mail: dokichev_vl@mail.ru, also.allagulova@mail.ru

Эльбей Расимович Бабаев

Институт химии присадок им. академика А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Бюкшорское шоссе, 2062-й квартал, Баку, Азербайджан, AZ1029

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Г.А. Тептерева и др.

Светлана Захаровна Роговина, Александр Александрович Берлин
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул.Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: s.rogovina@mail.ru, berlin@chph.ras.ru

Галина Юрьевна Колчина
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина, 49, Стерлитамак, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 453100
E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

Михаил Сергеевич Воронов, Дмитрий Вячеславович Староверов, Иван Анатольевич Козловский, Роман Анатольевич Козловский, Наталия Павловна Тарасова, Алексей Андреевич Занин, Ефим Георгиевич Кривобородов
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: tarasnp@muctr.ru, zanin@muctr.ru

Олег Хасанович Каримов, Виталий Рафаилович Флид
МИРЭА - Российский технологический университет, просп. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571
E-mail: karimov@mirea.ru, vitaly-flid@yandex.ru

В обзоре рассмотрены современные представления сравнительно нового направления «зеленой химии» в области химической переработки возобновляемого природного растительного сырья. Для ряда процессов показаны пути, методы и некоторые технологические аспекты получения новых соединений и реагентных систем, биоразлагаемых композиций и продуктов «зеленой химии», востребованных в различных секторах экономики, промышленности и жизнеобеспечении общества. Приведены результаты анализа российских и мировых запасов лесных ресурсов по авторитетным современным источникам и предложения по их сохранению и восстановлению. Описаны проблемы биорефайлинга растительного сырья, одним из которых является валоризация лигнина – ароматического компонента химического состава древесины. Предложено получение биоразлагаемых систем и композиций на основе побочного продукта переработки древесины лигносульфоната нейтрального способа получения, характеризующегося высоким содержанием полисахаридов в составе гемицеллюлоз углеводной части древесины после выделения целлюлозы. Показаны пути применения модифицированных продуктов целлюлозы, как ингибиторов солеотложения и газогидратообразования, области их применения в нефтепромысловой химии. Лигнин и другие составляющие растительных ресурсов уже давно являются основой различных классов волокон природного происхождения, в том числе растительного и животного, искусственных волокон. В секторе создания материалов с новыми свойствами, обладающими широким спектром практического применения, в обзоре описано получение полилактида ПЛА, синтезированного из молочной кислоты. Этот полимер можно рассматривать как современную альтернативу многим синтетическим полимерам, получаемым из продуктов нефтепереработки. Для продуктов взаимодействия лактата аммония и n-бутилового спирта описана кинетическая модель для получения бутиллактата - промежуточного продукта зеленой химии. Приведены результаты исследования специфического класса соединений – ионных жидкостей – традиционно рассматриваемых в качестве так называемых «зеленых растворителей». Предложен подход к созданию математической модели методом расчета адсорбционных характеристик для оценки эффективности систем и композиций на основе биоразлагаемых полимеров направления «зеленой химии».

Ключевые слова: «зеленая химия», растительное сырье, лигнин, лигносульфонаты, целлюлоза, полисахариды, гемицеллюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, композиции, биоразлагаемость

**RENEWABLE NATURAL RAW MATERIALS. STRUCTURE, PROPERTIES,
APPLICATION PROSPECTS**

**G.A. Teptereva, S.I. Pakhomov, I.A. Chetvertneva, E.H. Karimov, M.P. Egorov, E.M. Movsumzade,
E.I. Evstigneev, A.V. Vasiliev, M.V. Sevastyanova, A.I. Voloshin, N.E. Nifantsev, V.V. Nosov,
V.A. Dokichev, E.R. Babaev, S.Z. Rogovina, A.A. Berlin, A.V. Fakhreeva, O.A. Baulin, G.Yu. Kolchina,
M.S. Voronov, D.V. Staroverov, I.A. Kozlovsky, R.A. Kozlovsky, N.P. Tarasova, A.A. Zanin, E.G. Krivoborodov,
O.Kh. Karimov, V.R. Flid, M.E. Loginova**

Galina A. Teptereva, Irina A. Chetvertneva, Eldar M. Movsumzade, Mariya V. Sevastyanova, Oleg A. Baulin,
Marianna E. Loginova

Ufa State Petroleum Technical University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, chetvertnevaia@mail.ru, eldarmm@yahoo.com, ufamel@yandex.ru, sevast-
janova.m@yandex.ru

Sergey I. Pakhomov

Department of Attestation of Scientific and Scientific-Pedagogical Workers of the Ministry of Education
and Science of the Russian Federation, Bryusov line, 21, Moscow, 125009, Russia

E-mail: dp.daninpr@minobrnauki.gov.ru

Eduard H. Karimov

Limited Liability Company, Production and Commercial Company Poliplast, Levyi bereg st., 36, Ishimbay,
Bashkortostan, 453206, Russia

E-mail: Khasanich@mail.ru

Mikhail P. Egorov, Nikolay E. Nifantsev

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Leninsky ave., 47, Moscow, 119991, Russia

E-mail: mpe@ioc.ac.ru, nen@ioc.ac.ru

Eduard I. Evstigneev, Aleksandr V. Vasiliev

Saint-Petersburg State Forest Engineering University, Institutsky Line, 5, Saint-Petersburg, 194021, Russia

E-mail: edward_evst@mail.ru

Aleksandr I. Voloshin, Vasiliy V. Nosov

RN-BashNIPIneft LLC, Sochinskaya st., 12, Ufa, 450103, Russia

E-mail: voloshinai3@mail.ru, nosovvv-ufa@bnipi.rosneft.ru

Vladimir A. Dokichev, Alsu V. Fakhreeva

Ufa Institute of Chemistry of the UFRCE of the RAS, Oktyabrya ave., 69, Ufa, 450054, Russia

E-mail: dokichev_vl@mail.ru, also.allagulova@mail.ru

Elbey R. Babaev

Institute of Additive Chemistry named after A. M. Kuliiev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Boyukshorskoe highway, 2062-th block, Baku, AZ1029, Republic of Azerbaijan

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Svetlana Z. Rogovina, Aleksandr A. Berlin

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of the RAS, Kosygina st., 4, Moscow, 119991, Russia

E-mail: s.rogovina@mail.ru, berlin@chph.ras.ru

Galina Yu. Kolchina

Sterlitamak branch of the Bashkir State University, Lenina st., 49, Sterlitamak, 453120, Russia

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

Mikhail S. Voronov, Dmitriy V. Staroverov, Ivan A. Kozlovsky, Roman A. Kozlovsky, Nataliya P. Tarasova,
Aleksey A. Zanin, Efim G. Krivoborodov

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: tarasnp@muctr.ru, zanin@muctr.ru

The review considers the current ideas of a relatively new field of "green chemistry" in the field of chemical processing of renewable natural plant raw materials. For a number of processes, the ways, methods and some technological aspects of obtaining new compounds and reagent systems, biodegradable compositions and "green chemistry" products that are in demand in various sectors of the economy, industry and life support of society are shown. The article presents the results of the analysis of Russian and world reserves of forest resources according to authoritative modern sources and proposals for their conservation and restoration. The problems of biorefining of plant raw materials are described, one of which is the valorization of lignin—the aromatic component of the chemical composition of wood. It is proposed to obtain biodegradable systems and compositions based on the by-product of wood processing lignosulfonate of a neutral production method characterized by a high content of polysaccharides in the hemicellulose of the carbohydrate part of wood after the separation of cellulose. The ways of using modified cellulose products as inhibitors of salt deposition and gas hydrate formation, and the areas of their application in oilfield chemistry are shown. Lignin and other components of plant resources have long been the basis of various classes of fibers of natural origin, including plant and animal origin, artificial fibers. In the sector of creating materials with new properties that have a wide range of practical applications, the review describes the production of PLA polylactide synthesized from lactic acid as a modern alternative to many synthetic polymers obtained from refined petroleum products. For the products of the interaction of ammonium lactate and n-butyl alcohol, a kinetic model for the production of butyl lactate, an intermediate product of green chemistry, is described. The results of the study of a specific class of compounds – ionic liquids – traditionally considered as so-called "green solvents" are presented. An approach to the creation of a mathematical model by calculating the adsorption characteristics for evaluating the effectiveness of systems and composites based on biodegradable polymers in the direction of "green chemistry" is proposed.

Key words: "green chemistry", vegetable raw materials, lignin, lignosulfonates, cellulose, polysaccharides, hemicelluloses, carboxymethylcellulose, compositions, biodegradability

Для цитирования:

Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4–121

For citation:

Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4–121

ВВЕДЕНИЕ

Растительное сырье не теряет своей актуальности в жизнеобеспечении человечества. С древних времен растительные ресурсы использовались и как строительный материал, и как источник

тепловой энергии, и как пищевое сырье, и сырье для получения волокон. Практически все эти функции соединены в составе древесины, состав которой весьма сложен и вариабелен. Однозначного вида структурных и химических формул компо-

нентов древесины не существует и поныне. Технический прогресс углубил технологические возможности переработки древесного сырья и значительно расширил спектр получаемых полезных продуктов. Современная химическая переработка древесины предполагает как получение основного продукта – целлюлозы, так и побочного многокомпонентного продукта – сульфитного щелока, основное вещество которого – лигносульфонат – это товарный продукт для металлургии, литейного, текстильного производства и нефтепромышленного сектора нефтехимической промышленности.

Особую актуальность в последние годы приобретает проблема биорефайнинга растительного сырья, в том числе древесины. Одним из направлений является валоризация или получение продуктов с высокой добавленной стоимостью. Инновационные технологии химической переработки древесины все больше используют принципы зеленой химии с целью минимизирования углеродного следа. Если для валоризации полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) разработаны технологии переработки и существует рынок востребованных продуктов, то для лигнина можно выделить два направления валоризации – технического и гидролизного лигнина.

В данной работе проанализированы оба указанных направления валоризации лигнина с точки зрения выхода и состава конечной продукции, а также возможности их практической реализации.

Использование возобновляемого сырья в вопросах жизнеобеспечения человечества – это не новая модель развития цивилизации. Новым качественным изменением является появление новых технологий современного шестого технологического уклада, характерного для развитых стран, переход на коммерческий уровень, внедрение продуктов этих технологий и модифицированных традиционных технологий в повседневную жизнь цивилизованного человека (медицина, транспорт всех видов, строительство, одежда, интерьер и аксессуары дома, спорт, армия, средства коммуникации и др.).

Не обошел стороной этот «тектонический», технологический сдвиг и область производства волокон, без которых не только производство текстиля всех видов, но многих технических изделий традиционных и нетрадиционных областей применения (композиты, медицинские имплантаты, диски и др.) невозможно.

В современном мире используются все природные волокна, химические волокна первого и второго поколения, но активно набирают силу новые волокна третьего поколения.

Новое поколение волокон (высокоэффективных волокон (ВЭВ)) начало формирование в конце 20-ого века и продолжает развиваться в 21-ом веке, и характеризуется повышенным требованием к их эксплуатационным свойствам в традиционных и новых областях применения (аэрокосмическая, автомобилестроение, другие виды транспорта, медицина, спорт, армия, строительство). Эти области применения предъявляют повышенные требования к физико-механическим свойствам, термо-, огне-, био-, хемо-, радиационной стойкости.

Востребованным в современных условиях эксплуатации нефтегазового оборудования является создание новых «зеленых» соединений для борьбы с отложениями гидратов в нефтегазовом оборудовании. В настоящее время наиболее широкое распространение получили химические методы, в основе которых лежит использование ингибиторов газогидратообразования, действие которых основано на изменении условий образования, ингибировании зарождения и роста газовых гидратов, противодействии образованию крупных агрегаций.

Но особенно востребованы и перспективны продукты переработки древесного сырья для создания композиционных материалов и систем в нефтехимическом секторе экономики. Здесь чаще всего используются побочные продукты химической переработки древесного сырья: лигносульфонаты, как основа для получения буровых реагентов, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин в сложных горно-геологических условиях; камедей – высокомолекулярных смолоподобных веществ, придающих промывочным жидкостям псевдопластичные свойства, особенно востребованные при горизонтальном бурении. Изучение физико-химических свойств продуктов переработки древесного сырья открывает перспективы для создания новых биополимерных реагентных систем и композиций с многофункциональными свойствами для совершенствования технологических процессов, актуальных в направлении развития технологий «зеленой» химии.

Создание биоразлагаемых полимерных композиционных материалов на основе полимеров различных классов является активно развивающейся областью и направлено на получение материалов с новыми свойствами и широким спектром практического применения. Полилактид (ПЛА) представляет собой современную альтернативу многим синтетическим полимерам, получаемым из продуктов нефтепереработки, поскольку синтезируется из природного возобновляемого сырья.

Исследован некаталитический процесс взаимодействия лактата аммония и *n*-бутилового спирта в жидкой фазе в закрытой системе с получением кинетической модели процесса, которая может быть использована для моделирования реактора синтеза бутиллактата – промежуточного продукта «зеленой химии»

С целью создания новых «зеленых» ингибиторов солеотложений для нефтегазовой промышленности исследованы физико-химические и ингибирующие свойства натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, натриевой соли фосфата карбоксиметилцеллюлозы и показана перспективность для создания на этой основе «зеленых» ингибиторов солеотложений карбоната кальция, сульфатов кальция и бария.

«Зеленая» химия представляет собой отрасль химии и химической технологии, появившуюся и бурно развивающуюся в последние десятилетия. Концепция зеленой химии подразумевает отбор реагентов и схем синтеза с минимизацией использования токсичных веществ и рисков аварий на химических производствах. В зеленой химии условно можно выделить три основных направления развития: разработка новых путей химического синтеза, замена традиционных исходных реагентов (в первую очередь, нефти) на возобновляемые, замена традиционных органических растворителей (также получаемых из нефти и зачастую являющихся легковоспламеняющимися веществами) альтернативными реакционными средами. Представлен обзор использования специфического класса соединений – ионных жидкостей – традиционно рассматриваемых в качестве так называемых «зеленых растворителей», выступающих нуклеофильными инициаторами процессов полимеризации электронодефицитных мономеров.

Предложен подход к созданию математической модели для расчетов адсорбционных характеристик как оценки эффективности реагентных систем и композиций на основе биоразлагаемых полимеров в составе направления «зеленая химия».

1. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РОССИИ

Важнейшим показателем развития каждой страны является уровень потребления энергии. Это обеспечивается количеством природных ресурсов, которые условно можно разделить на возобновляемые и невозобновляемые.

Человечество находится в постоянной зависимости от невозобновляемых источников энергии, таких как: каменный уголь, твердый сланец, нефть, торф, природный газ, а с некоторых пор и

нефтяной промысловый газ, которые вместе обеспечивают энергопотребность общества не более, чем на 80%. Мировая потребность в энергии удовлетворяется в большинстве стран преимущественно за счет нефти и газа.

Таким образом, основным источником энергии, по-прежнему, остается невозобновляемое сырье.

Однако невозобновляемое сырье стремительно расходуется, что ставит задачу постоянного расширения сырьевой базы. Современное общество ориентировано, в основном, на переработку углеводородного сырья, а этапы развития высоких ныне технологий использования нефти и газа для решения большинства вопросов жизнеобеспечения формировались медленно и не всегда в привычном нам направлении. Например, нефть и ее производные широко использовались в средневековой России в лечебных целях. Русские врачи применяли нефть в качестве лекарства при некоторых кожных заболеваниях, болезнях суставов и ревматизме. Представить себе, что нефть может стать широко потребляемым топливом в изобильной лесами и древесиной России, могли только люди, обладающие широким кругозором, высоким уровнем грамотности и научным мышлением. В России горючие свойства нефти были давно известны, и она долго оставалась веществом редким, раритетным, привозимым из далеких экзотических стран.

Историю Российской нефти следует вести не с юга (Апшеронский полуостров), а с севера: а именно, не от Каспийского моря, а от территорий, близких к Белому морю [1-2].

Первое упоминание о нефти на территории России содержится в Двинской летописи (XV век): «горюча вода густа» в реке Ухте. Чудские племена, жившие на берегах Ухты (север современной Республики Коми), собирали «Чудское масло» для медицинских и хозяйственных нужд прямо с поверхности воды. В двинской летописи написано, что Федор Прядунов с Федором Чирцовым и Егором Собинским в 1732 г. открыли месторождение серебряной руды на острове Медвежьем, расположенным в Порьей губе Белого моря. В своих исследованиях Федор Прядунов узнал о наличии «нефтяных ключей» на реке Ухте и, начиная с 1745 г., вся его деятельность была направлена на добычу и использованию ухтинской нефти. К разработке месторождения ухтинской нефти в Печорском крае Михаил Константинович Сидоров приступил в 1868 г. Нефть в сыром виде отправляли через Архангельск в Центральную Россию и за границу. Почти 20 лет Михаил Константинович отдал борьбе за развитие нефтяного дела на Ухте. Он посетил

нефтяные промыслы в Баку, подробным образом ознакомился с организацией добычи, переработки и хранения нефти. В Ярославской губернии в лаборатории Константиновского завода по его просьбе испытали различные схемы перегонки ухтинской нефти. Сидоров пригласил для продолжения работ специалистов горного дела из Баку. Были разработаны мероприятия по развитию Ухтинского нефтяного промысла. В Москве на механическом заводе Густава Листа был размещён заказ на изготовление оборудования. В 1887 г. развитие Ухтинского нефтяного промысла прекратилось, в связи со смертью Михаила Константиновича Сидорова [3-4].

После революции 1917 г. моряки Мурманского пароходства дали имя Михаила Сидорова одному из пароходов. Уже в 1929 г., в августе месяце на берега реки Ухты, в район кустарного промысла прибыла геолого-разведочная экспедиция в составе Ухтинской экспедиции Объединенного государственного политического управления (ОГПУ) при Совете народных комиссаров СССР (СНК СССР).

И уже в начале XX века начались настоящие инженерные исследования и работы по бурению, добыче, переработке, транспортировке, хранению и защите нефти и нефтяных месторождений [5].

Исторические факты нефтяной отрасли богаты своими глубокими корнями в разработке и эксплуатации производственных процессов получения углеводородного сырья. Так в исторических источниках встречаются работы по бурению колодцев для добычи воды, рассолов соли, в Египте и Китае. В России этот метод был известен на Севере России, поскольку в течение нескольких веков соляной промысел занимал существенное место в доходе государства. И остатки этих скважин (труб), сохранились на территории Вологодской и Костромской областей России. Этот факт очень важен, поскольку относится процессу бурения, однако промышленное бурение скважин для добычи нефти появилось только к XIX веку. С 1833 г. был зафиксирован колодезный способ добычи нефти на Тамани (Россия). Разведочные работы проводились с помощью специального приспособления – бурава. Первые бурения скважин были в Баку в 1846 г. инженером Василием Семеновым в поселке Библика-Эйбат ударным способом с применением деревянных штанг, по идее предложенной управляющим бакинских и ширванских соляных и нефтяных промыслов горным инженером Н.И. Воскобойниковым [6].

По накладной записке наместника Кавказа графа Воронцова от 14 июля 1848 г.: «...на Библика-Эйбате пробурена скважина, в которой найдена

нефть». В 1859 г. в США пробурена первая нефтяная скважина в районе г. Туйтесвилл (штат Пенсильвания) Э. Джейком, фирма («Сенека Ойлкомпани»), на глубине 22 м. Однако нефть в Российской империи практически промышленно добывалась еще в XIX веке на предприятиях братьев Нобелей, но отсчет первой нефтяной скважины начинается с 1864 г., когда полковник Ардалион Николаевич Новосильцев пробурил пять скважин в районе Кудак, близ города Анапа, по рекомендации горного инженера Ф.Г. Кокшуля. В 1868 г. Бакинский предприниматель И.М. Мирзоев пробурил в бакинском районе скважину, которая дала фонтан газа и песка и была законсервирована до времени бурения следующей скважины. Русские горные инженеры Г.Д. Романовский и С.Г. Войслав предложили переход от ручного штанго-вращательного к механическому ударному способу бурения скважин с использованием буровых станков [7]. Использование буровых станков позволило увеличить глубину бурения с 40 м (1873) до 340 м (1903), а к 1910 г. каждая десятая скважина имела глубину 500-600 м. Оборудованием для бурения до 1915-1920 гг. были станки горного инженера А.Н. Соколовского и бакинского механика Муртазы Мухтарова. Конструкции используемых установок были приспособлены к местным горно-геологическим условиям и основаны на конструкции сирийского инженера А. Фука. А для ударно-канатного бурения инженер О.К. Ленц разработал и создал горный механизм с полезной проходимостью. В настоящее время добыча нефти осуществляется со скважины глубиной более 6000-7000 м. Как пример может служить сверхглубокая параметрическая скважина в мире СГ-3 на Кольском полуострове (12262 м), пробуренная вращательным способом.

Впервые роторное бурение нефти применено в 1894 г. в США, в Техасе. В России этот метод был опробован в 1902 г. в Грозном на предприятии братьев Нобель («БраНобель»).

Роторное бурение, отличающееся высокой скоростью, было отработано совместно с Каспийско-Черноморским нефтепромышленным и торговым обществом в 1906 г. Бакинский мастер А.Д. Кербалай пробурил роторным способом 1407 м за четверо суток, в то время, как 1000 м ударным бурением проходили годами. Уже в 1913 г. на Апшеронском полуострове работало 20 установок роторного бурения, а число ударно-штангового бурения составляло 900 единиц. В 1922-24 гг. русскими инженерами М.А. Капелюшниковым, С.М. Воло-

ховым и Н.А. Корневым был разработан гидравлический забойный двигатель – турбобур. В 1935 г. состоялось первое испытание многоступенчатого безредукторного турбобура системы П.П. Шумилова, разработанного совместно с Р.А. Ионесяном, Э.И. Тагиевым и М.Т. Гусманом в экспериментальной конторе турбинного бурения г. Баку [8].

В 1940-1941 гг. П.П. Шумиловым, Р.А. Ионесяном, Э.И. Тагиевым и М.Т. Гусманом был создан многоступенчатый турбобур с гуммированными подшипниками.

В 1941 г. в Баку была пробурена первая в мире скважина с помощью электробура, предложенного А.П. Островским, Н.В. Александровым, Н.Г. Григорьяном, А.А. Богдановым, что позволило повысить скорость бурения на 70%. В эти же годы шла борьба за повышение добычи нефти, разрабатывались различные методы добычи (1940-1947 гг.). Одним из перспективных методов добычи был метод, разработанный бакинскими нефтяниками. Это глубоко-насосный метод добычи нефти, за который авторы были удостоены Государственной Премии (в те годы «Сталинская Премия»). Особенно важной явилась борьба за Морскую нефть. Большим скачком в развитие нефтегазовой отрасли было открытие новых месторождений Севера и Сибири. Самотлорское месторождение – яркий пример этому, а последние десятилетия ознаменованы мощным развитием газовой отрасли и развитием глубокой переработки нефтяного промышленного газа (ПНГ).

В апреле 2021 г. Президент Российской Федерации обратил внимание Правительства РФ и дал распоряжение о дополнительных мероприятиях повышения активности разработки и эксплуатации месторождений высоковязких, и соответственно, тяжелых нефтей. Одобрил доклад компании «РОСНЕФТЬ» о первых результатах добычи нефти на «Таймыре».

Таким образом, определяется новое направление методов, совершенствований всех видов эксплуатации нефтяных и газовых месторождений новых регионов, с учетом ландшафтных и климатических условий.

Более того, растущими потребностями современного общества и осознанием важности повышения экологической безопасности среды обитания обуславливается усиление интереса не только к невозобновляемым, но и возобновляемым природным ресурсам для использования в производстве высокотехнологичной полезной продукции.

Дополнительным сырьевым источником и естественной альтернативой невозобновляемому

сырью является сырье возобновляемое, а именно: мировые лесные ресурсы, запасы древесины, зеленая биомасса. Объем растительной биомассы на планете Земля составляет ежегодно порядка 170 млрд. т, что потенциально более чем в 10 раз превышает потребность человечества в энергоресурсах [9]. Однако реально количество используемого возобновляемого сырья на современном этапе не превышает 4%. Существует авторитетное и обоснованное предположение, что уже через 15 лет до 30% химического сырья будет получено именно из растительной биомассы. Россия является лидером [10] по лесным запасам и обладает практически четвертью лесных запасов всего мира в виде лесного покрова, древесины, отходов переработки растительного сырья (рис. 1.1).

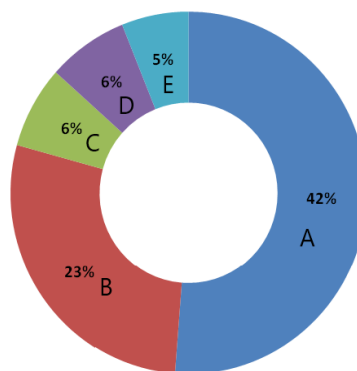


Рис. 1.1. Соотношение объемов возобновляемого растительного сырья стран мира и России
Fig. 1.1. The ratio of the volume of renewable plant raw materials of the countries of the world and Russia

Таким образом, зеленые природные ресурсы открывают широчайшие возможности для получения необходимых современному обществу веществ и материалов, составляя перспективный энергетический потенциал России возобновляемого типа.

Наиболее важным и обширным возобновляемым природным зеленым ресурсом обоснованно считается древесина [11]. Состав древесины сложен, до сих пор не изучен полностью, известны только основные составляющие. Условно исходный компонентный состав древесины представлен на рис. 1.2.

На сегодня древесина так же мало изучена, как и нефть, о которой в свое время великий русский химик Д.И. Менделеев писал: «Нефть – не топливо, топить можно и ассигнациями». По прошествии более чем ста лет то же самое можно сказать и о древесине: это не топливо, а обширнейший возобновляемый сырьевой источник, способный во многом удовлетворять потребности человечества,

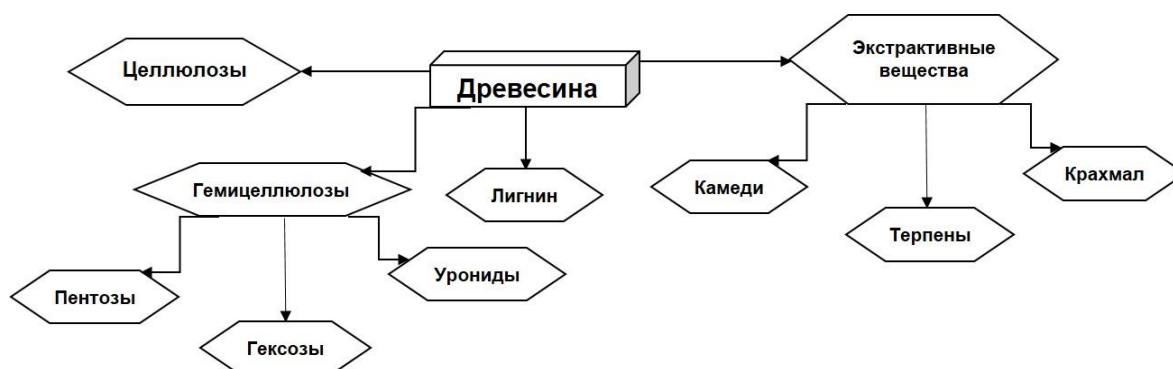


Рис. 1.2. Условный компонентный состав древесины
Fig. 1.2. Conditional component composition of wood

при условии не хищнического, а разумного высокотехнологического использования.

На сегодня, в отличие от современных углубленных технологий переработки углеродородного сырья, рациональное использование древесины находится на примитивном уровне, и вопрос развития высоких технологий по переработке древесины практически остается открытым. Более того, даже на вопрос «что такое древесина» нет однозначного ответа. Даже сама современная концепция понятия древовидности довольно гибкая: молекулярная биология частично обосновывает способность растений порождать древесину в процессе эволюции наличием генов, связанных с регулированием роста направленных вверх побегов, обеспечивающих «основной» рост деревьев и других растений, объясняя сохранение способности производить древесину у растений, ее не имеющих, а также заново включить на генном уровне эту способность (вторичный рост) [12].

Однако, как ни удивительно, чтобы быть деревом, не обязательно производить древесину. Таким примером являются представители однодольных – огромной группы растений, утративших способность к вторичному росту. Некоторые древовидные представители, не являющиеся «настоящими» деревьями, выглядят как деревья: например, бананы вырастают на высоту более трех метров при помощи плотно упакованных и накладывающихся друг на друга оснований листьев. Истинный стебель банана появляется только во время цветения, высываясь из листьев. Семейство пальм, также относящихся к однодольным, растут в высоту, выращивая изначальный толстый росток, на верхушке которого появляется огромная почка, при этом стволы пальм в процессе роста не утолщаются.

Древесные материалы и лесную продукцию можно классифицировать по назначению и принципам технологии производства. По назначению древесные материалы и лесная продукция подраз-

деляются на следующие группы: общего, специального назначения и экспортные.

По принципам технологии производства древесные материалы и лесная продукция подразделяются на семь классов [13]:

1) материалы, получаемые простым делением древесного сырья на части, – круглые лесоматериалы для переработки и использования в круглом виде, древесное технологическое сырье, древесное сырье для химической переработки, топливо древесное, пиломатериалы и пиленые заготовки, шпон всех видов, корье;

2) материалы, получаемые соединением древесных частиц и элементов, – древесностружечные, древесноволокнистые и столярные плиты, арболит, фибролит, древесина клееная и др.;

3) материалы, получаемые уплотнением цельной древесины, – древесина прессованная и др.;

4) материалы, получаемые пропиткой и облучением древесины, – модифицированная древесина и др.;

5) продукция, получаемая в результате химической переработки древесного сырья, – древесная смола, уголь древесный, скипидар, канифоль, уксус, деготь, метиловый и этиловый спирт, фурфурол и дубильные вещества;

6) продукция, получаемая при подсочке деревьев, – живица, березовый сок и др.;

7) продукция, получаемая от побочного пользования лесом, – пищевые и вкусовые продукты, лекарственные растения, продукты пчеловодства, корма, семена деревьев и кустарников.

Лесоматериалы и продукция из древесины востребованы в целом ряде секторов экономики (рис. 1.3).

Все рассмотренные отрасли условно можно разделить на две группы: первая (механическая обработка) – это производство пиломатериалов и мебельное производство, вторая (химическая переработка) – лесохимическое производство и целлюлозно-бумажная промышленность [14].

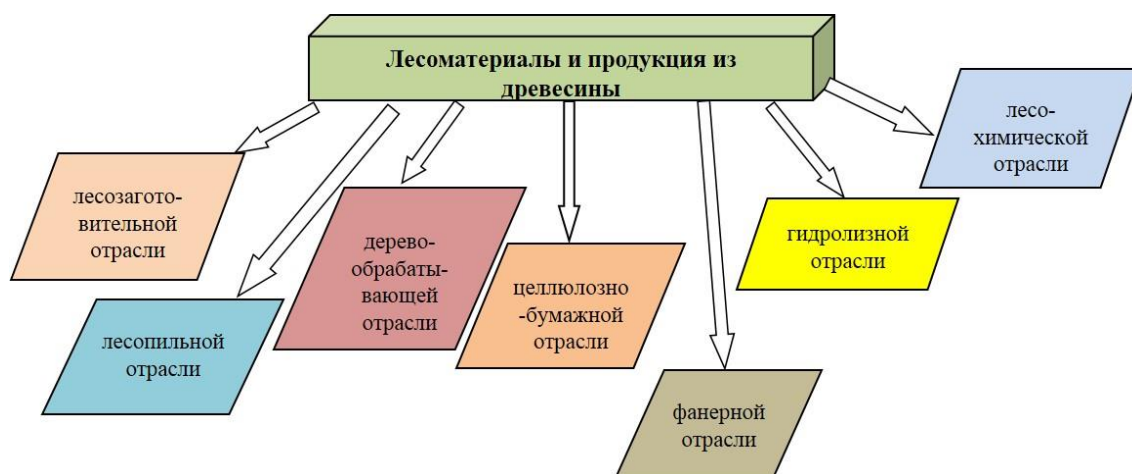


Рис. 1.3. Классификация лесоматериалов и продукции из древесины по отраслям промышленности
 Fig. 1.3. Classification of timber and wood products by industry

Таким образом, древесина является объектом исследования, обладающим широчайшими потенциально полезными свойствами. Понятие строения и структура древесины объединяет понятия макро и микроструктуры. К макросоставляющим относятся: ствол, кора, луб, камбий, заболонь, сердцевина и ядро. Древесина состоит из ряда концентрических слоев, идущих от сердцевины до коры, от которой она отделяется незаметным на глаз камбиальным слоем [15]. На поперечном разрезе ствола некоторых пород дерева можно легко различить наружную, более светлую часть, - заболонь и внутреннюю, более темную, - ядро (табл. 1.1).

Из группы заболонных пород выделяются спело-древесные породы (ель, пихта, бук), у которых центральная часть древесины, соответствующая положению ядра, не отличается по цвету от заболони, но содержит в растущем или в свежесрубленном дереве значительно меньше влаги.

Рост дерева происходит только в течение вегетационного периода (в умеренной полосе весной, летом и осенью). Каждый годичный слой состоит из двух зон: ранней, образовавшейся весной (светлая часть), и поздней (темная часть), образовавшейся к концу лета.

Ранняя древесина – более пористая и слабая, поздняя – более плотная и прочная часть годичного слоя. Часто считают, что мелкослойная древесина прочнее и лучше крупнослойной. Однако это утверждение не всегда справедливо, так как прочность большинства древесных пород зависит не от ширины слоя, а от степени развитости поздней древесины. Чем сильнее развита в годичных слоях поздняя древесина, тем лучше материал.

Годичные слои могут быть отчетливо видны, слабо заметны или совсем не видны невооруженным глазом. Отчетливо видны годичные слои у хвойных пород (сосны, лиственницы и др.),

благодаря разной плотности и окраске поздней и ранней древесины. Особенно резко выделяется ранняя древесина у дуба и ясеня, так как она состоит из тонкостенных и широко-полостных элементов.

В древесине лиственных пород для движения влаги кроме клеток имеются и более крупные элементы – сосуды; они имеют форму трубочек, идущих вдоль ствола дерева. На гладкой, хорошо остроганной торцевой поверхности древесины дуба, ясеня, вяза, ильма и др. можно заметить, что крупные сосуды расположены в ранней древесине и собраны в кольцо, отчего эти породы носят название кольцесосудистых. Поздняя древесина этих пород также имеет сосуды, но более мелкие, а потому и не видимые невооруженным глазом.

У таких лиственных пород, как береза, ольха, бук, граб, клен, осина, липа и др., крупных сосудов нет, и поэтому их ранняя и поздняя древесина резко не различаются; для них характерны мелкие сосуды, рассеянные по всей ширине годичного слоя. Эти породы носят название рассеянно-сосудистых [15].

Поздняя древесина данной группы лиственных пород окаймлена узкой полосой толстостенных клеток, отделяющих один слой от другого. Хвойные породы, в отличие от лиственных, не имеют сосудов, а состоят в основном из замкнутых сравнительно длинных клеток.

У большинства хвойных пород в промежутках между клетками, в так называемых смоляных ходах, сосредоточивается смола. Смоляные ходы расположены преимущественно в поздней древесине. На торцовом разрезе смоляные ходы видны при значительном увеличении, но на продольных разрезах (особенно на заболонной части) их можно обнаружить в виде темных черточек и невооруженным глазом. Смола защищает древесину от заболевания при повреждении ствола.

Таблица 1.1

Краткая характеристика структурных составляющих древесины и их функциональные назначения
Table 1.1. Brief description of the structural components of wood and their functional purposes

№	Название	Состав	Функции
1	Ствол	Состоит из клеток, вытянутых по его длине, которые группируются наслоениями и на торце имеют вид концентрических колец, на продольных разрезах (радиальном и тангенсальном) наклонных и параболических линий.	Ствол растущего дерева проводит воду с растворенными минеральными веществами вверх (восходящий ток), а с органическими веществами - вниз по лубу к корням (нисходящий ток); хранит запасные питательные вещества; служит для размещения и поддержания кроны
2	Кора	Состоит из наружных покровных наслоений, резко отличающихся от внутренних наслоений древесины. В коре различают наружный слой – корку или кору, средний слой – пробковую ткань и внутренний луб. Кора занимает от 5 до 20% объема дерева	Изолирует дерево от вредных воздействий внешней среды резких колебаний температуры, от насекомых вредителей леса и т. п. Используется для изготовления пробковых теплоизоляционных плит и укупорочной пробки, а древесина в столярных и отделочных работах
3	Луб	Находится снаружи по отношению к ксилеме, а в листьях – обращен к нижней стороне жилок листовой пластинки. Проводящие пучки корней имеют чередующиеся тяжи флоэмы и ксилемы	Служит проводником питательных веществ (сока) от кроны в ствол и корни; и нем откладываются запасы питательных веществ, необходимых дереву ранней весной для разворачивания молодых листьев. Этот сок является раствором углеводов (у древесных растений – это главным образом сахароза)
4	Камбий	Расположен между лубом и древесиной в виде очень тонкого слоя тонкостенных клеток, способных к делению и росту	Клетки камбия, делясь, ежегодно откладывают в сторону коры клетки луба, а в противоположную сторону клетки древесины. Весной камбий дает более рыхлую древесину, летом и осенью более плотную
5	Заболонь	Состоит из молодых клеток, среди которых имеются живые и омертвевшие. Древесина заболони по своим механическим свойствам равноценна древесине ядра (при одинаковой их влажности).	В растущем дереве по заболони (снизу вверх) движется влага с растворенными в ней минеральными веществами, отчего влажность заболони в свежесрубленном дереве гораздо больше, чем в ядре
6	Ядро	Состоит из мертвых клеток и образуется не сразу, а постепенно, по мере отмирания клеток заболони. В зависимости от наличия или отсутствия ядра древесные породы делятся на: ядровые, имеющие ядро и заболонь (дуб, сосна, лиственница, кедр и др.); заболонные (безъядровые), имеющие одну лишь заболонную древесину (береза, ольха, осина и др.)	Ядро не принимает участия в продвижении необходимых для дерева питательных веществ вследствие закупорки проводящих путей. Потемнение древесины в ядре объясняется образованием в клетках древесины различных веществ (смола, дубильных и красящих веществ). Эти вещества делают древесину ядровой части более стойкой против загнивания
7	Сердцевина	Состоит из клеток с тонкими стенками и представляет собой рыхлую ткань первичного образования; она очень слаба, непрочна и легко поддается загниванию. Расположена не в центре поперечного сечения ствола и проходит по всей его длине	Сердцевина и образовавшаяся в первый год развития дерева древесная ткань образуют сердцевинную трубку, которая не у всех пород развита одинаково; например, клен и ясень имеют широкую трубку, а лиственница и кедр – узкую. Часто загнивание ствола дерева начинается с сердцевины, затем распространяется на прилегающие к ней годичные слои, и в стволе образуется дупло

На поперечном разрезе ствола таких пород, как дуб, бук, клен и др., заметны узкие радиальные линии – так называемые сердцевинные лучи. На радиальном разрезе они представляют собой светлые или темные полоски; они часто прерываются, так как отклоняются от строго радиального направления. На тангентальном разрезе сердцевидные лучи имеют вид темных штрихов с заостренными концами, расположенными по длине ствола. У хвойных пород они обычно очень узки и видны только под микроскопом. Древесина лиственных пород содержит от 10 до 35% сердцевинных лучей от объема древесины, хвойных – от 5 до 10% [16-18].

Микроструктура древесины различима только при значительном увеличении, т. е. под микроскопом. Древесина состоит из очень большого числа живых и омертвевших клеток различной формы, величины и назначения. К микроструктуре древесины относятся:

– живая клетка древесины – состоит из оболочки (стенки) и содержимого протопласта (плазмы и ядра). Оболочку или стенку клеток в основном образует вещество, называемое целлюлозой или клетчаткой. Со временем в клетчатке под действием плазмы происходит химическое изменение (одревеснение), связанное с образованием в оболочке живой клетки особого вещества лигнина, благодаря которому оболочка упрочняется, но становится более хрупкой. Клетки древесины могут быть классифицированы по выполняемым ими функциям: проводящие; опорные (древесные волокна); запасающие;

– элементы древесных тканей. Основными элементами, входящими в состав органической части древесных тканей, являются углерод, кислород, водород и азот. Химический состав сухой древесины: С – 49,5%, О и N – 44,2% (в том числе азота около 1%), Н – 6,3%. Целлюлоза в чистом виде не растворяется в воде, спирте, бензине, эфире. При действии на древесину горячих кислотных или щелочных растворов в условиях высокого давления лигнин и другие углеводы (гемицеллюлоза) переходят в раствор, а целлюлоза не растворяется. На этом основано получение целлюлозы из древесины;

– проводящие клетки (сосуды и трахеиды). По этим клеткам по стволу от корней к ветвям и листьям проходит вода с растворенными в ней минеральными веществами. Сосуды представляют собой тонкостенные широкополостные трубочки, расположенные по вертикали одна над другой и утратившие полностью или частично поперечные стенки. Диаметр сосудов от 0,04 до 0,3 мм; длина в среднем около 100 мм, но в отдельных случаях она

достигает 2-3 м. Трахеиды представляют собой удлиненные клетки до 10 мм длиной и 0,01-0,3 мм толщиной (клетки в поперечном сечении имеют форму многоугольника). Древесина хвойных пород состоит главным образом из трахеид, занимающих 90-95% общего объема древесины.

Размеры трахеид в пределах одного и того же годичного слоя неодинаковы; трахеиды ранней древесины имеют сравнительно широкую полость и тонкую стенку, а трахеиды поздней древесины – узкую полость и утолщенную стенку. Трахеиды у хвойных пород являются одновременно и водопрводящей, и опорной тканью; механические свойства древесины находятся в прямой зависимости от прочности трахеид поздней древесины.

В древесине лиственных пород имеются древесные волокна – это узкие и относительно толстостенные, вытянутые в длину клетки с заостренными концами. Благодаря этим толстостенным и прочным элементам, их плотному соединению между собой и равномерному распределению по годичному слою, эти клетки придают древесине лиственных пород необходимую прочность. Опорной тканью в стволах лиственных пород являются древесные волокна, а в хвойных – трахеиды поздней древесины. Запасающие клетки находятся главным образом в сердцевинных лучах. Эти клетки служат для передачи питательных веществ живым клеткам. Кроме того, они хранят в себе запасы этих веществ на зимний период. Связь этих клеток с соседними непрочная [19].

В структуре, а именно в стенках клеток древесины, присутствуют полисахариды целлюлозной и нецеллюлозной природы и ароматическая составляющая – лигнин. Внеклеточное пространство древесины заполнено экстрактивными веществами – крахмалом, камедями, терпенами, смолистыми веществами, восками, полиуронидами. Одна часть из них придает древесине органолептические свойства (терпены), другие – дубящие свойства (танины), бактерицидные и ранозаживляющие свойства (камеди, воски), питательные (крахмал). Практически все эти свойства применимы и востребованы в вопросах нефтепромышленной химии.

Особая роль в нефтедобыче принадлежит таннидам, обладающим дубящими (ингибирующими) свойствами по отношению к процессам спонтанной гидратации горных пород. Применение в нефтепромышленной химии таннидсодержащих химических реагентов снижает риски осложнений, т.к. способны к превентивному воздействию на потенциально опасные горные породы [20].

До 30-х годов XX века в этом качестве использовались сульфитированные формы дубильных экстрактов южноамериканских древесных растений (квебрахо, сумах и др.), ингибирующая способность которых основана на наличии в их составе танидов [21] – соединений фенольного ряда с повышенным содержанием ОН-групп (пирокатехинаты, пирогаллолы), танидность которых достигает 60-70% (рис. 1.4).

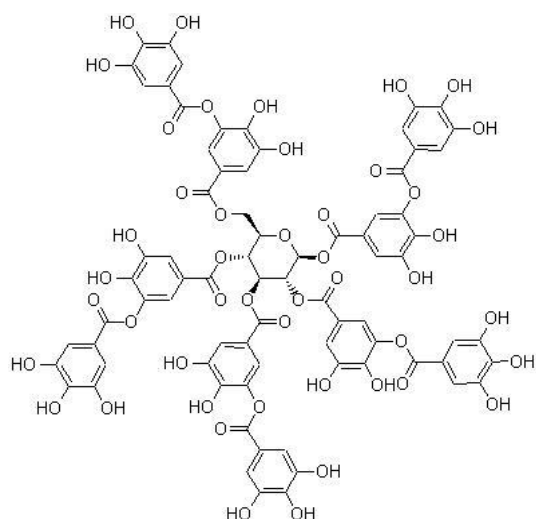


Рис. 1.4. Структурная формула танида
Fig. 1.4. Tannide structural formula



Рис. 1.5. Структурная формула танида квебрахо (катехина)
Fig. 1.5. Structural formula of the quebrajo tannide (catechin)

Танид знаменитого южноамериканского растения квебрахо является катехином (полиоксипроизводным флавоном) (рис. 1.5).

Потребность в экстрактах возросла с увеличением объемов нефтедобычи, чем был обусловлен поиск альтернативных источников танидосодержащих соединений растительного происхождения. По наличию дубящих свойств экономически оправданным, по сравнению с импортными дубильными экстрактами, стало применение отечественного побочного продукта химической переработки древесины - лигносульфоната (рис. 1.6).

Получаемый из древесины хвойных пород в результате кислой сульфитной варки сульфированный лигнин (лигносульфонат) обладает ингибирующими (дубящими) свойствами и характеризуется показателем танидности (содержанием ОН-фенольных групп) порядка 37-40% [21, 22].

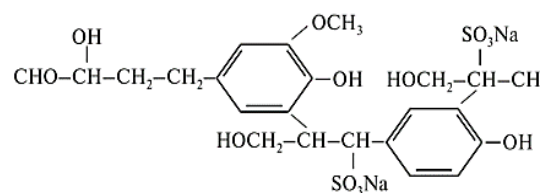


Рис. 1.6. Фрагмент структурной формулы макромолекулы лигносульфоната
Fig. 1.6. Fragment of the structural formula of the lignosulfonate macromolecule

В нефтепромысловый химии, в частности в бурении, дубильные вещества используются как понизители вязкости растворов, суспензий, эмульсий. Это свойство дубильных веществ обусловлено наличием в составе их молекулы танинов. Содержание танинов в сухом веществе может достигать 70-80%, причем содержание дубильных веществ в сульфитированных формах значительно выше (табл. 1.2).

По своей природе таниды являются анионными ПАВ, в щелочной среде буровых промышленных жидкостей они адсорбируют ОН-группы, связывая воду и способствуя появлению отрицательных участков на кривых адсорбции. Являясь поверхностно-активными веществами, таниды содержат гидрофильную группу, представленную глюкозой, и ароматическую гидрофобную часть.

Лигносульфонат, как танидосодержащее соединение, получается при любых типах варок древесины, в зависимости от характера варок физико-химические свойства лигносульфоната разнятся (табл. 1.3).

Таблица 1.2

Источники дубильных экстрактов растительного происхождения

Table 1.2. Sources of tannic extracts of plant origin

Наименование растительного источника экстракта	Содержание дубильных веществ, %	Содержание недубильных веществ, %
Квебрахо несulfитированный	66	4,5
Квебрахо sulfитированный	71	7,0
Мимозы	63	16
Мангровый	60	14
Ели	56	33
Дуба	61	20
Каштана	70	17
Валонеи	69	21
Сумаха (барбарис)	60	29

Режим и продукты процесса химической переработки древесного сырья различными способами
Table 1.3. Mode and products of the process of chemical processing of wood raw materials in various ways

Сырье/Продукт	Сульфитная варка (t° 135-150 $^{\circ}$ C, 4-12 ч, активный агент HSO_3^-)	Нейтрально-сульфитная варка (t° 160-180 $^{\circ}$ C, 20-24 ч, активный агент SO_2^-)
Основной продукт	Целлюлоза (отбор целевого продукта 45-55%)	Целлюлозный продукт (отбор целевого продукта 80-85%)
Побочный продукт	Сульфитный щелок (основное вещество – лигносульфонат, 60%)	Нейтральный щелок (основное вещество – лигносульфонат, 45%)
Ароматическая составляющая побочного продукта (таннидность)	30-35%	18-23%
Углеводная составляющая побочного продукта	Манноза 44-48%	Ксилоза 78-82%

Интерес к лигносульфонатам обусловлен их высокой поверхностной и комплексобразующей активностью, что позволяет использовать данные добавки в различных отраслях промышленности – нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, химической, строительной индустрии и металлургии, производстве смесей и бетона, литейном деле [23-26].

Лигносульфонаты нашли применение:

- в производстве бетона, где добавка их в бетонные смеси позволяет решить задачи: повышение прочности бетонных конструкций (на 20-25%); увеличение морозостойкости (в 3-4 раза). Лигносульфонаты используются как упрочняющая добавка для создания структуры древесно-стружечных плит, позволяя снизить применение фенолформальдегидных или карбамидо-формальдегидных смол на 20-30%.

- в металлургии для снижения времени и уменьшения температуры отвердевания стержней; как флотирующий и связующий агенты при формировании сырьевых брикетов; пластификатор для прокатных сталей, чугуна и при закалке металла.

- в химической промышленности в производстве пестицидов и протравителей семян - как диспергатор и стабилизатор суспензий в производстве химических средств защиты растений.

- в нефтегазовой отрасли как компонент гелеобразующих систем; реагент для регулирования буровых растворов; повышение нефтеотдачи; флотореагент; компонент растворов в технологии укрепления буровых шахт.

В нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности лигносульфонаты используются в качестве реагента для регулирования основных параметров буровых растворов при строительстве нефтяных и газовых скважин, а также в технологии их бурения.

Также широко распространено использование лигносульфонатов в пищевой и парфюмерной

промышленности. Получаемый из лигносульфонатов и гваякола ванилин применяется для придания специфического запаха.

Побочный продукт переработки древесины – лигносульфонат, имеет широчайший спектр применения в различных секторах экономики: текстильная, металлургическая, горная, пищевая, фармацевтическая.

Основными потребителями лигносульфонатов в настоящее время являются: ОАО «Урал-электрометалл» (Свердловская обл.); ОАО «Комбинат «Магнезит» (Челябинская обл.); ОАО «ГМК «Норильский никель»; ОАО «Апатит» (г. Кировск, Мурманская обл.); ГК ООО «Омсктехуглерод» (г. Омск, г. Волгоград); ОАО «Ярославский технический углерод» (г. Ярославль); ОАО «Нижекамсктехуглерод» (Респ. Татарстан); ООО «Медногорский медно-серный комбинат» (Оренбургская обл.).

Основным продуктом переработки древесины является целлюлоза, или клетчатка. Целлюлоза – это растительный полисахарид, являющийся самым распространенным органическим веществом на Земле. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Древесина состоит из целлюлозы примерно на 50%, а волокна хлопчатника (очищенная вата) представляют собой почти чистую целлюлозу (до 96%) – (от лат. cellula – клетка) [27-31].

Целлюлозу можно отнести к линейным негидролизуемым полисахаридам типа моногликанов (monoglucan), структура которой представлена остатками глюкозы, соединенными между собой β -1,4 – гликозидными связями. Целлюлоза входит в состав древесины и является целевым продуктом целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности: из нее изготавливают картон, бумагу, вискозу (рис. 1.7).

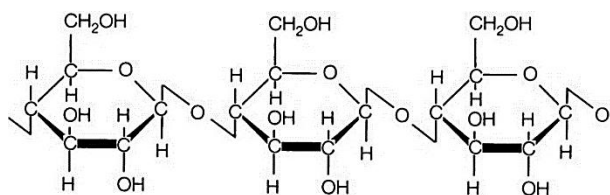


Рис. 1.7. Структурные звенья глюкозы, соединенные β -1,4 гликозидными связями в составе целлюлозы
 Fig. 1.7. Structural units of glucose connected by β -1,4 glycosidic bonds in the composition of cellulose

Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам, в которых гибкость макромолекул практически не проявляется. Этими факторами объясняется высокая устойчивость целлюлозы к механическим и химическим воздействиям, а также крайне низкая растворимость в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Относительная молекулярная масса целлюлозы составляет от 400 тыс. до 2 млн.

Макромолекула целлюлозы содержит только неразветвленные молекулы (нитевидные), поскольку остатки β -глюкозы исключают образование спиралевидной формы. В целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи. В образовании этих связей участвуют свободные гидроксильные группы. Нитевидные молекулы объединяются в пучки, а пучки в волокна.

В целлюлозе заключено около 50% углерода, содержащегося в растениях. По общей массе на Земле целлюлоза занимает первое место среди природных органических соединений.

Наряду с целлюлозой в составе стенок клеток древесины присутствуют и нецеллюлозные полисахариды – гемицеллюлозы в количестве 20-30% [32]. Целлюлоза и гемицеллюлозы формируют углеводную часть древесины (холоцеллюлоза), достигающую 70-80%, в то время как ароматическая часть древесины, представленная лигнином, составляет не более 20-30%.

В 1891 г. для обозначения углеводов, выделенных путем экстракции растительного материала разбавленными растворами щелочей, Ф. Шульце ввел термин «гемицеллюлозы» (от греч. *hemi* – «половина»). В разное время и разными исследователями для обозначения гемицеллюлоз предлагались термины: полиозы, нецеллюлозные полисахариды, легкогидролизуемые гексозаны и пентозаны, целлюлозаны, полиурониды.

Гемицеллюлозы отличаются от собственно целлюлозы своей способностью растворяться в водных растворах щелочей и кислот. В холодной воде и нейтральных растворителях органической

природы гемицеллюлозы не растворяются, в то время как полисахариды пектиновых веществ и камедей (смол) легко растворимы в воде (рис. 1.8).

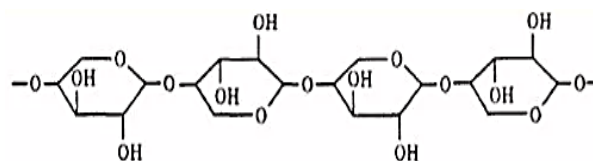


Рис. 1.8. Условное строение гемицеллюлоз
 Fig. 1.8. Conditional structure of hemicelluloses

Гемицеллюлозы можно классифицировать как полисахариды нецеллюлозной природы. При анализе древесины зачастую полезно использовать разделение гемицеллюлоз и других нецеллюлозных полисахаридов на моноструктуры: пентозаны, гексозаны и полиуроновые кислоты (полиурониды).

Например, пентозаны преобладают в лиственных породах древесины и однолетних растениях, под действием кислоты водного раствора хлороводородной кислоты (12% HCl) пентозаны гидролизуются до пентоз: арабинозы, ксилозы. Условная формула пентозанов выглядит как $(C_5H_8O_4)_n$, макромолекула состоит в основном из остатков пентоз. Условная формула гексозанов выглядит как $(C_5H_{10}O_5)$, макромолекула состоит в основном, из остатков гексоз [33-34].

Массовая доля гемицеллюлоз в древесине может варьироваться от 15 до 40%. В отличие от хвойных пород, в лиственной древесине содержится в полтора – два раза больше гемицеллюлоз. Важно, что в зависимости от мест произрастания, даже для одного и того же ботанического вида деревьев, содержание гемицеллюлоз весьма вариabельно.

Гемицеллюлозы растворяются в растворах щелочей и гораздо легче гидролизуются минеральными кислотами, чем целлюлоза. При сульфитной варке они переходят в раствор. Основной реакцией, способствующей их растворению, является гидролитическое расщепление до простых сахаров или промежуточных продуктов гидролиза (олигосахаридов).

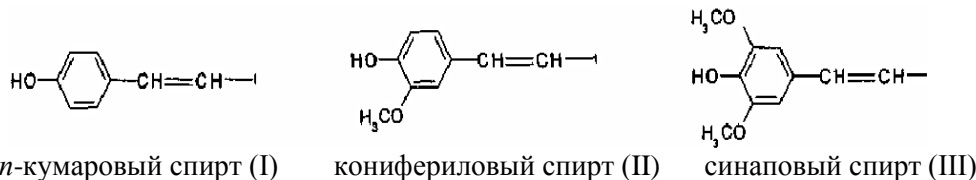
Поскольку целлюлоза и лигнин это термодинамически несовместимые субстанции, они образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Известно, что если два компонента являются несовместимыми, то при добавлении третьего, совместимого с каждым из двух в отдельности, несовместимые компоненты становятся совместимыми [35]. Среди компонентов древесины гемицеллюлозы, по-видимому, являются

таким третьим компонентом, который способствует совместимости несовместимых биополимеров – целлюлозы и лигнина.

Гемичеселлюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и ее ограниченной термодинамической совместимости с лигнином.

По сути, древесина – это полимерная композиция, механическую прочность которой придают зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемичеселлюлоз как между собой, так и с целлюлозой.

В 1857 г. немецкий ученый Ф. Шульце предложил назвать неуглеводную часть древесины лигнином (*lignum* – от «дерево» (лат.)). Долгое время лигнин не находил квалифицированного применения в силу своей сложной структуры, изменяющейся в зависимости от вида древесины и способа выделения.



Так ароматическая часть лигнина может иметь условный вид (рис. 1.9).

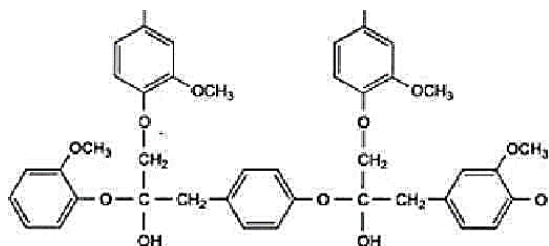


Рис. 1.9. Ароматическая часть лигнина
Fig. 1.9. The aromatic part of lignin

Образование макромолекул лигнина в растении (лигнификация) представляет собой систему сложных биологических, биохимических и химических процессов [40-41].

Так, в целом, согласно К. Фрейденбергу, формула лигнина, которая учитывает наличие и ароматической, и углеводной составляющих, имеет вид (рис. 1.10).

Извлечение лигнина представляет большие трудности, так как он не растворяется в большинстве обычных растворителей, и его выделение из растительного материала требует часто довольно жестких условий, приводящих к частичной деполимеризации и химической модификации исходного полимера.

В то же время этот продукт имеет высокий потенциал для получения из него практически полезных органических соединений. С современных позиций лигнин рассматривают как редокс-полимер, построенный из арилпропановых структурных единиц, не имеющий определенной первичной структуры. Полимер образуется путем окислительного сочетания так называемых монолигнолов, к которым в первую очередь относятся три гидроксикоричных спирта: *n*-кумаровый, кониферилловый и синапилловый [36-39].

Макромолекула лигнина – это симбиоз ароматической и углеводной составляющих, соединенных различными связями и ее можно представить как продукт полимеризации *n*-гидроксикоричных спиртов – *n*-кумарового (I), конифериллового (II) и синапового (III), которые являются: первичными структурными звеньями лигнина.

Большой интерес вызывает превращение лигнина в жидкое топливо с использованием термохимических и биологических методов, включая пиролиз, гидротермальное сжижение и ферментативное разложение [42]. Среди этих процессов в настоящее время наиболее исследованным является метод гидротермального сжижения, он является многообещающим способом разложения лигнина в биомасло, которое может быть в дальнейшем переработано в жидкое транспортное топливо. Независимо от используемого процесса выделения лигнин претерпевает значительные структурные изменения, что влияет на его дальнейшую реакционную способность и свойства. В промышленных масштабах он остается в качестве побочного продукта при производстве биоэтанола и бумаги [43-45]. В целлюлозно-бумажной промышленности лигнин получается в результате сульфатной или сульфитной варки.

В составе лигноуглеводной матрицы лигнина показан способ соединения ароматической и углеводной частей [46]. Углеводная часть макромолекулы лигнина – это гемичеселлюлозы. В химическом отношении аналогами указанных составляющих можно считать: для лигнина фенол, ванилин, гваякол; аналоги целлюлозы – глюкоза; аналоги гемичеселлюлоз – арабиноза и ксилоза (пентозы), галактоза и манноза (гексозы), что отражено схемой строения лигноуглеводной матрицы (рис. 1.11).

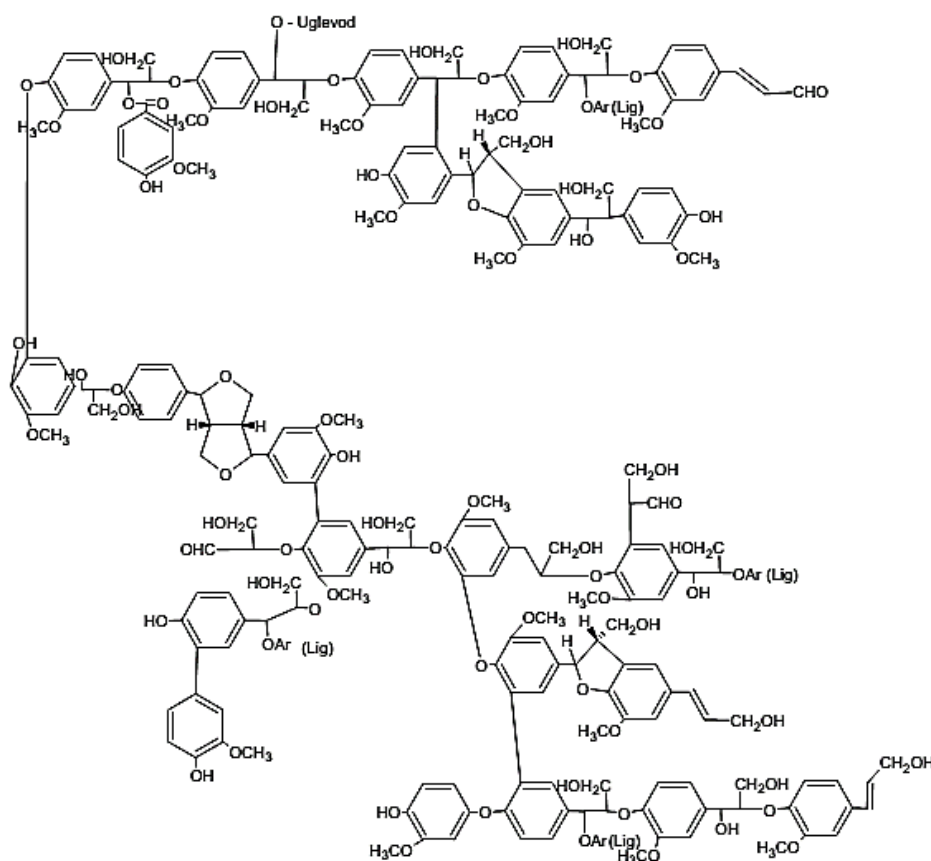


Рис. 1.10. Формула макромолекулы лигнина по К. Фрейденбергу

Fig. 1.10. The formula of the lignin macromolecule according to K. Freudenberg

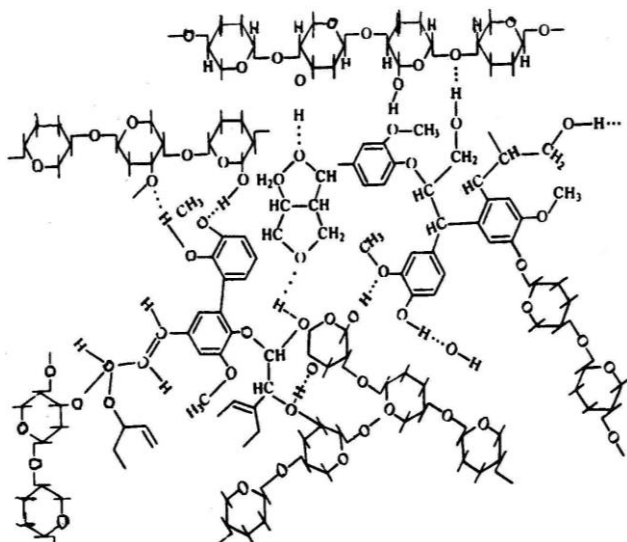


Рис. 1.11. Структура лигноуглеводной матрицы
Fig. 1.11. Structure of the lignocarbon matrix

Видно, что строение лигноуглеводной матрицы обусловлено наличием водородных, углерод-углеродных, эфирных химических связей ароматической и углеводной составляющих.

Кроме целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, древесина содержит вещества, которые не входят в состав клеточной стенки. К этой группе веществ относятся алифатические и ароматические углеводороды и кислоты, терпены, фенолы, смоляные и жирные кислоты, эфирные масла, смолы, жиры, стеринны и т. д. Эти вещества извлекаются (экстрагируются) нейтральными растворителями, такими, как эфир, спирт, бензол, ацетон, вода и т. п. Эти вещества называют экстрактивными веществами, их содержание в составе древесины варьируется от 3 до 7%. К этой группе веществ относятся алифатические и ароматические углеводороды и кислоты, терпены, фенолы,

смоляные и жирные кислоты, эфирные масла, смолы, жиры, стеринны и т. д. В целом их можно разделить на водорастворимые и нерастворимые (смолы, воски, высшие жирные и смоляные кислоты). Большой интерес представляют водорастворимые экстрактивные вещества, среди которых можно выделить низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения. К последним можно отнести крахмал, камеди, полиурониды [47-48].

Состав экстрактивных веществ зависит от породы древесины; некоторые из них составляют значительный процент в древесине, другие, наоборот, присутствуют настолько в малых количествах, что при их определении приходится пользоваться специальными методами выделения и большими навесками исходного материала. Состав этих веществ различен для разных частей одного и того же дерева. В заболони содержатся сахара и резервные питательные вещества (крахмал, жиры), в ядровой древесине – вещества фенольного характера.

Состав экстрактивных веществ меняется и внутри микроструктуры дерева: жиры присутствуют в паренхимных клетках, смоляные кислоты – в эпителиальных клетках и т. д. Кроме того, состав экстрактивных веществ, особенно питательных веществ, зависит от времени года, места произрастания, климатических условий и т. д. [49].

Поскольку состав экстрактивных веществ чрезвычайно разнообразен и количественное выделение отдельных их компонентов связано с большими трудностями, в анализе древесины принято определять общее количество экстрактивных веществ, растворимых в различных органических растворителях (эфире, спирте и т. д.) и в воде. При специальном изучении экстрактивных веществ проводят более детальное исследование с разделением их на фракции и выделением отдельных компонентов.

Смолистые вещества находятся в смоляных ходах древесины хвойных пород и извлекаются из растущего дерева в виде живицы, вытекающей при ранениях хвойных деревьев. Живица – прозрачная смолистая жидкость с приятным сосновым запахом, которую можно извлечь путем экстракции органическими растворителями или щелочами. В древесине срубленных деревьев, особенно в пневом осмоле (в пнях, простоявших в земле несколько лет после рубки деревьев), состав смолистых веществ существенно отличается от состава живицы. Кроме смоляных кислот и терпеновых углеводородов, они содержат продукты их окисления (окисленные смоляные кислоты и терпеновые спирты), а также жирные кислоты. Извлечение смолистых веществ из осмола органическими растворителями (обычно бензином) и их переработка на канифоль и скипидар проходят в канифольно-экстракционном производстве [50].

Извлечение смолистых веществ из осмола может быть произведено также разбавленным раствором едкого натра. При этом смоляные кислоты омыляются щелочью и переходят в щелок в виде канифольного мыла, которое затем высаливается из раствора поваренной солью. Такой способ очень прост, не огнеопасен и ранее испытывался на некоторых заводах, но себя не оправдал вследствие крайне низкого качества продукции.

Омыление смолистых веществ щелочью происходит также в сульфатцеллюлозном производстве. Получаемое сульфатное мыло перерабатывается в цехах талловых продуктов целлюлозно-бумажных предприятий. Талловые масла также нашли применение в нефтепромышленной химии, в качестве смазочных добавок.

Смолистые соединения относятся к нерастворимым экстрактивным веществам, а таннины, камеди, крахмал, полиурониды – это водорастворимые экстрактивные вещества [50, 51].

Кроме свойства водорстворимости, таннины обладают дубящей способностью. Многие древесные растения содержат дубильные вещества

в древесине или в коре; из них на дубильно-экстрактовых заводах получают водные вытяжки – дубильные экстракты.

Таннины содержатся в различных частях растений, не только в древесине, но и коре, листьях и даже плодах. Присутствие таннинов придает листьям и плодам многих растений: дуба, каштана, акации, ели, лиственницы, эвкалипта, чая, гранатового и хинного деревьев, сумаха, квебрахо терпкий вкус. Содержание таннинов в различных растениях варьируется от 3% (европейские хвойные породы, дуб – 9%) до 60%, это южноамериканские растения.

В зависимости от характера связей, различают гидролизуемые (эстеротаннины) и конденсированные или негидролизуемые таннины (котаннины). В классификации Фрейденберга гидролизуемые дубильные вещества – это галлотаннины (эфиры галловой кислоты и сахаров), эллаготаннины (эфиры эллаговых кислот и сахаров), несакхаридные эфиры фенолкарбоновых кислот.

Основу гидролизуемых таннинов составляют сложные эфиры таких кислот как галловая, дигалловая и тригалловая с многоатомным спиртом, в частности с глюкозой циклической таутомерной формы (рис. 1.12).

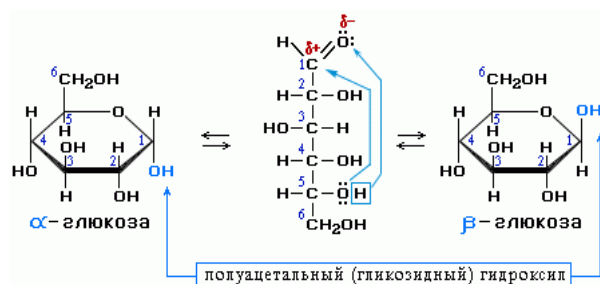


Рис. 1.12. Таутомерные формы глюкозы
Fig. 1.12. Tautomeric forms of glucose

Отличаются таутомерные циклические α - и β -формы глюкозы пространственным расположением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца. В α -глюкозе этот гидроксил находится в транс-положении к группе $-\text{CH}_2\text{OH}$, в β -глюкозе – в цис-положении.

Таннины с α -формой строения глюкозы легко гидролизуются кислотами, основаниями и ферментами. При этом образуются углеводы и фенолкарбоновые кислоты. При пиролизе образуется пирогаллол [51, 52].

Другими водорастворимыми экстрактивными веществами являются камеди (от греч. κομμίδιον, κόμμι) Это главный компонент экссудатов (флоэмного сока, выпотов), выделяемых растениями при механических повреждениях коры или

заболеваниях. Камеди представляют собой растворимые в воде или набухающие в ней высокомолекулярные полимеры моносахаридов: глюкозы, галактозы, арабинозы, рамнозы, уроновых кислот [49-54].

К камедям относят также полисахариды микроорганизмов, в частности, накапливаемые в культуральной жидкости производные, получаемые модификацией полисахаридов природного происхождения (например, целлюлозы, крахмала). Камеди образуют при набухании в воде вязкие гели или клейкие растворы, слизи при контакте с водой образуют слизистые массы. Камеди образуются в ответ на повреждения тканей растения в виде плотных блестящих натеков (вишневый, сливовый клей) [55-57].

Камеди можно условно разделить на три вида в зависимости от происхождения: экссудаты (смолы, выделяемые растениями); гидроколлоиды различных семян; биосинтетические коллоиды – полисахариды микроорганизмов, в частности накапливаемые в культуральной жидкости, производные, получаемые модификацией полисахаридов природного происхождения (например, клетчатки, крахмала).

В древесных растениях крахмал синтезируется из D-глюкозы и откладывается в виде зерен в заболони, живых клетках флоэмы, листьях и накапливается в семенах. Зерен крахмала не обнаружено в ядровой древесине. В зависимости от времени года доля крахмала в тканях древесины лиственных пород варьируется и достигает в периоды максимума 2-5%. Крахмал откладывается в ксилеме древесных пород летом, максимум достигается осенью. Зимой крахмал практически исчезает в результате превращения его в сахар – глюкозу. Ранней весной наблюдается второй максимум содержания крахмала, а поздней весной крахмал снова расщепляется, и с началом роста побегов глюкоза транспортируется в листья, где участвует в иницировании процессов фотосинтеза. Сахара, образующиеся при фотосинтезе, поступают по лубу и сердцевинным лучам в древесину, где снова образуется крахмал.

Крахмал – это смесь полисахаридов амилозы (линейных) и амилопектина (сильно разветвленных), в массовых соотношениях 15-25% для амилозы и 75-85% для амилопектина, макромолекулы которых состоят из остатков α-D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1→4.

Учеными (Оттерсон и Тоттингэм) выделен из древесины яблони (*Malus malus*) древесный крахмал, состав которого близок к «3-амилозной»

фракции злаков. При гидролизе эти древесные крахмалы дают в основном глюкозу. В заболони дуба Кэмпбеллом Дж. был обнаружен полисахарид, который, по-видимому, содержал незначительные количества групп уроновой кислоты. Это вещество было получено экстракцией древесины сначала водой при 60 °С (чтобы удалить таннины и красящее вещество), а затем кипящей водой, чтобы извлечь упомянутый выше полисахарид. Этот крахмал может быть промежуточным продуктом между гемицеллюлозой и «истинным» крахмалом [54-56].

Крахмал является важным источником питания для насекомых, грибов и патогенных бактерий, чем обусловлен процесс гниения и разрушения спиленных и поврежденных деревьев, например, для личинки *Lystus brunneus* (жука, превращающего древесину в порошок). Если в заболони австралийских твердых пород находились только очень небольшие количества крахмала, лесоматериал не подвергался никакому разрушению, в то время как в присутствии значительных количеств крахмала происходило нападение насекомых.

Терпены – основной компонент смол и бальзамов. Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* – скипидар, это эфирное терпентинное масло, которое получают из живицы, содержащейся в хвойных растениях. Эти вещества извлекаются (экстрагируются) нейтральными растворителями, такими, как эфир, спирт, бензол, ацетон, вода и т. п.

Терпены – класс углеводородов – продуктов биосинтеза общей формулы $(C_5H_8)_n$, с углеродным скелетом, формально являющимся производным изопрена $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$.

Терпены, как класс природных углеводородов, содержатся в растениях и животных. Биологическое образование терпенов происходит, когда две молекулы уксусной кислоты (CH_3COOH) объединяются с образованием мевалоновой кислоты ($C_6H_{12}O_4$), которая затем превращается в изопентенилпирофосфат. Он содержит изопреновый скелет с пятью атомами углерода, дальнейшее превращение которого дает истинные терпены (рис. 1.13).

Именно терпены придают древесине органолептические свойства: цвет, запах, вкус [55-58].

Изопреноиды – достаточно большая группа природных химических соединений, образующихся в живых клетках из мевалоновой кислоты, углеродный скелет которых построен как бы из повторяющихся звеньев изопрена. Химическая структура составлена из разного числа пятиуглеродных частиц со скелетом изопрена. К изопреноидам относятся: терпеноиды, стероиды, каротиноиды, ряд витаминов, каучук и др.

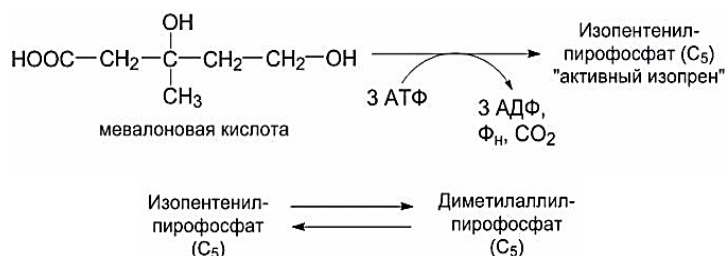


Рис. 1.13. Синтез изопреноидных структур из мевалонной кислоты в древесине

Fig. 1.13. Synthesis of isoprenoid structures from mevalonic acid in wood

Изопреноиды встречаются в эфирных маслах, а также в живицах и латексах различных кустарников и деревьев. Эти соединения влияют на рост растений и являются причиной появления желтых, красных и оранжевых пигментов.

Таким образом, как возобновляемое природное сырье древесина является практически неиссякаемым ресурсом, поскольку обладает высоким уровнем возобновления: 93% (3,75 млрд га) площади мировых лесов составляют естественно возобновляемые леса, и только 7% (290 млн га) – лесные культуры.

Считаем необходимым отметить, что еще 70 лет назад о лесных ресурсах России и мира в целом достоверной информации практически не существовало. Более того, не было даже классификации по породам деревьев и региональной принадлежности. Мониторингом мировых лесных ресурсов начали заниматься только с 1946 года путем проведения периодических оценок и составления прогнозов различными странами – участниками ФАО (продовольственной и сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций).

Осознание важности сырьевых возобновляемых ресурсов привело к пониманию необходимости осуществления планового подхода. В целом лесные ресурсы по данным ФАО дифференцируют на плантационные и природные леса.

На плантационные лесные культуры приходится около 3% лесов мира [58-60]. Плантационные лесные культуры – это интенсивно эксплуатируемые лесные культуры, состоящие из одной или двух пород деревьев одинакового возраста, высаженных с одинаковым интервалом и используемых главным образом для промышленных целей.

Прочие лесные культуры, на которые приходится 55% всех лесных культур, не подвергаются интенсивной эксплуатации, и в зрелом возрасте могут быть похожи на природные леса. Они могут создаваться для целей восстановления экосистем и охраны почв и водных ресурсов.

Доля плантационных лесных культур наиболее велика в Южной Америке, где леса этого

типа составляют 99% общей площади лесных культур и 2% общей площади лесов. Самая низкая доля плантационных лесных культур – в Европе, где они составляют 6% площади лесных культур и 0,4% общей площади лесов. В целом в мире 44% плантационных лесных культур состоят преимущественно из интродуцированных пород. При этом между отдельными регионами наблюдаются существенные различия: так, в Северной и Центральной Америке плантационные лесные культуры состоят в основном из местных пород, а в Южной Америке – почти полностью из интродуцированных [60].

Площадь лесов, в отношении которых осуществляются планы управления, растет во всех регионах: с 2000 г. площадь таких лесов в мире увеличилась на 233 млн га, и в 2020 г. составила 2,05 млрд га (рис. 1.14).

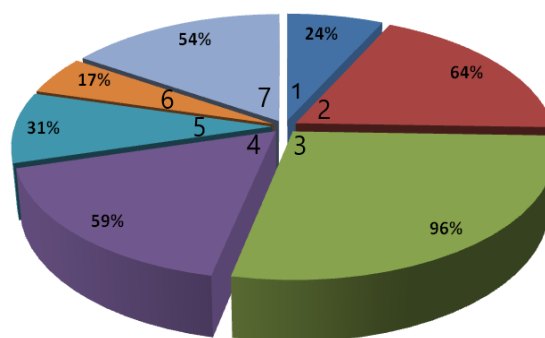


Рис. 1.14. Диаграмма соотношения долей лесов, входящих в планы управления мировыми лесными ресурсами: 1 – Африка, 2 – Азия, 3 – Европа, 4 – Северная и Центральная Америка, 5 – Океания, 6 – Южная Америка, 7 – весь мир

Fig. 1.14. Diagram of the ratio of the shares of forests included in the world forest management plans. 1 - Africa, 2 - Asia, 3 - Europe, 4 - North and Central America, 5 - Oceania, 6 - South America, 7 - the whole world

В Европе планы управления осуществляются в отношении большей части лесов; в то же время в Африке планы управления существуют менее чем для 25% лесов, а в Южной Америке – менее чем для 20%.

Площадь и доля лесов с долгосрочными документально оформленными и периодически пересматриваемыми планами лесопромышленного управления является важным показателем нацеленности на устойчивое управление лесными ресурсами.

В рамках последней из таких оценок – Глобальной оценки лесных ресурсов 2020 г. (ОЛР-2020) – рассматривается состояние и тенденции более 60 связанных с лесами переменных в 236 странах и территориях за период 1990-2020 гг. Основные выводы ОЛР-2020 позволяют получить всестороннее представление о лесах мира и о том, как меняется состояние этого ресурса, что способствует

формированию рациональной политики, практики использования и созданию условий для роста инвестиций, затрагивающих состояние леса и лесного хозяйства [61].

К сожалению, Россия с 80-х годов XX в. пополнила список стран экспортеров круглого леса, наряду со странами Азии, Африки, Латинской Америки. При этом в этих странах преобладает односторонняя эксплуатация леса, вследствие чего лесная площадь становится меньше и хуже. Примечательным здесь является то, что страны Европы и Северной Америки являются крупными экспортерами готовых изделий из дерева в виде пиломатериалов и бумаги.

В этой связи к концу XX в. остро встал вопрос восстановления лесных ресурсов, и сегодня в России подготавливаются мероприятия в этом направлении. Президент Российской Федерации поручил с 1 января 2022 г. ввести полный запрет на вывоз из России необработанных или грубо обработанных лесоматериалов хвойных и ценных лиственных пород.

2. ВАЛОРИЗАЦИЯ ЛИГНИНА

Валоризация, или получение продуктов с высокой добавленной стоимостью, является одной из главных проблем биорефайнинга растительного сырья, в том числе древесины. Особую актуальность она приобретает в последние годы, когда инновационные технологии химической переработки древесины все больше используют принципы зеленой химии с целью минимизации углеродного следа. Если для валоризации полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) разработаны технологии переработки и существует рынок востребованных продуктов, то для лигнина на этом пути еще предстоит решить ряд проблем.

Одна из главных проблем – это выбор стратегии получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Имеется в виду определение доступного многотоннажного источника лигнина. В настоящее время таким источником являются технические лигнины. Ежегодно в мире производится приблизительно 55 млн т сульфатного лигнина, большая часть которого сжигается для получения энергии и регенерации варочных реагентов. Только 2% из них используются для получения диспергирующих и связующих агентов. Для этой же цели главным образом используются лигносульфонаты, производство которых составляет около 1 млн т в год и постоянно уменьшается [62]. Потенциальным ис-

точником является также органосолVENTный лигнин, однако органосолVENTный способ варки в настоящее время еще не является полномасштабным процессом [63].

Пока не реализованы возможности еще одного представителя технических лигнинов. Широкому развитию биотехнологии получения этанола из древесины с использованием кислотного гидролиза препятствует образование в качестве отхода больших количеств гидролизного лигнина. Из 1 т хвойной древесины при гидролизе получают 160-175 кг (45-49 галлонов) этанола, при этом образуется 350-400 кг лигнина в качестве побочного продукта. В России запасы гидролизного лигнина оцениваются приблизительно в 95 млн т [64].

Не менее важным аспектом проблемы является выбор объекта валоризации. Имеется в виду переработка технического лигнина в целом или выделение и использование продуктов его деструкции, например, мономерных соединений, обладающих высокой добавленной стоимостью.

В данной работе проанализированы оба указанных направления валоризации лигнина с точки зрения выхода и состава конечной продукции, а также возможности их практической реализации.

В настоящее время основным направлением получения из лигнина продуктов с высокой добавленной стоимостью считается выделение и использование мономерных соединений [65-68]. Для селективной деструкции лигнина до мономеров используются каталитические методы, позволяющие расщеплять связи α -O-4 и β -O-4. К ним относятся гидрогенолиз, окисление, электрохимическое восстановление и окисление, фотохимическая и энзиматическая деструкция, дериватизация с последующим восстановительным расщеплением (DFRC) и восстановительное расщепление. Подробное рассмотрение указанных реакций, включая их механизмы, приведено в обзоре [69]. Здесь мы приводим только наиболее значимые с точки зрения выхода мономеров публикации.

Гидрогенолиз

Поскольку фенилпропановые единицы (ФПЕ) лигнина связаны между собой главным образом связями α -O-4 и β -O-4, особую роль играет селективность используемых реакций. В этом смысле гидрогенолиз и сопровождающие его реакции гидрирования и деоксигенирования имеют преимущества, т.к. позволяют в определенных условиях получать из нативного лигнина (в древесине) мономеры с выходом, близким к теоретическому. Для хвойного нативного лигнина теоретический выход

мономеров при селективной деструкции составляет 23%, для лиственного – 51% [70]. Данные, приведенные в табл. 2.1, показывают, что, несмотря на значительные различия в условиях про-

ведения гидрогенолиза и разнообразие исследованных пород древесины, выход мономеров близок к теоретическому как для хвойных, так и для лиственных пород древесины, причем для лиственных пород он в два с лишним раза выше.

Таблица 2.1

Выход мономерных продуктов при селективной деструкции нативного лигнина в процессах гидрогенолиза

Table 2.1. Yield of monomeric products at selective destruction of native lignin in hydrogenolysis processes

№	Образец древесины	Условия процесса	Выход мономерных продуктов деструкции, масс. % к лигнину*	Ссылка
Хвойные породы				
1	Ель (<i>Picea glauca</i> Moench (Voss))	Диоксан/вода (1:1) Pd/C, 468 К, 5 ч, 3,4 МПа H ₂	24	10
2	Ель (<i>Picea excelsa</i>)	Бензол, CO ₂ (CO) ₈ , 443 К, 24 ч, 10 МПа H ₂ /CO (1:1)	24,5	11
3	Сосна (<i>Pinus sylvestris</i>)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 °С, 1 ч	23	12
4	Сосна (<i>Pinus radiata</i>)	Диоксан/вода (1:1) Pd/C, 468 К, 24 ч, 3,45 МПа H ₂	21	13
5	Сосна	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3,4 МПа H ₂	19	14
6	Сосна	Вода, H ₃ PO ₄ , LiTaMoO ₆ , Ru/C, 503 К, 24 ч, 6 МПа H ₂	21,2	15
Лиственные породы				
7	Береза (<i>Betula pendula</i>)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 °С, 1 ч	49	12
8	Береза (<i>Betula pendula</i>)	Метанол, Ru/C, 523 К, 3 ч, 1 МПа H ₂	47,2	16
9	Береза (<i>Betula platyphylla</i> Suk)	Диоксан/вода, H ₃ PO ₄ , Pt/C, 473 К, 4 ч, 4 МПа H ₂	46,4	17
10	Береза	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3,4 МПа H ₂	55	14
11	Береза	Вода, Ni-W ₂ C/AC, 508 К, 4 ч, 6 МПа H ₂	46,5	18
12	Береза	Метанол, Ni/C, 473 К, 6 ч, аргон	54	19

*в % к лигнину Класона в древесине

Состав образующих мономерных соединений достаточно однороден (рис. 2.1). Для нативного хвойного лигнина это, главным образом, 4-пропанолгваякол **1** и 4-пропропилгваякол **2**, для лиственного – в дополнение к ним образуются 4-пропанолсирингол **3** и 4-пропилсирингол **4**, отражая тем самым наличие в нем сирингилпропановых и гваяцилпропановых ФПЕ.

Среди использованных катализаторов преобладает Pd/C, среди растворителей – метанол, этанол и диоксан, иногда в смеси с водой. Отметим также высокие температуры и давления H₂, необходимые для проведения реакции гидрогенолиза.

Выход мономеров из выделенных препаратов лигнина значительно ниже, чем из нативного лигнина. Это объясняется частичной деструкцией арилэфирных связей в процессе выделения лигнина из древесины. Если в нативном лигнине содержание алкиларильных простых эфирных связей

составляет 79/100 ФПЕ, то, например, в сульфатном, только 23/100 ФПЕ [69]. В результате гидрогенолиза сульфатного лигнина образуется 4% мономерных продуктов [66], органосолventного лигнина бука – 10,9% [81], органосолventного лигнина березы – 14% [6], 22,7% [82], что в несколько раз ниже, по сравнению с нативным лигнином (табл. 2.1).

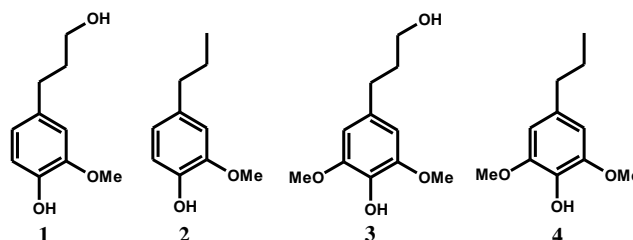


Рис. 2.1. Основные продукты гидрогенолиза нативного лигнина древесины хвойных и лиственных пород [71-80]

Fig. 2.1. The main products of hydrogenolysis of native lignin of coniferous and deciduous wood [71-80]

Реакции окисления

Для окисления лигнина используется широкий круг реагентов, таких как кислород, озон, пероксид водорода, надкислоты и другие. Реакции отличаются низкой селективностью, что приводит к образованию разнообразных продуктов и затрудняет изучение механизмов протекающих реакций. Например, при взаимодействии лигнина с пероксидом водорода в кислой среде протекают следующие реакции: гидроксирование ароматических колец, окислительное деметилирование, окислительное раскрытие ароматических колец, вытеснение пропановых цепей, расщепление β -арилэфирных связей и эпоксилирование олефиновых структур [83]. В реакциях лигнина с кислородом и озоном образуются радикалы: супероксиданион-радикал ($O_2^{\cdot-}$) и гидроксильный радикал (HO^{\cdot}) [84]. Последний из них является наиболее сильным и неселективным окислителем.

В настоящее время только один мономерный продукт деструкции лигнина, а именно ванилин, получаемый в результате каталитической окислительной деструкции лигносульфонатов, имеет коммерческое значение и выпускается фирмой Borregaard [85, 86]. В 2010 г. мировая потребность ванилина составляла 16000 т и увеличивалась на 2-4% в год. Сегодня около 85% ванилина синтезируется из продуктов переработки нефти и только 15% – окислением лигносульфонатов [86]. Помимо окисления лигносульфонатов известны и другие методы получения ванилина, но они пока не получили промышленной реализации (рис. 2.2).

Обстоятельное исследование выхода ванилина при каталитическом окислении нативного и технических лигнинов проведено в работах Тарабанько с соавторами [87-89]. Результаты представлены в табл. 2.2.

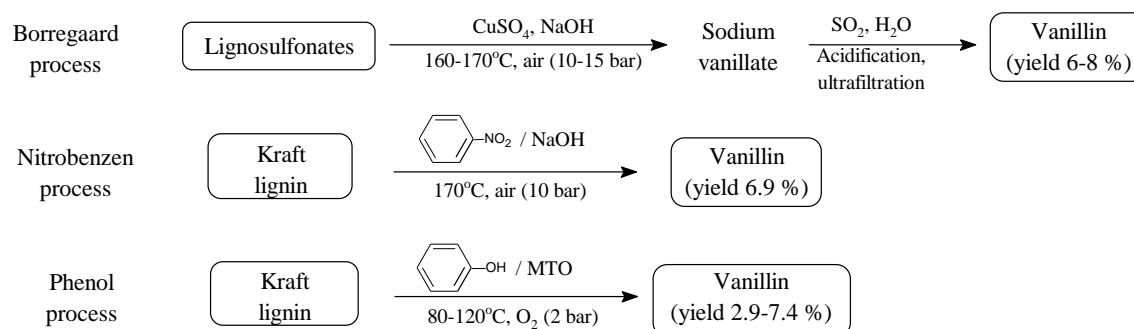


Рис. 2.2. Процессы селективного окисления лигнина до ванилина [86]
Fig. 2.2. The processes of selective oxidation of lignin to vanillin [86]

Таблица 2.2

Сравнение выхода ванилина при окислении нативного и технических лигнинов молекулярным кислородом и нитробензолом в щелочной среде [89]

Table 2.2. Comparison of vanillin yield in the oxidation of native and technical lignins with molecular oxygen and nitrobenzene in an alkaline medium [89]

№	Тип лигнина	Окислитель, катализатор	Выход, массовый % от лигнина
1	2	3	4
Хвойная древесина (нативный лигнин)			
1	Древесина ели (28% лигнина)	Воздух, без катализатора	11,4
2	Древесина ели	Воздух, $Cu(OH)_2$, 10% от массы древесины	18,9
3	Древесина ели	Воздух, MnO_2 , 10% от массы древесины	18,2
4	Древесина ели	Нитробензол	20-27
5	Древесина сосны	Кислород, без катализатора	12,9
6	Древесина сосны	Кислород, $Cu(OH)_2$	23,1
7	Древесина сосны, пораженная бурой гнилью	Кислород, $Cu(OH)_2$	19,8
Лиственная древесина (нативный лигнин)			
8	Древесина осины	Кислород, CuO , Проточный реактор	36*
9	Древесина осины	Нитробензол	43,6*
10	Древесина березы	Кислород, $Cu(OH)_2$	43*
11	Древесина березы	Нитробензол	47*

1	2	3	4
Хвойная древесина (технические лигнины)			
12	Хвойные лигносульфонаты	Воздух, без катализатора	5-7
13	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, Cu(OH) ₂	12
14	Хвойные лигносульфонаты	Нитробензол	16
15	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, Co(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄	10-15,5
16	Сульфатный лигнин	Кислород, без катализатора	4,5-10,8
17	Сульфатный лигнин	Нитробензол	13,1
Лиственная древесина (технические лигнины)			
18	Лигносульфонаты из эвкалипта	Кислород, Cu(OH) ₂	13,4*
19	Гидролизный лигнин из быстрорастущего тополя	Кислород, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃	15*

* Объединенный выход ванилина и сиреневого альдегида

* Combined yield of vanillin and syringaldehyde

Анализируя данные, приведенные в табл. 2.2, можно заметить те же закономерности, что и при гидрогенолизе. Максимальный выход ванилина при окислении нативного хвойного лигнина кислородом составляет 23,1% (опыт № 6), т.е. практически столько же, сколько составляет теоретический выход мономеров при гидрогенолизе (23%). Для лиственного нативного лигнина эти значения составляют соответственно 43% (51%). При окислении нитробензолом максимальный выход из хвойного нативного лигнина 20-27% (опыт № 4), из лиственного – 47% (опыт № 11), т.е. также достаточно близко к теоретическим значениям. Для всех технических лигнинов выход ванилина заметно ниже, в сравнении с нативным лигнином.

Помимо одностадийных, существуют двухстадийные каталитические процессы окисления лигнина. Так, на первой стадии в димере **5** проводили каталитическое окисление α -гидроксильных групп до карбонильных кислородом (AcNH-TEMPO, 5 моль %; HNO₃, 10 моль %; HCl, 10 моль %; CH₃CN:H₂O/19:1; O₂, 1 бар; 45 °С; 24 ч).

На второй стадии проводили деструкцию связи β -O-4 в окисленном димере **6** в реакции с муравьиной кислотой (HCO₂H:H₂O/10:1; HCO₂Na, 3 эквивалента; 110 °С; 24 ч). Выход продуктов реакции, diketона **9** и гваякола **10** составил, соответ-

ственно 96 и 87 моль %. В соответствии с предложенным механизмом протекающих реакций, димер **6** быстро превращается в продукт формилирования **7**, а затем медленно трансформируется в интермедиат **8**, из которого с умеренной скоростью образуются соединения **9** и **10**. По мнению авторов, наличие в растворе основания (HCO₂Na) необходимо для удаления протона от γ -гидроксильной группы, тогда как муравьиная кислота способствует элиминированию уходящей группы в соединении **7**.

Выход продуктов двухстадийной обработки осинового энзиматического лигнина в этих условиях значительно ниже (рис. 2.4).

Таким образом, состав продуктов превращений осинового лигнина в данных условиях отражает наличие в лиственном лигнине гваяцилпропановых, сирингилпропановых и *n*-гидроксифенилпропановых ФПЕ и подобен составу продуктов деструкции модельного димера **5**, но отличается от него наличием продуктов дальнейших превращений diketонов до соответствующих ароматических альдегидов и кислот. Выход мономерных соединений составляет 7,1 масс %, а с учетом идентифицированных димеров и тримеров общий выход ароматических соединений – 10,9%, т.е., как и при гидрогенолизе выделенных препаратов лигнина, выход низкомолекулярных продуктов деструкции очень низок.

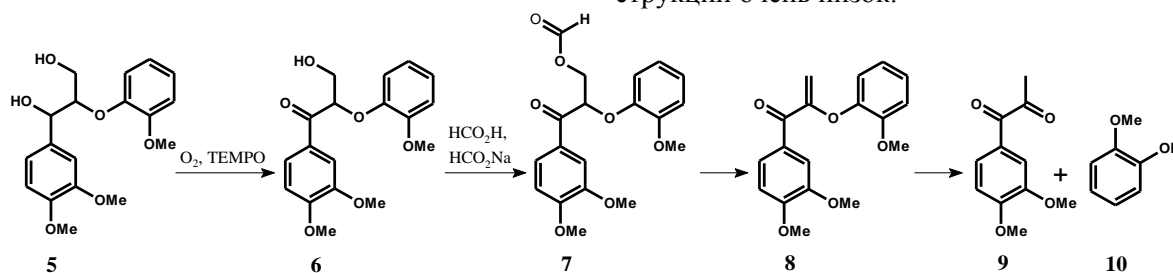


Рис. 2.3. Механизм реакций двухстадийного процесса расщепления связи β -O-4 с использованием TEMPO в качестве катализатора на первой стадии [90, 91]

Fig. 2.3. The mechanism of reactions of the two-stage process of cleavage of the β -O-4 bond using TEMPO as a catalyst in the first stage [90, 91]

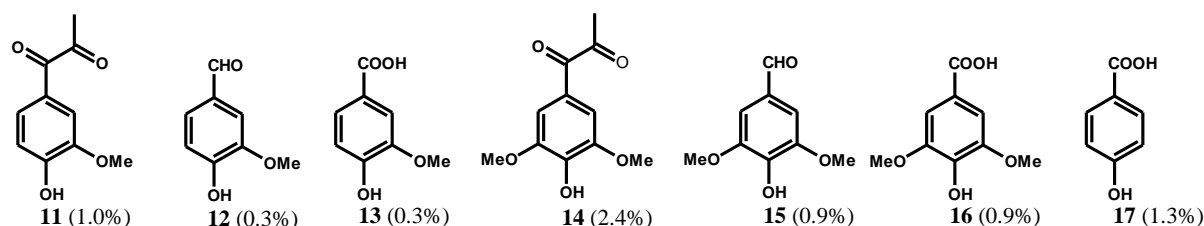


Рис. 2.4. Продукты деструкции осиного энзиматического лигнина в условиях двухступенчатого процесса (в скобках содержание соединений, масс % к исходному лигнину) [91]

Fig. 2.4. Products of destruction of aspen enzymatic lignin under conditions of a two-stage process (in brackets, the content of compounds, wt % to the initial lignin) [91]

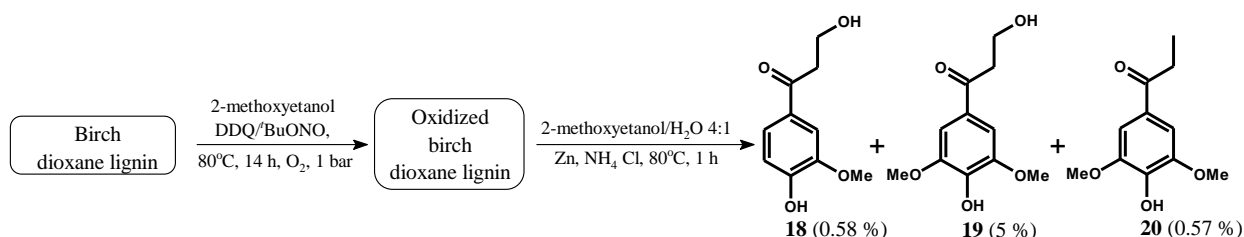


Рис. 2.5. Продукты деструкции березового диоксанлигнина в условиях восстановительного расщепления связей β -O-4 (в скобках содержание соединений, масс % к исходному лигнину) [92]

Fig. 2.5. Degradation products of birch dioxanlignin under conditions of reductive cleavage of β -O-4 bonds (in brackets, the content of compounds, wt % to the initial lignin) [92]

Аналогичная картина наблюдается и в другом двухстадийном методе, предусматривающем на первой стадии окисление α -гидроксильных групп до карбонильных кислородом в присутствии каталитических количеств DDQ (2,3-хлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон), на второй – восстановительную деструкцию связей β -O-4 цинковой пылью (рис. 2.5).

Если в реакции деструкции связи β -O-4 сирингильного аналога димера **5** выход продуктов, кетона **19** и сирингола (сирингильный аналог гваякола **10**), почти количественный, то из лигнина в этих условиях образуется только 5% указанного кетона совместно с небольшим количеством кетонов **18** и **20**. Это неудивительно, поскольку в процессе выделения диоксанлигнина из древесины (ацидололизе) значительная часть связей β -O-4 расщепляется [93].

Похожий двухстадийный процесс описан в публикации [94]. Он отличается второй стадией, на которой вместо цинка используется гидрирование. Как и в работе [93], на модельных соединениях получены хорошие результаты, однако из березового органосолвентного лигнина выход мономерных соединений в этих условиях составляет < 5%.

Таким образом, технические лигнины, как и другие выделенные препараты лигнина, мало пригодны для валоризации в качестве источников мономерных соединений не только при использовании гидрогенолиза, но и при окислительной деструкции.

Валоризация технических лигнинов Углеродные волокна

Движущей силой развития производства углеродных волокон являются всевозрастающие требования по снижению выбросов CO_2 , существенный вклад в которые вносят выбросы автомобилей. Так, если в 2012 г средняя эмиссия диоксида углерода автомобилей концерна Фольксваген составляла 130 г $\text{CO}_2/\text{км}$, то в 2020 г. требования для всей Германии составили 95 г $\text{CO}_2/\text{км}$, а в перспективе (2050 г.) они должны снизиться до 20 г $\text{CO}_2/\text{км}$. В Евросоюзе, США и Японии в 2020 г, соответственно, 95, 114 и 113 г $\text{CO}_2/\text{км}$ [95].

Основным ресурсом достижения указанных нормируемых показателей является уменьшение массы отдельных частей автомобиля на ~ 50% при сохранении его эксплуатационных и прочностных характеристик. Поэтому не случайно, что все большее использование в автомобилестроении находят углеродные волокна, позволяющие снижать вес изделий вплоть до 60% при той же функциональности. Однако для получения углеродных волокон используется дорогое сырье – полиакрилонитрил (PAN), на долю которого приходится более 50% стоимости продукции, в связи с чем в качестве альтернативного источника сырья рассматривается лигнин [95]. К тому же из лигнина не образуется таких токсичных соединений, сопровождающих высокотемпературную переработку PAN, как синильная кислота.

Процесс получения углеродных волокон из PAN включает в себя следующие стадии: прядение волокна, стабилизация волокна, карбонизация волокна. Особенности строения и химического состава технических лигнинов делают необходимым использование предварительной очистки и фракционирования сырья. Для использования лигнина в качестве сырья для получения углеродных волокон он должен отвечать достаточно жестким требованиям: содержание лигнина > 99%, остаточные углеводы < 500 ppm, летучие вещества < 5%, зола < 1000 ppm, неплавящиеся частицы размером более 1 мкм < 500 ppm [96]. Для удаления водорастворимых примесей из сульфатного лигнина используют многократную промывку водой в присутствии HCl, поддерживая pH < 5 [97]. После такой очистки, смешения лигнина с пластификатором – полиэтиленоксидом (PEO), прядения из расплава и последующих стадий стабилизации и карбонизации можно получить углеродное волокно с максимальной прочностью на растяжение 458 МПа.

Высокая полидисперсность лигнина негативно сказывается на качестве углеродных волокон. В связи с этим рекомендуется его предварительное фракционирование методом ультрафильтрации. Установлено, что существует взаимосвязь между температурой стеклования фракций сульфатного лигнина и среднечисленной молекулярной массой. Низкомолекулярный лигнин демонстрирует хорошие характеристики текучести. Нефракционированный лигнин и фракции со среднемассовой молекулярной массой выше 5 кДа не размягчаются и требуется их предварительная модификация [98].

Наиболее распространенным способом производства полимерных волокон является прядение из расплава, в соответствии с которым расплав пропускают через небольшие отверстия (фильеры) и вытягивают в тонкие волокна. Преимуществом процесса является высокая скорость прядения и отсутствие растворителей. Лигнин при нагревании в присутствии пластификаторов может переходить из стеклообразного в высокоэластическое состояние, однако он не способен к плавлению. Основная проблема использования лигнина для получения углеродных волокон состоит в том, что имеется очень узкое «окно» между температурой стеклования и температурой его деструкции. Иными словами, температура деструкции может оказаться ниже температуры, необходимой для прядения волокна из расплава. С целью снижения температуры стеклования используется модификация техниче-

ских лигнинов, главным образом с помощью этерификации [99-102].

Для снижения температуры прядения из расплава используется экструзия при высоком давлении. При увеличении давления от 0,6 до 40 МПа температуру прядения хвойного уксуснокислого лигнина удалось снизить от 320 °С до 220 °С [103].

Помимо прядения из расплава волокна полимеров получают методом электропрядения. Суть метода заключается в следующем. Раствор полимера (или расплав) помещают в шприц, игла которого играет роль положительно заряженного электрода и фильеры. Под шприцом находится отрицательно заряженная подложка (коллектор). С помощью шприца раствор (или расплав) подают в фильеру. При воздействии электрического поля, создаваемого высоким напряжением, капля раствора (расплава) полимера на конце фильеры деформируется в конический объект, называемый «конус Тейлора». Как только электростатическая сила преодолевает поверхностное натяжение раствора полимера, из кончика тейлоровского конуса выбрасывается струя раствора, и начинается электропрядение. Затем происходит растяжение и провисание струи, и образуется длинная, тонкая, петлевидная нить. Из-за высокой скорости вытягивания нити и испарения растворителя диаметры волокон могут быть значительно уменьшены с сотен микрометров до десятков нанометров за < 50 мс. Образовавшиеся нити накапливаются в случайном порядке в виде нетканого материала (mat) на коллекторе [104]. С помощью такой технологии получены полые и сплошные волокна из органосолвентного лигнина в этаноле [105] и других технических лигнинов [106]. Полученные методом электропрядения волокна относятся к классу углеродных нановолокон, диаметр которых составляет 200-400 нм [107], в то время как для углеродных волокон он составляет 10-20 мкм [96].

После прядения сформированные полимерные волокна подвергаются стабилизации, которую осуществляют, нагревая волокна до 200-300 °С на воздухе. Основными целями этого этапа являются сшивание макромолекул лигнина и получение структуры, которая может предотвратить слияние (сплавление) волокон во время карбонизации при более высоких температурах. В ходе такой термостабилизации происходит выделение воды, метанола, метана и оксидов углерода. Содержание водорода непрерывно уменьшается, тогда как содержание кислорода сначала увеличивается, а затем снижается. Кроме того, образуются карбонильные

и карбоксильные группы, а также происходит конденсация ароматических колец [108, 109]. В результате термостабилизации получают окисленные волокна лигнина с более высокими значениями температуры стеклования и способностью сохранять морфологию волокон в процессе последующей карбонизации. При этом реакции окисления протекают преимущественно на поверхности волокон, а более глубокие слои практически не затрагиваются [110].

На следующем этапе стабилизированные волокна, способные выдерживать высокие температуры, карбонизируются при температуре 800-1400 °С в атмосфере инертного газа (азота или аргона). В течение карбонизации содержание кислорода и водорода значительно уменьшается, а содержание углерода увеличивается до > 92% [111]. Под влиянием высокой температуры химическое строение лигнина существенно изменяется. Карбоксильные и карбоксильные группы, образовавшиеся на стадии стабилизации, разрушаются, а относительная доля конденсированных структур возрастает [112]. При карбонизации стабилизированных волокон, полученных из PAN, происходит их графитизация, т.е. образование высоко конденсированных ароматических плоских структур. Волокна на основе лигнина не проявляют тонкой структуры графитизации даже при температуре карбонизации 1400 °С и продолжительности обработки 10 ч [113, 114]. На рис. 2.6 представлены лигниновое и углеродное волокна, полученные из хвойного сульфатного лигнина.

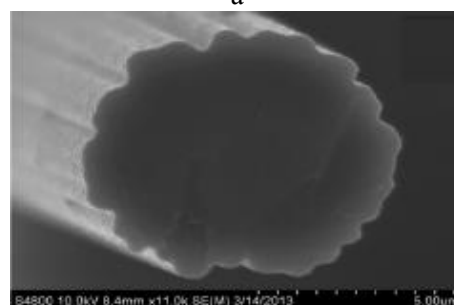
На наш взгляд, неспособность лигнина образовывать в условиях получения углеродных волокон высокоупорядоченных структур объясняется его неоднородностью. Являясь полифункциональным, полидисперсным, нерегулярным гетерополимером [117], он представляет собой сырье, из которого трудно получить однородную продукцию, обладающую необходимыми потребительскими свойствами. Применительно к производству углеродных волокон это означает соответствие требуемым прочностным характеристикам.

По имеющимся данным, для того чтобы углеродное волокно стало привлекательным для автомобильной промышленности, оно должно иметь предел прочности на разрыв 1,72 ГПа, а модуль упругости 172 ГПа при стоимости \$11-\$15,40/кг. Лучшие образцы углеродного волокна на основе лигнина, произведенные на сегодняшний день, имеют среднюю прочность 1,07 ГПа, а модуль упругости 82,7 ГПа [107]. Для сравнения углеродное волокно на основе PAN имеет прочность

2,52 ГПа. Отмечается, что усилия по дальнейшему увеличению прочности ограничены отсутствием подходящих лигнинов, то есть лигнинов, которые отвечают строгим требованиям к прядению из расплава.



а



б

Рис. 2.6. (а) лигниновое волокно, полученное из смеси сульфатного хвойного лигнина и полиэфира методом прядения из расплава [115]; (б) углеродное волокно из ацетилированного сульфатного хвойного лигнина [116]

Fig. 2.6. (a) lignin fiber obtained from a mixture of sulfate coniferous lignin and polyester by spinning from a melt [115]; (b) carbon fiber from acetylated sulfate coniferous lignin [116]

Имеется опыт получения углеродных волокон из композита гидролизного лигнина и PAN с максимальным содержанием лигнина 80% и прочностью 50 МПа [118]. Углеродные волокна получают также и из целлюлозы [119].

3D-печать

Появление 3D-печати связано с необходимостью изготовления изделий сложной формы с точными размерами и необходимыми эксплуатационными характеристиками, являющихся либо частью какого-то механизма, либо любого другого объекта, включая биологические имплантаты. Среди всех методов получения таких изделий наиболее популярным является формование отложением из расплава (FDM). С помощью FDM 3D-объекты получают путем последовательного осаждения слоев расплавленного полимера. В этом методе осаждение расплава полимера достигается путем проталкивания твердого волокна полимера (диаметром от 2 до 3 мм) через цилиндрическую нагретую камеру, где он плавится.

Затем расплавленная масса проталкивается через горячее сопло точного размера твердым волокном, которое действует как поршень. Головка сопла обычно перемещается в плоскости X – Y для контролируемого осаждения расплавленного слоя, который постепенно затвердевает на платформе, которая в свою очередь продвигается в направлении Z, чтобы обеспечить формирование следующего слоя. Управление 3D-печатью осуществляется с помощью специальной компьютерной программы [120].

Волокно для печати готовят, расплавляя полимер совместно с некоторыми добавками и пропуская его через экструдер с последующим охлаждением. В качестве сырья используют термопласты, такие как полимолочная кислота (PLA) [121], поликапролактон (PCL) [122], этилен-винилацетат (EVA) [123] и акрилонитрил-бутадиенстирол (ABS) [124]. Кроме них для FDM-печати также могут быть использованы материалы, имеющие температуру стеклования и температуру плавления ниже температуры, используемой для такой печати. При этом необходимо учитывать следующие факторы: поперечное сечение волокна, скорость печати, температура печати и механические свойства как волокна, так и трехмерных объектов.

Полимерные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) в определенных условиях, в присутствии пластификаторов могут переходить из стеклообразного релаксационного состояния, в котором они находятся в обычных условиях, в высокоэластическое, но не способны плавиться. Поэтому их используют скорее как вспомогательные материалы в составе композитов на основе полимеров, образующих расплавы. Среди них более широкое использование для 3D-печати получила целлюлоза в виде микрокристаллической целлюлозы, простых и сложных эфиров и целлюлозных наночастиц [125].

Влияние лигнина на результаты 3D-печати зависит от состава используемой композиции. Натронный лигнин ели, в количестве 20, 40% от смеси с PLA снижает показатели механической прочности биокompозита, однако значительно увеличивает его антиоксидантную активность [126]. Сульфатный лигнин сосны в составе композиции с PLA влияет на прочность разнонаправлено: модуль Юнга композита увеличивается от 2,31 ГПа в контрольном опыте до 2,33 ГПа (5% лигнина), 2,41 ГПа (10% лигнина) и 2,39 ГПа (15% лигнина), тогда как прочность на растяжение снижается с увеличением концентрации лигнина [127]. PLA в сочетании с

хвойным сульфатным лигнином и касторовым маслом является хорошей радикальной ловушкой, что может быть использовано в здравоохранении при лечении ран [128]. Как показало сравнительное изучение, сульфатный лигнин, органосолVENTный лигнин и лигносульфонат в композиции с PLA при содержании 5, 10 и 15% снижают прочность на изгиб и ударную прочность биокompозита [129].

Более перспективные результаты получены при сочетании лигнина с другими плавкими полимерами. Так, композит, состоящий из лигнина (хвойного сульфатного или органосолVENTного листовного), нитрил-бутадиенового каучука, нейлона и углеродных волокон, обладает высокими показателями механической прочности и отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для 3D-печати [130]. Например, введение 40% листовного лигнина увеличило модуль Юнга полученного образца от 1,77 до 3,01 ГПа, при этом прочность на растяжение составляет 55 МПа.

По мнению авторов, для разработки полимерных композиций для 3D-печати предпочтительнее использовать листовный лигнин, поскольку в нем доминируют связи β -O-4 и имеются длинные алифатические боковые цепи, которые обеспечивают гибкость в сегментах лигнина. Хвойный лигнин, напротив, содержит значительное количество жестких сегментов, состоящих из дифенильных структур и структур дифенилового эфира. Не случайно поэтому температура стеклования листовного лигнина составляет 87 °C, а хвойного сульфатного 181 °C. Пример готовой продукции 3D-печати приведен на рис. 2.7.



Рис. 2.7. Изделие, полученное методом 3D-печати из композиции, содержащей 40% органосолVENTного листовного лигнина, в форме дубового листа [130]

Fig. 2.7. A product obtained by 3D printing from a composition containing 40% organosolVENT deciduous lignin in the form of an oak leaf [130]

Помимо FDM 3D-объекты получают также с помощью стереолитографии, в том числе с использованием лигнина [131, 132]. Суть метода заключается в том, что отверждение полимера, находящегося в жидком состоянии, происходит за счет

фотоиницированной лазерным излучением или излучением ртутных ламп полимеризации фотополимеризующейся композиции. В работе [133] хвойный сульфатный лигнин в количестве 0,2, 0,4, 0,5, 0,8 и 1,0% вводили в фотореактивную метакрилатную смолу в качестве армирующего компонента.

Результаты испытаний на растяжение показали, что включение лигнина в композит увеличивает предел прочности на растяжение на 46-64%, а модуль Юнга на 13-37% для композитных материалов после отверждения по сравнению с контрольным образцом (без добавления лигнина). При использовании хвойного сульфатного лигнина в количестве 0,4% предел прочности при растяжении после отверждения печатного композита достигал наибольшего значения 49,0 МПа, по сравнению с контрольным образцом с 30,7 МПа.

Помимо рассмотренных, существуют и другие методы 3D-печати: 3DP-Printing Technique [134], Direct Ink Writing [135], Inkjet Printing [136], однако широкого распространения они еще не получили.

Гидрогели лигнина

Новые возможности для валоризации открывает получение и использование гидрогелей лигнина [137, 138]. Гидрогели представляют собой полимерные поперечно сшитые трехмерные структуры, обладающие высокой способностью к набуханию в воде, чувствительные к изменению pH, температуры и других факторов [139].

Гидрогели классифицируются по различным параметрам, таким как метод получения, ионный заряд, физические свойства, биоразлагаемость и некоторые другие [139]. В зависимости от природы взаимодействий, за счет которых формируется трехмерная сетка, гидрогели подразделяются на химические (образующиеся за счет ковалентных связей) и физические, образующиеся за счет водородных связей, гидрофобных взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса [138].

Гидрогели, в том числе гидрогели лигнина, обладают избирательной сорбционной способностью по отношению к различным классам соединений. Поэтому они используются как в медицине, в качестве матрицы для доставки лекарственных препаратов [140-142], так и в системах очистки воды [143-145].

Синтез гидрогелей лигнина проводят, главным образом, методами полимеризации. В работе [146] описан способ получения геля из щелочного лигнина, на первой стадии которого используется реакция фенолизации лигнина, катализируемая

серной кислотой. Затем фенолизированный лигнин растворяют в диметилсульфоксиде (ДМСО), содержащем хлорид кальция. В полученный раствор вносят пероксид водорода, изопропилакриламид и метиленабисакриламид (сшивающий агент) и нагревают на водяной бане в течение 12 ч при 70 °С. Далее гель заливают ДМСО, оставляют на 5 дней, замещают ДМСО водой в течение 12 ч и высушивают либо под вакуумом при 40 °С в течение 12 ч, либо с использованием лиофильной сушки при - 50 °С в течение 24 ч.

Описаны также способы получения гидрогелей в реакциях полимеризации лигнина с полиакриловой кислотой [144], при взаимодействии лигносульфоната с оксидом графена [143], лигносульфоната с бентонитом, акриламидом и малеиновым ангидридом [147], лигнина с ионной жидкостью [148]. К сожалению, перечисленные методы имеют одни и те же недостатки: многостадийность, продолжительность и использование токсичных реагентов.

Нами предложен новый способ получения гидрогелей лигнина, отличающийся тем, что гидрогель формируется *in situ* при взаимодействии лигнина с сорбатом [149]. Гидрогели лигнина обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь. Предложена схема межмолекулярных связей в точке образования гидрогеля лигнина, в соответствии с которой смежные молекулы лигнина связываются между собой тремя типами связей: ионной между карбоксильными группами лигнина и катионами металла, координационной между катионами металла и молекулами воды, входящими в координационную сферу, и водородными, связывающими все компоненты системы в единое целое (рис. 2.8).

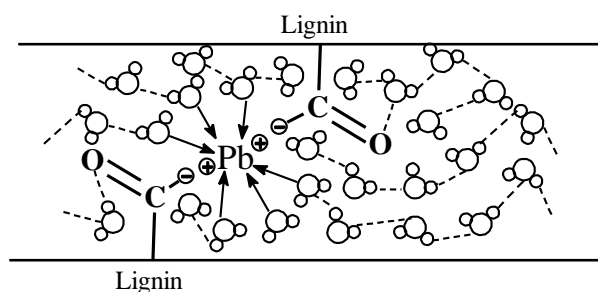


Рис. 2.8. Предполагаемая схема межмолекулярных связей в гидрогелях лигнина [149]

Fig. 2.8. Proposed scheme of intermolecular bonds in lignin hydrogels [149]

Использование лигнина в медицине и фармакологии

Первым препаратом лигнина медицинского назначения, вероятно, является Полифепан [150]. Он представляет собой энтеросорбент и применяется для лечения желудочно-кишечных заболеваний различной природы, аллергий, атеросклероза и других заболеваний. Технология получения Полифепана включает в себя щелочную обработку гидролизного лигнина, отмывку щелочи, измельчение и получение лекарственных форм. По данным на 2010 г в Российской Федерации выпускалось 300 т этого лекарственного препарата [151].

Положительное влияние лигнина на лечение некоторых болезней связывают с наличием в нем фенольных гидроксильных групп, элиминирующих свободные радикалы (активные формы кислорода), т.е. лигнин действует как антиоксидант [152]. При этом отмечается, что избыток свободных радикалов обнаружен при лечении многих заболеваний, таких как сахарный диабет, атеросклероз, старение, алкогольный цирроз, гипертония, гиперлипидемия, повреждение почек и рак.

Активные формы кислорода, супероксиданион-радикал (O_2^-) и гидроксильный радикал (HO^*), представляют собой продукты восстановления кислорода, образующиеся в процессе аэробного дыхания, обеспечивающего клетки энергией.

Они участвуют в процессах окисления, поэтому при нормальной работе клетки их концентрация относительно невелика. В случае же если нормальное функционирование клетки нарушено, концентрация активных форм кислорода может достигать значений, при которых они способны повреждать содержимое клеток, в том числе ДНК [153]. Гидроксильный радикал является одним из наиболее сильных окислителей. Так, константа скорости реакций гидроксильного радикала с замещенными фенолами составляет $1,1-3,0 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [154]. Вероятно, именно поэтому фенолы широко используются в качестве антиоксидантов, выступающих в роли своеобразных «перехватчиков» высокорекреационных свободных радикалов.

Судя по данным, приведенным в табл. 2.3, лигнин обладает антиоксидантной, антимуtagenной, противоопухолевой, противовирусной (включая ВИЧ), антимикробной и иммуномодулирующей активностью. Однако, на наш взгляд, еще предстоит выяснить, какие именно молекулы оказывают влияние на тот или иной патологический процесс: лигнин, отдельные фракции лигнина, производные лигнина (например, лигнофенолы, лигносульфонаты), лигноуглеводные комплексы или продукты деструкции лигнина (например, сиреневая и ванилиновая кислоты) или имеет место синергизм различных соединений.

Таблица 2.3

Основные виды биологической и фармакологической активности лигнина [152]

Table 2.3. The main types of biological and pharmacological activity of lignin [152]

Происхождение образца	Тип образца	Биологическая / Фармакологическая активность	Модель для исследования
1	2	3	4
Антиоксидант, защита против окислительного стресса			
Коммерческие лигнины	Багасса, лигносульфонат и др.	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Коммерческие лигнины	Лигнин	Удаление свободных радикалов	Клетки HeLa S3, крысы линии Wistar
Рисовая шелуха	Лигнин	Удаление свободных радикалов	<i>In vitro</i>
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i>)	Багасса	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Бамбук (<i>Bambusa</i>)	Лигнофенолы	Предотвращение перекисдно-индуцированной смерти клеток	Клеточная линия нейробластомы SHSY5Y
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Антиапоптотический эффект	Клетки PC12
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Подавление окислительного стресса в почках	Индуцированные диабетические крысы
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Сосудистый окислительный стресс и ослабление воспаления	Индуцированные диабетические крысы

1	2	3	4
Лигноцеллюлоза	Сиреневая и ванилиновая кислоты, полученные из лигноцеллюлозы	Гепатопротекторный эффект против ConA- и CCl ₄ -индуцированного повреждения печени	Мыши линии BALB/c, крысы линии Sprague-Dawley
Лиственная древесина	Лигнин	Уменьшение окислительных повреждений ДНК в яичках	Крысы линии Sprague-Dawley
Антимутагенная и противоопухолевая активность			
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов	Клеточные линии: V79, CaCo-2
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов в гепатоцитах крысы	Крысы линии Sprague-Dawley
Сосновые шишки различных ботанических видов сосны	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши
Сосна (<i>Pinus parviflora</i> Sieb. et Zucc) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши
Противовирусная и антимикробная активность			
Японский лесной гриб (<i>Lentinus edodes</i>) выращенный на сахарном тростнике	Лигнофенолы	Противовирусная активность против ВИЧ	ВИЧ-инфицированные клетки MT-4, клетки костного мозга
Анис (<i>Pimpinella anisum</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность: ВПГ-1 -2; ЦМВ; вирус кори	Клетки Vero и MRC
Черноголовка обыкновенная (<i>Prunella vulgaris</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противогерпетическая активность	Мыши линии Balb / c, морские свинки
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусные эффекты против ВИЧ-1, вируса гриппа и ВПГ	Мыши
Акация (<i>Acacia mangium</i>) и береза (<i>Betula platyphylla</i>)	Лигнины	Подавление активации промотора NF-κB и ВИЧ-1	Клетки 293-T
Какао (<i>Theobroma cacao</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность	Клетки RAW264.7 и J774.1
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Антимикробная активность	Различные микроорганизмы (<i>Escherichia coli</i> GN2411 и др.)
Иммуномодулирующие эффекты			
Анис (<i>Pimpinella anisum</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Клетки RAW264.7
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Мыши
Кампо (японская трава)	Лигноуглеводные комплексы	Модуляция кишечной иммунной системы	Мыши линии C3H/HeJ
Какао (<i>Theobroma cacao</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуномодулирующая активность	Клетки RAW264.7 и J774.1
Кишечная активность			
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i>)	Багасса	Противодиарейный препарат	Свиньи
Хвойные и лиственные породы	Лигносультфонаты	Модуляция кишечной микросреды	Крысы линии Sprague-Dawley

Например, антивирусной активностью обладают преимущественно водорастворимые лигнудные комплексы [155-157], причем для проявления такой активности необходимо наличие в комплексе полимерной молекулы лигнина [158], а антиканцерогенной активностью обладает смесь продуктов окисления лигнина [159].

Интересно отметить, что лигнин обладает высокой антиоксидантной активностью и в виде сополимера с полимолочной кислотой [160]. Нановолокна, полученные из этого сополимера с помощью электропрядения, сохраняли способность элиминировать свободные радикалы в течение 72 ч. Высокая антиоксидантная активность, биосовместимость и биоразлагаемость позволяют использовать нановолокна лигнина в качестве биомедицинских материалов для защиты клеток от окислительного стресса.

Как уже отмечалось, лигнин используется в медицине для доставки лекарственных препаратов к очагам поражения в виде гидрогелей [140-142]. Для этой же цели служат и нанотрубки, синтезированные на основе лигнина [161, 162]. Было установлено, что нанотрубки можно использовать для доставки ДНК в клетки HeLa человека в культуре ткани без вспомогательных агентов. Эти исследования включали в себя добавление нанотрубок, покрытых ДНК, кодирующей белок зеленой флуорес-

ценции, к клеткам HeLa. Через 48 ч появились флуоресцентные очаги, которые коррелировали с увеличивающейся дозой ДНК, что указывало на успешную доставку и экспрессию ДНК. По сравнению с углеродными нанотрубками цитотоксичность нанотрубок на основе лигнина была существенно ниже.

Как показывают результаты опубликованных работ, лигнин обладает высокой биологической активностью по отношению к различным патогенам, включая вирусы, что делает исследования в этой области весьма актуальными, особенно на фоне пандемии COVID-19.

Биотопливо

Использование технических лигнинов, главным образом гидролизного лигнина, в качестве топлива и их газификация известны уже давно [163]. В последние годы разработаны новые методы деструкции лигнина с получением жидких продуктов, которые можно рассматривать как биотопливо, либо как источник прекурсоров для химического синтеза.

Пиролиз технических лигнинов (сульфатного, органосолventного, лигносульфонатов, гидролизного и некоторых других) в присутствии муравьиной кислоты и спирта позволяет получать жидкие продукты (bio-oils) с выходом выше 80%, представляющие собой сложную смесь низкомолекулярных соединений (рис. 2.9) [164, 165].

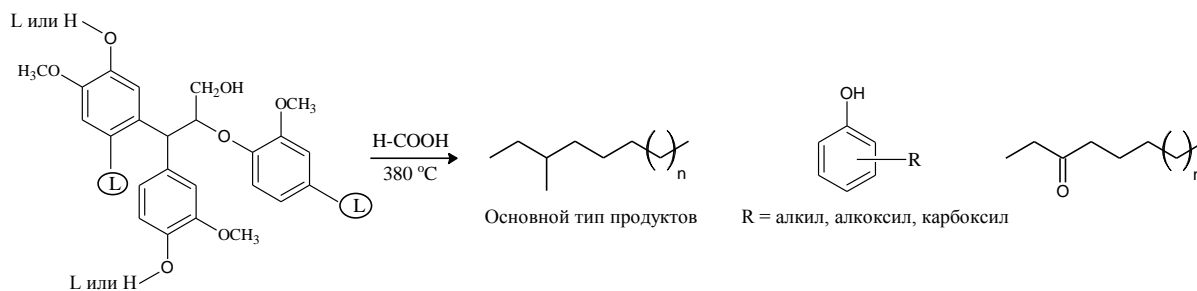


Рис. 2.9. Продукты, образующиеся при пиролизе лигнина в присутствии муравьиной кислоты [165]

Fig. 2.9. Products formed during the pyrolysis of lignin in the presence of formic acid [165]

Предполагается, что муравьиная кислота служит как донором водорода, так и реакционной средой в процессе пиролиза/сольволиза. По мнению авторов, очень низкое содержание кислорода и химический состав позволяют использовать получаемое биомасло в качестве одного из компонентов моторного топлива.

При ожигении гидролизного лигнина при 250 °С в течение 1 ч в смеси этанол-вода образуется до 70% продуктов с $M_w \approx 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ и общим содержанием гидроксильных групп $\sim 442 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Из

полученных продуктов в реакции оксипропилирования с пропиленоксидом в присутствии глицерата калия, как инициатора, при температуре 150 °С синтезированы полиолы, а из них полиуретаны [166].

Заключение

Судя по содержанию обзора [167], в настоящее время данных для экономического анализа жизнеспособности валоризации лигнина через мономерные соединения, включающего в себя стоимость сырья биомассы, капитальные расходы, экс-

плуатационные расходы, размер рынка и цену продажи целевого продукта еще крайне недостаточно. Что же касается валоризации технических лигнинов, как таковых, без предварительной деполимеризации, то наиболее перспективным из них, на наш взгляд, является гидролизный лигнин [168]. При имеющихся на территории РФ запасах гидролизного лигнина около 95 млн т, из него производится и продается только 300 т/год в виде лекарственного препарата Полифепан [64, 151]. Однако и для этого представителя технических лигнинов в последнее время появились перспективные разработки, способствующие получению из него новых продуктов с высокой добавленной стоимостью.

При окислении гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде получен препарат лигнина, полностью растворимый в воде в присутствии небольшого количества щелочи [169]. Окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ) обладает физико-химическими свойствами, позволяющими использовать его в ряде областей промышленности и в медицине. По сорбционной способности ОГЛ превосходит известный энтеросорбент Полифепан, а по поверхностно-активным свойствам превосходит лигносульфонаты, и на фоне постоянного снижения выпуска лигносульфонатов он может стать им альтернативной заменой [170].

Кроме того, недавно опубликованы результаты исследования влияния ОГЛ на формирование структуры известного класса катализаторов – цеолитов. Установлено, что добавка ОГЛ увеличивает мезопористость катализатора, и за счет этого увеличивается степень превращения и селективность реакции циклизации сложного эфира *O*-арил-3-арилпропиновой кислоты до кумарина [171].

Как уже отмечалось, на основе ОГЛ получены гидрогели лигнина, отличающиеся высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, составляющие в зависимости от содержания кислотных групп в лигнине и молярной массы сорбата ~ 25-50% от массы лигнина, в связи с чем их можно использовать для очистки сточных вод химических предприятий [149].

Из новых направлений валоризации технических лигнинов неплохие перспективы имеет получение углеродных волокон. Предполагалось, что в 2020 г. мировой спрос на углеродное волокно составит 140000 т на сумму 4,5 млрд \$. Однако основной проблемой использования углеродного волокна является его высокая цена. Себестоимость производства углеродного волокна на основе PAN

составляет \$15/кг. Причиной такой высокой цены является высокая стоимость PAN, поэтому лигнин как природный возобновляемый прекурсор с высоким содержанием углерода может быть идеальным и недорогим источником сырья. Цена на лигнин зависит от его происхождения. Для лигнина с низкой чистотой она составляет \$50-280/т, для сульфатного лигнина \$260-500 /т, для лигносульфонатов \$180-500 /т. Даже если использовать верхнее значение, то цена за 1 кг составит \$0,5 [172].

Углеродное волокно широко используется не только в автомобильной, но также в спортивной и аэрокосмической промышленности. Тем не менее, именно автомобильная промышленность считается перспективным сектором для замены стали на углеродные волокна. По сравнению с ценой \$4/кг для обычной стали и \$8/кг для высокопрочной стали, цена на углеродное волокно должна составлять около \$7-11/кг. По прогнозам углеродное волокно, полученное из лигнина, в качестве альтернативы PAN будет стоить около \$7/кг [107] или \$9,4/кг (\$4,22/фунт) [96].

В случае промышленной реализации технологии получения углеродных волокон из лигнина в сочетании с богатым опытом использования целлюлозы и других полисахаридов для получения биоэтанола указанные компоненты древесины могут обеспечить двукратное снижение массы автомобилей и обеспечить их биотопливом.

3. ПРИРОДНЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ, КАК ОСНОВА ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКОН

Волокна, создаваемые самой природой, без участия человека – это натуральные волокна, и их можно представить в виде двух больших групп:

- органические волокна из природных высокомолекулярных соединений растительного или животного происхождения;
- неорганические волокна из природных неорганических соединений минерального происхождения.

Натуральные волокна растительного происхождения получают с поверхности семян (хлопок), из стеблей (лен, пенька и др.), из листьев (сизаль и др.), из оболочек плодов (койр).

Натуральные волокна животного происхождения представлены волокнами шерсти различных животных и коконным шелком тутового и дубового шелкопряда.

По химическому строению натуральные волокна относятся к природным полимерам, их состав представлен для волокон животного происхождения – белками, для растительных волокон –

целлюлозой, и волокна, получаемые из растений, зачастую называют целлюлозными волокнами [173]. Целлюлоза как волокнистый материал растительного происхождения является основой и натуральных, и искусственных целлюлозных волокон (искусственные волокна получают в заводских условиях, но из природных полимеров – целлюлозы, белков).

По химическому составу, целлюлоза – полисахарид (полимерный сахар), состоящий из повторяющихся 1,4-8-гидроглюкозных единиц, связанных друг с другом 8-эфирными связями. Сильные межмолекулярные связи между цепями, в сочетании с высокой линейностью молекулы целлюлозы, объясняют кристаллическую природу целлюлозных волокон.

Волокна обычно связаны природным фенольным полимером-лигнином, который присутствует в клеточной стенке волокна; этим объясняется термин «лигноцеллюлозные волокна», за исключением хлопка, который не содержит лигнин.

По структурному компоненту, к волокнам растительного происхождения относятся:

- семенные волокна,
- лубяные (стеблевые),
- волокна, получаемые из листьев,
- волокна, получаемые из оболочки плодов растений.

В физическом отношении термин «волокно» означает такую форму материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины к поперечным размерам. При этом подразумевается, что сами поперечные размеры малы не только по сравнению с длиной, но и по абсолютному значению. В качестве некоего условного стандарта поперечных размеров принимается толщина природных волокон растительного и животного происхождения (хлопок, шерсть), которая обычно составляет 10-40 мкм. Волокна текстильные, не лежащие в продольном направлении, называются элементарными, а состоящие из нескольких элементарных, скрепленных продольно, – техническими (комплексными). Элементарные волокна значительной длины называются элементарными нитями. Почти все текстильные волокна состоят из высокомолекулярных веществ [174].

Характерная особенность строения текстильных волокон – наличие продольных структурных элементов – фибрилл, слоев. Некоторые текстильные волокна имеют каналы, бывают извиты или скручены.

Все искусственные и синтетические волокна (полимеры) классифицируются, в противоположность природным (natural) – нерукотворным,

как сделанные руками человека (рукотворные) – manmade fibres.

С развитием химии полимеров и технологий производства волокон терминология в этой области развивается, уточняется, усложняется. Используются такие термины, как волокна полимерные и неполимерные, органические, неорганические, наноразмерные волокна, волокна, наполненные наночастицами, полученные с использованием генной инженерии и др.

У каждого типа волокон есть свои достоинства и свои недостатки. В настоящее время изделиям из природных волокон сообщаются такие технологические свойства как износостойкость, из синтетических – свойство гигроскопичности. Во всех случаях присутствует формоустойчивость, водоотталкивающие свойства, пониженная загрязняемость и т. д.

Даже дорогой трикотаж, формально маркированный как 100%-ный хлопок или чистая шерсть, может содержать до 5% синтетики для повышения износостойкости и сопротивления смятию.

Различают следующие виды растительных волокон:

- текстильные волокна (гибкие прочные тела с малыми поперечными размерами, ограниченной длины, пригодные для изготовления текстильных изделий);
- штапельные волокна (элементарные текстильные волокна ограниченной длины, как искусственного, так и натурального происхождения);
- смешанные волокна (смесь натуральных волокон (хлопок + шерсть, хлопок + лен и др.) и натуральных волокон с искусственными или синтетическими волокнами (хлопок + вискоза, лен + капрон, шерсть + нейлон и др.).

Нитью называется тело, также имеющее малые поперечные размеры, значительную длину и полученное из волокон. Нити создают путем скручивания между собой волокон (пряжение). Прядение – это совокупность технологических процессов, дающих нам из волокнистой массы (хлопка, шерсти, химических волокон и т.д.) пряжу. Существуют три основных системы прядения нити: кардная (для волокон средней длины), гребенная (для длинных волокон), аппаратная (для коротких волокон).

Сегодня все чаще можно встретить ткани и изделия, которые состоят не из одного компонента, а из двух или более.

Ткань – текстильное изделие, полученное на ткацком станке путем переплетения взаимноперпендикулярных систем нитей основы и утка. Соответственно нити называются основными и

уточными [175]. Смесовая ткань – текстиль, получаемый при смешивании разных видов сырья, чаще всего – натурального с синтетическим. Смешанные ткани позволяют взять лучшее от разных типов сырья.

Нетканые материалы – материалы из волокон или нитей, соединенных между собой без применения методов ткачества.

Эксплуатационные свойства текстиля зависят от способа соединения растительного волокна:

- разные волокна смешивают воедино еще на этапе прядения нитей, что позволяет обработать получаемую материю различными пропитками (противоусадочными, влагоотталкивающими, грязеотталкивающими, антистатическими и др.)

- смешение происходит на этапе ткачества, когда основа и уток берутся разного состава, что позволяет получать ткань с красивой лицевой стороной и гигиенически комфортной изнанкой (саржевое переплетение).

Волокна, получаемые из семян растений

Хлопок (англ.: Cotton, нем.: Baumwolle, франц.: Coton, исп.: Algodon) – волокна, покрывающие семена однолетнего растения хлопчатника. Хлопок является наиболее часто используемым натуральным целлюлозным волокном. Хлопчатобумажные волокна растут из семян в коробочке (стручке). Каждая коробочка содержит семь или восемь семян, и каждое семя может иметь до 20000 волокон, растущих из него. О ценности волокна говорят такие его названия как «белое золото» и «растительная шерсть» [176].

Археологические находки в Мохенджо-Даро в современном Пакистане и в долине Теуакан в Мексике, относящиеся к третьему тысячелетию до н.э., доказывают, что хлопок культивировали и использовали для изготовления текстиля еще более 5000 лет назад. Хлопковые ткани из Индии, выдающейся тонкости и качества, служили предметом торговли в Средиземноморье со времен Александра Македонского, проложившего торговые пути на восток. Александрия стала главным центром транзита этого товара. Позже подъем могущества Венеции, города-государства, еще более способствовал развитию торговли индийскими тканями. Интересно, что многие современные ткани сохранили свои «индийские» названия по имени тех мест, где они изготавливались – колленкор, мадаполам, мадрас.

В VII в. выращивание хлопка и производство из него тканей началось в Испании, где оно процветало до XV в., вплоть до изгнания мусульман. Впоследствии, после открытия морского пути в Индию, на первое место в поставках хлопковых тканей вышла Португалия.

В течение XVII в. текстильное производство, как и морское могущество, сконцентрировалось в Англии, ставшей доминирующим центром текстильного производства. Тем временем выращивание хлопка расширилось в Северной Америке и на Карибских островах. Эта тенденция усилилась в конце XVIII в. с изобретением в Америке хлопкоочистительной машины, развитием прядильного и ткацкого оборудования, в дополнение к использованию энергии воды и пара в Британии.

Первые крупные хлопчатобумажные мануфактуры появились в России в первой половине XVIII в. Такой, например, была полотняная фабрика Тамеса – текстильная фабрика, существовавшая в Хамовной слободе в Москве.

Фабрика появилась благодаря Петру I, который хотел развивать отрасли, связанные с военным производством. Именно он основал первое предприятие в Хамовниках в помещениях, конфискованных у Авраамия Лопухина. В 1707 г. фабрика начала работу, но приносила только убытки, поэтому через некоторое время Петр, в 1718 г., передал фабрику обрусевшему голландцу – Ивану Тамесу, чтобы наладить производство ткани и полотна, не уступающих иностранным. За помощь Тамеса и его компаньонов освободили от службы, от постоянной повинности, от торговых пошлин сроком на пять лет [175-176].

Полотняная фабрика Тамеса долго оставалась крупнейшей в Москве: в 1720 г. она представляла собой ткацкие и прядильные отделения, расположенные в Белом городе, в Малом Знаменском переулке, в Хамовниках. На предприятии работали 841 человек, а количество станков достигало 443. В 1720 г. Тамес купил несколько соседних зданий в Хамовниках, и с 1725 г. стал единственным хозяином фабрики.

В 1729 г. после смерти Тамеса предприятие перешло в руки его сына Ивана. В 1752-1753 гг. он значительно расширил фабрику, выкупив дополнительные помещения. В 1775 г. полотняная фабрика Тамеса была самой крупной в Москве: на 259 станках работало 283 человека, в то время как на фабрике Афанасия Гончарова у Яузских ворот было всего 10 станков и 9 рабочих. В конце XVIII в. предприятие Тамеса разорилось. Наследники были вынуждены его продать. Оборудование и крестьяне были проданы купцам Колокольникову и Грачеву.

Нельзя не упомянуть, что помимо Москвы, история текстильной промышленности в Ивановской области также насчитывает более 250 лет!

Капокское волокно получают из семени хлопкового дерева – сейбы. Волокно мягкое, легкое и пустое. Оно легко ломается, и его трудно прясть. Его плотность составляет лишь 0,35 г на кв. см из-за больших, заполненных воздухом полостей. Оно используется как волокнистый наполнитель и как набивка для подушек. Раньше волокно использовалось как наполнение для спасательных жилетов и матрасов на круизных судах, потому что оно очень плавучее (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Вид плода хлопкового дерева - сейбы и волокна
Fig. 3.1. The image of fruit of the cotton tree-ceiba and fiber

Производителями волокна из капока являются: Бразилия, Индия, Индонезия, Мексика, Восточная и Западная Африка.

Стеблевые (лубяные) волокна

Целлюлозные лубяные волокна встречаются во флоэме или внутренней коре некоторых растений. Они имеют форму пучков или нитей, которые действуют как упрочняющие элементы и помогают растениям оставаться прямостоящими. Растения собирают, а пряди из лубяных волокон отделяют от остальной ткани путем вымачивания, общего для большинства лубяных волокон. Затем обработанный материал дополнительно мнут, треплют и вычесывают.

Лен англ.: Flax, нем.: Leinen, франц.: Lin, исп.: Lino). Льняные волокна получают из стеблей растения, которое также называется «лен» и выращивается как на волокно, так и на семена. Слово «лен» имеет латинские корни (лат. *linum*) и происходит от слова «линия», что значит «нитка». Льняное волокно является самым сильным из растительных волокон, даже сильнее хлопка. Лен известен в цивилизованных обществах тысячи лет. Он систематически выращивался древними египтянами, вавилонянами, финикийцами и другими цивилизациями между 5000 и 4000 гг. до н.э. Мумии из египетских пирамид обернуты в льняные полотна. Одежду из льна носили исключительно

жрецы, выполнявшие ритуалы жертвоприношения. К тому же льняные наряды служили там денежной единицей. Римляне разработали точные процедуры по производству льняных волокон, которые едва ли отличались в основном от современных технологий.

Лен – однолетнее растение, высеваемое ежегодно. Отлично растет в умеренном климате. Лучшие по качествам сорта льна растут в регионах с морским климатом. В льняной промышленности в качестве сырья используют три сорта льна:

- Долгунец. Наиболее ценный для текстильной отрасли вид. Он на 40% состоит из волокна. Растение практически не разветвляется. Длина стебля достигает около 120 см.

- Кудряш. Используется для производства масла. Растение сильно ветвится, высота стебля – около 60 см. Коробочки содержат большое количество семян.

- Межеумок. Низкорослый лён высотой до 75 см. Сорт выращивают для производства тканей и масла. Короткое волокно используют для выпуска веревок, шпагата или технических тканей, нетканых материалов [177].

Для текстильных целей выращивают определенные сорта льна – долгунец и кудряш. После того, как растение собрано, его замачивают, высушивают, сминают, треплют и расчесывают. Так получают тонкие волокна.

Более длинные волокна прядутся в относительно гладкую, крепкую, однородную льняную пряжу мокрым или сухим прядением. Более короткие (пакля) идут на производство технических товаров.

Конопля. Источником волокна конопли является растение *Cannabis sativa* (тутовая семья), происходящее из центрального Китая. Она выращивается в Центральной Азии и Восточной Европе. Стебель используется для производства волокна, семена – для масла, а листья и цветки – для наркотиков, среди которых марихуана. Стебли растут 5-7 м в высоту и 6-16 мм в толщину.

Джут. Джутовую ткань делают из растения с одноименным названием. Это экологический чистый материал, имеющий широкое применение. Растение, из которого в дальнейшем производят ткань, встречается только в странах с жарким и влажным климатом. Высота стеблей достигает четырех метров. Собственно, их и используют для изготовления джута (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Вид джутовых плантаций и готового изделия из джута

Fig. 3.2. View of jute plantations and the finished product made of jute

По данным статистики, первое место по выпуску джута занимает Индия. В год эта страна изготавливает порядка 1968000 т полотна. На второй строчке Бангладеш (1349000 т), на третьей – Китай (29 628 т). Джутовое волокно также можно купить в Узбекистане, Непале, Южном Судане, Бразилии и Вьетнаме.

Кенаф и розелла. Эти тесно связанные лубяные волокна получают из *Hibiscus cannabinus* и *H. sabdariffa* (семейство мальвы), соответственно. Волокна имеют другие местные названия. Кенаф-волокно также считается заменой джута и используется для мешковины, веревки, шпагата, мешков и в качестве бумажной массы в Индии, Таиланде и странах Балкан. В Таиланде продается целлюлоза розелла (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Вид плантаций кенафа и готового волокна

Fig. 3.3. View of kenaf plantations and finished fiber

Кенаф выращивается для производства в Китае, Египте и регионах бывшего Советского Союза; розелла производится в Индии и Таиланде

Рами. Рамиевое волокно расположено в коре *Borassia flabellifera*, члена семейства крапивы. Растение является выходцем из Китая (отсюда его название «китайская трава»), где оно использовалось для тканей и рыболовных сетей в течение сотен лет.

Кроталария индийская. Стебли травянистого растения *Crotalaria juncea* (семейство бобовых), называемое также бомбейской пенькой, содержат лубяное волокно. Оно имеет длинный корень и растет до высоты 5 м. Сбор урожая производится вручную путем вытяжки или резки. Растение

дефолируется в поле, удаляется водой и обрабатывается аналогично джуту [178].

Урена. Это менее важные растительные волокна, похожие на джут. *Urena lobata* семейства мальвы – многолетнее растение, которое растет в Заире и Бразилии, имеет в высоту 4-5 м со стеблями диаметром 10-18 мм. Из-за лигнированного основания стебли разрезаются на 20 см над землей. Растения дефолируются в поле и удаляются аналогично джуту и кенафу.

Канатник Теофраста. Канатник Теофраста *Abutilon theophrasti* – травянистое однолетнее растение, производящее джутоподобное волокно. Растение вырастает до 7-15 см с диаметром ствола 6-16 мм. После сбора урожая вручную и дефолиации пучки стеблей вымачиваются, и волокно экстрагируется методами, аналогичными методам джута.

Волокна, получаемые из листьев растений

Листовые волокна, или твердые волокна, в основном используются для изготовления веревок. Они являются наиболее жесткими из растительных волокон, что, скорее всего, связано с повышенным содержанием в них лигнина по сравнению с другими группами растительных волокон.

Абака (манильская пенька). Абака является членом семьи банановых деревьев. Волокна грубые и очень длинные (до полметра). Это прочное, устойчивое к действию морской воды, долговечное и гибкое волокно, используемое для веревок, напольных ковров, столового белья, одежды, чайных мешочков, баннот, сетей и плетеной мебели (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Вид необработанных волокон Абаки и товарного волокна

Fig. 3.4. Image of untreated Abaca and tow fiber

Получают манильскую пеньку из пенькового банана *Musa textilis* или *Musa troglodytorum*, произрастающих на Филиппинских островах и северной части острова Сулавеси.

Сизаль. Для получения натуральных волокон используются свежие листья из рода агавы. Это многолетнее тропическое растение, которое применяют в промышленных целях (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Вид плантации и волокна сезаля
Fig. 3.5. Image of plantation and sezaal fiber

Веревка, выполненная из сизалевого натуральной ткани, отличается долговечностью, визуальными свойствами, экологичностью.

Юкка. Одним из самых простых и удобных для изготовления веревок растений является юкка. Она произрастает почти повсеместно на юго-западе США, преимущественно на обочинах дорог и на открытых, хорошо освещенных солнцем пространствах (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Вид растения и волокна юкки
Fig. 3.6. Image of plant and yucca fiber

В США, чтобы повысить носкость джинсовой ткани, в нее до сих пор добавляют около 5% волокон юкки.

Формиум. Новозеландский лен, точнее – формиум прочный (*Phormium tenax*), в числе многих других растений стал известен благодаря второй экспедиции Джеймса Кука 1772-75 гг. В настоящее время ведется изучение возможности использования волокон новозеландского льна не только для изготовления текстиля, канатов, ковров, одежды, но и геотекстиля, емкостей для растений, мульчирующих материалов, в качестве армирующего компонента для термопластических композитных материалов (биокомпозитов).

Волокна, получаемые из плодов растений

Кокосовое волокно – материал, получаемый из околоплодника или, проще говоря, скорлупы кокосового ореха. Сама по себе скорлупа созревшего кокосового плода – довольно прочный материал.

Но при длительном вымачивании в воде, она разделяется на составляющие ее волокна – койру. Их вычесывают и сортируют на фракции в зависимости от длины и толщины [179, 180].

Целлюзные волокна могут считаться первым поколением искусственных волокон; синтетические – второе поколение. Третье поколение, представленное арамидами, углеродными и керамическими волокнами, получило коммерческое признание в последней трети XX в.

Волокна животного происхождения

Основным веществом, составляющим натуральные волокна животного происхождения, являются синтезируемые в природе животные белки – кератин и фиброин. К волокнам животного происхождения относят шерсть и натуральный шелк.

Шерсть – (англ.: Wool, нем.: Wolle, франц.: Laine, исп.: Lana). Шерстью называют собранный для переработки волосяной покров животных (овец, коз, верблюдов, лам, кроликов и др.). Шерсть, снятая с овцы, называется руном. Овечья натуральная шерсть составляет более 95% общего количества шерсти.

Волокна шерсти использовались еще в древности. Самые ранние археологические находки датируются эпохой неолита. Известно также, что шерстяными тканями пользовались на территории Древнего Египта, а также современной Швейцарии. В средние века изготовлением шерсти славилась Англия. Позже пальму первенства переняла Испания. Продукция этой страны была более мягкой и не такой колючей. А к XVIII-му столетию о том, что это такое шерсть, уже говорил почти весь мир (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Шерсть. Виды тканей
Fig. 3.7. Wool. Types of fabrics

В настоящее время наиболее значительными производителями шерсти в мире являются такие страны, как Австралия, Китай, Новая Зеландия, Аргентина, Южная Африка и Уругвай.

Спрос на российские шерстяные ткани пошел в гору после кризиса 1998 г. Их доля на российском рынке сейчас высока – приблизительно

80%. В России – около 70 крупных и средних предприятий, изготавливающих шерстяные ткани. Большинство из них работают по полному циклу – от переработки сырья до выпуска готовой продукции [181, 182].

Для получения шерсти-сырца животное стригут, вычесывают или выщипывают. Затем полуфабрикат очищают и сортируют. Позже из него формируют пряжу, которая затем отправляется на ткацкие фабрики, где из волокон шерсти производится ткань или трикотаж. Также нередко практикуют валяние из шерсти. Для этого берут самое грубое сырье.

По способу добычи шерсть делят на три вида:

- «живую» состригают с живых зверей;
- «мертвую» собирают со шкур животных на скотобойнях, ее качество хуже;
- восстановленную получают расщеплением кусочков пряжи, шерстяных клочков.

В зависимости от толщины и строения различают следующие основные типы волокон шерсти:

- пух – самая мягкая, тонкая, нежная и ценная часть;
- переходный волос – менее извитый, как пух, жестче и толще; он состоит из трех слоев: чешуйчатого, коркового и прерывистого сердцевинного.
- ость – грубое прямое волокно, имеющее три слоя: чешуйчатый, состоящий из пластинчатых чешуек, корковый и сплошной сердцевинный.
- мертвый волос – жесткое, ломкое волокно с малой прочностью и плохой способностью окрашиваться.

Виды шерсти в зависимости от животного:

- *кашмир* – материал получают из пуха высокогорных коз, обитающих в Тибете и на границе Индии с Пакистаном. Их разводят в Шотландии, Новой Зеландии, Австралии. Материал добывают вычесыванием вручную. Одна коза ежегодно дает 100-200 г пуха, поэтому этот текстиль дорогой. На одно пальто уходит от 1,5 до 1,8 кг материала. Это легкая и мягкая ткань, не вызывающая аллергии. Хорошо сохраняет тепло.

- *ангора* – кроличий пух, производят в Китае и некоторых европейских странах. С одного животного получают от 0,5 до 1,3 кг в год. Изделия мягчайшие и нежные, с длинным ворсом. Сохраняют температуру тела в любую погоду.

- *мохер* добывают с турецких ангорских коз, которых также разводят в Техасе и ЮАР. Не так давно этих коз стали содержать в Австралии и Новой Зеландии. От одной ангорской козы получают до 1,6 кг мохерового волокна. Турция, США

и Китай ежегодно производят до 25 тыс. т этого волокна. Мохер – мягкий и гладкий материал, который пользуется популярностью у швейников всего мира. Из него шьют мужскую и женскую одежду, галстуки. Его часто смешивают с облегченной летней шерстью, благодаря чему одежда меньше мнется и приобретает шелковистость и блеск. Из мохера проще изготавливать вещи, потому что волокна не лезут наружу, как у кроличьего пуха. Чем моложе животное, тем мягче и нежнее материал.

- *мериносовая шерсть* берется с холки овец мериносов, тонкорунной породы. Тонкая и длинная, эластичная, приятная на ощупь. С одной овцы добывают 15 кг шерсти за год. Стоит она дороже обычной овечьей шерсти.

- *шерсть ламы, альпака, викуны*. Все эти животные – представители южноамериканских верблюдов (альпака), сегодня они обитают в основном на высокогорных плато в Южных Андах. Стрижка альпака производится с ноября по апрель. Стригут альпака вручную – во многих районах до сих пор сортируют вручную по цвету и качеству. Викунья обитает только в некоторых районах Перу, где ее бережно охраняют. Шерсть викуньи по мягкости и прочности не сравнима ни с какими другими натуральными волокнами (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Животные – альпака и верблюд
Fig. 3.8. Animals - alpaca and camel

- *верблюжья шерсть*. Шерсть верблюдов, способная противостоять самым различным погодным воздействиям, обладает целым рядом уникальных свойств: низкой теплопроводностью, большой влагопоглощаемостью, прочностью и упругостью. Верблюжья шерсть почти в 2 раза легче и нежнее овечьей, так как более чем на 85% состоит из пуха, который вычесывают, как правило, раз в год. Особенно ценной считается шерсть верблюжат, которую вычесывают с грудной части животного. Мытая верблюжья шерсть, которую не подвергают ни термической, ни химической обработке, используется для производства высококачественных одеял и пледов.

- *сарлычьей шерстью* называют шерсть яков. Цвет сарлычьей шерсти обычно черный или коричневый. Ее получают весной, когда яки линяют, и используют для производства одежды и одеял.

К достоинствам шерсти относятся: хорошая термоизоляция – сохраняет тепло; полотно обладает гипоаллергенностью, поэтому оно рекомендовано для пошива детской одежды; не электризуется; прочность; несминаемость; воздухопроницаемость; грязеустойчивость.

Наряду с этим, присутствуют и недостатки: подвержена поеданию молью; плохая эластичность; обильно впитывает влагу и одновременно плохо высыхает; при намокании полотно обычно сильно деформируется.

Шелк (англ.: Silk, нем.: Seide, франц.: Sole, исп.: Seda). Шелк (нить) – тончайшее волокно, образующееся в результате жизнедеятельности гусеницы тутового шелкопряда. Химический состав шелковой нити: 18 различных аминокислот, калий, натрий – до 2%, восковые и жировые компоненты – до 3%, серицин – до 40%, фиброин – до 80%.

Шелк (ткань) – тканое полотно, получаемое из шелковых нитей от размотанных коконов гусеницы тутового шелкопряда. Шелк может производиться только в тех регионах, где произрастает тутовое дерево.

Название «шелк» происходит от латинского слова «сэрикус», означающее «китайская материя» (от слова «Seres» – Китай). Именно Китай считается родиной шелка. Во 2 тыс. до н.э. на территории Северного Китая возникло рабовладельческое государство. Этот период получил название Шан или Инь – по наименованию племен, населявших территорию Китая. Начиная с эпохи Шан, можно говорить о развитии в этом регионе шелкоткачества, т.к. в этот период уже существовали иероглифы, обозначающие такое понятие как «шелковая нить». Секрет китайского шелкоткачества строго охранялся, однако в IV в. греческие монахи, раздобыв яйца шелколичного червя, сумели привезти их в Европу в полых бамбуковых посохах [182-184].

Появившись на свет из яйца, тутовый шелкопряд имеет длину около 2 мм. Пищей ему служат листья тутового дерева (шелковицы), поедаемые в большом количестве.

Спустя примерно 30 дней и после четырехкратной линьки шелкопряд становится размером приблизительно со средний палец и начинает окукливаться. На этой стадии гусенице требуется солома или маленькие веточки. Шелковая жидкость

(фиброин, животный протеин) вытягивается из паутинной железы, расположенной под нижней губой. Ее питают две слюнные железы, и появляющиеся нити покрыты шелковой смолой (серицином). Процесс превращения в кокон (прядение) занимает около трех дней, в течение которых шелкопряд производит 3000 м двойной нити. Шелкопряд создает кокон размером с голубиное яйцо, двигая головой, как будто рисует цифру 8. Клубок рыхлого шелка, которым червь изначально делает свою позицию на соломе безопасной, называется нитью [185].

Переход из стадии куколки к мотыльку занимает в среднем 14 сут. Мотылек растворяет часть кокона и выползает наружу. Мотыльки спариваются, самка откладывает яйца, и мотыльки тут же умирают. От 50000 шелколичных червей получают около 1000 кг коконов, из которых получают, в свою очередь, менее 120 кг шелка-сырца (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Дерево шелковица и куколка шелкопряда
Fig. 3.9. Mulberry tree and silkworm pupa

В России первая шелковая фабрика появилась при царе Федоре Иоанновиче, на которой выдвлялись дорогие парчи и штофы. В XVII веке иностранные мастера завели еще несколько подобных фабрик в Москве и других городах. А у царя Алексея Михайловича, учредившего в 1652 г. бархатный двор, были мысли о создании подмосковных тутовых плантаций.

Первые же посадки тутовых деревьев появились в России после успешного похода Петра I против Персии и завоевания Дербента, Баку и других южных мест. В 1722 г. был устроен первый шелколичный завод при реке Ахтубе, в 1724 г. – в Киеве и на территории Украины. Различными экономическими мерами власть стремилась развивать шелководство в стране, но не всегда успешно – сказывались и климат, и неопытность работников. И сейчас можно сказать, что лучший шелк-сырец производится в более южных странах [186].

В наши дни ведущими производителями шелка являются такие страны, как Китай (около

50% всего мирового производства), Индия (производит около 15% мирового шелка), Узбекистан (около 3%), Бразилия (около 2,5%). Значимыми производителями также являются Иран, Таиланд и Вьетнам. Мировое производство шелка-сырца составляет менее 0,2% общего производства текстильных волокон.

Намотанный шелк. Производителю шелка нужны неповрежденные коконы. Куколки обрабатываются паром или сухим жаром. Кокконы помещают в горячую воду для размягчения смолы и находят концы нитей. Затем нити наматываются на бобину. Отдельная нить слишком тонка для того, чтобы наматывать ее отдельно, поэтому собирают 7-10 нитей и наматывают их вместе, чтобы образовать сырой, или серый, шелк.

Намотанный шелк – это пучок непрерывных нитей, длиной около 1000 м, выходящих из средней части кокона и все еще соединенных между собой смолой. Потом некоторые из этих пучков скручиваются вместе в процессе шелкокручения. Натуральный крученный беспримесный шелк используется для производства тончайших тканей.

Пряденый шелк. С непригодных для прядения остатков шелковых нитей кокона, вместе с другими отходами шелка, сначала удаляют смолу, ломают или режут по длине, если необходимо, а затем преобразуют в пряжи – либо процессом, схожим с камвольным ткачеством, или с шерстяным, в зависимости от длины волокна. Шелковые пряденые пряжи **шапп** изготавливаются из более длинных волокон, разделенных на чесальной машине. Они тонкие, гладкие и ровные. Шапп- это и название шелковых отходов, прошедших процесс ферментации вместо более часто используемого кипячения в щелочи для удаления серициновой смолы.

Шелковый очес. Более короткие отходы волокон, в форме гребенных очесов от процесса прядения шелка, перерабатываются в более грубую, неровную пушистую пряжу, используемую в шерстяном прядении. Эта пряжа известна и под названием буретный шелк.

Применение шелка не ограничивается изготовлением тканей. Шелковые волокна востребованы в медицине в качестве шовного материала в хирургии.

Достоинствами шелкового волокна являются: высокая воздухопроницаемость; гигроскопичность; отличная терморегуляция; износостойкость; антимикробные и бактерицидные свойства.

Однако присутствуют и недостатки: дороговизна; подверженность термическим и УФ деформациям.

Распространенные виды шелковых тканей:

- *крепдешин* (от франц. *Crêpe-de-chine*) – одна из самых распространенных шелковых тканей в СССР и России. Это легкая, гладкая, шелковая ткань, которая очень хорошо драпируется. Имеет матовую текстуру и приглушенный блеск. Используется для изготовления белья, блузок и вечерней одежды.

- *деворе бархам* (*Devoré*) – роскошная, текстурированная, легкая шелковая ткань, обработанная кислотой, чтобы выжечь ворс, который мешает раскрытию рисунка. В основном используется для дорогих платьев и вечерней одежды.

- *дупион* (*dupioni*) – его иногда называют «диким» шелком. Для этого вида характерна неровная, неоднородная текстура, чем-то напоминающая старую тряпку, с узелками ниток. Ткань выглядит очень своеобразно, но свой определенный грубый шарм имеет, как и своих поклонников. Привычного лоска у дупиона нет, блеск слабый. Вещи из такого шелка обычно выглядят неформально (это могут быть и женские платья, и мужские галстуки, и пиджаки/жакеты).

- *хабутай* – также называют китайским шелком. Ткань с гладким плетением, которая бывает совсем тонкой или более плотной. Традиционно хабутай ткали в Японии, но сейчас наибольшая часть производится в Китае. Ткань мягкая с блестящей отделкой и используется для платьев, нижнего белья, блузок, жакетов, шарфов и подкладок.

- *жоржетта* – это легкая, свободная ткань из сильно скрученной пряжи. Имеет морщинистую поверхность, бывает гладкой и узорчатой. Основное назначение – блузки, платья и вечерняя одежда.

- *органза* – очень тонкая, однотонная шелковая ткань с гладким переплетением. Сплетена из сильно скрученных нитей, которые делают этот вид очень прочным. Сложна в работе за счет своей легкости, обычно ее прокалывают и пришивают вручную.

- *шантунг* – или шелк Тусса. Это легкий шелковый материал средней плотности, который соткан из неровных нитей и имеет грубую текстуру. Он похож на dupion, но имеет меньший вес и более грубый вид. В основном используется для рубашек, платьев и брюк.

- *туаль* – материал с полотняным плетением, который неплохо держит форму и отличается неярким сиянием и высокой плотностью. Идет на пошив платьев, юбок, подкладок для верхней одежды и галстуков.

- *шелк-атлас* – ткань с атласным плетением, которая имеет две стороны: блестящую лицевую и матовую изнаночную. Атлас хорошо драпируется и может иметь разную плотность. Используется для изготовления одежды, обуви и украшения интерьеров.

- *шелк-шифон* – ткань, имеющая полотняное плетение. Отличается мягкостью, прозрачностью, шероховатостью и матовостью. Используется для блузок, платьев, халатов.

- *дюпон* – плотная ткань с блеском. Используется для пошива штор, портьер и вертикальных жалюзи.

- *промытый шелк* – это натуральный шелк, который был обработан при помощи грубой стирки силиконовыми шариками. Эта методика придает шелку мягкую текстуру, почти замшевую на ощупь. Ткань невероятно мягкая, воздушная, имеет матовую поверхность и красиво драпируется. Шелк не прозрачный, меньше подвержен усадке. Идеален для изготовления сарафанов, платьев, юбок, брюк, брючных костюмов, рубашек.

- *фуляр* – легкая и блестящая ткань, подходящая для изготовления белья и платков. Пользуется большой популярностью у мастеров батика.

- *шелковый сатин* – это ткань сатинового переплетения, которая соткана с различной плотностью и имеет гладкую гляцевую поверхность с лицевой стороны и матовую поверхность с обратной. Обычно встречается полосатых расцветок и используется для платьев, жакетов и вечерней одежды. Более дешевые версии этой ткани сделаны из синтетических волокон.

- *шелковая тафта* – эта легкая и плотная ткань имеет тонкую ребристую текстуру поверхности и блестящую отделку. Более дешевые версии тафты также производятся из ацетата и полиэстера. Основное назначение тафты – платья, жакеты, свадебные и вечерние наряды. Ткань сложна в работе и требует аккуратности – любые отпоротые стежки оставят отверстия в ткани.

- *газ* – один из самых легких видов материалов. Достигается эта легкость за счет того, что нити при производстве используются очень тонкие, шелковые или хлопковые, скрученные, от 120 номера и выше. Переплетение тоже может использоваться разное, но основное отличие – то, что при любом его типе при создании газовых тканей нити не прилегают плотно друг к другу, а между ними остаются промежутки, именно поэтому полотно получается прозрачным [183, 186].

- *эксельсиор* – шелк с некрученой нитью полотняного переплетения. Очень тонкая, легкая,

прозрачная ткань, имеет характерный блеск и мягкость, прочно занимает одну из ведущих позиций в мире легких тканей. Его иногда называют Маргиланский шелк (или Маргеланский шелк – оба варианта используются специалистами), по названию Маргилана – шелковой столицы Узбекистана. В Маргилане две шелковых фабрики, на которых по сей день производят шелк вручную. Эксельсиор – достаточно прочный материал, несмотря на совсем малую толщину. Используется для изготовления шарфов, одежды, других изделий.

- *парча* (классическая, натуральная) с вышивкой или жаккардового переплетения ниток – достаточно жесткая шелковая ткань, отлично держит форму, не мнется, хорошо пропускает воздух, обладает хорошими терморегулирующими свойствами. Если используются металлические нити, а не их имитация, традиционная парча обладает гибкостью и легко драпируется.

Смеси волокон

Обычно шелк производится как чистое волокно. Он может быть смешан практически со всеми волокнами для одежных тканей. Смеси с овечьей шерстью и другими тонкими (высокого качества) животными шерстяными волокнами ценятся очень высоко.

Примеры смешанных композиций шелком с другими волокнами:

- *брокатель* – смесовая ткань, одним обязательным компонентом которой является шелк, другим – как правило, хлопок или шерсть. Визитная карточка ее, откуда и произошло название – это характерные цветочные узоры, вытканые с использованием золотистых или серебристых нитей.

- *хлопчатый шелк* – это мягкая ткань, в которой сочетаются хлопковая легкость с блеском и драпировкой шелка. Часто используется для изготовления блузок и платьев.

- *шелково-льняная ткань* – материал средней тяжести, блестящий и плотный. Используется в основном для дорогих костюмов, юбок, платьев и брюк.

Натуральные волокна из неорганических соединений.

Асбест (в переводе с греческого — *неразрушимый*) или горный лен — это тонковолокнистый минерал со сложным химическим составом, относящийся к классу силикатов. Асбест залегает в породе в виде отдельных жил. Его добывают взрывным способом в основном в открытых карьерах [188].

Добытая в карьере асбестовая руда подвергается механическому обогащению, т.е. пустую по-

роду отделяют от асбестового волокна. В настоящее время разделение большей части асбестового волокна и отделение его от измельченной горной массы осуществляется механически с помощью барабанных сит в воздушной струе. Поскольку качество волокна при таком обогащении из-за перетирания снижается, в некоторых случаях куски длинноволокнистого асбеста отделяются из породы вручную.

Крупнейшие месторождения асбеста находятся в Канаде (хризотил), ЮАР (крокидолит, амозит, хризотил) и в России (хризотил) на Урале – Баженовское и Киймбаевское месторождения.

Асбестовые материалы начали широко распространяться в мире в 1930-е годы, а после Второй мировой войны их распространение выросло многократно.

В 1980 г. начались первые выступления против асбеста (пыль асбеста является канцерогенным веществом при попадании в дыхательные пути). К 1985 г. его добыча снизилась на 400 тыс. т в год, а к началу 2000-х годов упала до 2 млн т ежегодно (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Минеральное волокно асбест
Fig. 3.10. Mineral fiber asbestos

В настоящее время в мировой промышленности используется хризотил-асбест. Для производства ткани применяется не канцерогенный (безопасный для человека) хризотил-асбест или гидросиликат магния. Это слоистое вещество, состоящее из пучков тончайших волокон, очень прочных на разрыв (по прочности сравнимы со сталью). Длинные волокна прочесывают, добавляют связующий материал (нити хлопка или полиэфирное волокно) и скручивают в нити, так называемую асбестовую пряжу. Из пряжи на ткацких станках плетут полотно [189].

Основными преимуществами полотен из асбестовых волокон являются:

- огнеупорность благодаря сырью. Ткань способна выдержать температуру до 500 °С, температура плавления асбестоволокна более 1500 °С;
- гибкость;
- прочность и долговечность;
- устойчивость к воздействию грибков и микроорганизмов;
- устойчивость к щелочам и слабым кислотам;
- пожаро- и взрывобезопасность.

Холст асбестовый обладает всеми важными свойствами изолятора: низкая теплопроводность; низкая электропроводность; низкая звукопроводность.

Другого материала с подобным набором свойств в природе не существует.

Асбестовое полотно широко применяется в строительстве и разных отраслях промышленности в качестве теплоизоляционного и прокладочного материала. Из такой ткани также шьют защитную одежду и отдельные вставки или прокладки для защитной одежды, изготавливают диафрагмы, асбопластик, рукава, набивки и т.д. Огнеупорная асбестовая ткань используется для тушения пожара.

Базальт. Исследователи из Германии, Франции, Великобритании, США и Италии после Второй мировой войны сделали первую попытку создания базальтового волокна. Однако только в пятидесятых-шестидесятых годах были получены первоначальные значительные результаты в Праге и Москве. Очередной интерес к базальту был отмечен в последующие десятилетия, особенно в тех странах, которые имели большой запас базальтовой породы. В это время в Советском Союзе изучается потенциал технологии создания базальтового волокна для того, чтобы ее (технологии) можно было применить в военных целях и при производстве воздушных судов [190].

Также в это время в Киеве проводятся исследования, практически не имеющие ограничения бюджета, которые завершаются успехом: была разработана технология, которая держалась под секретом. Рассекречена она была только в начале девяностых, после чего начались разработки по использованию ее в гражданском строительстве (рис. 3.11).

В наше время налажено производство базальтовой ткани в России и в Украине, в странах СНГ, а также в Китае. Эта ткань применяется в автомобильном секторе для производства систем выхлопа и других деталей, а также для изготовления штативов для фотоаппаратов и сноубордов.

Основные этапы технологии производства базальтовой ткани следующие:

- предварительно обрабатывается базальтовый щебень (дробится, моется, сушится);
- плавится базальтовая крошка в плавильной печи для того, чтобы получилось непрерывное волокно в виде комплексной нити;
- формируется непрерывное волокно;
- плетется ткань или изготавливаются другие изделия, это зависит от сферы, в которой в дальнейшем волокно будет применяться.

На заключительной стадии обработки материала после того, как получено базальтовое волокно в виде комплекса нитей, используются другие технологии, схожие с теми, что применяются на фабриках, производящих текстильные нити для ткани.



Рис. 3.11. Минеральное волокно - базальт
Fig. 3.11. Mineral fiber - basalt

Характеристики базальтовой ткани ТБК-100 значительно отличают ее от подобных материалов – таких, например, как силикатное волокно и стекловолокно. Также от них она отличается высокой прочностью и возможностью использования его в наиболее широком диапазоне положительных и отрицательных температур.

Благодаря своей экологичности, прочности и долговечности, термостойкости, изделия из базальтовой ткани получили широкое применение на производстве и в строительной индустрии, где используются плиты и маты из базальтового волокна, базальтовое волокно рубленое. А для дорожного строительства применяется армирующая геосетка.

Искусственные волокна

Искусственными называются такие текстильные материалы, которые созданы человеком из натуральных (природных) органических высокомолекулярных соединений, например, из высших углеводов и их производных (из целлюлозы и ее сложных эфиров, древесины, хлопка), а также из протеинов (белковых веществ, молока, растений).

Существует несколько типов искусственных текстильных волокон из натуральных полимеров:

- целлюлозные,
- альгинатные;
- каучуковые;
- биополимерные;
- протеиновые.

Из всех их коммерческое значение имеют только целлюлозные волокна, производимые из натуральной целлюлозы.

Сначала целлюлозные волокна производили только как «искусственный шелк», но в двадцатые годы прошлого столетия в Германии появились вискозные штапельные волокна Зельволле (Zellwolle). Дальнейшее развитие вискозного процесса привело к целлюлозным искусственным штапельным волокнам, свойства которых во многом были схожи с хлопком.

В последнее время для производства целлюлозы разработан более щадящий для окружающей среды процесс прядения из раствора – Лиоцелл. В последние годы синтезированы новые типы полиэстера из глюкозы, получаемой из кукурузного крахмала (биополимеры).

Искусственные целлюлозные волокна классифицируют в соответствии с системой растворения, которая используется для преобразования целлюлозного сырья в пригодный для прядения раствор: вискозный процесс; лиоцелл – процесс; медноаммиачный процесс; ацетатный процесс. Самым важным представителем целлюлозных волокон является вискоза.

Обычное вискозное волокно – первый вид искусственных волокон, условно его еще относят к искусственным волокнам первого поколения.

Вискозное волокно вырабатывается из целлюлозы, полученной из отходов деревообрабатывающей промышленности (кора, опилки различных видов деревьев: эвкалипта, сосны, бамбука, буковой древесины и т.д.).

Из вискозы можно формовать:

- искусственный шелк, т. е. нити бесконечной длины (состоящие из многих элементарных непрерывных нитей);
- искусственное штапельное волокно, т. е. отдельные коротко нарезанные волокна, применяемые для производства пряжи;
- технические нити, например, кордную нить. Нити для канатов и строп обычно изготавливают из искусственного шелка и реже – из штапельного волокна.

Сам технологический процесс производства вискозных нитей насчитывает более 100 лет и выглядит примерно следующим образом:

- сначала заготавливается древесная целлюлоза измельчением щепок и гранул древесины;

- древесная масса с подогревом «замачивается» в растворе NaOH (теперь эта масса уже может называться вискозой).

Химически целлюлоза очень мало изменяется в вискозном процессе. После образования волокна – это снова целлюлоза, и называется гидрат-целлюлозным волокном (восстановленная целлюлоза). Химическая структура целлюлозы сравнима с хлопком, однако расположение волокон у них разное. Это является главной причиной меньшей прочности вискозных волокон.

Обычные вискозные волокна обладают рядом положительных свойств: мягкостью, растяжимостью, устойчивостью к истиранию, хорошей гигроскопичностью, низкой электризуемостью; светостойкостью.

К недостаткам можно отнести: более низкую прочность, чем у хлопка, и ее высокую сминаемость; меньшую износостойкость, способность деформироваться при стирке и сушке.

В ходе модифицированного вискозного процесса получают: модал, микромодал, бамбук. Эти волокна стали условно называться волокнами 2-го поколения.

Модал. Модал производят исключительно из целлюлозы бука и без обработки хлором. Отличаются от обычной вискозы условия прядения, а коагуляционный резервуар содержит дополнительные химикаты. Эти изменения влекут за собой большую длину молекул целлюлозы, улучшение структуры и ориентации кристаллических областей. А это проявляется в повышенной прочности (в сухом и влажном состоянии) и лучших свойствах для выработки текстиля.

Главным достоинством модала является отсутствие при стирках усадки, а также деформации при носке. Благодаря тщательной обработке, это волокно идеально окрашивается, превосходно сохраняет оттенки и остается неизменно мягким даже после ряда стирок. Все изделия из модала весьма просты в уходе и не требуют никаких дополнительных обработок.

Микромодал. Также выпускают и микромодал, с еще более тонкими, чем у обычного модала, нитями. Без примесей такое полотно стоит весьма недешево, чаще его используют для улучшения прочности и гигроскопичности других материалов.

Волокно из бамбука. Искусственное волокно из бамбука начали производить в 2000 г., а спустя несколько лет изделия из этой ткани стали

активно завоевывать рынок. Вискозное бамбуковое волокно представляет собой пушистые нити с большим числом полостей. Оно очень прочно, имеет очень хорошие термоизолирующие свойства, пропускает воздух и способно впитать в себя большое количество воды, при его окраске цвета получаются яркими и насыщенными.

Другими модификациями вискозных волокон называют:

Сиблон – высокомодульное вискозное волокно. Это волокно обладает наиболее равномерной структурой, что обеспечивает его прочность, устойчивость к истиранию и многократным изгибам. Сиблон был изобретен в 1970-х гг. и производился в нашей стране на комбинате «Сибволокон» в городе Зеленогорск (Красноярский край) до начала 2000-х годов из древесины хвойных пород. Сиблон примерно в полтора раза прочнее по сравнению с вискозой, он более гигроскопичный и устойчивый к щелочам. Ткани из сиблона меньше садятся и мнутся.

Полинозное волокно – модифицированное вискозное волокно, являющееся полноценным заменителем тонковолокнистого хлопка при производстве сорочечных, бельевых, плащевых тканей, тонких трикотажных полотен и швейных ниток.

Лиоцелл – волокно, получаемое на основе прямого растворения целлюлозы в органических растворителях. Вискозное высокомолекулярное волокно является полноценным заменителем средневолокнистого хлопка, условно его еще относят к искусственным волокнам второго поколения. Это волокно более прочное, упругое и износостойкое, чем обычное вискозное волокно, может иметь характерный блеск, похожий на шелковый.

Купро – это регенерированное целлюлозное волокно. Ткань купро (купра) производят из целлюлозной щепы разных деревьев, добавляя хлопковые очесы, кокосовое волокно и другое сырье, содержащее целлюлозу. Выработанную целлюлозу растворяют в растворе медного купороса и аммиака, пропускают через специальное сито. На выходе получают длинные, тонкие и прочные волокна. Впоследствии эти волокна обрабатывают серной кислотой, из-за чего они превращаются в гладкие, блестящие и очень тонкие нити.

Ацетат, триацетат. Следующая группа искусственных волокон (их не относят к вискозе) – это ацетатные и триацетатные волокна. Их называют еще ацетилцеллюлозными.

Ацетат – это производное волокно, в котором волокнообразующим веществом является аце-

тат целлюлозы. Ацетат целлюлозы – это сухое зернистое вещество, которое может быть подвергнуто сухому прядению их раствора в ацетоне.

Ацетатные ткани обладают рядом замечательных качеств: высокая эластичность, вдвое превышающая вискозную, но чуть меньше натурально-шелковой; устойчивость к грибковым заражениям и микроорганизмам. Ткань ацетат не плесневеет и не портится насекомыми; великолепная способность к драпировке, объясняемая особой гибкостью и объемностью материала; пластичность, придающая малую сминаемость изделиям; мягкость и приятность на ощупь; гладкость, не притягивающая пыль; изделия легко очищаются от большинства загрязнений; гипоаллергенность (материал не вызывает аллергических реакций и раздражений).

К недостаткам ацетатных волокон можно отнести: избирательность к красящим веществам; высокая термопластичность; нестойкость к химическим веществам; низкая гигроскопичность.

От ацетатного волокна триацетатное волокно отличается большим количеством ацетилированных гидроксильных групп (минимум – 92%), т.к. при производстве целлюлоза ацетилируется полностью. Триацетат намного лучше выдерживает высокие температуры, чем ацетат и еще менее гигроскопичен.

Карбаматные волокна – искусственное целлюлозное волокно, регенерируемое из раствора карбамата целлюлозы, который получается в результате взаимодействия целлюлозы и мочевины.

Альгинатные волокна – (*algae* (лат.)) получают из морских водорослей, а именно из биополимера (полисахарида) альгината, которому путем физико-химических превращений придается волокнистая структура. Они не очень прочные и растворяются в мыльной воде. Когда-то их использовали как растворимые волокна (для временных соединений), но потом заменили поливинилловым спиртом. Это – одно из проявлений активно развивающегося научно-практического направления «The Blue Economy» («Голубая экономика» или экономика морепродуктов (в широком смысле)).

Каучуковые волокна – натуральный каучук получают коагуляцией млечного сока (латекса) каучуконосных растений. Основной компонент каучука – углеводород полиизопрен (91-96%). Каучуки – материалы, характеризующиеся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которых путем специальной обработки получают резину.

Биополимерные волокна – полилактиды.

Так называемые биополимерные волокна – это полиэстеры, получаемые из растительного крахмала. Условно их относят к волокнам второго поколения и еще называют полилактидными волокнами.

Полилактид (ПЛА, PLA) – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза, зерно, картофель и сахарный тростник.

Пленки на основе ПЛА применяются в сельском хозяйстве, в качестве различных видов тары и упаковки, в том числе для пищевых продуктов, медицинских и гигиенических изделий. Упаковка из ПЛА намного предпочтительнее упаковки из ПЭТ-материалов (материалов из полиэтилентерефталата), так как разлагается за 75-80 дней, что повышает ее экологическую безопасность, и вскоре может потеснить на рынке упаковки традиционный ПЭТ.

Несмотря на очевидные достоинства ПЛА, широкое внедрение его как полимера бытового и технического назначения до последнего времени сдерживается небольшими объемами выпуска молочной кислоты, низкой производительностью технологических линий и соответственно высокой стоимостью продукции.

Полилактидные волокна могут рассматриваться как волокна широкого спектра применения наряду с другими химическими волокнами. В то же время у полилактидных волокон есть собственная ниша, благодаря комплексу хороших потребительских свойств. Температура плавления полилактида и волокон на его основе может быть увеличена на 20-30 °С путем сополимеризации с ароматическими и другими мономерами. Наличие воспроизводимой сырьевой базы – растительного сырья, освоенная биотехнология получения мономера – молочной кислоты, простота технологии получения полимера – полилактида и волокон формованием из расплава показывают, что многотонажное производство полилактидных волокон будет экономически целесообразно и перспективно. Это производство не вызывает сложных экологических проблем вследствие нетоксичности исходных, промежуточных и готовых продуктов, возможности их рециклинга, ассимиляции и биоразрушения в окружающей среде [177, 178].

Таким образом, полилактидные волокна безусловно будут одним из перспективных многотонажных видов волокон как в ближайшие годы, так и особенно в более далекой перспективе по мере истощения месторождений нефти, угля и газа.

Протеиновые волокна. Протеиновые волокна получают путем химической переработки белков животного или растительного происхождения, а именно: белка молока – казеина;

- белков, содержащихся в зернах кукурузы, белков, содержащихся в земляных орехах; белков, содержащихся в соевых бобах.

Казеиновые волокна. Казеин – это белок молока; шерсть также является белком. Поэтому вполне естественно, что человек в поисках исходного сырья для изготовления заменителей шерсти остановился именно на казеине молока – распространенном природном белке.

Зеиновые волокна. Из кукурузной муки зеин извлекают щелочью, в которой он растворяется. При подкислении щелочного раствора зеин выпадает в осадок.

Макромолекулы зеина имеют сильно изогнутую форму. При растворении зеина в растворе соды происходит денатурация белка, и макромолекулы его приобретают более вытянутую форму. Такой раствор используют для формования волокна. После формования волокно подвергают дублированию и вытягиванию.

Волокно викара нерастворимо в органических растворителях, поэтому изделия из него можно без опасения подвергать сухой чистке. Волокно устойчиво к действию плесени и бактерий, не поедается молью и личинками коврового жука. Это обстоятельство очень важно и определяет применение волокна викара для изготовления обивочных тканей. Устойчивость волокна к действию микроорганизмов оказалась неожиданно хорошей. Викара, пожалуй, является наилучшим из всех искусственных белковых волокон, которые когда-либо были получены.

Волокна из белка земляного ореха. Ардиль – выпускаемое в Англии искусственное волокно из белка земляного ореха (арахиса).

Волокна из белка сои. Высокое содержание белка в соевых бобах оправдывает их применение в качестве сырья для производства волокна. По аминокислотному составу белок сои занимает промежуточное положение между белком арахиса и казеином, но значительно отличается от зеина.

Волокна сои были извлечены из соевого белка с использованием биоинженерии. До сих пор право на интеллектуальную собственность Китай не передал никому. Эту чудесную технологию стараются держать в секрете, как сакральное знание. Сейчас соевое волокно занимает восьмое место среди самых популярных искусственных волокон в

мире. Для китайского народа патент на чудо-технологию – это настоящий прорыв и безусловный повод для гордости, ведь остальные искусственные волокна были открыты за пределами этой страны.

Таким образом, природа предоставила широчайшие возможности для жизнеобеспечения человека, причем за счет возобновляемого ресурса – растительного и животного происхождения.

4. «ЗЕЛЕННЫЕ» ИНГИБИТОРЫ ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Формирование гидратов легких углеводородов, происходящее в условиях высоких давлений и низких температур, является одной из причин осложнения технологических процессов при бурении, особенно глубоководном, в добыче и транспортировке газонасыщенной нефти. Отложение гидратов в нефтегазовом оборудовании приводит к серьезным осложнениям, а именно, к уменьшению пропускной способности скважин и трубопроводов, причем стремление технологов обеспечить продуктивность скважин или пропускную способность трубопровода провоцирует гидратообразование [191-193]. Для борьбы с газогидратами и предупреждения их образования во внутрискважинном оборудовании (обсадные и насосно-компрессорные трубы) и наземных коммуникациях (система сбора нефти, узлы сепарации и стабилизации) применяют химические, технологические и физические методы. В настоящее время наиболее широкое распространение получили химические методы, в основе которых лежит использование ингибиторов газогидратообразования, действие которых основано на изменении условий образования, ингибировании зарождения и роста газовых гидратов, предотвращении образованию крупных агрегаций [194, 195].

Гидраты природных газов представляют собой твердые кристаллические клатратные соединения, в которых молекулы воды, связанные между собой водородными связями, являются клеткой, содержащей молекулу нефтяного газа [196, 197]. Размеры элементарных ячеек кристаллического каркаса газового гидрата составляют 1-2 нм, а размер статистически значимого фазового образования (минимально 1000 элементарных ячеек) находится в интервале 15-20 нм. Структура клатратного соединения определяется молекулой гостя и, в связи с этим, различают несколько типов элементарных структур: гидрат I, II и III. Кинетика образования, морфология, термодинамика и свойства газовых гидратов представлены в известных работах [196-198].

По механизму действия ингибиторы газогидратообразования подразделяют на три типа [195]:

- термодинамические, действие которых основано на смещении равновесия газогидратообразования в сторону более низких температур и высоких давлений (метанол, этанол, этиленгликоль и др.);

- кинетические (KHIs) – водорастворимые полимеры, которые предотвращают или задерживают зарождение и/или рост гидратов (гомо- и сополимеры N-винилкапролактама, N-изопропилакриламида и N-винилпирролидона);

- антиагломераты (AA) – поверхностно-активные вещества, которые не останавливают зародышеобразование, но приостанавливают агломерацию (слипание) кристаллов газового гидрата.

В настоящее время предпочтение отдается кинетическим ингибиторам гидратообразования (КИГ) [195, 199-203], которые эффективны в значительно меньших концентрациях (0,1-3,0%), чем традиционные ингибиторы термодинамического действия. Однако широкому применению их препятствует ряд ограничений: КИГ – дорогостоящие синтетические полимерные соединения, имеющие относительно низкую термостабильность в минерализованной воде и низкую скорость биологического разложения в природной среде [204, 215].

В последние годы интенсивно разрабатываются биodeградируемые кинетические ингибиторы нового поколения, отличающиеся повышенной скоростью биодеструкции и не оказывающие негативного воздействия на окружающую среду [206, 207].

Одним из перспективных направлений в этом плане является разработка реагентов на основе природных соединений – полисахаридов, физико-химические свойства которых, а также биоразлагаемость определяют разработку на их основе «зеленых» кинетических ингибиторов газогидратообразования малой концентрации [208-212].

В настоящей работе исследовано влияние коммерчески доступных и биоразлагаемых полисахаридов – натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, декстрана и арабиногалактана на процесс газогидратообразования с целью разработки на их основе новых «зеленых» ингибиторов газогидратообразования.

Методика эксперимента.

В работе использовали NaКМЦ производства Aldrich с различными молекулярными массами NaКМЦ-90 (90 тыс., степень замещения 0,7), NaКМЦ-250 (250 тыс., степень замещения 0,7), NaКМЦ-700 (700 тыс., степень замещения 0,9), а

также декстран (Dextran MG 10, Sigma-Aldrich CAS 9004-54-0), арабиногалактан (Sigma-Aldrich, CAS 9036-66-2), моно-, ди- и триэтаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы на основе NaКМЦ-90, полученные по методике [213].

Ингибирующую газогидратообразование способность полисахаридов исследовали в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента. В качестве газогидратообразующей модельной среды использовали смесь углеводородных газов, содержащей 78% метана. Состав смеси газов был типичен для состава нефтяного газа [211]. Фазовую кривую газогидратообразования для выбранного состава газа рассчитывали с использованием программного комплекса HWHYD (Heriot-Watt University) [214].

Газогидратообразование и влияние полисахаридов изучали в ячейке высокого давления в изотермическом режиме. Температуру контролировали термопарой, подключенной к измерительному блоку. В ячейку предварительно закачивали модельную смесь углеводородных газов и воду с ингибитором. В контрольных опытах и опытах сравнения использовали дистиллированную воду и водно-метанольный раствор. Далее в ячейке устанавливали давление, увеличивая с шагом $5 \cdot 10^5$ Па. На каждом шаге увеличения давления ячейку выдерживали в изотермических условиях в течение 1 ч. После начала гидратообразования регистрировали давление в ячейке, изменение которого было пропорционально количеству образующегося гидрата [215]. Эффективность исследуемых соединений в качестве ингибитора газогидратообразования оценивали по:

- разнице давлений ($\Delta P_{0,ing}$) начала газогидратообразования в отсутствие ($P_0 = 143$ атм, $t_0 = 24,5$ °С) и присутствии полисахарида ($P_{0,ing}$) заданных концентраций в изотермических условиях:

$$\Delta P_{ing} = P_{0,ing} - 143; \quad (4.1)$$

- скорости газогидратообразования в присутствии полисахарида

$$P_{0,ing} - P_{ing} = (P_{0,ing} - P_{ing,min}) \cdot \exp(-kt), \quad (4.2)$$

где $P_{0,ing}$ – давление начала газогидратообразования в присутствии полисахарида, ат; P_{ing} , $P_{ing,min}$ – давление гидратообразования в присутствии полисахарида в момент времени t и минимальное давление в ячейке, ат; k – эффективная константа скорости газогидратообразования, c^{-1} ; t – текущее время гидратообразования, с;

- по соотношению концентраций ингибитора и метанола при одинаковых значениях давления начала газогидратообразования определяли технологическую эффективность полисахарида в качестве ингибитора

$$\alpha = C_{MeOH}/C_{ing} \text{ при } \Delta P_{MeOH} = \Delta P_{ing} \quad (4.3)$$

где C_{MeOH} – концентрация метанола, обеспечивающая снижение давления на ΔP_{MeOH} , C_{ing} – концентрация полисахарида, обеспечивающая снижение давления на ΔP_{ing} .

Для определения эффективности полисахаридов, как КИГ использовали ингибирование образование гидрата тетрагидрофурана (ТГФ) [216]. ТГФ образует гидрат II типа, как и нефтяной газ. Большинство физических свойств гидрата ТГФ соответствуют таковым для гидрата метана [217]. Равновесная температура образования гидрата ТГФ при атмосферном давлении составляет 4,4 °С [216].

Результаты и их обсуждение

Эффективность ингибирующих свойств полисахаридов изучали на примере серии промышленных соединений – натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, арабиногалактана и декстрана (рис. 4.1). Их активности определяли в сравнении с широко используемым термодинамическим антигидратным реагентом – метанолом. Карбоксиметилцеллюлоза представляет собой продукт химической модификации линейной целлюлозы, а декстран является 3,6-разветвленным природным полисахаридом. Арабиногалактан также является природным полисахаридом, который производится по экологически безопасной «зеленой» технологии и, как было установлено [218], представляет собой высоковетвильный полисахарид с главной цепью, построенной преимущественно из 1→3-связанных β-D-галактопиранозных остатков (А), большинство из которых несет боковые ответвления при С-6. Боковые цепи арабиногалактана содержат остатки β-D-галактопиранозы (В) и их 6-О-(С) и 3,6-ди-О-гликозилированные (D) фрагменты, а также незамещенные (Е) и 3-О-замещенные остатки β-L-арабинофуранозы (F) вместе с β-D-арабинофуранозильными (G), β-L-арабинопиранозильными (H) и некоторыми другими фрагментами.

Газогидратообразование в присутствии метанола и полисахаридов протекает при существенно более высоких давлениях. После образования гидратов, изменение давления в ячейке подчинялось уравнению 2, причем с увеличением концентрации полисахарида константа скорости уменьшалась. Условия газогидратообразования модельной смеси газов в присутствии 0,005, 0,0065 и 0,008% полисахаридов продемонстрировали их высокую ингибирующую активность (табл. 4.1). Если без ингибитора процесс газогидратообразования начинался при 143 ат, то в присутствии полисахаридов образование газогидратов происходило в

области более высоких давлений – 155-185 ат. Декстран, NaКМЦ и арабиногалактан как термодинамические ингибиторы по ингибирующей эффективности превосходят метанол в 170-270 раз. По эффективности ингибирования, снижению скорости газогидратообразования и времени индукции декстран превосходит NaКМЦ и арабиногалактан. Так как с ростом концентрации полисахаридов увеличивается перепад давления газогидратообразования и снижается скорость формирования газогидратов, по механизму действия исследуемые полисахариды можно отнести как к термодинамическим, так и кинетическим ингибиторам (табл. 4.1).

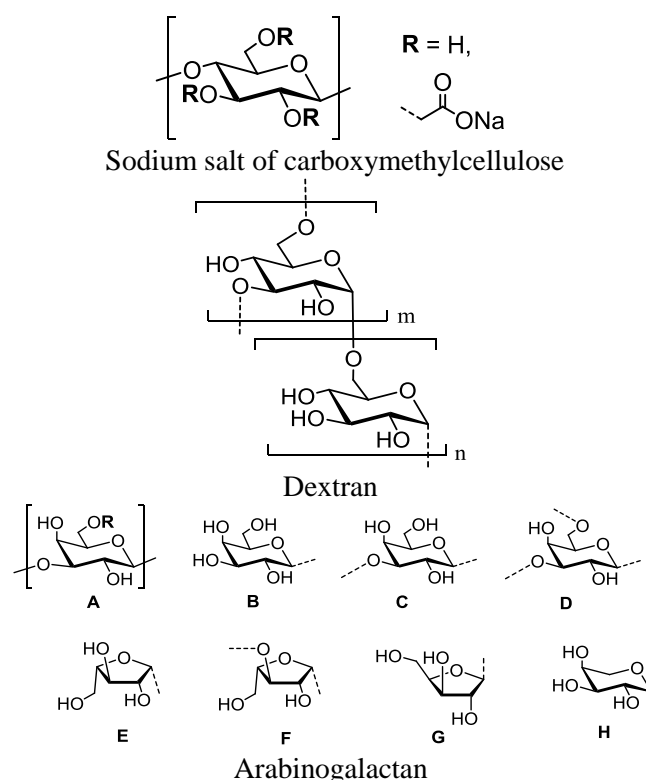


Рис. 4.1. Структурные формулы полисахаридов
Fig. 4.1. Structural formulas of studied polysaccharides

Известно, что молекулярная масса водорастворимых полимеров оказывает существенное влияние на их ингибирующие свойства. В связи с этим мы провели исследования активности трех видов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы со степенями замещения 0,7 и 0,9, отличающихся молекулярными массами. В ряду исследованных образцов NaКМЦ-90, NaКМЦ-250 и NaКМЦ-700 наиболее высокую ингибирующую активность, превосходящую по эффективности метанол в 400 раз, продемонстрировал полисахарид с молекулярной массой 250000 в концентрации 0,05% (табл. 4.2). Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с мас-

сой 700 тыс. не оказала никакого влияния на процесс образование гидратов. Вероятно, это обусловлено тем, что в водном растворе молекулы данного полисахарида находятся в виде «клубка», и вследствие этого взаимодействие с газовыми гидратами практически не происходит [219].

Таблица 4.1

Эффективные константы скорости и давления начала газогидратообразования в присутствии NaКМЦ, арабиногалактана и декстрана

Table 4.1. Effective rate and pressure constants of the onset of gas hydrate formation in the presence of NaCMC, arabinogalactan, and dextran

Концентрация полисахарида, %	Давление начала газогидратообразования, ат	Эффективность снижения скорости газогидратообразования, k_{MeOH}/k_{ing}	Эффективность ингибирования полисахаридам $\alpha = C_{MeOH}/C_{ing}$
NaКМЦ			
0	143	1	0
0,005	168	1,15	214
0,0065	175	4,52	277
0,008	185	31,6	248
Арабиногалактан			
0,005	155	1,25	170
0,0065	167	5,11	231
0,008	184	35,5	263
Декстран			
0,005	169	1,18	290
0,0065	176	5,64	255
0,008	183	45,2	270

Таблица 4.2

Влияние молекулярной массы NaКМЦ на эффективность ингибирования газогидратообразования нефтяного газа

Table 4.2. Influence of NaCMC molecular weight on the efficiency of inhibition of gas hydrate formation of oil gas

NaКМЦ	Дозировка, %	Температура газогидратообразования, °С	Эффективность, α
NaКМЦ-90	0,005	10,6	180
	0,010	5,0	200
	0,050	2,0	400
NaКМЦ-250	0,005	16,6	1
	0,010	13,7	40
	0,050	-2,0	500

Особый интерес представляют азотсодержащие производные целлюлозы, содержащие в своей

структуре наряду с гидроксильными и карбоксильными группами этаноламмонийные ионы, которые могут быть комплексными нефтепромысловыми реагентами эффективными не только в качестве ингибиторов газогидратообразования, но и коррозии [220].

Среди этаноламмонийных солей наибольшую эффективность ингибирования образования гидратов ТГФ показала моноэтанолламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы. При увеличении ее концентрации с 0,02 до 0,1% происходит увеличение времени индукции, необходимого для зарождения и последующего роста кристаллов, в 10 раз (рис. 4.1, 4.2). При концентрации 0,1% соли практически не наблюдается гидратообразование за все время эксперимента (5 ч), даже при более низкой температуре среды в присутствии моноэтанолламмонийной соли КМЦ по сравнению с холостым опытом (рис. 4.1, 4.2). При переходе к ди- и триэтанолламмонийной солям КМЦ эффективность ингибирования падает (рис. 4.2). При концентрации 0,1% полисахаридов индукционный период гидратообразования с моно-, ди- и триэтанолламмонийными группами увеличивается в 350, 225 и 150 раз.

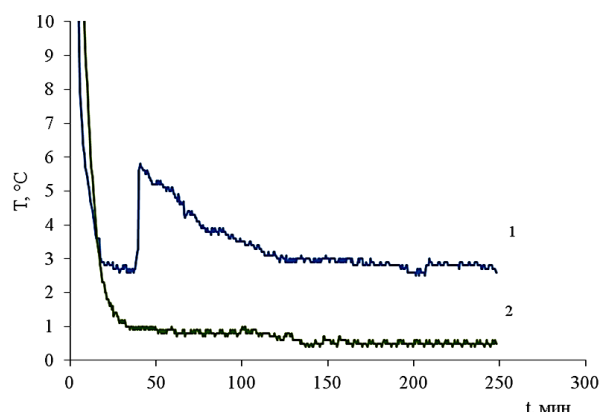


Рис. 4.2. Влияние моноэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы на образование гидратов в системе ТГФ-Н₂O. 1 – изменение температуры в отсутствие полисахарида. 2 – изменение температуры в присутствии 0,1 % полисахарида

Fig. 4.2. Influence of monoethanolammonium salt of carboxymethylcellulose on the formation of hydrates in the THF-H₂O system. 1 - temperature change in the absence of polysaccharide. 2 - temperature change in the presence of 0.1% polysaccharide

Изученные полисахариды, по-видимому, взаимодействуют с газогидратными кластерами и их зародышами, адсорбируясь на поверхности газогидратных частиц и образуя водородные связи, и таким образом предотвращают их дальнейший рост и образование газогидратов критического размера. Предполагается, что ингибирование газогид-

ратообразования для NaКМЦ происходит в результате электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп и катионов натрия с молекулами воды, а в целом для полисахаридов в результате образования водородных связей с атомами кислорода и OH-группами D-глюкозных фрагментов [215].

Установлено, что натриевая и этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы, арабиногалактан и декстран перспективны для создания на их основе новых «зеленых» высокоэффективных ингибиторов газогидратообразования.

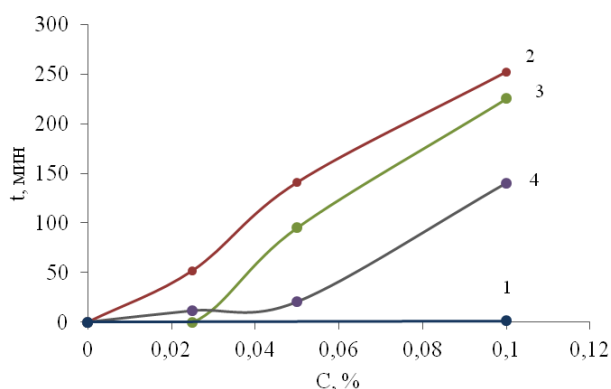


Рис. 4.3. Зависимость времени гидратообразования от концентрации метанола (1), моно- (2), ди- (3) и триэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы (4)

Fig. 4.3. Dependence of the time of hydrate formation on the concentration of methanol (1), mono- (2), di- (3) and triethanolammonium salt of carboxymethylcellulose (4)

5. НОВЫЕ КОМПОЗИТЫ, СИСТЕМЫ И РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

В настоящее время вопрос экологической адаптивности реагентных систем и композиций, используемых в нефтепромысловой химии, становится все более актуальным, поскольку широко применяемые полимерные системы синтетической природы имеют существенные недостатки, а именно: спонтанное ухудшение реологических и фильтрационных характеристик промысловых жидкостей за счет роста коллоидной составляющей при прохождении активных глин и неустойчивости к кальциевой агрессии при прохождении ангидритов; загрязнение продуктивных пластов вследствие коагуляции пор и поровых каналов неразлагаемыми цепями крупных макромолекул [24].

В этой связи обоснована приоритетность применения природных реагентных систем и композиций, например, на основе модифицированных форм крахмала, целлюлозы, камедей, лигносуль-

фонатов и придание этим направленных технологических и физико-химических свойств промысловым жидкостям. Указанное обусловлено их способностью к биоразложению, чем обеспечивается качественное вскрытие продуктивных пластов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду, а также наличием синергетического эффекта, усиливающего эффективность полимерных систем за счет взаимного влияния природных компонентов [8].

Природные полимеры можно получать из различного растительного сырья аграрного сектора, но только в древесине одновременно присутствуют и целлюлоза, и камеди, и крахмал и лигнин [22, 34]. По сути, древесина – это полимерная композиция. Видно, что в структуре древесины можно выделить существенную полисахаридную составляющую, представленную целлюлозной и нецеллюлозной (гемицеллюлозной) структурами. Они вместе с ароматической составляющей древесины – лигнином, формируют стенки клеток древесины, придавая им механическую прочность. Во внеклеточном пространстве древесины находятся экстрактивные вещества – крахмал, камеди, терпены, смолистые вещества [49, 50]. Количественное содержание в %, масс. компонентов древесины для различных пород по мнению ряда исследователей (В.В. Терентьев, Жозья Браун-Бланке, Б.Н. Уголев и др.) представлено в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Компонентный состав древесины различных пород
Table 5.1. Component composition of different types of wood

Компоненты	Хвойные	Лиственные
Целлюлоза	44-50%	42-50%
Гемицеллюлоза	22-30%	24-35%
Лигнин	24-30%	22-28%
Экстрактивные	4-7%	4-7%

Отдельно от целлюлозы лигнин в природе не встречается. От способа делигнификации (сульфитного или нейтрально-сульфитного) и состава древесного сырья зависит качество получаемых продуктов: основного – целлюлозы и побочного – сульфопроизводного лигнина – лигносульфоната (ЛСТ). По нашему мнению, материальный баланс получаемых при химической переработке древесины продуктов, в зависимости от типа делигнификации (варки), может иметь следующий вид (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Материальный баланс переработки древесины при:
а) сульфитном способе варки б) нейтрально-сульфитном способе варки

Table 5.2. Material balance of wood processing at the:
a) sulfite cooking method б) neutral sulfite cooking method

а)

Сырье	Масса, кг	%, масс.	Продукты	Масса, кг	%, масс.
Древесина	1000	100	Целлюлоза	500	50
			Сульфитный щелок	430	43
			Лигносulfонат (деструктурированная сетка лигнина + моносахариды гемицеллюлоз + крахмал + камеди)	258	26
			Гидролизные продукты (дрожжи, этанол и т.п.)	170	17
			Потери	70	7
ВСЕГО:	1000	100		1000	100

б)

Сырье	Масса, кг	%, масс.	Продукты	Масса, кг	%, масс.
Древесина	1000	100	Целлюлозный полупродукт + лигнин + гемицеллюлозы + крахмал + камеди	800	80
			Сульфитный щелок	150	15
			Лигносulfонат (неструктурированная сетка лигнина + полисахариды гемицеллюлоз)	74	7,4
			Гидролизные продукты (дрожжи, этанол и т.п.)	-	-
			Потери	50	5
ВСЕГО:	1000	100		1000	100

Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и ее ограниченной термодинамической совместимости с лигнином.

С целью получения из гемицеллюлозы полезных продуктов в работе исследован состав углеводной части ЛСТ и установлено существенное отличие углеводной части лигносульфонатов сульфитного и нейтрального сульфитного способа варки древесного сырья. Использован метод тонкослойной хроматографии и установлено, что в составе лигносульфонатов нейтрального способа получения углеводная часть представлена, в основном, пентозами (ксиланами), в составе сульфитных ЛСТ – гексозами (маннанами) (рис 5.1).

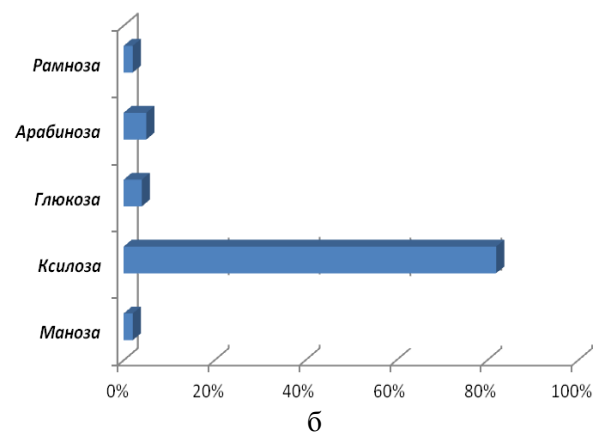
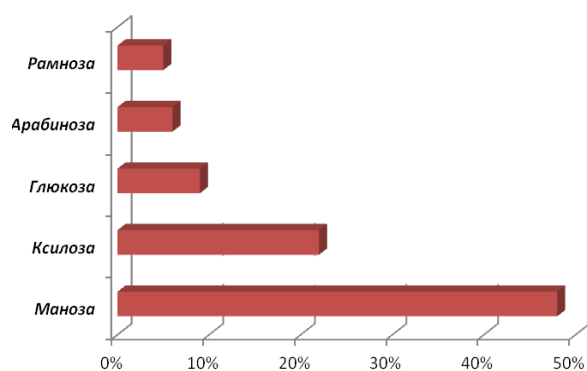


Рис. 5.1. Состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных сульфитной (а), нейтрально-сульфитной варкой (б)

Fig. 5.1. Composition of monosaccharides of the carbohydrate part of lignosulfonates obtained by sulfite (a), neutral-sulfite cooking (б)

Этим показано, что углеводная часть нейтральных лигносульфонатов относится к категории пентозансодержащего сырья [221]. С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель-фильтрации, успешно апробировано в лабораторных условиях получение производных фурана.

Фуран, как продукт конверсии пентозанов, получали в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбонилирования с получением фурфурола; карбонилирование фурфурола с получением фурана (рис. 5.2).

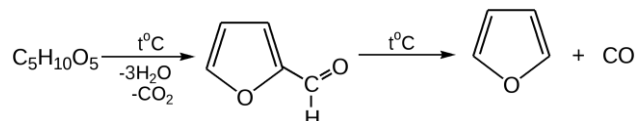


Рис. 5.2. Схема конверсии пентозанов через стадию фурфурола до фурана

Fig. 5.2. Scheme of conversion of pentosans through the furfural stage to furan

Таким образом, принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов имеет вид (рис. 5.3).

Составлен материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (лигнофурановый реагент) (табл.5.3).

По полученным данным видно, что более 35 % масс. составляет выход фурфурола (фракция 4), как самостоятельного полезного продукта, востребованного в нефтехимии, медицинской, пищевой и других секторах отечественной экономики. Объединение 1 и 2 фракций – фурана и тетрагидрофурана с выходом порядка 25% стали основой реагента ЛДФР, обладающего бактерицидными свойствами, которые востребованы при строительстве нефтегазовых скважин, в частности, для предотвращения и подавления бактериальной деструкции промысловых жидкостей на полисахаридной основе (табл. 5.4).

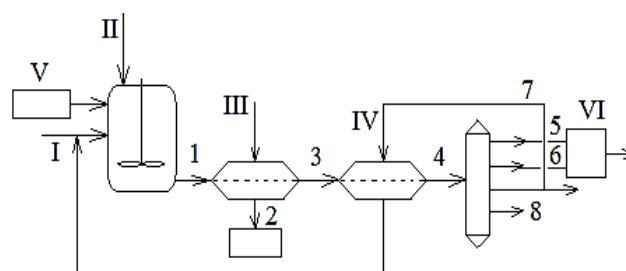


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема получения из пентозансодержащей фракции нейтральных ЛСТ: Реактор периодического действия с мешалкой: Сырьевые потоки I – вода техническая, II – пентозансодержащая фракция лигносульфоната (после гель-фильтрации), V – парогенератор; Центрифуга с сепарирующим барабаном: III – H₂SO₄; Экстрактор горизонтальный смешительно-отстойного типа: IV – толуол; Колонный экстрактор тарельчатого типа с нагревательным элементом; Смеситель циркуляционный; VI – отбор фракций 5,6 для целевого реагента ЛДФР. Продуктовые потоки: 1 – ксилоза, 2 – твердая фаза с сепарирующего барабана, 3 – жидкая фаза на экстракцию толуолом, 4 – органический слой на фракционирование в колонный экстрактор, 5 – фуран (31 °С) на смеситель, 6 – ТГФ (66 °С) на смеситель, 7 – толуол (110 °С) на рециклинг в горизонтальный экстрактор, 8 – фурфурол (161 °С)

Fig. 5.3. The basic technological scheme of obtaining a fraction of neutral LST from a pentosan-containing substance: Batch-type reactor with a stirrer: Feed streams I - technical water, II - pentosan-containing fraction of lignosulfonate (after gel filtration), V - steam generator; Centrifuge with a separating drum: III - H₂SO₄; Extractor horizontal mixing and settling type: IV - toluene; Column plate-type extractor with heating element; Circulating mixer; VI - selection of fractions 5,6 for the target LDFR reagent. Product streams: 1 - xylose, 2 - solid phase from a separating drum, 3 - liquid phase for extraction with toluene, 4 - organic layer for fractionation in a column extractor, 5 - furan (31 °C) for a mixer, 6 - THF (66 °C) to the mixer, 7 - toluene (110 °C) for recycling into a horizontal extractor, 8 - furfural (161 °C)

Таблица 5.3

Материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (дегидратация пентозансодержащей фракции в составе нейтральных лигносульфонатов)

Table 5.3. Material balance of the process of obtaining the LDFR reagent (dehydration of the pentosan-containing fraction in the composition of neutral lignosulfonates)

Вход	m, г	w, % масс.	Выход	m, г	w, % масс.
1	2	3	4	5	6
<i>Стадия 2. Фракционирование сырья методом гельфильтрации</i>					
1. Нейтральный лигносульфонат натрия	100	100			
2. Фракция 1 ароматическая				50	50
3. Фракция 2 полисахаридная (пентозансодержащая)				30	30
			4. Потери	20	20
Итого	100	100	Итого	100	
<i>Стадия 4. Гидролиз пентозансодержащей фракции</i>					
Пентозан (ксилан)	5	2			
2. Вода	250	98	1. Ксилоза	150	65,4
			3. Потери (на испарение)	105	34,6
Итого	255	100	Итого	255	100

1	2	3	4	5	6
<i>Стадия 5. Стадия разделения и дегидратации</i>					
1. Гидролизированный продукт (ксилоза)	150	91	1. Твердая фаза	10	6
2. Серная кислота	15	9	2. Жидкая фаза	150	91
			3. Потери	5	3
Итого	165	100	Итого	165	100
<i>Стадия 6. Экстракция фурфурола толуолом</i>					
1. Жидкая фаза после разделения	155	60,8			
2. Толуол	100	39,2	1. Органический слой	155	60,8
			2. Водный слой (на рецилинг)	100	39,2
			3. Потери	0	0
Итого	255	100	Итого	255	100
<i>Стадия 7. Выделение фурфурола и промежуточных продуктов методом разгонки по температурам кипения</i>					
1. Органический слой	140	100	1. Фракция 1 Фуран (31 °С)	15	10,7
			2. Фракция ТГФ- (66 °С)	15	10,7
			3. Фракция 3 Толуол (110 °С)	50	35,7
			4. Фракция 4 Фурфурол (161 °С)	50	35,7
			5. Потери	10	7,2
Итого	140		Итого	140	100
Всего	915	100	Всего	915	100

Таблица 5.4

Эффективность подавления бактериальной агрессии различными реагентами
Table 5.4. Effectiveness of bacterial aggression suppression by various reagents

№№	Состав раствора	Показатели раствора								
		ρ, г/см ³	УВ, с	Ф, см ³	Ф (92 °С), см ³	СНС, Па		η _{пл} , мПа·с	τ ₀ , дПа	рН
						1 мин	10 мин			
1	Исходный глинистый раствор (тех. вода, 18% глинопорошка, 0,1% Na ₂ CO ₃)	1,15	28	24	29	13,0	18,4	23	32	9,0
2	№ 1 + 0,75% КМЦ	1,15	44	6,0	14	17,1	26,3	36	39	9,0
3	№ 2 + 0,3% бактерицида ЛПЭ-11	1,15	49	6,5	7,5	14,5	16,6	38	40	9,0
6	№2+0,3% ЛДФР	1,15	51	6,5	7,2	12,6	15,3	36	42	8,8

Эффективность подавления микробиологической агрессии фуранпроизводных (реагента ЛДФР) не уступает действию известного бактерицида ЛПЭ-11-ГМТА (производные гексаметилентетрамина).

Таким образом, в работе реализована возможность получения на основе углеводной фракции нейтральных лигносульфонатов перспективного реагента с антимикробными свойствами ЛДФР. Этим может быть расширена область применения лигносульфонатов и снижены экологические риски, возникающие в результате низкой востребованности неактивного нейтрального лигносульфоната, который, как показано выше, является ценным отечественным пентозансодержащим сырьем.

Использование функций лигносульфоната как компонента при образовании сложных эфиров

изучено в работе на примере модификации его фосфоновыми группам в составе оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) при встраивании фосфонового фрагмента в пропановую цепочку мономерного звена лигносульфоната [49].

Указанное способствует проявлению комплексных свойств фосфонового фрагмента и формирует условия образования сложного эфира ЛСТ с ОЭДФК (рис. 5.4).

Аналогичный эффект получен в работе при использовании полисахаридных композиций ЛСТ с модифицированным крахмалом и более экономически выгодным представителем ряда камедей – гуаровой камедью.

Некоторые модификации крахмала и лигносульфонаты, особенно нейтральные, обладают

сходными технологическими характеристиками и способны взаимодействовать между собой с образованием сложных эфиров – сульфокарбоксиэфиров.

Получение эфира в работе рассматривается как двухстадийный процесс, где на первой стадии проводили окисление первичных гидроксильных групп крахмала до карбоксильных раствором пероксида водорода с получением карбоксикрахмала по разработанной методике. На второй стадии проводили сульфатирование полученного карбоксикрахмала лигносульфоновой кислотой. Полученный продукт быстро охлаждали, осадок промывали

водным раствором этанола и после разделения нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 8-9. Далее проводили очистку от низкомолекулярных примесей на целлофановых мембранах до отсутствия реакции на сульфат-ион. Полученный субстрат высушивали при комнатной температуре.

Сложные эфиры крахмалов получают реакцией этерификации между спиртовыми гидроксильными группами крахмальных молекул и ацилирующими или фосфорилирующими агентами. В работе в качестве ацилирующего агента использован анион лигносульфоновой кислоты (рис. 5.5).

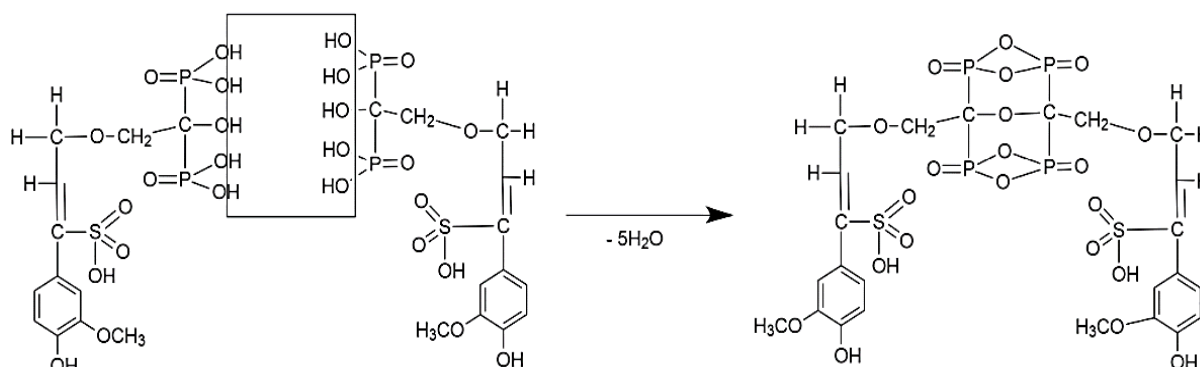


Рис. 5.4. Схема образования комплексного соединения ЛСТ с ОЭДФК
Fig. 5.4. Scheme of formation of a complex compound of LST with OEDFC

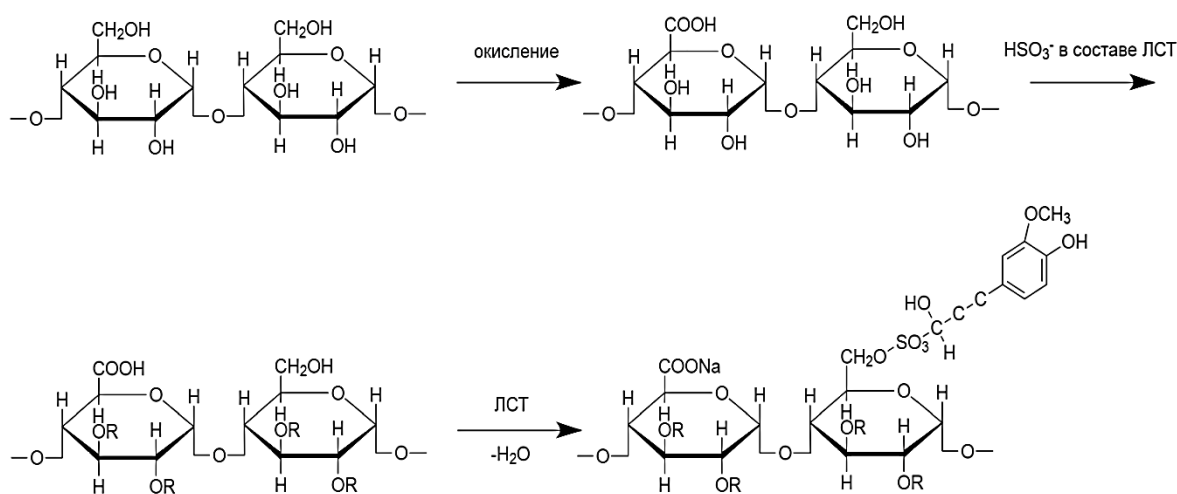
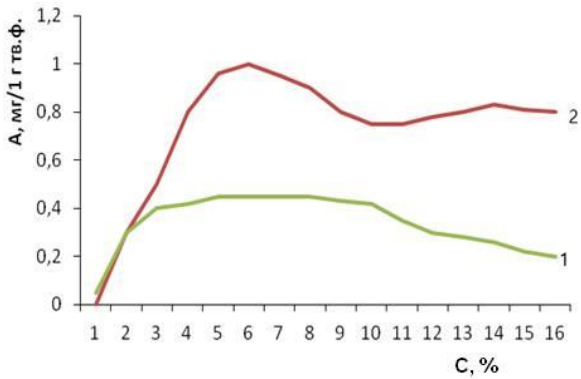


Рис. 5.5. Схема получения сульфолигнокарбоксиэфира крахмала
Fig. 5.5. Scheme of preparation of starch sulfolignocarboxyester

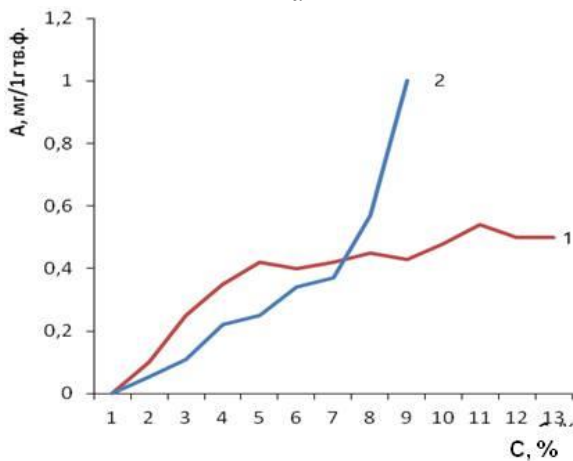
Результатом проведенного процесса является получение нового реагента ЛКР-1 (сульфолигнокарбоксиэфира крахмала). Получение эфира подтверждается данными ИК спектра (Фурье-спектрометр модель FTIR-8400S, Shimadzu).

Эффективность полученного реагента ЛКР-1 показана на примере изотерм адсорбции нейтральных ЛСТ, крахмала и ЛКР-1 на твердых фазах (рис. 5.6).

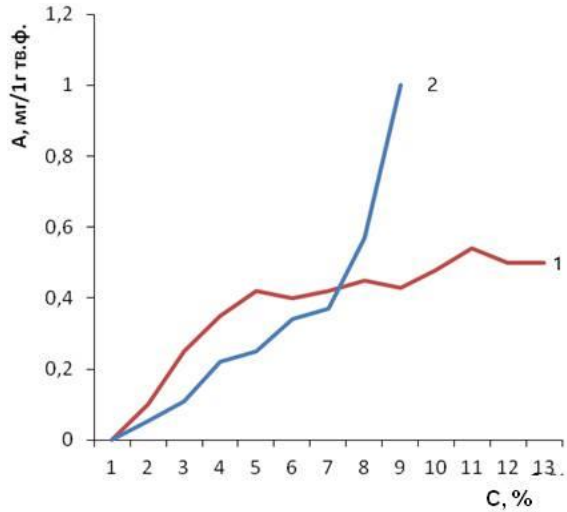
Физические характеристики реагента ЛКР-1 доказаны расчетом работы адсорбции, как основной характеристики работы реагента в скважине [222]. Для чего были посчитаны: энергия Гиббса, значения величины предельной адсорбции с расчетом площади молекулы, толщины адсорбционного слоя и работы адсорбции (табл. 5.5).



а



б



в

Рис. 5.6. Изотермы адсорбции на твердых фазах: а – нейтрального лигносульфоната, б – крахмала, в – реагента ЛКР-1; 1 – песок, 2 – глина

Fig. 5.6. Adsorption isotherms on solid phase: а – neutral ligno-sulfonate, б – starch, в – reagent LCR-1. 1 - sand, 2 - clay

Адсорбционные потери при использовании реагента ЛКР-1 снижаются по сравнению с отдельно взятыми крахмалом и нейтральным ЛСТ, а работа адсорбции реагента ЛКР-1 увеличивается почти в два раза.

Полученный реагент ЛКР-1 прошел промышленные испытания в качестве основы реагентов, регулирующих структурно-реологические свойства промысловых жидкостей и сегодня успешно применяется при строительстве нефтегазовых скважин (табл. 5.6).

Таблица 5.5

Адсорбционные характеристики крахмала, ЛСТ и реагента ЛКР-1

Table 5.5. Adsorption characteristics of starch, LST and LKR-1 reagent

Расчетные величины	Модифицированные формы лигносульфонатов		
	Нейтральный ЛСТ	Модифицированный крахмал	Реагент ЛКР-1
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/м ²	20,0	27,1	35,2
$S_0 \cdot 10^{-15}$, м ²	8,3	6,2	7,1
$\delta = (\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho \cdot 10^{-6}$, м	0,097	0,380	0,548
$W_{адс} = RT \ln K_{адс}$, Дж/моль	7293	6530,2	11312

Таблица 5.6

Параметры промысловых жидкостей в зависимости от применения различных композиций

Table 5.6. Parameters of washing liquids depending on the use of different compositions

№	Состав раствора	Параметры раствора					
		ρ , г/см ³	УВ, с	ПФ, см ³	η , мПа·с	ДНС, дПа	pH
1	Исходный полимер-глинистый раствор (№1)	1,15	62	8,0	38	124	8,4
2	№1+лигносульфонатный реагент	1,15	36	7,2	26	68	8,1
3	№1+лигносульфонатный реагент + ОЭДФК 2,5%	1,15	29	6,3	24	66	8,1
4	№1+крахмал 2,5%	1,15	38	5,4	28	74	8,3
5	№1+ЛКР-1 2,5%	1,15	32	5,0	24	70	8,2

Добавка ЛКР-1 в количестве 2-2,5% в системы промысловых жидкостей показала стабильность их параметров к негативному действию поливалентных катионов, загрязнению цементом, поступлению высокого содержания активной глинистой фазы, действию кислых газов, высоких температур, что позволило квалифицировать созданный

ЛКР-1, как многофункциональный реагент на основе отечественного полисахаридного сырья, эффективный при строительстве нефтегазовых скважин. Данное решение реализовано в системах промысловых жидкостей на месторождениях Астраханской области, для которых характерны высокие забойные давления и температуры. Отличительным свойством полученного реагента ЛКР-1 является обеспечение повышенной стабильности промысловых жидкостей в агрессивных условиях скважин указанного региона.

По разработанной методике был также получен сложный эфир нейтрального лигносульфоната и камеди (ЛГКР-1), для которого были проведены промысловые испытания при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях Волго-Уральского региона, в результате которых доказана эффективность его работы в составе промысловых жидкостей (при добавке 0,25-0,3%) в условиях полиминеральной агрессии.

В составе продукта взаимодействия нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди (ЛГКР-1), гуаровая камедь применяется как альтернатива дорогостоящей ксантановой камеди. Условная схема взаимодействия НЛСТ и гуаровой камеди (рис. 5.7).

На основании изучения свойств лигносульфонатов, а также крахмалов, камедей, как высокомолекулярных веществ (ВМВ) выявлено их различное влияние на структуру воды за счет образования дополнительных химических водородных связей, причем каждого по-своему. При этом эффект совместного воздействия ВМВ на воду может быть как аддитивным, так и синергетическим (и даже антагонистическим). Типы воздействий изучены на примере композиций крахмала, как «простейшего» биополимера, камедей растительного или ферментативного происхождения и лигносульфонатов [223, 224].

Исследованиями выявлено наличие выраженного синергетического эффекта в композиции крахмала, камеди и его отсутствие для композиций целлюлозы и камеди. Это, по нашему мнению, связано как с разным порядком гликозидных связей в

крахмале и целлюлозе (α -1,4 и α -1,6-гликозидные для крахмала и β -1,4-гликозидные для целлюлозы), так и с особенностями характера межмолекулярных взаимодействий.

Этим, по нашему мнению, и объясняется отсутствие синергетического эффекта в композициях ВМВ с участием целлюлозы, которая в силу линейной геометрии молекул индифферентна к структуризации воды. Указанный эффект ближе к антагонистическому, хотя таковым, по нашему мнению, не является.

Выделен эффект синергетического воздействия при совместном применении крахмала и камеди (композиция К-2), композиций феррохромлигносульфонат+камедь+крахмал (композиция К-3), который выражается в улучшении реологических и фильтрационных параметров промысловых жидкостей, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин в осложненных условиях (табл. 5.7):

- реологических свойств: снижение условной вязкости на 24-26%, в двухкратном увеличении пластической вязкости и динамического напряжения сдвига (на ротационном вискозиметре фирмы Faan);

- фильтрационных свойств: снижение показателя водоотдачи более чем на 20% (на фильтр-прессе фирмы Fann).

Полученные значения показателей реологических и псевдопластичных свойств буровых растворов определяют возможность предотвращения глубокого проникновения фильтрата данных растворов в призабойную зону продуктивного пласта, что влечет повышение дебита скважин. В то же время повышенные значения указанных свойств позволяют улучшить очистку ствола скважины от выбуренной породы и таким образом удерживать его в устойчивом состоянии при горизонтальном расположении траектории скважины. Система безглинистого полимер-солевого бурового раствора с использованием композиции К-2 применялась при в обвалоопасных разрезах и при вскрытии продуктивных пластов с повышенным пластовым давлением на месторождениях Башкортостана [225].

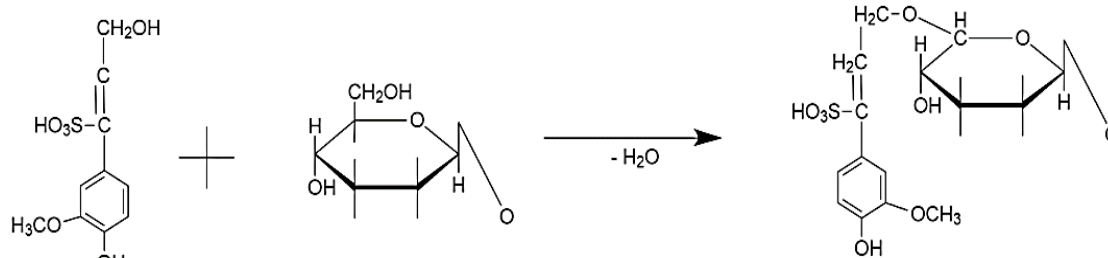


Рис. 5.7. Получение сложного эфира НЛСТ и гуаровой камеди (реагент ЛГКР-1)

Fig. 5.7. Preparation of NLSST ester and guar gum (reagent LGKR-1)

Таблица 5.7

Сравнительная характеристика параметров промывочных жидкостей с применением композиций К-2 и К-3
 Table 5.7. Comparative characteristics of the parameters of washing liquids with the use of compositions K-2 and K-3

Заявляемая композиция	Параметры									
	ρ , г/см ³	УВ, с	Φ , см ³ / 30 мин	СНС, дПа		$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН	n	К
				1 мин	10 мин					
Крахмальный реагент – 2% Остальное – вода	1,00	19	4,5	2	8	10	12	8,5	0,498	4,3
Камедь – 0,25% Остальное-вода	1,00	28	5,5	6	12	18	14	8,5	0,346	8,3
Крахмальный реагент – 2% Камедь – 0,25% Остальное – вода	1,00	34	3,5	10	16	22	18	8,5	0,312	8,9
Крахмальный реагент – 2% Камедь – 0,25%, ФХЛС – 2,5%, Остальное – вода	1,00	26	3,5	8	14	20	16	8,5	0,336	8,6

Таблица 5.8

Влияние композиции К-2 и К-3 на технологические и псевдопластичные свойства различных типов буровых растворов
 Table 5.8. Effect of K-2 and K-3 compositions on the technological and pseudoplastic properties of various types of drilling fluids

№№ п/п	Название исходного раствора	ρ , г/см ³	УВ, с	Φ , см ³	СНС, дПа		$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН	К	n
					1 мин	10 мин					
1	Безглинистый полимер-солевой	1,18	34	3,0	4,0	8,0	16	11	8,2	4,11	0,57
2	Облегченный	0,96	98	1,5	45,0	64,0	47	41	8,0	8,23	0,35
3	Эмульсионный	1,22	53	2,5	12,2	16,4	28	24	8,5	5,56	0,48

Наличие эффекта подтверждено также промысловыми испытаниями при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях Башкортостана и Оренбургской области (табл. 5.8).

Биополимерная композиция К-2 применялась в системе эмульсионного бурового раствора при вскрытии обвалоопасных кыновских аргиллитов на месторождениях Башкортостана и Оренбургской области. Основные данные по скважинам, в которых обвалоопасные кыновские аргиллиты пробурены с использованием композиции К-2 в составе эмульсионного бурового раствора.

Применение композиции К-2 в составе эмульсионного бурового раствора позволило успешно осуществить бурение в потенциально неустойчивых глино-аргиллитовых породах (типа кыновских), осложненных большим углом залегания, но и сохранить коллекторские свойства продуктивных отложений при их вскрытии, особенно при горизонтальном бурении.

Результаты полученного синергетического эффекта обусловили целесообразность использования тройных композиций феррохромлигносульфонат + камедь + крахмал (композиция К-3), имеющей дополнительные достоинства:

- способность к предотвращению рисков эрозионного размыва стенок рыхлого заглинизированного коллектора, слагающего стенки скважины, за счет наличия псевдопластичных свойств;

- способность к поддержанию частиц выбуриваемой породы во взвешенном состоянии и выносу шлама, что формирует оптимальные условия для безаварийного процесса бурения, особенно актуального при горизонтальном бурении;

- способность к предотвращению проникновения фильтрата бурового раствора в призабойную зону коллектора, что подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями по оценке влияния раствора на фильтрационно-емкостные свойства естественных кернов известняков Югомашевского и песчаников Николо-Березовского месторождений Башкортостана.

Эксперименты выполнялись на установке FDES-645 (фирма Cortest, США) с компьютерным обеспечением, которое позволяет моделировать условия вскрытия продуктивного пласта и пластового давления до 35 МПа, горного давления до 66,5 МПа, пластовой температуры до 150 °С. Расход исследуемой жидкости составляет от 0,001 до 10 см³/мин.

Результаты экспериментов показали, что при моделировании процесса вскрытия и освоения составной модели пласта Югомашевского месторождения коэффициент восстановления β для раствора Буртех-О составил 91,6%, а и Николо-Березовского – 95,8% (табл. 5.9).

Благодаря высоким изолирующим свойствам облегченного бурового раствора, предотвращалось загрязнение коллектора, что обеспечило повышение удельного дебита скважины в 1,9-3,5 раза по сравнению с базовыми скважинами.

Данные промысловых испытаний показывают, что при использовании композиций К-2 и К-3 в составе буровых растворов, применяемых при прохождении горных пород, склонных к обрушению, вскрытии продуктивных пластов на месторождениях Башкортостана, Тимано-Печерского региона, полуострова Таймыр обеспечивается направленное регулирование целого спектра технологических свойств: реологических, фильтрационных, антимикробных и ингибирующих [8].

Таблица 5.9

Результаты керновых исследований облегченного бурового раствора с использованием биополимерной композиции К-3

Table 5.9. Results of core studies of lightweight drilling mud using the K-3 biopolymer composition

Раствор	Проницаемость кернов, мД		Параметры раствора						
	песчаники	известняки	ρ , г/см ³	Φ (0,7 МПа), см ³ /30мин	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	pH	$\eta_{пл}$, МПа·с (по Брукфильду)	β , %
Облегч.	396-720	-	0,87	5,8	24	32	7,8	438000	81,6
Облегч.	-	36-65	0,86	6,5	22	30	8,0	459000	85,8

Выводы

Проведено фракционирование нейтральных лигносульфонатов с выделением пентозансодержащей фракции и с разработкой технологии получения на ее основе продукта фуранового ряда – реагента ЛДФР, проявляющего выраженные антимикробные и фунгицидные свойства в составе промышленных жидкостей, востребованные при эксплуатации нефтепромыслового оборудования, а также при строительстве нефтегазовых скважин.

На основе продуктов переработки древесины – целлюлозы, лигносульфонатов, камедей, крахмала разработаны биополимерные реагенты для нефтепромысловой химии (ЛКР-1, ЛГКР-1), снижающих риски осложнений при строительстве нефтегазовых скважин: на 15-18% для ЛКР-1 и на 16-23% для ЛГКР-1, что подтверждено расчетами адсорбционных характеристик и результатами промысловых испытаний на месторождениях Волго-Уральского региона.

Экспериментально установлено наличие синергетического эффекта для композиций отечественных биополимеров: композиций крахмала и камеди (К-2); композиции крахмала, камеди и феррохромлигносульфоната (К-3), что позволило улучшить показатели эффективности работы на 10-12% при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях Башкортостана, Республики Коми, полуострова Таймыр.

6. ПОЛИЛАКТИД И ЕГО БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Постоянно возрастающие объемы производимых в мире синтетических полимеров и изделий на их основе, загрязняющих окружающую среду после окончания срока эксплуатации, наряду с необходимостью постепенного ухода от нефти как основного источника сырья для синтеза полимеров делает необходимым поиск новых путей создания полимерных материалов.

Именно с этими причинами связан резко возросший в последние годы интерес к так называемой «зеленой химии» и, в частности, «зеленым полимерным материалам», представляющим собой альтернативу синтетическим полимерам и способствующим сохранению нефтяного сырья, сокращению мусорных отходов за счет биоразложения, приводящего к защите климата и сокращению вредных выбросов в атмосферу.

Основными многотоннажными полимерами, производимыми в настоящее время, являются полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и полиэилентерефталат. Отходы пластиковых изделий, изготовляемых на их основе и попадающих на свалки, составляют на данный момент порядка 110 млн. т и в дальнейшем будут только увеличиваться.

В то же время производство экологически чистых полимерных материалов, получаемых на основе возобновляемого природного сырья и способных разлагаться под действием окружающей

среды на безвредные для природы вещества, является одним из основных факторов, способствующих улучшению окружающей среды.

Однако свойства полимеров, синтезируемых из природного сырья, в большинстве своем уступают свойствам синтетических полимеров, поэтому разработка новых подходов к получению полимерных материалов из природного сырья является одной из приоритетных задач современной полимерной химии и химического материаловедения.

Одним из наиболее перспективных «зеленых» полимеров в настоящее время является полилактид (ПЛА) – термопластичный алифатический линейный полиэфир, получаемый полимеризацией молочной кислоты

Молочная кислота – это простейшая гидроксикислота, которая имеет хиральный атом углерода и существует в виде двух оптических *l*- и *d*-изомеров. Открытая в 1780 г. как компонент кислого молока, молочная кислота в настоящее время используется в пищевой, фармацевтической, косметической, химической и электронной промышленности.

Ранее молочную кислоту синтезировали химическим путем, однако на сегодняшний день более 95% производимой молочной кислоты получают непосредственно из биологических ресурсов (например, из сахарозы или глюкозы из крахмала) путем микробного брожения, которое приводит преимущественно к образованию *l*-изомера. Только один производитель до сих пор использует для синтеза молочной кислоты (МК) химические соединения, получаемые из нефти [226], однако использование продуктов нефтепереработки в этих целях в настоящее время является экономически и экологически невыгодным. Кроме того, продуктом такого синтеза является рацемическая (1:1) смесь *l*- и *d*-изомеров молочной кислоты (МК), которая не может быть использована для пищевой и фармацевтической промышленности.

Сырьем для получения молочной кислоты могут служить разнообразные углеводы, а именно глюкоза, сахароза, лактоза, мальтоза и крахмал, полученные из свекловичного сахара, мелассы, ячменного солода и т. д.

Впервые технология получения ПЛА из молочной кислоты была разработана в 1932 г. Существуют два способа синтеза ПЛА: прямой поликонденсацией молочной кислоты и полимеризацией лактида (димера молочной кислоты) с раскрытием цикла (ring-opening reaction, ROP). В настоящее время промышленное производство полилактида

осуществляется во многих странах. Крупнейшими производителями ПЛА являются Китай (Jindan, Xinghan, BBCA & Galactic и др.), США (Cargill, Nature Works, ADM) и Таиланд (Corbion Purac) [227]. Следует отметить, что при производстве ПЛА потребление энергии на 25-55% ниже, чем при синтезе полимеров на основе нефти, что, несомненно, приводит к значительному сокращению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и воду. При этом общее количество воды, необходимое для производства ПЛА, сопоставимо с объемами, используемыми при производстве полимеров на основе нефтяного сырья. Процесс полимеризации ПЛА подробно описан в работах [228-231].

Для получения качественного высокомолекулярного ПЛА требуется использование высокоочищенных (как химически, так и оптически) молочной кислоты и лактида, поскольку наличие химических примесей оказывает сильное влияние на производственный процесс, а также характеристики и выход ПЛА.

Получение полилактида поликонденсацией молочной кислоты

Данный последовательный процесс представляет собой обезвоживание молочной кислоты, ее поликонденсацию с образованием низкомолекулярных олигомеров и их последующую полимеризацию при постоянном отводе влаги. Удаление конденсационной воды является решающим фактором, поскольку наличие остаточной влаги приводит к гидролизу ПЛА, в результате чего происходит уменьшение молекулярной массы. На рис. 6.1 представлена схема поликонденсации молочной кислоты.

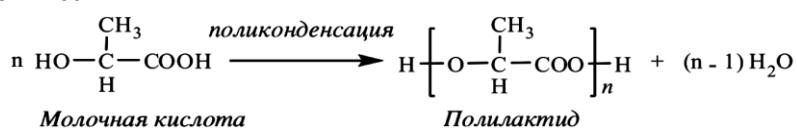


Рис. 6.1. Схема получения полилактида поликонденсацией молочной кислоты

Fig. 6.1. Scheme of polylactide production by polycondensation of lactic acid

Процесс поликонденсации может осуществляться как в жидкой, так и в твердой фазе. Поликонденсация в растворе происходит с участием органических растворителей и позволяет получить ПЛА с молекулярной массой около 3000. Данный процесс, требующий использования больших объемов органических растворителей, загрязняющих окружающую среду, сопровождается протеканием ряда побочных реакций, к которым относятся реакции трансэтерификации и рацемизация смеси.

Этот метод был разработан компанией Carothers и до сих пор используется компанией Mitsui Chemicals, которые осуществляют реакцию с участием азеотропного растворителя.

Поликонденсация в расплаве протекает при температурах выше температуры плавления полимера, но ниже температуры его термодеструкции в присутствии катализатора. Таким способом можно получать полимеры различной молекулярной массы (от 1000 до 6000) за короткое время, однако процесс крайне чувствителен к температуре синтеза, типу катализатора, а также наличию примесей и остаточной воды.

Получение полилактида полимеризацией с раскрытием цикла

В настоящее время на большинстве предприятий по производству ПЛА используется реакция полимеризации с раскрытием циклического димера молочной кислоты – лактида. Данный процесс осуществляется в несколько стадий. На начальном этапе происходит поликонденсация молочной кислоты с образованием низкомолекулярного ПЛА при повышенной температуре под вакуумом или в инертной атмосфере. Далее при пониженном давлении в присутствии катализатора полученный низкомолекулярный ПЛА деполимеризуется с образованием лактида. Полученный лактид подвергают очистке от воды и не прореагировавшей молочной кислоты дистилляцией или кристаллизацией. На следующем этапе чистый лактид полимеризуется с раскрытием цикла с образованием высокомолекулярного ПЛА. Конечный продукт очищают от непрореагировавшего лактида (около 5%) и воды. Полученная полимерная смола остывает, затвердевает или кристаллизуется в гранулы. На рис. 6.2 представлена упрощенная схема получения ПЛА реакцией раскрытия лактидного цикла.

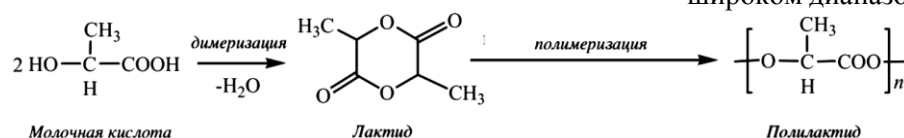


Рис. 6.2. Схема получения полилактида реакцией с раскрытием лактидного цикла

Fig. 6.2. Scheme of polylactide by reaction with opening of lactic cycle

Варьируя время реакции, температуру, тип и количество катализатора, можно контролировать соотношение *l*- и *d*-фрагментов молочной кислоты в конечном ПЛА и, следовательно, регулировать характеристики полимера, которые зависят от его

изомерного состава. Подбор оптимального катализатора является крайне важным аспектом данного процесса, так как от него зависят свойства и выход конечного продукта. Традиционно использовались металлорганические катализаторы, которые дают хорошие выходы, однако загрязняют конечный продукт и затрудняют процесс его очистки, поэтому в настоящее время применяются альтернативные каталитические системы, не содержащие металлы.

Данный метод является эффективным и позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой.

Свойства полилактида

Физико-химические характеристики ПЛА во многом зависят от его молекулярной массы и изомерного состава. Молочная кислота, как и сам ПЛА, обладает оптической активностью и существует в виде *l*- и *d*-изомерных форм. Два изомера молочной кислоты образуют четыре различных формы ПЛА: *поли-d*-молочную кислоту (ПДЛА) – кристаллический полимер с регулярной структурой цепи; *поли-l*-молочную кислоту (ПЛЛА) – полукристаллический, также с регулярной структурой цепи полимер; *поли-d,l*-молочную кислоту (ПДЛЛА) аморфной структуры (получаемую полимеризацией смеси лактидов), и *мезо*-полимолочную кислоту, образующуюся при полимеризации *мезо*-лактида. Температура стеклования ПЛА возрастает с увеличением его молекулярной массы. ПЛА с большим процентным содержанием *l*-изомера имеет температуру стеклования выше, чем аналогичный полимер с большим содержанием *d*-изомера. В среднем, температура стеклования различных изомеров ПЛА находится в области 50-60 °С, а температура плавления составляет около 175-180 °С. Степень кристалличности, также, как и температуры стеклования и плавления, зависит от оптической чистоты полимера и варьируется в довольно широком диапазоне [232-234]. Аморфный ПЛА является гидрофобным полимером и растворим в большинстве органических растворителей, таких как тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, ацетонитрил и бензол, в то время как кристаллический ПЛА растворяется в хлорсодержащих растворителях и бензоле при повышенных температурах. Как аморфный, так и кристаллический ПЛА нерастворимы в этаноле, метаноле и алифатических углеводородах. ПЛА по своим физико-химическим свойствам не уступает синтетическим полимерами и перерабатывается на классическом оборудовании всеми современными

методами (литье под давлением, экструзия с получением пленок, выдувное формование, формование волокон, вспенивание и т.д.) [233]. По своим свойствам ПЛА близок к таким синтетическим полимерам как полиэтилентерефталат, полистирол, полиэтилен и полипропилен. Например, коэффициенты проницаемости CO_2 , O_2 , N_2 и H_2O для ПЛА ниже, чем для полистирола, но выше, чем для полиэтилентерефталата. Барьерные свойства ПЛА по отношению к органическим летучим жидкостям, таким как этилацетат и *d*-лимонен, сравнимы со свойствами полиэтилентерефталата [235]. Механически ориентированный ПЛА довольно хрупок, но обладает хорошей прочностью и жесткостью. Модули при растяжении и изгибе ПЛА выше, чем у полиэтилена высокой плотности, полипропилена и полистирола, но относительное удлинение при разрыве меньше, чем у этих полимеров [236]. В целом ПЛА обладает необходимыми механическими и барьерными свойствами для того, чтобы конкурировать с существующими полимерными материалами.

Поскольку ПЛА обладает хорошей биосовместимостью и биодеструкцией в организме человека, то материалы на его основе нашли широкое применение в различных областях биомедицины [237]. Первоначально ПЛА использовался для разработки препаратов медицинского назначения: тканево-инженерных каркасов, различных медицинских имплантатов, мембран, а также в дерматологии и косметологии в виде гранул, микрокапсул, микро- и наночастиц.

По сравнению с металлами, неорганическими и керамическими материалами, которые часто используют при производстве имплантов, полимеры, в частности алифатические полиэфиры, имеют ряд таких преимуществ, как хорошая биосовместимость, гибкость конструкции, а также возможность адаптировать свойства для заданных целей. В тканевой инженерии используются в основном сополимеры ПЛА, а также композиции ПЛА с природными полимерами (хитозаном, гепарином, поли(3-гидроксibuтиратом) и пр.).

ПЛА также активно применяется для адресной доставки лекарственных веществ. Эта область биомедицины направлена на создание материалов-носителей, которые обеспечивают постепенное высвобождение биологически активного агента и его доставку в заданную область организма. Разработка таких систем позволяет повысить терапевтический эффект от действующего вещества и снизить его токсичность. ПЛА в модифицированных и немодифицированных формах, а также его сополи-

меры, представляют большой интерес для исследований, проводимых в этой области [238, 239].

Основными недостатками ПЛА для его использования в биомедицине являются гидрофобность, которая может инициировать воспалительные процессы в организме, малое количество функциональных групп, что ограничивает клеточную адгезию, являющуюся важным фактором при построении полимерных каркасов, а также подверженность ПЛА гидролитическому разложению [240-242].

Помимо биомедицины ПЛА используется во многих других областях, однако наиболее широко в настоящее время применяется при производстве упаковочных материалов, одноразовой посуды и контейнеров. Прозрачность, глянцевая поверхность, прочность и возможность придавать ПЛА всевозможные формы от пленок до волокон делают его идеально подходящим материалом для упаковки. ПЛА хорошо пропускает влагу и кислород [226], в связи с чем может быть использован для упаковки даже свежих продуктов. По сравнению с полиэтилентерефталатом и полистиролом, которые часто используют для тех же целей, ПЛА в большей степени подвержен биоразложению под действием внешней среды, что особенно важно в условиях современного экологического кризиса. Для данной области применения основные свойства ПЛА вполне удовлетворяют всем необходимым требованиям, поэтому он может использоваться как в чистом виде, так и в составе полимерных композиций.

В связи с постоянно увеличивающимися количествами производимого ПЛА его стоимость снижается, и соответственно расширяются области применения, включая сельское хозяйство и производство волокон.

Биодеструкция полилактида

Необходимо отметить, что, хотя ПЛА является полимером, синтезируемым из природного сырья, и обычно позиционируется как полностью биоразлагаемый полимер, скорость его разложения под действием микроорганизмов относительно невелика [242, 244]. Высокая температура стеклования и достаточно сильная сопротивляемость микроорганизмам в значительной степени определяют его устойчивость к воздействию внешней среды. ПЛА активно подвергается биоразложению либо в компосте, либо в агрессивных водных средах (морской воде), либо в условиях ферментативного гидролиза. Период полураспада ПЛА составляет от двух месяцев до двух лет и зависит от размера и формы частиц, соотношения изомеров, темпера-

туры и других внешних факторов. При этом продукты его распада не являются токсичными и канцерогенными для человека и животных [229]. На процесс биodeградации ПЛА оказывают влияние различные факторы, такие как температура, относительное содержание влаги, УФ-излучение, pH среды и пр. Биodeградация ПЛА представляет собой последовательный процесс, сопровождающийся двумя стадиями, а именно гидролизом, который происходит в процессе компостирования, и последующей биодеструкцией полимера в результате воздействия микроорганизмов, в общем случае относящихся к семейству Pseudoncardiaceae [245-247]. На стадии гидролиза происходит уменьшение молекулярной массы полимера, сопровождающееся фрагментацией полимерных цепей. Протекающая затем их последующая биодеструкция приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, которые затем ассимилируются различными микроорганизмами, преобразующими их в CO₂ и H₂O [248, 249].

В [251] было проведено сравнительное изучение деструкции пленок и волокон ПЛА и было найдено, что волокна ПЛА подвергаются биоразложению при более высоких температурах и медленнее, чем пленки ПЛА.

Гидролитическая деструкция ПЛА значительно ускоряется при добавлении к нему различных неорганических веществ. В частности, использование таких гидрофильных наполнителей, как глины, способствует ускорению гидролиза ПЛА. Так в [251] было показано, что введение монтмориллонита в ПЛА уменьшает время деструкции нанокompозитов и улучшает механические свойства получаемого материала. Присутствие пластификаторов также приводит к ускорению деструкции и уменьшению времени дезинтеграции изделий на основе ПЛА [252].

В общем случае повышение биоразлагаемости ПЛА можно достичь путем сополимеризации, добавлением наполнителей различной природы, а также смешением ПЛА с различными биоразлагаемыми полимерами. Получаемые биоразлагаемые материалы могут найти свое применение в области упаковки, сельского хозяйства, при отделке интерьеров и пр. [253, 254].

Композиционные материалы на основе полилактида

Создание композиционных материалов на основе ПЛА, армированных натуральными волокнами, представляет собой перспективное направление в использовании ПЛА и является одним из примеров «зеленых композитов», в котором оба

компонента получены из природного сырья. В общем случае особенности структуры волокнистых полуфабрикатов определяются равномерным распределением высокопрочных высокомолекулярных волокон в полимерной матрице и анизотропией свойств, обусловленных их ориентацией. Поэтому механические характеристики волокнистых композитов определяются высокой прочностью армирующих волокон, свойствами матрицы и прочностью связи на границе матрица-волокно. [255].

В ряде работ, появившихся в последние годы, в качестве армирующего компонента в композициях с ПЛА часто используют бамбук. Бамбук обладает наиболее удачным сочетанием низкой плотности, и высокой механической прочности, т.е. имеет высокую удельную жесткость и прочность, что позволяет сравнивать его со стеклянными волокнами [256]. На основе ПЛА, армированного бамбуковыми волокнами, были разработаны новые композиты и изучена их теплопроводность. Оказалось, что теплопроводность этих композитов ниже, чем композитов, армированных древесными волокнами [257, 258]. Для армирования ПЛА также используют шелковые волокна, а для получения негорючих композитов на основе ПЛА – лен, рами, сисаль, джут, коноплю, бамбук и антипирены на основе фосфора.

Смешение полимеров является эффективным и экономически выгодным способом создания новых материалов с улучшенными свойствами, расширяющими области их потенциального применения. Для повышения эластичности, гибкости и прочности ПЛА был использован ряд синтетических биоразлагаемых полимеров – поликапролактон, поливинилбутираль, полибутиленсукцинат и полиметилметакрилат [259-262].

Однако наибольший интерес с точки зрения придания биоразлагаемости композициям на основе ПЛА представляют полисахариды, особенно целлюлоза и крахмал, получаемые из возобновляемых природных источников. Присутствие полисахаридов улучшает биоразлагаемость ПЛА, поскольку, благодаря наличию ацетальных связей, они легко подвергаются биодеструкции, инициируя последующий распад полилактидной матрицы.

Присущие природным полисахаридам недостатки, такие как невысокие механические характеристики, плохая водостойкость и трудности при переработке, ограничивают использование этих полимеров. Создание композиций на основе ПЛА и полисахаридов способствует их устранению и позволяет получать материалы с повышенной биоразлагаемостью и улучшенными свойствами.

Добавление целлюлозы, которая в данном случае является армирующим материалом, к ПЛА позволяет регулировать его свойства, благодаря изменению кристалличности, механических и термических характеристик [263, 264], а также снизить стоимость получаемых изделий.

Для создания таких композиций используется древесная целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), наноцеллюлозные усы, получаемые из лигноцеллюлозных волокон растительного происхождения, и вискозные волокна. Введение целлюлозы приводит к повышению жесткости композиций, поскольку целлюлоза выступает в качестве армирующего компонента. Использование таких целлюлозных натуральных волокон как лен и древесная целлюлоза продемонстрировано в [265, 266] и [267, 268] соответственно. В целом повысить жесткость ПЛА, наполняя ее натуральными волокнами относительно легко, однако улучшение таких механических свойств как прочность при растяжении и изгибе, а также ударной вязкости является сложной задачей.

В том случае, когда речь идет о получении пленок и упаковок, оптимальным является использование наноразмерной целлюлозы, при этом в композиции для улучшения распределения наночастиц часто вводят пластификаторы или ПАВ. Так, в [269] для добавления в ПЛА была использована наноцеллюлоза, полученная из МКЦ смешением с N,N-диметилацетамидом, содержащим LiCl, и затем в виде суспензии добавленная в расплавленный ПЛА в процессе экструзии. Применение в качестве пластификатора полиэтиленгликоля позволило улучшить механические свойства получаемого композита, особенно заметно происходит возрастание удлинения при растяжении. Показано, что добавление к ПЛА 1% целлюлозных наноусов и 20% триацетата глицерина в качестве пластификатора улучшает распределение нановолокон в матрице и увеличивает значения удлинения при разрыве и вязкости. В [270] была исследована возможность использования поливинилового спирта (ПВС) для улучшения распределения наноцеллюлозы в полилактидной матрице и показано, что она преимущественно распределяется в ПВС и лишь небольшая ее часть находится в ПЛА, при этом наблюдается незначительное возрастание механических характеристик. В [271] при приготовлении нанокомпозитов с ПЛА наноцеллюлоза пропитывалась *трет*-бутанолом и рядом других ПАВ. Исследование морфологии пленок методом СЭМ показало, что необработанная наноцеллюлоза представляет собой хлопья, в то время как обработка

трет-бутанолом приводит к образованию сетчатой структуры. С использованием трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что наноцеллюлоза, обработанная ПАВ, равномерно распределена в композите. На основании данных ТГА показано, что полученные материалы стабильны в широком интервале температур, а результаты динамического, механического, термического анализа позволили сделать вывод, что как непропитанная, так и пропитанная *трет*-бутанолом наноцеллюлоза повышает динамический модуль упругости ПЛА при высоких температурах.

Необходимо отметить, что смеси ПЛА с МКЦ, полученные без добавления пластификаторов, также имеют достаточно высокие механические характеристики, возрастающие с увеличением содержания МКЦ [272].

Композиции крахмала с различными синтетическими полимерами, разработанные в 1970-1980 гг., были первыми полимерными биоразлагаемыми материалами, в которых природный полисахарид использовался в качестве биоразлагаемого компонента. В настоящее время крахмал остается наиболее широко используемым природным полисахаридом для создания биоразлагаемых упаковочных материалов. В этих композициях крахмал обычно выступает как наполнитель, обеспечивающий биodeградацию полимерного изделия после его использования. Однако в литературе присутствует довольно ограниченное число работ, посвященных композициям ПЛА с крахмалом, что частично объясняется жесткостью и хрупкостью получаемых из них изделий. Поэтому для увеличения пластичности в композиции добавляют различные пластификаторы, особенно низкомолекулярный полиэтиленгликоль [273, 274]. Композиции на основе термопластичного крахмала, содержащего пластификатор, широко используются в производстве биоразлагаемых полимерных материалов, таких как сельскохозяйственные пленки, упаковочные изделия и мусорные мешки. При этом образуются двухфазные смеси, биоразложение которых начинается с поверхности пленки, обогащенной крахмалом.

В [275] был проведен сравнительный анализ механических свойств волокнистых материалов на основе ПЛА и крахмала, полученных ориентацией смесевых волокон, и показано, что ориентация приводит к повышению механических характеристик по сравнению с исходным ПЛА. Смеси ПЛА с крахмалом, пропущенные после смешения в экструдере через литьевую машину, образуются

вали пластины, которые затем подвергали давлению. В результате образовывались композиты, обладающие слоистой структурой и имеющие повышенную прочность по сравнению с композициями, полученными традиционными методами [276]. Композиции с высоким содержанием крахмала (60 мас. %) являются перспективным материалом для создания пролонгированных лекарственных средств, применяемых при противораковой терапии [277].

В общем случае сложность получения композиций, в состав которых входят полисахариды, связана с их неспособностью переходить без разложения в вязкотекучее состояние, при котором обычно перерабатываются полимеры. Перспективным способом смешения полимеров является разработанный в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН метод твердофазного смешения полимеров в условиях совместного воздействия давления и сдвиговых деформаций. При определенной комбинации сдвиговых усилий и температуры в диспергаторах определенного типа (экструдер, смеситель Брабендера), где реализуется данный принцип воздействия на материал, может происходить измельчение полимеров с образованием порошков. Суть данного метода заключается в том, что упругая энергия, содержащаяся в твердом полимере, высвобождается с образованием новой поверхности. Смешение полимеров в этих условиях позволяет получать композиции с более однородным распределением компонентов, чем при смешении традиционными методами.

В этих условиях нами были получены композиции ПЛА с такими наиболее распространенными полисахаридами, как целлюлоза и крахмал [278, 279], а также с рядом других полимеров.

Поскольку целлюлоза и ПЛА являются жесткими полимерами, то для улучшения пластичности материалов на их основе, а также увеличению их способности к биоразложению, в композиции в качестве третьего компонента вводили пластификатор полиэтиленгликоль (ПЭГ) различного молекулярного веса (600, 1000, 4000).

Механические характеристики композиций ПЛА с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) представлены в табл. 6.1.

Как видно из приведенных в таблице данных, добавление МКЦ к ПЛА приводит к повышению модуля упругости E и снижению прочности на разрыв (σ) и удлинения при разрыве (ϵ). Показано, что добавление ПЭГ различной молекулярной массы способствует уменьшению модуля упругости и прочности на разрыв. В то же время, присутствие ПЭГ слабо влияет на значения удлинения при разрыве, что, по-видимому, связано с плохой

совместимостью ПЭГ с компонентами смеси. Одновременно прослеживается связь между значениями механических характеристик, молекулярной массой и содержанием ПЭГ в смеси. Так увеличение содержания ПЭГ до 20 мас. % приводит к падению всех механических параметров композиций.

Важной характеристикой получаемых композиций является их способность к биоразложению, которая определялась измерением потери массы после экспонирования образцов в грунте и путем оценки грибостойкости по отношению к воздействию плесневых грибов из фонда Всероссийской коллекции микроорганизмов. При испытании исследуемых композиций на грибостойкость образцы выдерживали в питательной среде в течение 45 сут. Был определен вид грибов и характер развития грибов во времени, сопровождающийся мицелиальным ростом и образованием спор.

Таблица 6.1

Влияние состава пленок ПЛА-МКЦ на их механические характеристики

Table 6.1. Influence of films PLA-MCC composition on their mechanical characteristics

Состав пленок	Соотношение компонентов (масс. %)	E_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПЛА	-	2625±65	52	4,7±0,05
ПЛА-МКЦ	70:30	3640±111	40,6±1,73	1,9±0,03
ПЛА-МКЦ	60:40	3900±106	34,5±1,76	1,5±0,1
ПЛА-МКЦ- - ПЭГ ₆₀₀	60:30:10	2040±42,1	19,4±0,57	1,7±0,05
ПЛА-МКЦ- ПЭГ ₆₀₀	60:20:20	-	-	-
ПЛА-МКЦ - ПЭГ ₁₀₀₀	60:30:10	1890±79,1	19,0±0,76	1,8±0,10
ПЛА-МКЦ - ПЭГ ₁₀₀₀	60:20:20	1150±29,7	7,0±0,5	0,9±0,05
ПЛА-МКЦ - ПЭГ ₄₀₀₀	60:30:10	1910±24,1	21,0±0,6	1,75±0,1
ПЛА-МКЦ - ПЭГ ₄₀₀₀	60:20:20	1400±47	9±0,5	1,0±0,1

При экспонировании образцов в почве было установлено, что присутствие ПЭГ способствует протеканию биодеструкции, в результате чего потеря массы образцами, содержащими ПЭГ, протекает

более интенсивно (рис. 6.3). При изучении морфологии пленок до и после экспонирования в почве было показано, что после нахождения образцов в почве в результате биодеструкции образуются структурные дефекты, приводящие к их последующей фрагментации и разрушению (рис. 4). В общем случае такие композиции представляют собой инкапсулированные в полилактидную матрицу полисахариды, деструкция которых приводит к фрагментации материала.

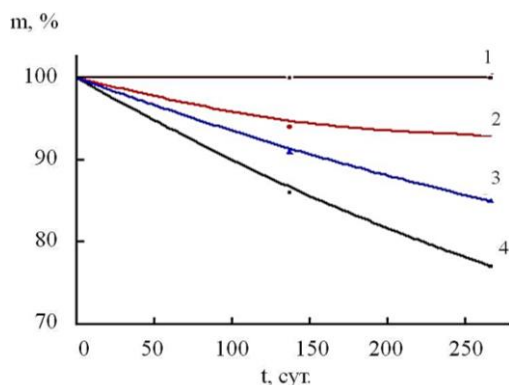


Рис. 6.3. Кривые потери массы пленок ПЛА-МКЦ (60 : 40) мас. % (1); ПЛА-МКЦ-ПЭГ1000 (60 : 30 : 10) мас. % (2); ПЛА-МКЦ-ПЭГ4000 (60 : 30 : 10) мас. % (3); ПЛА-МКЦ-ПЭГ600 (60 : 30 : 10) мас. % (4) после выдерживания в почве

Fig. 6.3. Curves of mass loss for films PLA-MCC (60 : 40) mas. % (1); PLA-MCC PEG1000 (60 : 30 : 10) mas. % (2); (60 : 30 : 10) mas. % (2); PLA-MCC-PEG4000 (60 : 30 : 10) mas. % (3); PLA-MCC-PEG600 (60 : 30 : 10) mas. % (4) after exposure in soil



Рис. 6.4. Фотографии пленок ПЛА-МКЦ-ПЭГ₄₀₀₀ (60 : 30 : 10) мас. %, после выдерживания в почве в течение 266 сут
Fig. 6.4. Photographs of the films of PLA-MCC -ПЭГ₄₀₀₀ (60 : 30 : 10) mas. % after exposure in soil during 266 days

Для углубленного изучения изменения структуры композиций ПЛА-крахмал, происходящей в процессе их биодеструкции, были использованы рентгеноструктурный анализ и гель-проникающая хроматография (ГПХ). Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что суммарная кристалличность композиций, рассчитанная из интенсивности характеристических рефлексов, после экспонирования в почве возрастает (рис. 6.5), что объясняется биодеструкцией ПЛА, заключающейся в

вымывании и разрушении аморфной части полимера под действием находящихся в почве воды и микроорганизмов, причем этот процесс протекает более интенсивно для образцов с большим содержанием крахмала.

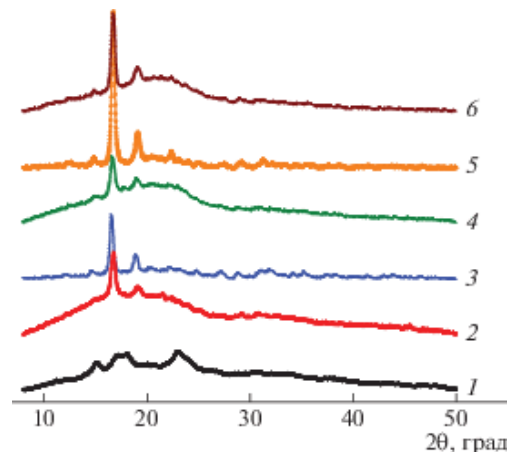


Рис. 6.5. Рентгенограммы крахмала (1), ПЛА (2) и смесей ПЛА-крахмал (70 : 30) мас. % (3, 5) и (60 : 40) мас. % (4, 6) до (1-4) и (5, 6) после экспонирования в почве

Fig. 6.5. X-ray patterns of starch (1), PLA (2), and blends PLA-starch (70 : 30) mas. % (3, 5) and (60 : 40) mas. % (4, 6) before (1-4) and after (5, 6) exposure in soil

Впервые с использованием ГПХ было изучено молекулярно-массовое распределение (ММР) исходного ПЛА и ПЛА в композициях с крахмалом различного состава до и после экспонирования в почве.

На рис. 6.6 приведены результаты измерения ММР ПЛА в композициях. Из рисунка видно, что после 3 и 4 месяцев экспонирования на кривых ММР присутствуют пики, соответствующие олигомерной и низкомолекулярной (мономеры и димеры) фракциям. Наличие этих фракций указывает на деполимеризацию ПЛА, причем этот процесс протекает более интенсивно в композициях ПЛА-крахмал (70 : 30) мас. %, т.е. в менее структурированных композициях с меньшим содержанием крахмала, что облегчает процесс биодеструкции. Интересно, что доля мономерных, димерных и олигомерных фракций после 3 мес. экспонирования композиций выше, чем после 4 мес. По-видимому, уменьшение доли указанных фракций связано с тем, что они представляют собой питательную среду для микроорганизмов.

Еще одним перспективным и пока еще недостаточно используемым полисахаридом для создания полимерных композитов на основе ПЛА является арабиногалактан (АГ), содержащийся в сибирской лиственнице и являющийся побочным

продуктом переработки ее древесины. Макромолекула АГ имеет высокоразветвленное строение; ее главная цепь состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями, а боковые цепи – из звеньев галактозы, арабинозы и уроновых кислот, главным образом, глюкуроновой (рис. 6.7).

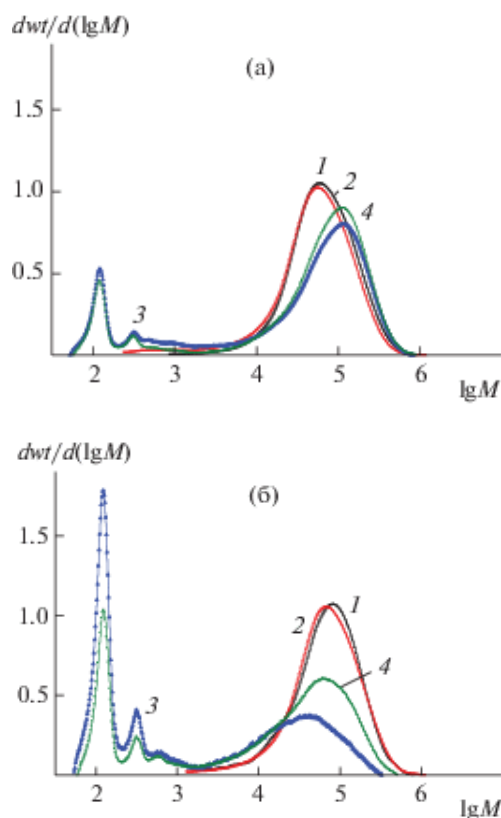


Рис. 6.6. Гель-хроматограммы ПЛА в смесях ПЛА–крахмал (60 : 40) (а) и (70 : 30) (б) мас. % до (1) и после экспонирования в почве в течение 2 (2), 3 (3) и 4 мес. (4)

Fig. 6.6. Gel-chromatograms of PLA in blends PLA-starch (60 : 40) (a) and (70 : 30) (b) mas. % before (1) and after exposure in soil during 2 (2), 3 (3) and 4 month (4)

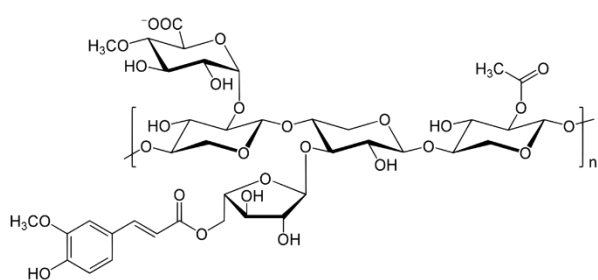


Рис. 6.7. Строение молекулы арабиногалактана
Fig. 6.7. The structure of arabinogalactan

Содержание АГ в лиственнице зависит от места его произрастания и местоположения в стволе и колеблется от 5 до 35 мас. %. На основании фундаментальных исследований структуры древесины лиственницы нами впервые было установлено, что

АГ присутствует в ней в виде аква-комплексов, находящихся в жидком состоянии в широком температурном диапазоне [280].

Аква-комплекс в природной древесине играет роль эвтектического пластификатора, благодаря которому лиственница выживает в условиях сибирских морозов, т. е. аква-комплекс АГ-вода выступает как крио-протектор.

Широкому использованию АГ препятствует, с одной стороны, отсутствие его промышленного производства как товарного продукта, а с другой – отсутствие спроса на него как на дешевый и крупнотоннажный полимер. В настоящее время показана перспективность использования АГ, благодаря его биологической активности, в качестве пищевых добавок, в том числе пребиотиков, в медицине и пищевой промышленности. Хорошие поверхностно-активные свойства АГ позволяют использовать его при производстве бумаги, в качестве стабилизатора эмульсий и красок, а также в строительстве [281].

Композиции ПЛА-АГ также были получены нами в твердой фазе в экструдере под действием сдвиговых деформаций [282]. Изучение механических свойств композиций ПЛА-АГ показало, что увеличение содержания АГ в смесях как более жесткого полимера по сравнению с ПЛА, приводит к некоторому возрастанию модуля упругости и падению разрывного напряжения и удлинения композиций. При добавлении пластификаторов наблюдается уменьшение модуля упругости и напряжения при разрыве и небольшое увеличение значений удлинения при разрыве. В то же время использование пластификаторов, в частности полиэтиленгликоля различной молекулярной массы, позволяет варьировать характеристики получаемых композиций, что способствует получению материалов, обладающих оптимальным комплексом эксплуатационных свойств. Измерение потери массы композициями при экспонировании в почве показало их хорошую биоразлагаемость, что является дополнительным доказательством перспективности использования материалов на их основе в качестве биоразлагаемых полимерных материалов.

Перспективным направлением работ по получению биоразлагаемых материалов с использованием ПЛА является разработка композиций на основе двух полиэфиов, синтезируемых из растительного сырья соответственно химическим – ПЛА и микробиологическим – поли-(3-гидроксibuтират) (ПГБ) методом. Эти полиэфиры близки по химической природе, но имеют существенное различие в скоростях биodeградации и диффузии низкомолекулярных, (например, лекарственных) веществ,

что позволяет варьировать функциональное поведение и сроки эксплуатации композиций на их основе в широком временном диапазоне.

Стоимость ПГБ выше, чем ПЛА, однако, в отличие от ПЛА, он является полностью биоразлагаемым термопластичным хрупким кристаллическим (степень кристалличности достигает 70%) полимером с высокой температурой плавления. Однако благодаря биосовместимости и отсутствию токсичности, ПГБ активно используется в биомедицине и фармацевтике [283, 284]. Добавление ПЛА к ПГБ позволяет снизить стоимость изделий на их основе по сравнению с материалами, получаемыми из ПГБ. Создание наноструктурированных материалов на основе ПЛА и ПГБ является перспективным направлением работ, проводимых в этой области, а их композиции широко используются в качестве инкапсулирующих систем для доставки лекарственных веществ.

Как было показано в [285], смешение этих очень схожих по своей химической структуре полиэфиров представляет интерес для создания экологических материалов с улучшенными транспортными и механическими характеристиками. Так в [286] было установлено, что добавление ПГБ к ПЛА значительно увеличивает проницаемость кислорода и повышает влагостойкость получаемых пленок, что особенно важно при создании пищевой упаковки.

В общем случае композиции термопластичных полиэфиров ПЛА и ПГБ представляют собой альтернативу смесям синтетических полимеров, получаемых из нефти, что обуславливает перспективность их производства. Эти композиции могут быть получены различными методами, определяющими их морфологию, свойства и, следовательно, области применения. Смешение ПЛА с ПГБ в отсутствие структурно-модифицирующих агентов из-за несовместимости полиэфиров затрудняет протекание процесса. Для устранения этой проблемы часто используют пластификаторы, однако из-за строгих требований, применяемых к пищевой упаковке, такие распространенные пластификаторы как сложные эфиры кислот (диоктилфталат, диметилфталат, дибутилфталат, диоктилсебацинаты и пр.) не могут быть применены. В то же время, использование глицерина и более активных низкомолекулярных ПЭГ, как нетоксичных пластификаторов, открывает новые возможности для использования композиционных материалов на основе ПЛА и ПГБ в пищевой промышленности [287].

Обычно смешение ПЛА с ПГБ проводят в растворе (хлороформе) [288], что требует использования большого количества растворителя, тем самым делая процесс долгим, дорогим и экономически невыгодным. В то же время твердофазное смешение этих полиэфиров под действием сдвиговых деформаций является экологически чистым методом формирования на их основе композиционных материалов с требуемыми свойствами, достигаемыми путем варьирования состава смесей. Полученные таким образом смеси могут использоваться для производства блистеров для упаковки лекарств, одноразовой посуды и т. д.

В этих условиях в присутствии пластификатора ПЭГ в твердой фазе в смесителе Брабендера (Германия) нами были получены композиции ПЛА-ПГБ с использованием ПЭГ различной молекулярной массы. [289].

На основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) были рассчитаны значения степени кристалличности и энтальпии плавления, определены температуры фазовых переходов стеклования, холодной кристаллизации и плавления полиэфиров ПЛА и ПГБ, а также в смесях различного состава. Показано, что вторичное нагревание приводит к изменению температуры фазовых переходов и степени кристалличности этих несмешивающихся полимеров (рис. 6.8).

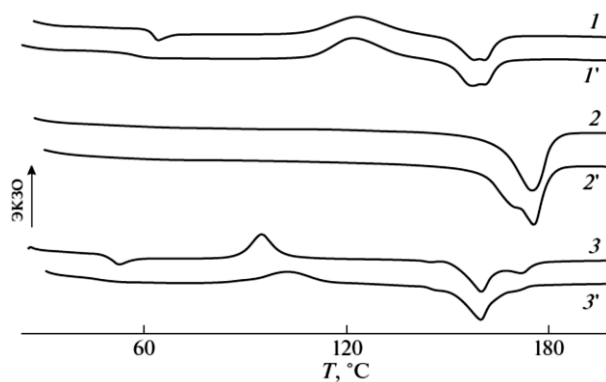


Рис. 6.8. ДСК-кривые ПЛА (1, 1'), ПГБ (2, 2') и их смеси ПЛА : ПГБ (3, 3') в соотношении 80 : 20 мас. %, содержащей 5 мас. % ПЭГ₄₀₀ при первичном (1–3) и вторичном (1'–3') нагревании
Fig. 6.8. DSC-curves of PLA (1, 1'), PGB (2, 2') and their blend PLA: PGB (3, 3') (80 : 20) mas. %, containing 5 mas. % PEG₄₀₀ under primary(1–3) and secondary(1'–3') heating

При исследовании механических свойств композиций было установлено, что добавление ПГБ к ПЛА, а также пластификатора ПЭГ приводит к уменьшению модуля упругости и возрастанию предела прочности и удлинения при разрыве. Молекулярный вес пластификатора ПЭГ (400, 600, 1000) в значительной степени влияет на механические характеристики композиций, при этом ПЭГ с

наименьшим молекулярным весом (400) в наибольшей степени воздействует на изменение механических характеристик.

При изучении грибостойкости полиэфиров и их смесей убедительно показано, что в отличие от ПЛА ПГБ является полностью биоразлагаемым полимером, а биоразлагаемость композиций возрастает с увеличением содержания ПГБ.

Выводы

Таким образом, синтезируемые из возобновляемых сырьевых источников полимеры представляют серьезную альтернативу традиционным синтетическим полимерам, основой получения которых является нефть. Разработка материалов на основе ПЛА, полисахаридов целлюлозы и крахмала и полиэфира поли(3-гидроксибутирата) является одним из перспективных и многообещающих направлений в создании так называемых «зеленых» полимерных материалов, которые могут успешно заменять традиционные синтетические полимеры при производстве упаковочных материалов, тары, продуктов одноразового использования и т.д. и быть утилизированы после окончания срока использования с образованием безвредных для природы веществ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, № гос. регистрации: АААА-А20-120030590042.

The work was carried out within the framework of the State assignment, no. registration: АААА-А20-120030590042.

7. КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – СТРУКТУРНАЯ ОСНОВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ РЕАГЕНТОВ

При разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений применяется широкий ряд нефтепромысловых реагентов: ингибиторов коррозии, газогидратообразования, солеотложений, парафиноотложения и т.д., в большинстве своем, характеризующихся низкой скоростью биоразложения и негативным воздействием на окружающую среду [195].

В ряду наиболее актуальных направлений в области нефтепромысловых реагентов является разработка ингибиторов солеотложений (ИС), так как солеотложение в пласте и скважинах приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта, дебита скважин, увеличению эксплуатационных расходов и ремонту или отказу глубинно-насосного оборудования [290-294].

Современные тенденции в области охраны окружающей среды и природопользования направлены на разработку новых высокоэффективных "зеленых" нефтепромысловых реагентов на основе природных соединений – аминокислот, триглицеридов жирных кислот и полисахаридов, применение которых значительно снижает отрицательное воздействие на природу [295-304].

Большой интерес в этом плане представляет натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) – линейный водорастворимый анионный полисахарид, состоящий из ангидроглюкопиранозных фрагментов, связанных β -(1,4)-гликозидными связями. Он является одним из наиболее широко применяемых и доступных производных целлюлозы [305-309]. Наличие двух экваториально расположенных гидроксильных групп при углеродных атомах С-2, С-3 и метоксикарбоксилатаниона $-\text{OCH}_2\text{COO}^-$ при С-6 в ангидроглюкопиранозном фрагменте позволяет осуществлять целенаправленную функционализацию молекулы карбоксиметилцеллюлозы путем взаимодействия с фосфорорганическими соединениями, хлорангидридами, ангидридами высших жирных кислот с получением нефтепромысловых реагентов широкого спектра действия (поверхностно-активных веществ, ингибиторов газогидратообразования, солеотложений и др.) [296-303, 305].

В первую очередь это вызвано доступностью NaКМЦ, экологической привлекательностью, высокой степенью биоразлагаемости, водорастворимостью, отсутствием коррозионной активности и возможностью введения в структуру функциональных групп (карбоксильных, фосфониевых), определяющих свойства, ингибирующие солеотложения [305, 310-314]. Перспективность применения производных карбоксиметилцеллюлозы в качестве ИС обуславливает исследование их влияния на изменение условий формирования, ингибирование зародышеобразования и рост кристаллов, предотвращение образования крупных агломератов. В литературе известны работы [296-299] по ингибирующим солеотложение свойствам NaКМЦ, но отсутствуют какие-либо данные по влиянию молекулярной массы полисахарида, его аммонийных и фосфатных производных на процесс солеобразования, размерность и морфологию образующихся кристаллов солей кальция и бария, а также на вязкостные характеристики нефти, водонефтяной эмульсии и процесс подготовки нефти.

В настоящей работе с целью поиска и создания новых «зеленых» ингибиторов солеотложений для нефтегазовой промышленности исследо-

ваны физико-химические и ингибирующие свойства натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, а также натриевой соли фосфата карбоксиметилцеллюлозы.

Методика эксперимента

В работе использовали NaКМЦ (Aldrich, CAS 9000-11-7) с молекулярными массами NaКМЦ-90 (90 тыс., степень замещения 0,7), NaКМЦ-250 (250 тыс., степень замещения 0,7), NaКМЦ-700 (700 тыс., степень замещения 0,9), моноэтаноламин (Aldrich, CAS 141-43-5), диэтаноламин (Aldrich, CAS 111-42-2) и триэтаноламин (Aldrich, CAS 102-71-6).

Для приготовления моделей минерализованных вод (МПВ) (табл. 7.1) использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), CaCl₂ (Германия «AppliChem Panreac», «ч.д.а.»), MgCl₂·6H₂O («ч.д.а.», ГОСТ 4209-77), BaCl₂·2H₂O (ООО «НПФ Невский химик», «хч», ГОСТ 4108-72), NaHCO₃ (ООО «Завод химических реактивов «Донецк-реактив», «ч.д.а.», ГОСТ 4201-79) Na₂SO₄ (ООО «ТД Малиновое озеро», «ч.д.а.», ГОСТ 4176-66), NaCl (ООО «МЗХР», «ч.д.а.», ГОСТ 4233-77).

Для приготовления водонефтяных эмульсий в качестве углеводородной фазы использовали образец нефти Приобского месторождения,

Моно-, ди- и триэтаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы, натриевые соли сульфата и фосфата карбоксиметилцеллюлозы синтезированы на основе NaКМЦ-90 по методикам [311, 313]. Размеры образующихся кристаллов CaCO₃ регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec plus в широком диапазоне измерения 0,01-2100 мкм. Морфологию частиц карбоната кальция изучали на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV». Анализ проводили в Cu-Kα излучении при напряжении 20 кВ и токе 2 мА с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Съемку осуществляли в диапазоне углов 2θ 15...115° с шагом сканирования 0,02°. Обработку дифрактограмм и фазовый анализ осуществляли в программе «Match!».

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000.

Влияние производных карбоксиметилцеллюлозы на процесс ингибирования образования CaCO₃ определяли при температуре 80 °С методом, основанным на блокировании стального капилляра образующимися кристаллами карбоната кальция.

Таблица 7.1

Физико-химические свойства моделей минерализованных вод

Table 7.1. Physicochemical properties of saline water models

	МПВ	СВ	БВ
Плотность, г/см ³ при 20 °С	1,023	1,041	1,031
Содержание ионов, мг/л:			
Ca ²⁺	250	4912	–
Mg ²⁺	85	75	–
Ba ²⁺	–	–	157
Na ⁺ +K ⁺	3048	2863	5966
HCO ₃ ⁻	1658	–	–
SO ₄ ²⁻	–	5245	135
Cl ⁻	4425	11759	9180
Общая минерализация, г/л	13,2	25,4	15,4
Водородный показатель среды, pH	8,1	7,6	7,4
Тип воды по Сулину В.А.	гидрокарбонатный	сульфатный	сульфатный

МПВ - модель пластовой воды Приобского месторождения, СВ - модель для исследования отложений сульфата кальция - сульфатная вода,

БВ - модель для исследования отложений сульфата бария - бариевая вода

MPV - model of formation water of the Priobskoye field,

СВ - model for the study of calcium sulfate deposits - sulfate water,

BV - model for investigating deposits of barium sulfate - barium water

Модель пластовой воды прокачивали со скоростью 1 мл/мин через капилляр из нержавеющей стали длиной 2,5 м и внутренним диаметром 1 мм и фиксировали динамику перепада давления в капилляре, вызванную осаждением CaCO₃.

Эффективность ингибирования определяли по формуле 7.1:

$$\text{Эд} = 100 \cdot (\Delta P_1 - \Delta P_2) / \Delta P_1 \quad (7.1)$$

где ΔP_1 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ без полисахарида; ΔP_2 – перепад давления на капилляре при прокачивании МПВ с полисахаридом.

Эффективность ингибирования CaSO₄ и BaSO₄ изучали при 80 и 25 °С соответственно, на инструментальном комплексе для измерения дисперсионной стабильности «Turbiscan Tower» (Formulation SA).

Эффективность ингибирования образования CaSO₄ и BaSO₄ определяли по уравнению 7.2:

$$\text{Э} = \frac{TSI_0 - TSI_{ing}}{TSI_0} \quad (7.2)$$

где TSI_0 – индекс стабильности в отсутствие поли-

сахарида; TSI_{ing} – индекс стабильности в присутствии полисахарида.

Реологические характеристики (кривая вязкости) водонефтяных эмульсий определяли на ротационном вискозиметре Rheotest модификации RN 4.1, при изменении скорости сдвига в диапазоне от 1 до 300 c^{-1} .

Для характеристики процесса разделения водонефтяной эмульсии, содержащей исследуемые полисахариды, использовали комплексную систему Lumi Fuge Stability Analyser на базе многоместной аналитической центрифуги.

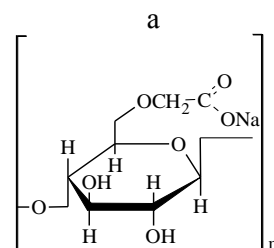
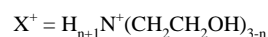
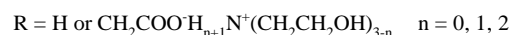
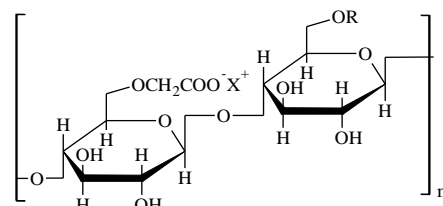
Влияние полисахаридов на коррозию стали 20 оценивали гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905-2007.

Результаты и их обсуждение.

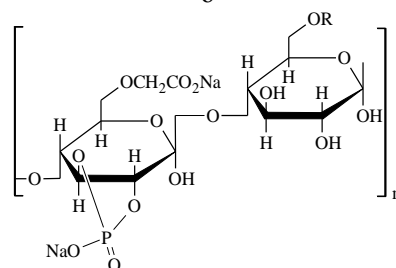
Известно, что NaКМЦ может взаимодействовать с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} с образованием комплексных соединений [315]. Поэтому, предположив, что NaКМЦ и ее функциональные производные могут сорбироваться на поверхности образующихся кальциевых и бариевых кристаллов и, как следствие, ингибировать отложение солей щелочноземельных металлов из пересыщенных водных растворов. Мы изучили влияние NaКМЦ-90, NaКМЦ-250, NaКМЦ-700, натриевой соли фосфата карбоксиметилцеллюлозы, а также моно-, ди- и триэтаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы (рис. 7.1) на процесс кристаллизации карбоната кальция, сульфатов кальция и бария.

Так как водонерастворимые природные минералы CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 входят в группу наиболее распространенных солевых отложений в качестве минерализованных вод, для исследований использовали типичную для вод месторождений Западной Сибири модель пластовой воды Приобского месторождения и растворы СВ и БВ, содержащие ионы кальция и бария (табл. 7.1).

Исследование зависимости влияния полисахаридов на процесс ингибирования солеотложения карбоната кальция проводили методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С (рис. 7.2), а сульфатов кальция и бария с помощью технологии Turbiscan (Turbiscan Tower). В ряду NaКМЦ и ее производных наиболее высокую ингибирующую активность 100% в отношении CaCO_3 и 86% CaSO_4 и BaSO_4 продемонстрировала натриевая соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы (табл. 7.2), при концентрации которой 10 мг/л в растворе не наблюдалось образование кристаллов солей. Замещение иона натрия в структуре карбоксиметилцеллюлозы на этаноламмонийные группы приводит к повышению эффективности ингибирования.



б



в

Рис. 7.1. Структуры полисахаридов: а) Моно-, ди- и триэтаноламмонийные (ТЭКМЦ) соли карбоксиметилцеллюлозы; б) Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ); в) Натриевая соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы (NaФКМЦ)
Fig. 7.1. Polysaccharide structures: а) Mono-, di- and triethanolammonium salts of carboxymethylcellulose; б) Sodium salt of carboxymethylcellulose; в) Sodium salt of carboxymethyl cellulose phosphate

Рассматривая эффективность ингибирования, можно отметить, что в ряду от моноэтаноламмонийной к диэтаноламмонийной и триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы она снижается. Из полученных данных видно, что NaКМЦ проявляет высокую защитную активность к сульфату кальция (табл. 7.2), и ее эффективность ингибирования зависит от молекулярной массы полисахарида. Наибольшая активность наблюдается при низких значениях молекулярной массы. Полное блокирование зародышеобразования для NaКМЦ-90 наблюдается при 30 мг/л, для NaКМЦ-250 и 700 с эффективностью более 90% при концентрации полисахарида выше 50 мг/л. Однако для BaSO_4 применение NaКМЦ оказалось не эффективным. Вве-

дение аммонийной группы обуславливает появление защитного эффекта по отношению к солеотложению сульфата бария.

Молекулярная масса NaКМЦ оказывает существенное влияние как на ингибирующие свойства, так и на размеры образующихся кристаллов CaCO₃. При концентрации 10 мг/л эффективность низкомолекулярных образцов NaКМЦ-90 и NaКМЦ-250 выше NaКМЦ-700 в 2,5 раза.

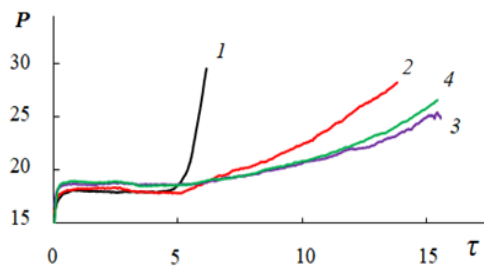


Рис. 7.2. Влияние NaКМЦ-90 на процесс солеотложения CaCO₃ при концентрациях 0 (1), 10 (2), 30 (3) и 50 (4) мг/л. P – давление (кПа), τ – время (мин)
 Fig. 7.2. Influence of NaСМС-90 on the process of salt deposition of CaCO₃ at concentrations of 0 (1), 10 (2), 30 (3) and 50 (4) mg/l. P - pressure (kPa), τ - time (min)

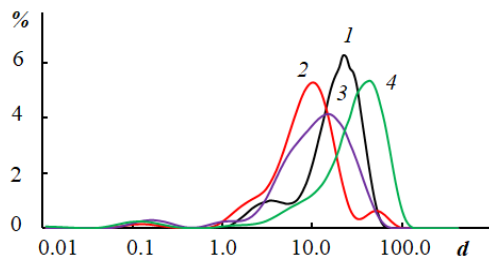


Рис. 7.3. Влияние молекулярной массы NaКМЦ на распределение размеров образующихся кристаллов CaCO₃ без полисахарида (1) и при концентрациях 30 мг/л NaКМЦ-90 (2), NaКМЦ-250 (3), NaКМЦ-700 (4). % – Объемная доля CaCO₃, %. d – Диаметр, мкм
 Fig. 7.3. Influence of the molecular weight of NaСМС on the size distribution of the formed CaCO₃ crystals without polysaccharide (1) and at concentrations of 30 mg/L NaСМС-90 (2), -250 (3), -700 (4). % - Volume fraction of CaCO₃, %. d - Diameter, μm

Таблица 7.2

Эффективность ингибирования солеотложения CaCO₃, CaSO₄ и BaSO₄ солями карбоксиметилцеллюлозы

Table 7.2. The effectiveness of inhibition of salt deposition by CaCO₃, CaSO₄ and BaSO₄ with carboxymethylcellulose salts

Концентрация полисахарида, мг/л	Эффективность ингибирования, %						
	CaCO ₃			CaSO ₄		BaSO ₄	
	NaКМЦ-90	МЭК МЦ	NaФК МЦ	NaКМЦ-90	МЭК МЦ	МЭК МЦ	NaФК МЦ
10	52	80	100	81	83	52	86
30	61	77	100	96	92	83	95
50	60	75	100	94	92	85	98

Средний размер образующихся частиц CaCO₃ в присутствии NaКМЦ с молекулярной массой 90 при концентрации 30 мг/л уменьшается с 24,1 до 10,8 мкм, для NaКМЦ-250 до 18,4, а NaКМЦ-700, наоборот, способствует увеличению образующихся кристаллов карбоната кальция до 49,3 мкм (рис. 7.3, табл. 7.3).

Рентгенодифракционный анализ морфологии образующихся кристаллов CaCO₃ показал, что в присутствии NaКМЦ-90 происходит преимущественное образование арагонита ~95%, содержание кальцита и ватерита составляет 1,7 и 3,2% (рис. 7.4).

Электронные микрофотографии CaCO₃ свидетельствуют о полиморфности карбоната кальция (рис. 7.5). При кристаллизации карбоната кальция в присутствии NaКМЦ частицы арагонита приобретают неправильную форму с закругленными гранями, для которых характерна низкая адсорбция на поверхности нефтепромыслового оборудования.

Таблица 7.3

Влияние молекулярной массы NaКМЦ и ее концентрации на размерность образующихся кристаллов CaCO₃ в модели воды Приобского месторождения

Table 7.3. Influence of the molecular weight of NaСМС and its concentration on the dimension of the formed CaCO₃ crystals in the water model of the Priobskoye field

Полисахарид	Концентрация, мг/л	Мода образующихся кристаллов CaCO ₃ , мкм	Размеры образующихся кристаллов CaCO ₃ , мкм
Без полисахарида	0	24,08	1,15 – 70,47
NaКМЦ-90	10	0,18, 16,83	0,07 – 0,39, 1,64 – 53,87
	50	1,64, 11,77	0,51 – 3,68, 3,68 – 92,7
NaКМЦ-250	10	0,12, 18,41	0,05 – 0,36, 1,96 – 70,47
	50	0,18, 18,41	0,08 – 0,47, 0,51 – 53,87
NaКМЦ-700	10	0,09, 34,40	0,04 – 0,25, 2,35 – 110,23
	50	0,12, 34,40	0,04 – 0,39, 2,35 – 100,8
3	10	0,12, 24,08	0,05 – 0,36, 1,50 – 84,28
	50	0,19, 14,07	0,07 – 0,51, 0,51 – 45,07

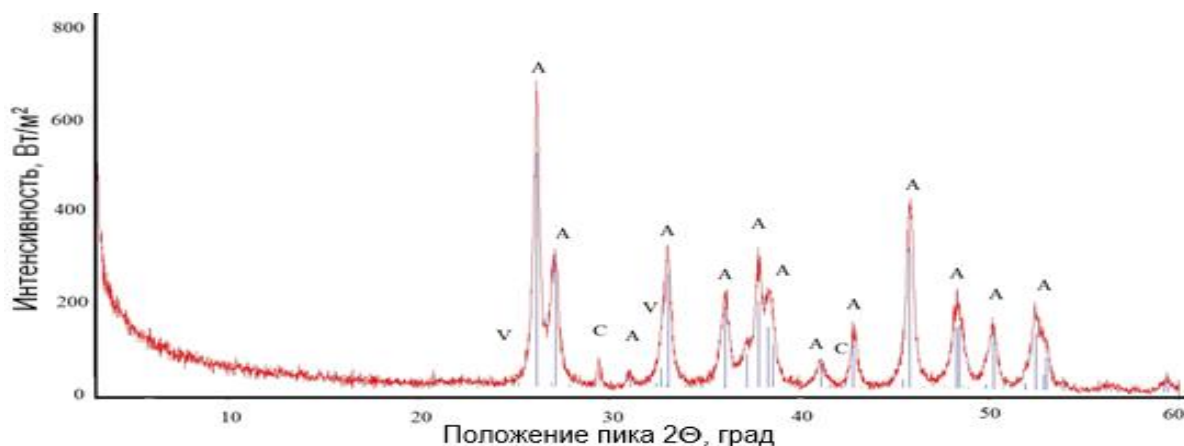
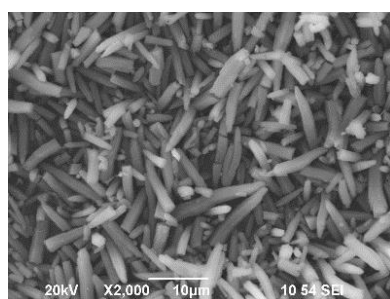
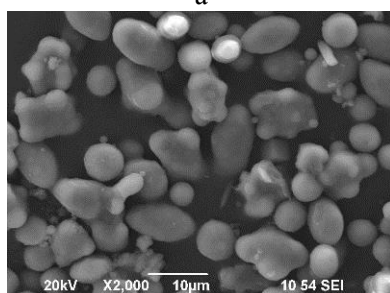


Рис. 7.4. Дифрактограмма кристаллов CaCO_3 , полученных в присутствии NaКМЦ-90 в модели пластовой воды Приобского месторождения. А – арагонит, С – кальцит и W – ватерит

Fig. 7.4. Diffraction pattern of CaCO_3 crystals obtained in the presence of NaКМЦ-90 in the model of formation water of the Priobskoye field. A - aragonite, C - calcite, and W - vaterite



а



б

Рис. 7.5. Микрофотографии кристаллов CaCO_3 , полученных в модели пластовой воды Приобского месторождения без полисахарида (а), в присутствии NaКМЦ-90 (б)

Fig. 7.5. Micrographs of CaCO_3 crystals obtained in the model of formation water of the Priobskoye field without polysaccharide (a), in the presence of NaКМЦ-90 (б)

Основной причиной преимущественного образования арагонита, вероятно, является специфическая адсорбция полисахаридов на формирующихся гранях кристаллов солей [315, 316], что приводит к замедлению роста кристаллов и удерживанию их в растворе во взвешенном состоянии при концентрациях выше уровня осаждения. Такое взаимодействие приводит к образованию полиморфных форм без выраженных морфологических признаков и изменению размеров кристаллов карбоната кальция.

Необходимым условием применения нефтепромысловых реагентов при добыче нефти является их низкая коррозионная активность, совместимость с пластовой водой и нефтью, а также отсутствие негативного влияния на водно-нефтяные эмульсии (ВНЭ). С целью получения данных по коррозии и влиянию полисахаридов на устойчивость ВНЭ, мы изучили коррозионные свойства и реологические и седиментационные характеристики искусственно полученных водонефтяных эмульсий на основе нефти Приобского месторождения без и в присутствии низкомолекулярной NaКМЦ-90.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали 20 в среде модели воды Приобского месторождения в присутствии полисахаридов составила 0,5485–0,5999 г/м²·ч. Защитный ингибирующий коррозию эффект этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на 19% выше, чем при применении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы [22].

Вязкость ВНЭ в присутствии NaКМЦ при концентрации 50 мг/л уменьшается более чем на 30%. В присутствии полисахарида ВНЭ Приобского месторождения заметно дестабилизируется, особенно при концентрации 100 мг/л, что свидетельствует о деэмульгирующем действии NaКМЦ. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы не увеличивает эффективную вязкость и стабильность ВНЭ при концентрациях 50, 100 и 200 мг/л.

Выводы

Полученные данные по эффективности ингибирования солеотложения гипса NaКМЦ сопоставимы с широко применяемыми реагентами на основе фосфонатов. Натриевая соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы ингибирует кристаллизацию карбоната кальция и сульфата бария с эффективностью, превосходящей эффективность известных нефтепромысловых реагентов. Показано, что

натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы перспективна для создания на ее основе «зеленых» ингибиторов солеотложений карбоната кальция, сульфатов кальция и бария.

8. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ *n*-БУТАНОЛА С ЛАКТАТОМ АММОНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ БУТИЛЛАКТАТА

Эфиры органических кислот, получаемых ферментацией, являются потенциально важным полупродуктом «зеленой химии» – сырьем для получения биоразлагаемых полимеров, а также могут использоваться в роли экологически безопасных зеленых растворителей. [317]. Примером такого зеленого растворителя может служить *n*-бутиловый эфир молочной кислоты – бутиллактат. Эфиры молочной кислоты имеют ряд привлекательных преимуществ, включая 100% биodeградируемость, простоту вторичного использования, не вызывают коррозию, не являются канцерогенами и не разрушают озоновый слой [318]. Согласно [319, 320], из эфиров молочной кислоты, в частности из бутиллактата, можно производить крайне востребованный в настоящее время биоразлагаемый полимер – полилактид.

В связи с вышесказанным можно констатировать, что эфиры молочной кислоты дают возможность организовать производство биоразлагаемого полимера на базе растительного сырья. Таким образом, эфиры молочной кислоты могут способствовать решению ряда острых экологических вопросов. Следовательно, изучение и совершенствование способа получения бутиллактата из возобновляемого растительного сырья является одной из важных задач для реализации промышленных технологий, не оказывающих неблагоприятных воздействий на окружающую среду.

Хорошо известно, что молочная кислота, получаемая ферментацией глюкозы, содержится в культуральной жидкости в форме аммонийной соли – лактата аммония [321]. С целью избежать громоздкого, сопряженного с большим количеством отходов «классического» пути получения эфиров – перевод соли в кислоту и последующая этерификация – наиболее заманчивым путем кажется непосредственная некаталитическая этерификация аммонийной соли, например, бутанолом, который образует с водой гетерогенный азеотроп.

Учитывая диссоциацию исходной аммонийной соли, проведение процесса при кипении бутанола позволяет удалять из системы не только воду, но и аммиак. [322].

К настоящему времени в научной литературе отсутствуют кинетические исследования некаталитического взаимодействия лактата аммония и бутанола.

Цель данной работы – установление кинетических закономерностей некаталитического взаимодействия аммонийной соли молочной кислоты с *n*-бутанолом в закрытой системе и разработка кинетической модели процесса.

Экспериментальная часть

Используемые материалы

Для проведения экспериментов использовали бутанол-1 (не менее 99,5% масс.). Для приготовления раствора лактата аммония использовали молочную кислоту (80% масс.) и аммиак водный (концентрацией не менее 25% масс.).

Проведение экспериментов

Приготовление водного раствора лактата аммония осуществлялось в двухлитровой конической колбе при интенсивном перемешивании и температуре не выше 45 °С. В колбу с магнитной мешалкой загружали около 1 л водного раствора молочной кислоты, затем небольшими порциями при интенсивном перемешивании добавляли водный раствор аммиака, контролируя температуру ртутным термометром. Процесс вели до получения нейтрального значения рН. Присутствие аммиака в полученном растворе не допускалось, а количество молочной кислоты не превышало 15% от количества полученного лактата аммония. Для определения концентрации молочной кислоты использовался автоматический титратор Metrohm 794 Basic Titrino. Суммарная концентрация лактата аммония и молочной кислоты в приготовленном растворе составляет 4,5-4,7 моль/кг.

Приготовленный раствор лактата аммония упаривали на вакуумном ротационном испарителе до достижения суммарной концентрации лактата аммония и молочной кислоты не менее 7,8 моль/кг или 85% масс.

Кинетические исследования взаимодействия лактата аммония и бутанола проводили на установке, которая схематично изображена на рис. 8.1. Реактор представляет собой стальной автоклав объемом 285 мл (Р), оборудованным рубашкой. Для обеспечения изотермических условий процесса через рубашку циркулирует теплоноситель, нагреваемый термостатом. Интенсивное перемешивание реакционной массы обеспечивается магнитной мешалкой. Температура реакционной смеси измерялась термопарой (Т) автоклава. Давление отслеживали по манометру (М). Реактор снабжен несколькими технологическими линиями:

пробоотборная линия (ПО) с краном (К-1) для отбора жидкой пробы реакционной массы, линия сброса давления газовой фазы с краном (К-2) и нагнетательная линия для создания избыточного давления и ввода реагентов. На нагнетательной линии для загрузки реакционной смеси в автоклав использовали стальной цилиндр (Ц) объемом 460 мл, который соединяется с реактором через кран подачи реагентов (К-3). Избыточное давление инертного газа нагнеталось через кран (К-4). Перед началом эксперимента систему продували инертным газом, затем в цилиндр (Ц) загружалась исходная смесь реагентов (*n*-бутанол, упаренный раствор лактат аммония), включался термостат для обогрева реактора через рубашку, по достижении рабочей температуры теплоносителя в рубашке исходная смесь реагентов из цилиндра (Ц) подавалась в реактор через кран (К-3) с помощью давления азота, дозируемого через кран (К-4). Таким же образом нагнеталось необходимое избыточное рабочее давление в реакторе. После подачи реагентов и достижения необходимого давления реакционная смесь нагревалась до рабочей температуры.

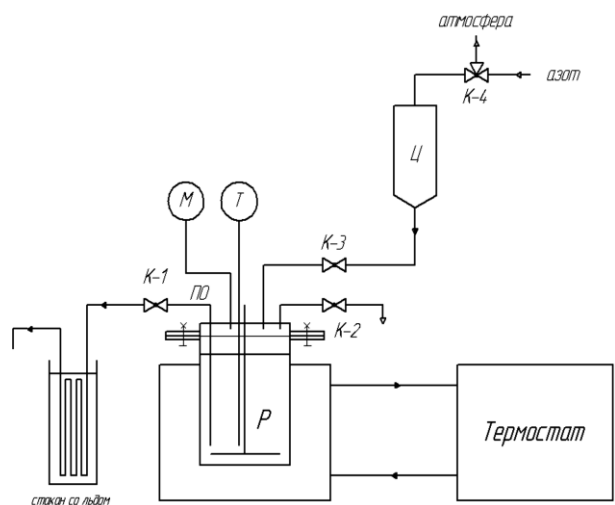


Рис. 8.1. Установка синтеза бутил лактата в закрытой системе: Т - термопара, М – манометр, Р – автоклав с рубашкой, ПО – пробоотборная линия, К-1 – кран для отбора пробы, К-2 – кран сброса давления газовой фазы, К-3 – кран для подачи реакционной массы в реактор, К-4 – кран линии азота для нагнетания давления, Ц – цилиндр для загрузки реакционной смеси
Fig. 8.1. Installation of butyl lactate synthesis in a closed system: T-thermocouple, M-pressure gauge, P - autoclave with jacket, PO-sampling line, K-1-tap for sampling, K-2 – tap for gas phase pressure relief, K-3-tap for feeding the reaction mass to the reactor, K-4-tap of the nitrogen line for pressure injection, C-cylinder for loading the reaction mixture

Данный момент принимался за начало изотермической реакции. Через определенные промежутки времени проводился отбор проб. Пробы ана-

лизировались на содержание лактата аммония, молочной кислоты, аммиака, *n*-бутанола, бутил лактата, воды и лактамида.

Концентрацию лактата аммония, молочной кислоты и аммиака определяли методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе Metrohm 794 Basic Titrino. Концентрацию *n*-бутанола и бутил лактата определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе КРИСТАЛ-ЛЮКС 2000м. Содержание воды определяли на кулонометрическом титраторе по методу Карла Фишера 831/756 KF Coulometer от Metrohm. Концентрацию лактамида определяли с помощью метода ВЭЖХ, использовался жидкостной хроматограф Vischoff с УФ-фотометрическим детектором (длина волны 210 нм) на колонке Reprosil 50 SEC 300x8 (5 мкм).

Обсуждение результатов

На первом этапе была произведена оценка соотношения количеств образующихся продуктов и израсходованных исходных веществ. По результатам этого анализа делался вывод об адекватности проведения эксперимента, а также была предложена схема протекания реакции.

В рамках исследования кинетики процесса взаимодействия лактата аммония и *n*-бутанола проводили серию экспериментов в закрытых условиях с варьированием температуры в диапазоне 130-170 °С при давлении 12-13 бар изб. Загрузка исходной смеси в реактор составляла 135 г, суммарная начальная концентрация лактата аммония и молочной кислоты составляла 1,765 моль/кг. Начальная концентрация *n*-бутанола – 10,4 моль/кг.

Анализ реакционной массы показал, что в ней присутствуют исходные реагенты - лактат аммония, бутанол, вода, а также продукты их превращений – бутил лактат, лактамид и аммиак. По ходу реакции концентрация лактата аммония и свободной молочной кислоты, которая пренебрежимо мала по сравнению с лактатом аммония, снижается, однако сумма концентраций бутил лактата и лактамида в течение реакции остается равной убыли концентрации исходного лактата аммония, что более наглядно отражено на рис. 8.2.

Данная зависимость и полный материальный баланс реакционной массы говорят о том, что бутил лактат и лактамид являются единственными продуктами превращения лактата аммония (и свободной молочной кислоты), других побочных и сопутствующих продуктов (по молочной кислоте) не образуется, а также можно судить о мольном балансе, что говорит об адекватности проведения эксперимента.

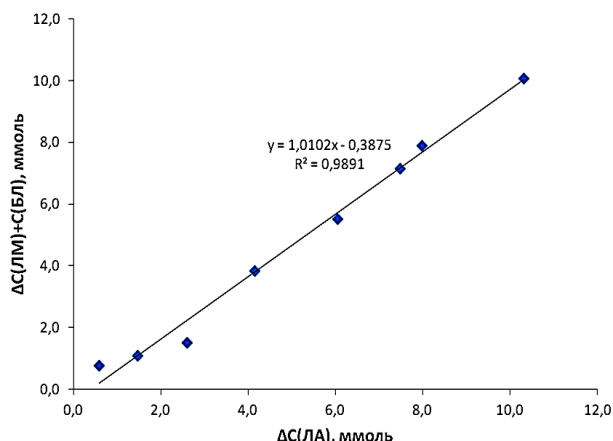
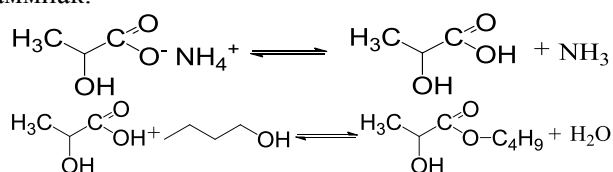


Рис. 8.2. Корреляция сумм изменения текущих концентраций бутиллактиата (БЛ) и лактамида (ЛМ) с изменением концентрации лактата аммония (ЛА) для эксперимента проведенном при 130 °С. Прямой -1 обозначено линейное описание массива точек данной зависимости

Fig. 8.2. Correlation of the sum of the change in the current concentrations of butyl lactate (BL) and lactamide (LM) with the change in the concentration of ammonium lactate (LA) for the experiment conducted at 130 °C. The line -1 indicates the linear description of the array of points of this dependence

Наличие молочной кислоты в реакционной массе обусловлено протеканием реакции термического разложения лактата аммония на кислоту и аммиак.



Образование лактамида в данной системе возможно по двум маршрутам. Первый – амидирование бутиллактиата, и второй – амидирование молочной кислоты аммиаком, выделившимся по реакции разложения лактата аммония, описанной выше.

Однако, на начальном этапе скорости накопления бутиллактиата (БЛ) и лактамида (ЛМ) относительно расходования молочной кислоты и лактата аммония (МК+ЛА) имеют равный порядок, что говорит о параллельном характере реакций. Затем скорость накопления БЛ замедляется, а скорость накопления ЛМ возрастает, что более наглядно отражено на рис. 8.3. Важно отметить, что вплоть до окончания проведения процесса оба вещества продолжают накапливаться. Параллельный характер реакций образования БЛ и ЛМ на начальном этапе и факт того, что на заключительном этапе эксперимента не происходит снижение концентрации БЛ при одновременном активном образовании ЛМ, говорит о втором маршруте образования лактамида в системе – амидирование молочной кислоты.

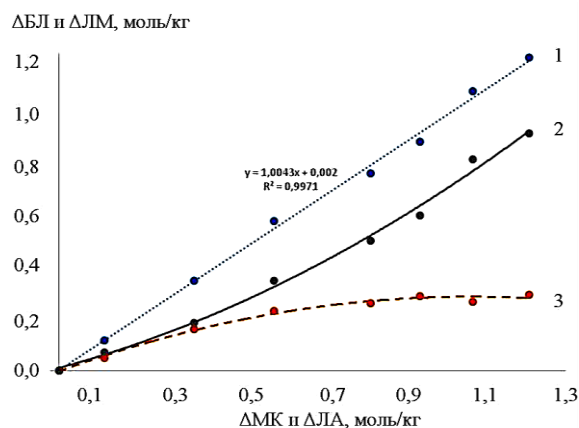
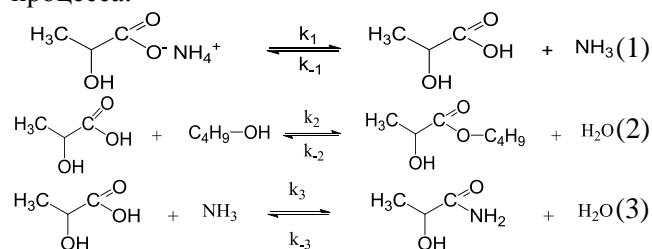


Рис. 8.3 Корреляция изменения текущих концентраций бутиллактиата и лактамида, а также их суммы с изменением текущей концентрации молочной кислоты и лактата аммония для эксперимента при 150 °С. Прямая 1 – суммарная селективность бутиллактиата и лактамида по молочной кислоте и лактату аммония. Кривая 2 – селективность лактамида по молочной кислоте и лактату аммония. Кривая 3 – селективность бутиллактиата по молочной кислоте и лактату аммония

Fig. 8.3. Correlation of changes in the current concentrations of butyl lactate and lactamide, as well as their sum, with changes in the current concentrations of lactic acid and ammonium lactate for the experiment at 150 °C. Direct 1 – total selectivity of butyl lactate and lactamide for lactic acid and ammonium lactate. Curve 2 – the selectivity of lactamide for lactic acid and ammonium lactate. Curve 3 – selectivity of butyl lactate for lactic acid and ammonium lactate

Рассмотренные корреляции согласуются со следующей схемой протекания некаталитического процесса:



На основании представленной схемы превращений была предложена кинетическая модель (система дифференциальных уравнений), описывающая изменение концентраций компонентов реакционной массы от времени:

$$\begin{array}{l} -\frac{d[\text{ЛА}]}{dt} = k_1[\text{ЛА}] - k_{-1}[\text{МК}][\text{NH}_3] \\ \frac{d[\text{МК}]}{dt} = k_1[\text{ЛА}] - k_{-1}[\text{МК}][\text{NH}_3] - k_2[\text{МК}][\text{БУ}] + k_{-2}[\text{БЛ}][\text{H}_2\text{O}] - k_3[\text{МК}][\text{NH}_3] \\ \quad + k_{-3}[\text{ЛМ}][\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_1[\text{ЛА}] - k_{-1}[\text{МК}][\text{NH}_3] - k_3[\text{МК}][\text{NH}_3] + k_{-3}[\text{ЛМ}][\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{d[\text{БУ}]}{dt} = -k_2[\text{МК}][\text{БУ}] + k_{-2}[\text{БЛ}][\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{МК}][\text{БУ}] - k_{-2}[\text{БЛ}][\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{МК}][\text{NH}_3] - k_{-3}[\text{ЛМ}][\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{d[\text{ЛМ}]}{dt} = k_3[\text{МК}][\text{NH}_3] - k_{-3}[\text{ЛМ}][\text{H}_2\text{O}] \end{array}$$

где ЛА – лактат аммония, МК – молочная кислота, БУ – *n*-бутанол, ЛМ – лактамид, k_1 и k_{-1} – константы прямой и обратной реакции разложения и образования лактата аммония, k_2 и k_{-2} – константы прямой и обратной реакции этерификации молочной кислоты и бутанола, k_3 и k_{-3} – константы соответственно прямой и обратной реакции амидирования молочной кислоты аммиаком.

Вычисление параметров дифференциальных уравнений проводилось методом минимизации сумм квадратов отклонений расчетных и экспериментальных зависимостей концентраций веществ, участвующих в процессе, от времени эксперимента.

Полученные параметры кинетической модели представлены в табл. 8.1. Порядок величины

константы равновесия реакции (2) ($K_{2eq} = k_2/k_{-2}$) согласуется с величинами, приведенными в научной литературе [323].

Отклонения значений от литературных данных может быть связано с различиями условий проведения экспериментов. Достоверность аппроксимации (R^2) для линейной регрессии зависимости констант скоростей от температуры составляла не менее $R^2 = 0,97$. Полученное математическое описание некаталитического взаимодействия лактата аммония и *n*-бутанола адекватно описывает экспериментально полученную динамику изменения концентраций действующих веществ во времени (рис. 8.4, 8.5, 8.6).

Таблица 8.1

Параметры кинетической модели в интервале температур 130-170 °C
Table 8.1. Parameters of the kinetic model in the temperature range 130-170 °C

T, °C	k_1 , 1/мин	k_{-1} , л/(моль·мин)	k_2 , л/(моль·мин)	k_{-2} , л/(моль·мин)	k_3 , л/(моль·мин)	k_{-3} , л/(моль·мин)
130	0,002	0,015	0,005	0,0038	0,08	0,0019
150	0,0072	0,048	0,0075	0,006	0,29	0,004
170	0,025	0,1	0,006	0,009	0,55	0,0085
130÷170	$2,74 \cdot 10^9 \cdot \exp(-11267/T)$	$2,24 \cdot 10^7 \cdot \exp(-8491,1/T)$	$30,84 \cdot \exp(-3518/T)$	$53,51 \cdot \exp(-3849/T)$	$1,8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-8643,7/T)$	$2,97 \cdot 10^4 \cdot \exp(-6681/T)$
R ²	0,9996	0,9895	0,9999	0,9999	0,9732	0,9990

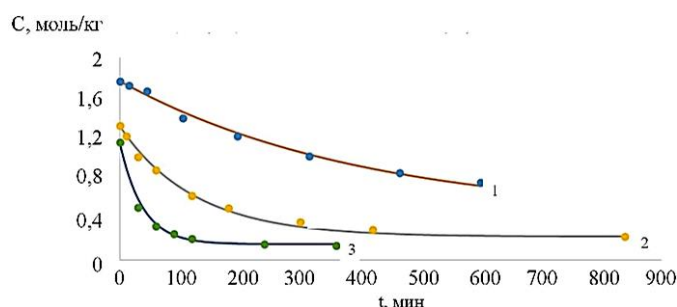


Рис. 8.4. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования на примере динамики изменения концентрации лактата аммония при 130 °C, 150 °C и 170 °C. Кривая 1 – экспериментальные точки и модельное описание при 130 °C, Кривая 2 – экспериментальные точки и модельное описание при 150 °C, Кривая 3 – экспериментальные точки и модельное описание при 170 °C

Fig. 8.4. Comparison of experimental data and simulation results on the example of the dynamics of changes in the concentration of ammonium lactate at 130 °C, 150 °C and 170 °C. Curve 1 – experimental points and model description at 130 °C, Curve 2 – experimental points and model description at 150 °C, Curve 3 – experimental points and model description at 170 °C

Выводы

По итогам данной работы получены следующие результаты – проанализирован компонентный состав реакционной смеси, определены маршруты образования целевого и побочного продуктов, предложена схема протекания процесса. А

также предложена кинетическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные зависимости. Полученная модель может быть использована для расчета реактора синтеза бутиллактата – продукта «зеленой химии».

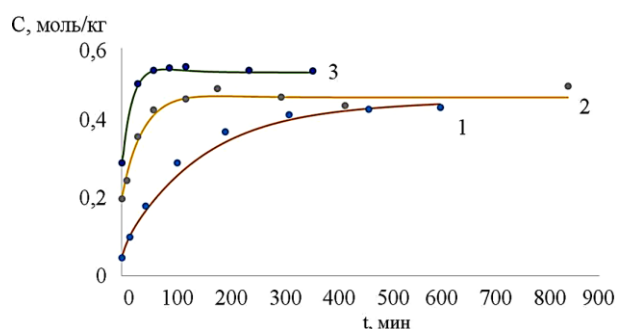


Рис. 8.5. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования на примере динамики изменения концентрации целевого продукта - бутиллактата при 130 °C, 150 °C и 170 °C. Кривая 1 – экспериментальные точки и модельное описание при 130 °C, Кривая 2 – экспериментальные точки и модельное описание при 150 °C, Кривая 3 – экспериментальные точки и модельное описание при 170 °C

Fig. 8.5. Comparison of experimental data and simulation results on the example of the dynamics of changes in the concentration of the target product-butyl lactate at 130 °C, 150 °C and 170 °C. Curve 1 – experimental points and model description at 130 °C, Curve 2 – experimental points and model description at 150 °C, Curve 3 – experimental points and model description at 170 °C

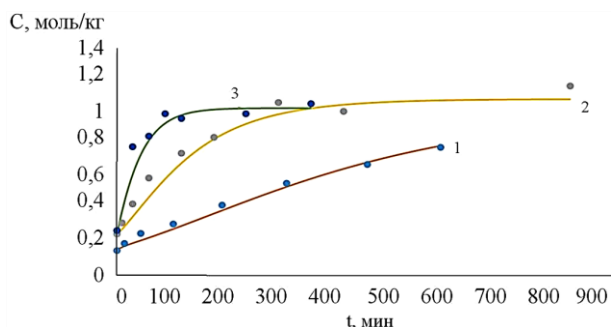


Рис. 8.6. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования на примере динамики концентрации побочного продукта – лактамида при 130 °С, 150 °С и 170 °С. Кривая 1 – экспериментальные точки и модельное описание при 130 °С, Кривая 2 – экспериментальные точки и модельное описание при 150 °С, Кривая 3 – экспериментальные точки и модельное описание при 170 °С

Fig. 8.6. Comparison of experimental data and simulation results on the example of the dynamics of the concentration of the by-product-lactamide at 130 °C, 150 °C and 170 °C. Curve 1 – experimental points and model description at 130 °C, Curve 2 – experimental points and model description at 150 °C, Curve 3 – experimental points and model description at 170 °C

9. ПРИНЦИПЫ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ: ПРИМЕР ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОСФОРА И СЕРЫ С УЧАСТИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Изучение процессов трансформации неорганических (элементного фосфора и элементной серы) и органических (формальдегид, акриламид) мономеров под воздействием физических и химических агентов проводится на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева в течение более двадцати лет. Этот период характеризовался значительным ростом интереса к зеленым технологиям в целом и к зеленой химии в частности.

Зеленая химия – относительно новое научное направление, которое в общем виде можно охарактеризовать как разработку химических продуктов и процессов, снижающих или исключаящих использование и/или производство опасных веществ. В наиболее упрощенном варианте зеленая химия представляет собой любое усовершенствование химических процессов, которое не ухудшает состояние окружающей среды.

Базовые положения этой области химической науки – так называемые 12 принципов зеленой химии, сформулированы П. Анастасом и Дж. Уорнером [324]:

1. Упреждение: Лучше не допускать образования отходов, чем заниматься их переработкой или уничтожением.

2. Экономия атомов: Методы синтеза должны разрабатываться таким образом, чтобы в состав конечного продукта включалось как можно больше атомов реагентов, использованных в ходе синтеза.

3. Снижение опасности процессов и продуктов синтеза: Во всех практически возможных случаях следует стремиться к использованию или синтезу веществ, не токсичных или мало токсичных для человека и окружающей среды.

4. Конструирование «зеленых» материалов: Технологии должны обеспечивать создание новых материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками и наименьшей токсичностью.

5. Использование менее опасных вспомогательных реагентов: Использование вспомогательных реагентов (растворителей, экстрагентов и т. д.) в процессах синтеза следует по возможности избегать. Если это невозможно, ключевым является параметр токсичности.

6. Энергосбережение: Следует отдавать себе отчет в экологических и экономических последствиях, связанных с затратами энергии в химических процессах. Желательно осуществлять процессы синтеза при комнатной температуре и атмосферном давлении.

7. Использование возобновляемого сырья: Во всех случаях, когда это технически возможно и экономически допустимо, следует отдавать предпочтение возобновляемому сырью.

8. Уменьшение числа промежуточных стадий: Следует минимизировать или вообще отказаться от ненужных промежуточных производных (блокирующие группы, протекторы, промежуточные модификаторы физических и химических процессов), поскольку промежуточные стадии сопряжены с генерацией дополнительных отходов и с потреблением реагентов.

9. Использование каталитических процессов: Каталитические процессы (с возможно большей селективностью) предпочтительнее по сравнению со стехиометрическими реакциями.

10. Биоразлагаемость: Химический дизайн продуктов должен обеспечивать их легкую деградацию в конце жизненного цикла, не приводящую к образованию соединений, опасных для окружающей природной среды.

11. Обеспечение аналитического контроля в реальном масштабе времени: Для предотвращения образования опасных отходов следует развивать аналитические методы, обеспечивающие возможности мониторинга и контроля в реальном масштабе времени.

12. Предотвращение возможности аварий: Химические соединения, используемые в технологических процессах, должны присутствовать в формах, минимизирующих вероятность химических аварий (выбросов сильнодействующих ядовитых веществ, взрывов, пожаров).

В той или иной степени, каждый химик следует какому-либо из перечисленных принципов, например, используя катализаторы или сокращая количество стадий химического синтеза. Однако зеленая химия не ограничивается реализацией какого-то одного принципа, фактически это новая философия химии, предусматривающая комплексное рассмотрение и совершенствование химического процесса от исходного сырья до конечных продуктов с реализацией наибольшего количества принципов зеленой химии.

Представленные ниже исследования базируются на различных принципах зеленой химии, однако в качестве основополагающих были выбраны принцип использования менее опасных вспомогательных реагентов (в частности, растворителей) и принцип энергосбережения.

Одним из наиболее важных направлений внедрения зеленой химии является разработка и исследование новых растворителей [325]. Активно исследуются такие альтернативные реакционные среды, как процессы без растворителя [326, 327], так называемые более безопасные растворители [328], глубокие эвтектические растворители [329-332], сверхкритические флюиды [333-335]. Отдельного упоминания заслуживают ионные жидкости (ИЖ), обладающие многими уникальными свойствами, которые полезны в процессах полимеризации, что объясняет наш интерес к этим веществам. В последние десятилетия было опубликовано значительное количество исследований, посвященных ИЖ в контексте принципов зеленой химии, где ИЖ рассматриваются как потенциальная альтернатива летучим органическим растворителям [336].

Что касается энергосбережения при проведении химических процессов, то существует широкий спектр нетермических (то есть не использующих подвод энергии в виде нагрева реакционного сосуда с последующей передачей энергии реакционной системе путем конвекционного переноса) методов активации химических процессов: фотохимический, ультразвуковой, механохимический, микроволновый, радиационно-химический методы. Последние два из перечисленных методов применялись в наших исследованиях.

Синтез фосфорсодержащих полимеров.

Первоначальной целью данного исследования было совершенствование метода синтеза широко используемого полимерного (красного) фосфора с различными легирующими веществами, а именно фосфорсодержащих полимеров (ФСП). Этот подход предусматривал поиск путей снижения воздействия на окружающую среду существующих технологий производства красного фосфора (высокие давление и температура, а также токсичные отходы). Белый фосфор (неорганический мономер) обладает высокой реакционной способностью, однако легко воспламеняется и высокотоксичен. Поэтому радиационно-инициированный синтез ФСП в различных условиях был изучен для разработки процесса, отвечающего принципам зеленой химии [337]. В этих исследованиях в качестве компонентов реакционных сред использовали ИЖ на основе имидазолия и пирролидиния (4 и 5 принципы зеленой химии). ИЖ обладают многими полезными свойствами, включая невоспламеняемость, термостойкость, высокую электропроводность, низкое давление пара и т. д. Кроме того, вариативность катионов и анионов в составе ИЖ позволяет настраивать свойства ИЖ в широком диапазоне [338]. Например, сообщалось, что растворимость элементного фосфора в ИЖ зависит от их структуры [339]. ИЖ могут использоваться не только в качестве растворителя, но и в качестве катализатора [340] и стабилизирующей среды [336].

В наших исследованиях ФСП было обнаружено, что добавление ИЖ в схему процесса приводит к высокому выходу продукта и высокой селективности реакции без промежуточных превращений (2, 8 и 9 принципы зеленой химии). Проведение процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении позволяет снизить энергетическое воздействие на окружающую среду (6 принцип зеленой химии). Кроме того, ИЖ стабильны при облучении и могут быть переработаны после разделения ФСП (7 принцип зеленой химии).

Было обнаружено, что константы скорости реакции сильно зависят от структуры и концентрации ИЖ в реакционной среде. Поэтому в последующих исследованиях были предприняты попытки контролировать радиационно-химические процессы путем добавления различных ИЖ. С этой целью использовали ИЖ на основе катионов имидазолия и пирролидиния, а также фосфониевые ИЖ с аналогичными алкильными цепями [341]: 1-бутил-3-метилимидазолия трифторметилсульфонат [BuMeIm]CF₃SO₃, 1-бутил-3-метилимидазолия тет-

рафторборат $[\text{BuMeIm}]\text{BF}_4$, 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат $[\text{BuMeIm}]\text{PF}_6$, 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифтор-метилсульфонил)имид $[\text{EtMeIm}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 1-бутил-1-метилпирролидиния бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{BuMePyr}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 1-гексил-3-метилимидазолия трис(пентафторэтил)трифторфосфат $[\text{HeMeIm}](\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3$, триэтилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{Et}_3\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, триэтилоктилфосфония бис(трифторметил-сульфонил)имид $[\text{Et}_3\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, три-*n*-бутилметилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{MeP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, три-*n*-бутилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{OcP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, три-*n*-бутилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{DdP}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, три-*n*-бутилоктилфосфония тетрафторборат $[\text{Bu}_3\text{OcP}]\text{BF}_4$, три-*n*-бутилоктилфосфония тетрафторборат $[\text{Bu}_3\text{DdP}]\text{BF}_4$, три-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат $[\text{Bu}_3\text{MeP}](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$, 1-*n*-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторборат $[\text{BuMe}_2\text{Im}]\text{BF}_4$.

Элементный фосфор растворяли в смеси диметилсульфоксид (ДМСО) – бензол (1:1) с добавлением ИЖ (0,1-0,2 М для различных ИЖ). Радиационное инициирование процессов проводили с помощью гамма-излучения ^{60}Co (мощность поглощенной дозы $P = 0,59$ Гр/с, ферросульфатная дозиметрическая система) при 298 К. Бензол был выбран в качестве основного компонента реакционной среды из-за его высокой радиационной стойкости и высокой растворяющей способности по отношению к фосфору (и сере), несмотря на то, что бензол – летучее органическое соединение. Продукты реакции (ФСП) характеризовались методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии (Bruker Tensor 27M), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3М) и сканирующей электронной микроскопии (Tesla BS 340).

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии характерны для ФСП. Элементный состав – P: 67-70% мас.; C: 6-7 мас.%; H: 1,8-2 мас.%; и O: < 20 мас.%; химические связи – P–O–H (1460 см^{-1}), P–O (1380 см^{-1}), P–H (1150 и 970 см^{-1}) и P–C (720 см^{-1}), P–P (слабые полосы поглощения при 500 см^{-1}) [342].

Константы скорости реакции (k) для полимеризации были рассчитаны на основе кинетического анализа остаточной концентрации элементного фосфора в реакционной смеси в процессе облучения (йодная титриметрия [347, 348]). Обнаружено значительное влияние природы ИЖ на скорость и энергетическую эффективность (радиационно-химический выход) радиационно-химического

процесса. После добавления ИЖ радиационно-химический выход увеличился на два порядка по сравнению с процессом без ИЖ. Это может быть связано с промежуточным образованием комплексов ИЖ– P_4 , структурированием растворов элементного фосфора ИЖ или возрастанием вклада ионно-радикальных процессов (как правило, радиационно-индуцированная полимеризация белого фосфора протекает по радикальному механизму).

Образование комплексов ИЖ– P_4 может происходить в результате слабых взаимодействий в ароматическом растворителе (бензоле). Данное предположение основано на данных ^{31}P ЯМР и квантово-химических расчётов для системы $\text{P}_4\text{--C}_6\text{H}_6$ [343, 344]. Структурирование и образование наноагрегатов белого фосфора может быть индуцировано добавлением в раствор амфифильных соединений (ИЖ). В некоторых исследованиях сообщалось об образовании клатратов [345] и трубчатых структур с прямоугольным поперечным сечением вокруг катионов ИЖ [346] в системе бензол–ИЖ. Ионно-радикальные процессы могут быть важны для агрегации ионов. Примечательно, что описанные процессы протекают эффективно в присутствии имидазолиевых ИЖ, введение фосфониевых ИЖ к подобным результатам не приводит, поскольку последние могут захватывать сольватированные электроны и ингибировать процесс полимеризации белого фосфора [347].

В процессе полимеризации молекула тетрафосфора ведет себя аналогично молекуле олефина, причем эффективность полимеризации олефинов в присутствии ИЖ практически не зависит от типа катиона ИЖ [343].

Вышеперечисленные положения говорят о сложной зависимости константы скорости описанных процессов от концентрации и природы ИЖ. В то же время, образование структур ИЖ– P_4 , а также взаимодействие между реакционными компонентами и промежуточными продуктами радиолитического разложения приводят к изменению кинетического порядка реакции белого фосфора с первого на второй [337].

При протекании подобных процессов инициирования полимеризации белого фосфора важно оценить стерический фактор, например, сравнивая площадь поперечного сечения S молекулы ИЖ и комплекса ИЖ– P_4 (табл. 9.1), которая в первом приближении пропорциональна $V^{2/3}$ (V – молярный объем ИЖ).

В случае одного и того же катиона ($[\text{BuMeIm}]^+$) увеличение площади поперечного сечения соответствует увеличению константы скорости. Это объясняется структурными изменениями

в реакционной среде вследствие захвата активных переходных продуктов молекулами ИЖ.

Таким образом, можно полагать, что концентрация белого фосфора в таких системах может колебаться в зависимости от сольватационных взаимодействий. Влияние ИЖ, как компонента реакционной среды, на параметры реакции (например, значение константы скорости) позволяет точно подобрать условия протекания процесса, что является важным фактором в контексте зеленой химии.

Таблица 9.1

Константы скорости (k) и площади поперечного сечения (S) имидазольевых ИЖ

Table 9.1. Rate constants (k) and cross-sectional area (S) of imidazolium IJs

ИЖ	k , л/(моль·мин), [ИЖ] ₀ /[P ₄] ₀ = 10	$S \sim V^{2/3}$, нм ²
[BuMeIm]BF ₄	0,12	0,47
[BuMeIm]PF ₆	0,45	0,49
[BuMeIm]CF ₃ SO ₃	0,63	0,52
[BuMePyr]N(SO ₂ CF ₃) ₂	0,50	0,62
[HeMeIm](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃	0,12	0,75

Процессы с участием фосфониевых ИЖ продемонстрировали несколько интересных особенностей. Поэтому было принято решение подробно исследовать систему с [Et₃OcP]N(SO₂CF₃)₂.

Синтезированы ФСП на основе белого фосфора в системе пропанол-2-бензол-ИЖ (молярное соотношение бензол:пропанол-2 6,5:1, [ИЖ] = 0,1-0,2 М для различных ИЖ) при гамма-излучении ⁶⁰Со при 298 К. Продукты реакции (ФСП) были охарактеризованы с помощью элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии (Bruker Tensor 27M), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3М), сканирующей электронной микроскопии (Tesla BS 340), просвечивающей электронной микроскопии и ³¹P и ¹H ЯМР-спектроскопии. Характеристики ФСП совпадали с коммерческими продуктами красного фосфора и ранее синтезированных образцов [344]. Образцы ФСП, а также образцы, синтезированные в чистом растворе бензола (эталонный образец), обладали аморфной структурой по данным рентгеноструктурного анализа. Средний размер частиц (0,25 мкм) был намного меньше, чем у контрольного образца (11 мкм), вероятно, из-за снижения растворимости ФСП в системе с полярным пропанолом-2 по сравнению с таковым в чистом бензоле.

Элементный состав образца ФСП был аналогичен элементному составу ранее синтезированных образцов – P: 56 мас.%; C: 6 мас.%; H: 3 мас.%; и O: ~35 мас.% (возможный обрыв цепи органическими радикалами приводит к химическому включению бензольных фрагментов и присутствию C и H в образце; присутствие кислорода также является результатом включения кислородсодержащих органических радикалов, которые инициируют полимеризацию, или результатом частичного окисления поверхности образца). Высокое содержание C (68 мас.%) в поверхностных слоях (как определено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) является результатом сорбции молекул растворителя на поверхности частиц ФСП. Результаты СЭМ и ПЭМ показали наличие сферических и эллиптических частиц в образце ФСП с размерами 10-140 нм; около 45% наночастиц имели размер 30-50 нм.

В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения 490-520 см⁻¹, характерные для связи P–P, а также 1400 и 1010 см⁻¹ – включение органических фрагментов бензола в полученный полимер [348].

Спектры ³¹P ЯМР, зарегистрированные для образцов ФСП, демонстрируют наличие следующих связей: P–Ph (~0 м.д.), P–H (7 м.д.), O=P–H или HO–P–H (16 м.д.), P–P, характерные для полимерных фосфорсодержащих продуктов (~30 м.д.) и P–P белого фосфора (-450 – -460 м.д.) [26]. Спектры ¹H ЯМР демонстрируют наличие следующих связей: CPh–H (7,7 м.д.), P–H (5,1 м.д.) и P(O)–H (4,8 м.д.).

Как уже упоминалось выше, белый фосфор – довольно опасное вещество, в то же время он является очень важным реагентом в синтезе фосфорорганических соединений. Для выяснения возможности замены элементного фосфора на ФСП, синтезированные ФСП были протестированы в Институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (Иркутск) путем оценки взаимодействия ФСП с α -метилстиролом в сверхосновной среде (реакция Трофимова-Гусарова, схема 1) при 393 К в течение 3 ч в КОН–ДМСО [344].

Продуктами этой реакции являются оксид бис(2-фенилпропил)фосфина **1**, оксид трис(2-фенилпропил)фосфина **2** и фосфинит калия(2-фенилпропил) **3**. Конверсия составила 100% в пересчете на фосфор или 17% на α -метилстирол [344]. При использовании в качестве исходного реагента коммерчески доступного красного фосфора продуктом был только третичный оксид фосфина **2** (выход 15%; конверсия фосфора и α -метилстирола составила 82% и 18% соответственно). Таким образом, можно заключить, что полученные ФСП

предпочтительнее обычного красного фосфора для синтеза фосфорорганических соединений.

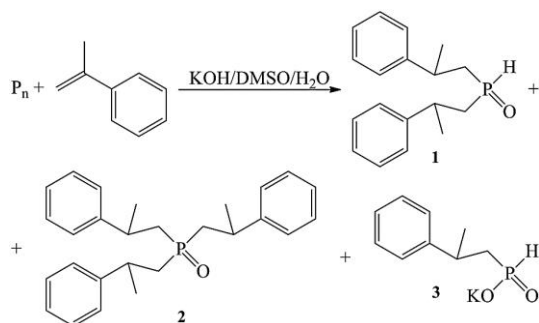


Схема 9.1. Реакция Трофимова-Гусарова между ФСП и α -метилстиролом в сверхосновной среде
Scheme 9.1. Trofimov-Gusarov reaction between PCP and α -methylstyrene in a superbasic medium

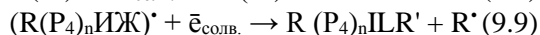
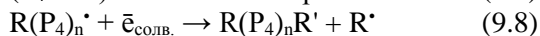
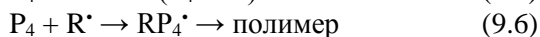
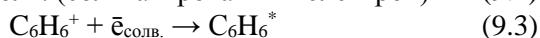
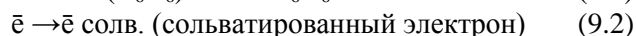
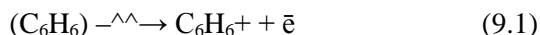
В целях более подробного изучения влияния среды были проведены эксперименты по синтезу ФСП в реакционных средах, состоящих только из двух веществ – бензола и ИЖ. Были использованы следующие ИЖ: [BuMeIm]BF₄, [Bu₃OcP]BF₄, [Bu₃OcP]N(SO₂CF₃)₂.

Фосфорсодержащие полимеры ФСП1, ФСП2 и ФСП3 были синтезированы в присутствии [BuMeIm]BF₄, [Bu₃OcP]BF₄ и [Bu₃OcP]N(SO₂CF₃)₂, соответственно. ФСП1 и ФСП2 имели оранжевый цвет, в то время как ФСП3 красно-оранжевый.

Элементный состав всех синтезированных ФСП был одинаковым – P: 42-52; C: 6-10; H: 2-7; O: 34-49 мас.%. Кислород присутствует из-за контакта ФСП с воздухом. Также было обнаружено обогащение поверхностных слоев углеродом (20-30 мас.%), фтором (1 мас.%, ФСП1) и азотом (9 мас.%, ФСП3).

Кинетика полимеризации элементарного фосфора была изучена для систем с различными начальными концентрациями фосфора (системы 1-3 с [BuMeIm]BF₄, 4-6 с [Bu₃OcP]BF₄, 7-9 с [Bu₃OcP]N(SO₂CF₃)₂. Системы облучали гамма-квантами ⁶⁰Co (мощность поглощенной дозы P = 0,237 или 0,126 Гр·с⁻¹ с использованием дозиметрической системы сульфата железа) при 298 К. Сравнение кривых кинетики полимеризации в системах с тетрафторборатсодержащими ИЖ показывает, что степень конверсии элементарного фосфора проходит через максимум при увеличении начальной концентрации белого фосфора, оставаясь низкой при низких или высоких начальных концентрациях. В системах с фосфониевыми ИЖ наблюдался индукционный период вне зависимости от начальных концентраций элементарного фосфора.

Была предложена следующая схема механизма полимеризации P₄ в бензольном растворе в присутствии ИЖ:



Брутто-уравнение скорости реакции, описывающее вышеприведенную схему, выглядит следующим образом:

$$-d[P_4]/dt = k_{\text{eff}}[P_4]^2 \quad (9.13)$$

Линеаризация кинетических кривых в координатах (1/[P₄]) – t показала, что реакция имеет второй порядок по отношению к белому фосфору.

Среди исследуемых систем (как с имидазольевыми, так и с фосфониевыми ИЖ) эффективные константы скорости радиационно-химической полимеризации элементарного фосфора (табл. 9.2), рассчитанные по экспериментальным данным, были выше для систем с низкими начальными концентрациями элементарного фосфора, [P₄]₀.

Как уже упоминалось ранее, при низкой концентрации ИЖ эффективная константа скорости процесса зависит от концентрации ИЖ из-за подвижного равновесия P₄ + ИЖ ↔ [P₄·ИЖ]. Данные табл. 9.2 показывают, что эффективная константа скорости также зависит от соотношения [P₄]₀/[ИЖ]₀.

Предположительно, это является результатом способности ИЖ структурировать растворы посредством межмолекулярных взаимодействий [349, 350]. Взаимодействия, приводящие к структурной организации и влиянию на процесс, рассматривались в рамках модели топохимической контрактной сферы:

$$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) = \ln k_T + n \cdot \ln t, \quad (9.14)$$

где α – конверсия, k_T – константа топохимической реакции, n – кинетический параметр, t – время реакции (табл. 9.2). Сложная зависимость константы топохимической реакции от соотношения [P₄]₀/[ИЖ]₀ подчеркивает значительное влияние ИЖ в качестве структурирующего агента на полимеризацию элементарного фосфора.

Примечательно, что коэффициенты корреляции для систем 7-9 с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом были ниже ($R = 0,81-0,93$), чем для систем 1-6 с анионами тетрафторбората ($0,94-0,99$). Данные СЭМ иллюстрируют, что системы 7-9 с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом могут образовывать плоские сетки в растворе, в то время как системы 1-6 с тетрафторборат-анионом с

большой вероятностью образуют сферические и эллипсоидные мицеллярные структуры. Таким образом, бис (трифторметилсульфонил)имид-содержащие системы 7-9 в меньшей степени соответствуют топохимической модели сжимающейся сферы, чем системы, содержащие тетрафторборат-анион 1-6.

Таблица 9.2

Характеристики радиационно-химической полимеризации элементарного фосфора
Table 9.2. Characteristics of radiation-chemical polymerization of elemental phosphorus

№ системы	$[P_4]_0$, мМ	$[P_4]_0/[ИЖ]_0$	k_{eff} , л/моль с	$\ln k_T$	D , кГр	α_{max}	R	
1	$P_4-C_6H_6-[BuMeIm]BF_4$	31	1,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-10,9	3,4	0,87	0,99
2		102	4,1	$7,1 \cdot 10^{-5}$	-5,9	0,9	0,33	0,94
3		161	6,4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-8,2	0,9	0,54	0,97
4	$P_4-C_6H_6-[Bu_3OcP]BF_4$	37	1,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-14,9	1,8	0,66	0,99
5		95	3,8	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-25,6	3,6	0,14	0,99
6		158	6,3	$4,9 \cdot 10^{-5}$	-14,9	3,6	0,43	0,96
7	$P_4-C_6H_6-[Bu_3OcP]N(SO_2CF_3)_2$	36	1,4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-8,4	3,6	0,71	0,97
8		99	4,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-15,6	1,8	0,50	0,93
9		158	6,3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-13,2	1,7	0,46	0,81

k_{eff} – эффективная константа скорости полимеризации, $\ln k_T$ – логарифм константы топохимической реакции, D – поглощенная доза для достижения максимальной конверсии (α_{max}), R – коэффициент корреляции. $T = 298$ К, $P = 0,126$ Гр/с, $[ИЖ]_0 = 0,025$ М
 k_{eff} is the effective polymerization rate constant, $\ln k_T$ is the logarithm of the topochemical reaction constant, D is the absorbed dose to achieve the maximum conversion (α_{max}), R is the correlation coefficient. $T = 298$ К, $P = 0.126$ Gy/s, $[IL]_0 = 0.025$ M

Основываясь на известной зависимости скорости реакции от концентрации амфифильного соединения для мономеров с двойными связями [351], можно предположить, что сложная зависимость константы топохимической реакции от соотношения $[P_4]_0/[ИЖ]_0$ является результатом двух конкурирующих процессов: образования комплексов $[ИЖ \cdot P_4]$ при низких концентрациях фосфора и образования мицеллярных структур с повышенным содержанием элементарного фосфора при высоких концентрациях фосфора.

Таким образом, процесс радиационно-химической полимеризации элементарного фосфора может быть адаптирован для удовлетворения потребностей экспериментаторов путем добавления различных ИЖ за счет высокой чувствительности реакции к характеристикам среды, ее составу и физико-химическим свойствам.

Форма частиц ФСП может контролироваться путем изменения типа аниона ИЖ. Анион тетрафторбората способствовал образованию сферических и эллипсоидальных частиц, в то время как анион бис(трифторметилсульфонил)имида приводил к образованию сферических частиц. В обоих случаях синтезированные ФСП были аморфными со слоистой структурой, а структура полимеров содержала фрагменты реакционной среды.

Тип ИЖ и отношение начальной концентрации элементарного фосфора к ИЖ существенно влияли на эффективную константу скорости радиационно-химической полимеризации элементарного фосфора. Образование ФСП соответствовало кинетике второго порядка по отношению к элементарному фосфору, оптимальная поглощенная доза для синтеза находилась в диапазоне 1,7-3,6 кГр.

Взаимодействие ионных жидкостей с элементарной серой

По сравнению с другими простыми веществами, элементарная сера вызывает интерес с точки зрения ее использования в качестве реагента в органическом синтезе [352] и синтезе высокомолекулярных соединений на ее основе [353-356]. Ключевой стадией упомянутых технологических процессов является переход серы в бирадикальную форму, протекающий при температуре 433 К с открытием ее восьмичленного кольца. Известно также, что сера может выступать в качестве электрофильного реагента, например, в реакциях с аминами, а E_a анионного раскрытия кольца S_8 (109 кДж/моль) меньше по сравнению с термическим раскрытием (150,95 кДж/моль) [357]. Можно предположить, что физико-химические особенности определенных ИЖ, такие как наличие в анионной части ИЖ локализованного отрицательного заряда, могут способствовать анионному раскрытию кольца S_8 таким нуклеофильным агентом.

Полученные нами данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P и ^{19}F позволили сделать вывод о том, что все исследованные ИЖ не вступают во взаимодействие с элементарной серой в бензольном растворе, за исключением ИЖ, в составе которых присутствует диметилфосфат-анион (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Характеристики ЯМР спектров на ядрах ^{31}P исследованных ИЖ

Table 9.3. Characteristics of ^{31}P NMR spectra of the studied ILs

ИЖ	δ исходной ИЖ, м.д.	δ ИЖ + $\text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$, м.д.
[Cmim][Me ₂ PO ₄]	3,3	2,5
[Bu ₃ DdP][BF ₄]	34,5	33,9
[Bu ₃ OcP][BF ₄]	32,2	32,5
[Bu ₃ OcP][NTf ₂]	33,6	33,8
[Bu ₃ DdP][NTf ₂]	34,1	34,0
[Bu ₃ MeP][NTf ₂]	31,9	31,8
[Et ₃ OcP][NTf ₂]	37,8	37,5
[Et ₃ DdP][NTf ₂]	37,9	37,6
[Bu ₃ MeP][Me ₂ PO ₄]	30,3; 0,9	30,3; 0,4

Были исследованы взаимодействия элементарной серой с двумя диметилфосфатсодержащими ИЖ – диметилфосфатом 3-*n*-бутилметилфосфония [Bu₃MeP][Me₂PO₄] и диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия [Cmim][Me₂PO₄].

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , и O^{17} позволяет предположить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона в соответствии со схемой 9.2.

Образование цепей, построенных повторением атомов серы, подтверждается данными масс-спектрометрии высокого разрешения и дериватографического анализа для продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой. Последовательность сигналов с *m/z*, отличающихся на 32, явно указывает на наличие протяженных последовательностей атомов серы, тогда как совокупность данных ЯМР спектроскопии свидетельствует об их связи с атомом кислорода диметилфосфат-аниона.

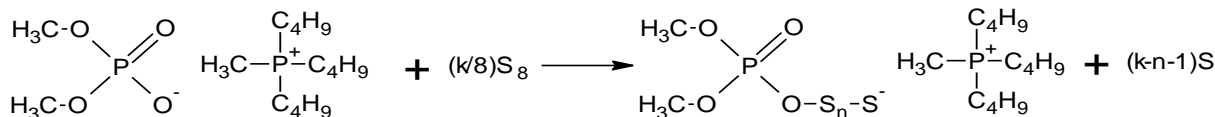


Схема 9.2. Взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой
Scheme 9.2. Interaction of tri-*n*-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with sulfur

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат-аниона цикла S₈. Продуктом данного взаимодействия является (фосфонокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония (рис. 9.1) [358].

Сходные результаты получены при исследовании взаимодействия с элементарной серой диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия. В данном случае данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , спектров MALDI и масс-спектрометрии высокого разрешения указывают на протекание реакции, со-

провождающейся присоединением серы по отрицательно заряженному атому кислорода диметилфосфат-аниона исходной ионной жидкости диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (схема 9.3).

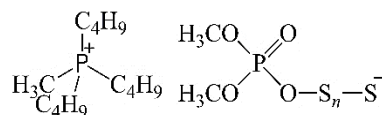


Рис. 9.1. Продукт реакции диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой – (фосфонокси)олигосульфанид три-*n*-бутилметилфосфония

Fig. 9.1. The product of the reaction of tri-*n*-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with sulfur – tri-*n*-butylmethylphosphonium (phosphonooxy)oligosulfanide

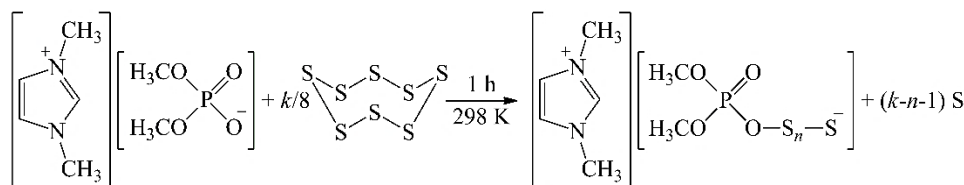


Схема 9.3. Реакция диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой
Scheme 9.3. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with sulfur

Имидазолиевый катион в реакции участия не принимает, так как регистрация двумерного ^1H -

^{15}N ЯМР спектра продукта реакции, сигналы которого были детектированы инверсным способом (по

протонам), показала отсутствие изменений в характере спин-спинового взаимодействия протонов с атомами азота катиона 1,3-диметилимидазолия.

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат аниона цикла S₈. Продуктом данного взаимодействия является (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия (рис. 9.2) [359].

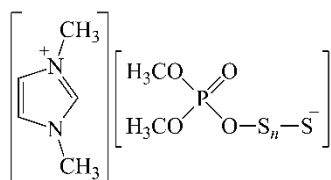


Рис. 9.2. Продукт реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой – (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия

Fig. 9.2. The product of the reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with sulfur – 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy)oligosulfanide

После установления механизма реакции и идентификации продукта взаимодействия исследуемых диметилфосфатсодержащих ИЖ с элементарной серой было выдвинуто предположение о том, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать нуклеофильным инициатором полимеризации электронодефицитных мономеров за счет своеобразной структуры с локализованным отрицательным зарядом на конце серной цепи аниона [Me₂PO₄S_n]⁻. В целях проверки выдвинутой гипотезы были проведены эксперименты по получению полимерных продуктов на основе

таких электронодефицитных мономеров как формальдегид и акриламид.

Полимеризация формальдегида в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия

Взаимодействие диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой, протекающее по механизму нуклеофильного присоединения, приводит к образованию соответствующих (фосфонокси)олигосульфанидов (схема 9.2-9.3) [359].

В свою очередь введение (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в формалин (0,2 мл на 1,2 мл раствора) способно вызывать полимеризацию формальдегида по анионному механизму (схема 9.4).

Данные комплекса методов ф/х анализа, включая ИК, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, HSQC и HMBC спектроскопии, ДСК-ТГА, MALDI-TOF, для полученного продукта свидетельствуют о том, что образующийся продукт является низкомолекулярным алколюлятом полиоксиметилена с концевой группой Me₂PO₄S_n⁻ и противоионом 1,3-диметилимидазолия.

В отсутствие инициаторов спонтанная полимеризация формальдегида с образованием продуктов, не растворимых в водной среде, развивается медленно и предполагает первоначальное образование растворимых олигомеров [360-362]. Однако под действием (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия реакция протекает с образованием нерастворимых олигомеров формальдегида почти мгновенно.



Схема 9.4. Полимеризация формальдегида в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия
Scheme 9.4. Polymerization of formaldehyde in the presence of 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy)oligosulfanide

Помимо высокой скорости образование олигоксиметилена, результаты исследования по использованию (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-

диметилимидазолия в качестве инициатора полимеризации формальдегида открывают путь к созданию технологической основы для синтеза модифи-

цированных полиоксиметиленов при помощи блочной сополимеризации с иными органическими соединениями в целях улучшения механических свойств конечного продукта [363-366]. Отличительной чертой данного процесса является его перспективность с позиций зеленой химии, так как процесс не предполагает использования дополнительных опасных для окружающей среды реагентов или реакционных сред, не требует подвода энергии как на этапе синтеза инициатора, так и при получении непосредственно полимера.

Синтез сшитого полиакриламида в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия

Для биомедицинских применений особое значение имеют полимерные сети на основе сшитого полиакриламида, способные к большому ограниченному набуханию в воде, которые получают радикальной сополимеризацией акриламида и метилен-бис-акриламида. Хотя полиакриламидные гели широко используются, значительные трудности возникают при необходимости полимеризационного формования изделий. Поэтому разработка способа, обеспечивающего инициирование полимеризации акриламида в условиях сушки его водных растворов, является важной прикладной задачей. Хотя кинетика и механизм синтеза полиакриламида тщательно изучены [367, 368], поиск новых методов инициирования полимеризации акриламида в мягких условиях продолжается [369-371].

0,2 мл (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия, полученного по выше описанному способу, добавляли к раствору 0,5 г акриламида ("Sigma-Aldrich", чистота более 99%) в 2 мл воды с последующим перемешиванием в течение 20 мин. Затем реакционную смесь оставляли при температуре 298 К и сушили. Структура полученного полиакриламида была охарактеризована с помощью РСА (Benchtop X-Ray Diffractometer, Malvern Panalytical Aeris XRD) и рентгенофлуорисцентного анализа (РФЛА).

Динамику полимеризации акриламида исследовали *in situ* в открытой ампуле, ежедневно регистрируя спектр ^1H ЯМР (Bruker СХР 200) реакционной системы. Для образца, выделенного через четыре дня после начала реакции и промывки метанолом (в расчете 10 мл CH_3OH ("Sigma-Aldrich", чистота более 99%) на 1 г геля), регистрировали спектр ^{13}C ЯМР.

0,115 г синтезированного полиакриламида, тщательно промытого метанолом и высушенного, помещали в 100 мл воды. Система термостатирова-

лась при температуре 298 К, регистрируя массу образца через определенные промежутки времени (10 мин).

Спектр ^1H ЯМР содержит сигналы 2,07 мд и 1,52 мд, относящиеся к группам CH и CH_2 полиакриламидной цепи, что согласуется с ранее описанными результатами [372], как и для данных спектроскопии ^{13}C ЯМР (сигналы 180,00 мд, 42,25 мд и 35,77 мд, относящиеся к атомам углерода $\text{C}=\text{O}$, CH и CH_2 фрагментов полученного полиакриламида). Спектры ^1H ЯМР реакционной системы, полученные при сушке водного раствора акриламида в присутствии (фосфонокси) олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия, свидетельствуют о постепенном образовании полиакриламида.

Примечательно, что полимеризация начинается только тогда, когда большая часть воды уже удалена, и не развивается в запечатанной ампуле. Данные РСА указывают на образование аморфной структуры, характерной для полиакриламида [373]. Согласно данным РФЛА, массовое содержание серы в образце полиакриламидного геля, многократно очищенном промывкой метанолом и дистиллированной водой, составляет 0,28 мас.%; спектр ^{31}P ЯМР содержит синглет с химическим сдвигом 3,28 мд (относительно 85% водной фосфорной кислоты), характерный для атома фосфора аниона диметилфосфата.

Синтезированный полиакриламид способен только к ограниченному набуханию в воде, что указывает на образование трехмерной полимерной сети. Линейность кинетической кривой набухания полиакриламида в воде в координатах $\ln[(\alpha_\infty - \alpha)/\alpha_\infty]$ от t указывает на подчиненность процесса уравнению квази-первого порядка (15) и его интегральной форме (9.16):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_\infty - \alpha) \quad (9.15)$$

$$\ln\left[\frac{(\alpha_\infty - \alpha)}{\alpha_\infty}\right] = -kt \quad (9.16)$$

где α , α_∞ – степень набухания и равновесная степень набухания полиакриламидного геля в воде; t – время; k – константа скорости набухания.

Константа скорости набухания полиакриламида в воде составляла $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а равновесная степень набухания – 7,09. Полученные кинетические данные позволяют количественно оценить среднюю молекулярную массу сегментов цепи между узлами сети в соответствии с уравнением Флори-Ренера (9.17) [374]:

$$\bar{M}_c = - \frac{d_p V_m S (\varphi^{\frac{1}{3}} - 0,5\varphi)}{\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi\varphi^2} \quad (9.17)$$

где: \bar{M}_c – средняя молекулярная масса сегментов

цепи между узлами сети; φ – объемная доля полимера, достигшего равновесного набухания; d_p – плотность полимера; V_{ms} – молярный объем растворителя; χ – параметр взаимодействия Хаггинса.

С учетом плотности полиакриламида $1,3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, объемная доля полимера (φ) при достижении равновесной степени набухания составляет 0,098. Поскольку параметр взаимодействия Хаггинса для системы полиакриламид – вода близок к 0,493 при температуре 298 К (25 °С) [375, 376], \bar{M}_c составляет около 104. Таким образом, можно за-

ключить, что использование (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в качестве инициатора полимеризации акриламида в условиях медленного высыхания его водных растворов позволяет сформировать слабо сшитую полимерную сеть с высоким водопоглощением.

В результате систематизирования вышеперечисленных положений можно предположить, что образование сшитого полиакриламидного гидрогеля протекает по схеме 9.5. В соответствии с этим механизмом инициирование полимеризации возможно только при условии высокой концентрации акриламида в реакционной системе.

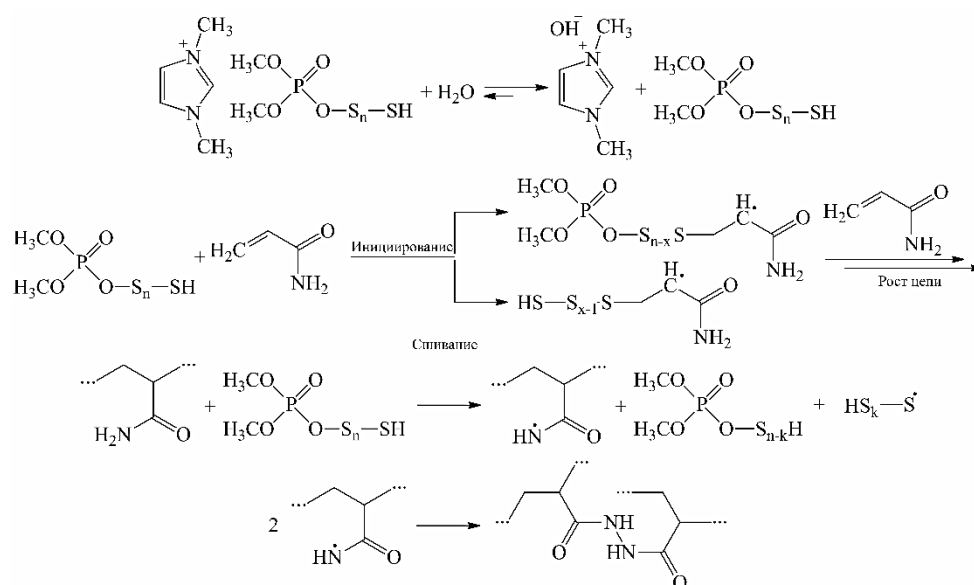


Схема 9.5. Механизм синтеза сшитого полиакриламидного геля в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия

Scheme 9.5. Mechanism of synthesis of crosslinked polyacrylamide gel in the presence of 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy) oligosulfanide

Кроме того, согласно принципу ЖМКО (принципу жестких и мягких кислот и оснований), можно ожидать только низкой скорости процессов, приводящих к сшивке цепей, что согласуется с образованием полимерных гелей с высокой равновесной степенью набухания и низкой плотностью сшивки.

Данная реакция открывает новые перспективы и способы формирования изделий из сшитого полиакриламида.

Выводы

Оценка радиационно-химической трансформации элементного фосфора в присутствии ионных жидкостей позволяет выдвинуть предположение о том, что характеристики процесса трансформации зависят от концентрации фосфора в силу эффекта сольватации ионных жидкостей.

Синтезированы фосфорсодержащие полимеры с фрагментами реакционной среды, структура и свойства которых зависят от добавляемой в систему ионной жидкости. Продемонстрировано, что параметры реакции (например, кинетический порядок реакции и константа скорости реакции) также зависят от типа ионной жидкости, что указывает на возможность адаптации процесса путем “настройки” свойств ионных жидкостей.

На основании данных комплекса методов физико-химического анализа сформулировано предположение о том, что диметилфосфатсодержащие ионные жидкости при взаимодействии с элементарной серой образуют соответствующие (фосфонокси-)олигосульфаниды по механизму нуклеофильного присоединения.

На примере формальдегида показано, что (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия способен выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров. Представленная технологическая основа синтеза олигооксиметилена открывает путь к получению модернизированных высокомолекулярных соединений на основе формальдегида, методом, отвечающим принципам зеленой химии.

(Фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может использоваться для синтеза сшитых полиакриламидных гидрогелей, обладающих высоким водопоглощением, в отсутствие в технологической схеме сшивающих агентов и без дополнительного подвода энергии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева (проект № 2020-040).

This work was carried out with the financial support of the Russian University of Chemical Technology. Named after D. I. Mendeleev (project No. 2020-040).

10. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ ИЗОТЕРМ ЛЕНГМЮРА

В технологии проводки нефтегазовых скважин одной из важных составляющих процесса являются физические и технологические характеристики реагентных систем, формирующих состав промысловых жидкостей. Физико-химические процессы, происходящие на границе раздела фаз «горная порода-промысловая жидкость» определяют результативность работы реагентных систем, которые численно можно представить величиной поверхностной активности, g (Дж·м/моль), физический смысл которой заключается в способности снижать избыточную энергию поверхности (горной породы) на границе раздела фаз, увеличивая этим ее площадь контакта с адсорбатом (реагентом в составе промысловой жидкости) [377, 378]. Этим достигается стабилизация поверхности раздела фаз, следствием чего является снижение рисков осложнений при проходке неустойчивых, склонных к набуханию и осыпям горных породах (глинистые породы, аргиллиты, переслаивающиеся породы).

Наиболее обоснованными по технологическим и экологическим аспектам признаны полимерные системы природного происхождения, из-

вестные с 70-х годов прошлого века, которые сегодня, по сути, переживают «ренессанс», это – модифицированные крахмалы, производные целлюлозы, камеди, побочные продукты химической переработки древесины – лигносульфонаты.

Предложенная работа имеет целью проведения оценки работы полимерных реагентных систем методом математического расчета адсорбционных характеристик на примере лигносульфонатов различных способов получения, а также их модифицированных форм.

Методика эксперимента

В практике применения лигносульфонатных систем за последнее десятилетие выявлена проблема, связанная с изменением качественных характеристик лигносульфоната, сырьевой основы. Причинами снижения качества являются:

- изменение способа химической переработки (делигнификации), переход на нейтрально-сульфитный способ варки;
- обеднение породного состава перерабатываемого древесного сырья, вплоть до кустарниковых и камышовых пород;
- повышение степени отбора целевого целлюлозного продукта, составляющее при нейтрально-сульфитной варке 80-85%.

Этими причинами обусловлено снижение основного показателя дубящей способности лигносульфоната – показателя таннидности с 34-40% до 15-18%. В этой связи, получаемые комплексные соединения с катионами поливалентных металлов имеют крайне низкую реакционную и обменную способности в промысловых жидкостях при строительстве нефтегазовых скважин, что приводит к резкому снижению востребованности лигносульфонатов нейтрально-сульфитной варки и переводу их в многотоннажный отход [379].

Исследование посвящено определению поверхностной активности следующих объектов:

- сырьевой основы - сульфитный лигносульфонат (ЛСТ); - нейтрально-сульфитный лигносульфонат (Н-ЛСТ);
- модифицированной формы на основе нейтрального лигносульфоната:
- поливалентными катионами – феррохромлигносульфонат (ФХЛС);
- поливалентными катионами и фосфоновыми группами этидроновой кислоты – феррохромлигносульфонат (ФХЛС-2М).

Ранее методом гель-фильтрации были определены молярные массы указанных объектов исследований (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Молярные массы объектов исследований (М, г/моль)
Table 10.1. Molar masses of research objects (M, g/mol)

Название	М, г/моль
ЛСТ	43000-45000
Н-ЛСТ	4300-5200
ФХЛС	5800-6200
ФХЛС-2М	7600-8100

Основой для определения поверхностной активности лигносульфонатов и реагентов на их основе являются кривые адсорбционных потерь, полученные на основании величин поверхностного натяжения водных растворов исследуемых реагентов. Ниже представлены кривые поверхностного натяжения (рис. 10.1) и адсорбционных потерь (рис. 10.2-10.3) исследуемых лигносульфонатных систем.

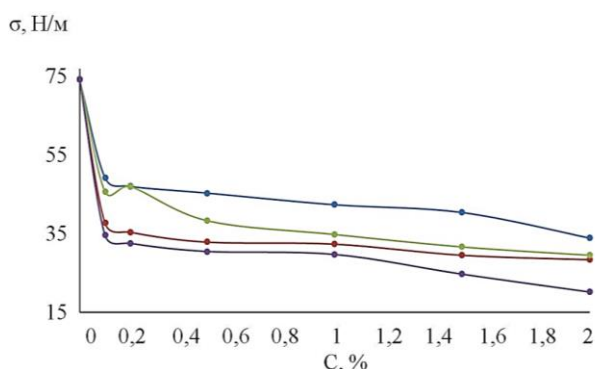


Рис. 10.1. Влияние различных форм модификаций на величину поверхностного натяжения 1 – ФХЛС-2М; 2 – ФХЛС; 3 – Н-ЛСТ; 4 – ЛСТ

Fig. 10.1. Influence of various forms of modifications on surface tension 1 - FCLS-2M; 2 - FCLC; 3 - N-LST; 4 - LST

Полученные кривые адсорбционных потерь на твердой фазе (глина) (рис. 10.2, 10.3) могут быть классифицированы, по Бабаляну Г.А. [380], как изотермы второго типа с приоритетной на начальном этапе адсорбцией смолистых веществ (образуются при варках древесины в процессе делигнификации). Этим объясняется явление «кажущейся» адсорбции, которое особенно характерно для исходных лигносульфонатов (рис. 10.3), где адсорбционные потери достаточно велики, в том числе и за счет хемсорбции ЛСТ, как анионного ПАВ, на активных центрах глины [222, 381, 382, 383].

Для модифицированных форм (рис. 10.2) адсорбционные потери значительно снижаются за счет роста молекулярной массы и изменения формы макромолекул при образовании комплексных соединений ФХЛС и ФХЛС-2М и, главное, за счет увеличения поверхностной активности лигносульфонатных реагентных систем при их модификации [384, 385].

Для определения поверхностной активности применен аналитический метод расчета в координатах изотермы Ленгмюра [378], показывающий зависимость Гиббсовой адсорбции (Γ) от концентрации адсорбата (рис. 10.4)

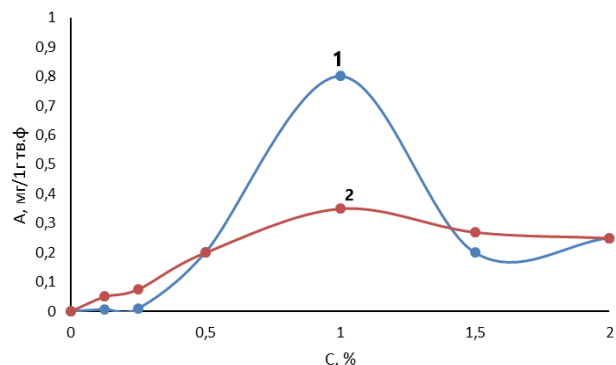


Рис. 10.2. Кривые адсорбции ФХЛС и ФХЛС-2М на глине 1 – ФХЛС; 2-ФХЛС-2М

Fig. 10.2. Curves of adsorption of FCLS and FCLS-2M on clay 1 – FCLC; 2 - FCLS-2M

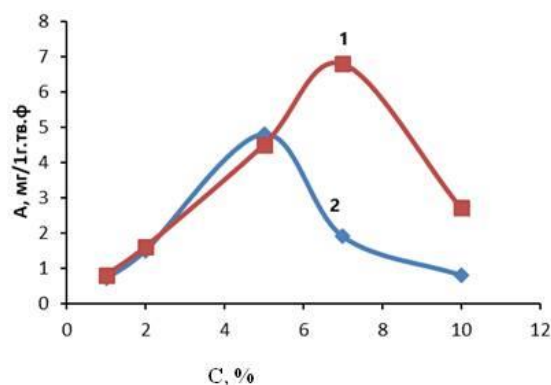


Рис. 10.3. Кривые адсорбции лигносульфонатов на глине 1 – Н-ЛСТ; 2 – ЛСТ

Fig. 10.3. Adsorption curves of parent lignosulfonates on clay 1 - N-LST; 2- LST

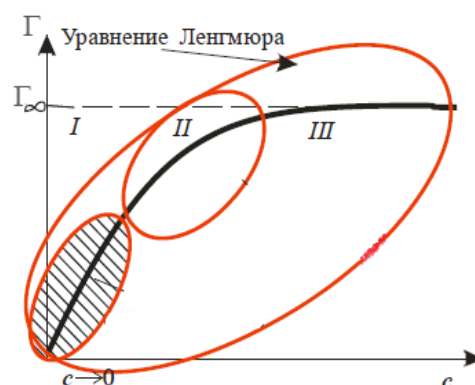


Рис. 10.4. Вид изотермы Ленгмюра, с дифференцированием по характеру адсорбции на зоны I - зона Генри, II- зона Фрейндлиха, III- зона насыщения монослоя

Fig. 10.4. View of the Langmuir isotherm, with differentiation by the nature of adsorption into zones I-Henry zone, II-Freundlich zone, III-monolayer saturation zone

Равновесие в системе адсорбируемого вещества (Γ) на поверхности и в объеме раствора (c) описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K c}{1 + K c}, \quad (10.1)$$

где Γ – величина полной адсорбции; Γ_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция (емкость адсорбционного слоя) моль/м²; K – константа адсорбционного равновесия адсорбата с адсорбентом; c – концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

Математически изотермы Ленгмюра, применительно к каждому объекту исследования, представлены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Уравнения изотерм Ленгмюра для объектов исследования

Table 10.2. Langmuir isotherm equations for research objects

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = \frac{0,049c}{1 + 7590,86c}$
ФХЛС	$\Gamma = \frac{0,752c}{1 + 1,92 \cdot 10^5 c}$
ФХЛС-2М	$\Gamma = \frac{0,672c}{1 + 83745,88c}$
Н-ЛСТ	$\Gamma = \frac{2,056c}{1 + 1,1 \cdot 10^6 c}$

Графически указанные изотермы имеют следующий вид (рис. 10.5).

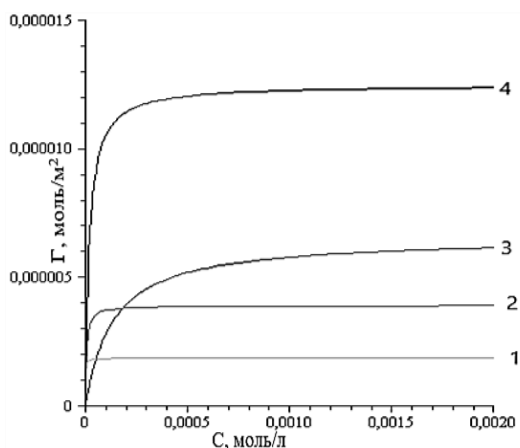


Рис. 10.5. Вид изотерм Ленгмюра для объектов исследования 1 – Н-ЛСТ; 2 – ФХЛС; 3 – ЛСТ; 4 – ФХЛС-2М

Fig. 10.5. View of Langmuir isotherms for research objects 1 - N-LST; 2 - FCLC; 3 - LST; 4 - FCLS-2M

Видно, что зоны (*I-III*) на кривой изотермы адсорбции дифференцируются по углу наклона. В этом проявляется различный характер зависимости величины адсорбции от концентрации реагента: от линейной (величина адсорбции пропорциональна

увеличению концентрации (рис. 10.4 – зона *I*), до степенной, где концентрация реагента весьма незначительно влияет на величину адсорбции:

- при $c \rightarrow 0$, $\Gamma = \Gamma_{\infty} K c$, характер адсорбции из предельно разбавленного раствора подчиняется закону Генри (область Генри, *I*): $\Gamma = K_{\Gamma} c$, где K_{Γ} – константа Генри;

- количество адсорбируемого вещества в области средних заполнений можно найти по эмпирическому уравнению Фрейндлиха (область Фрейндлиха (*II*), а именно: $\Gamma = K c^{1/n}$, где K и n – постоянные. По физическому смыслу, константа K представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбата (кмоль/м²). Показатель ($1/n$) характеризует степень приближения изотермы к прямой;

- с увеличением концентрации константа $K \cdot c \gg 1$, и уравнение (1) переходит в вид $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, который отвечает состоянию насыщения мономолекулярного слоя адсорбата (область *III*).

Связь константы Генри (K_{Γ}) с константой уравнения (K) Ленгмюра можно выразить как $K_{\Gamma} = K \Gamma_{\infty}$.

Тогда для объектов исследований – ЛСТ, Н-ЛСТ, ФХЛС, ФХЛС-2М участки линейной зависимости (зона Генри) описываются функциями (табл. 10.3) и графически представлены на рис. 10.3-10.9.

Таблица 10.3

Уравнения функций для области Генри (зона *I*)
Table 10.3. Equations of functions for the Henry region (zone *I*)

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = 0,0497c$
ФХЛС	$\Gamma = 0,747c$
ФХЛС-2М	$\Gamma = 0,6672c$
Н-ЛСТ	$\Gamma = 1,929c$

Видно, что численный угловой коэффициент имеет наибольшее значение для нейтрального лигносульфоната (Н-ЛСТ), прямая при этом имеет $\tan \alpha$ угла наклона, что полностью коррелирует с формой и величиной небольших, линейных молекул нейтрального лигносульфоната, имеющих на описываемом участке наибольшую скорость адсорбции.

Уравнением Генри (рис. 10.6-10.9) показано, что для ничтожно малых концентраций реагента ($6 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-8}$) моль/л характерна линейная зависимость величины адсорбции Гиббса от концентрации реагента. Значения концентраций для этой зоны минимальны.

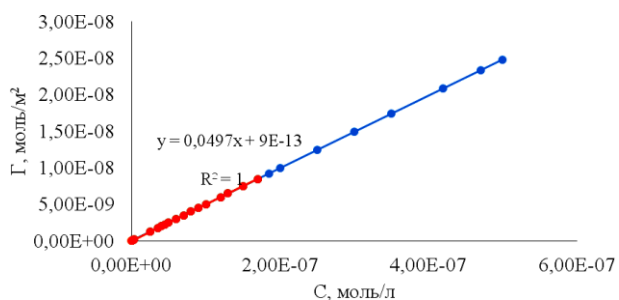


Рис. 10.6. Уравнение Генри для ЛСТ
Fig. 10.6. Henry's equation for LST

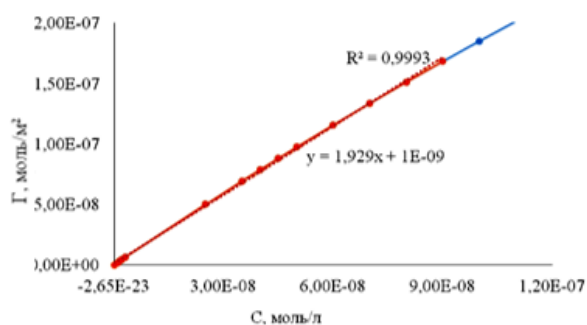


Рис. 10.7. Уравнение Генри для Н-ЛСТ
Fig. 10.7. Henry's equation for N-LST

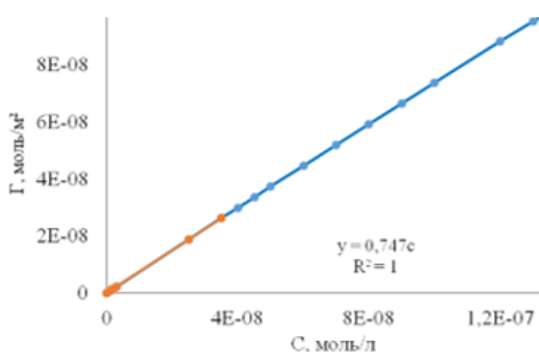


Рис. 10.8. Уравнение Генри для ФХЛС
Fig. 10.8. The Henry's equation for the FCLC

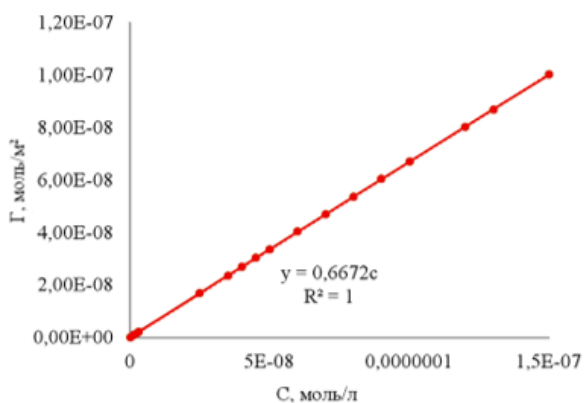


Рис. 10.9. Уравнение Генри для ФХЛС-2М
Fig. 10.9. The Henry's equation for the FCLC-2M

Далее указанные зависимости переходят в нелинейный вид (рис. 10.10-10.13).

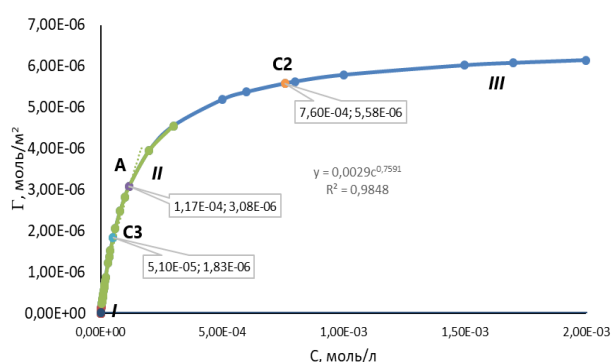


Рис. 10.10. Изотерма Ленгмура для ЛСТ I- зона Генри, II- зона Фрейндлиха, III- зона насыщения монослоя
Fig. 10.10. Langmuir isotherm for LST I-Henry zone, II-Freundlich zone, III-monolayer saturation zone

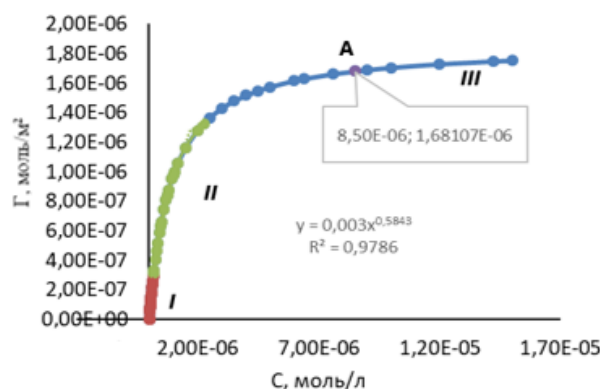


Рис. 10.11. Изотерма Ленгмура для Н-ЛСТ
Fig. 10.11. Langmuir isotherm for N-LST

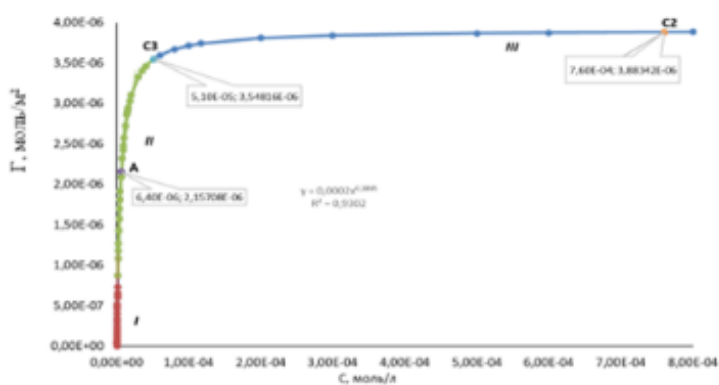


Рис. 10.12 Изотерма Ленгмура для ФХЛС
Fig. 10.12. Langmuir isotherm for FCLC

Для зоны Фрейндлиха (II) зависимость величины адсорбции Гиббса от концентрации реагента описываются степенной функцией (табл. 10.4).

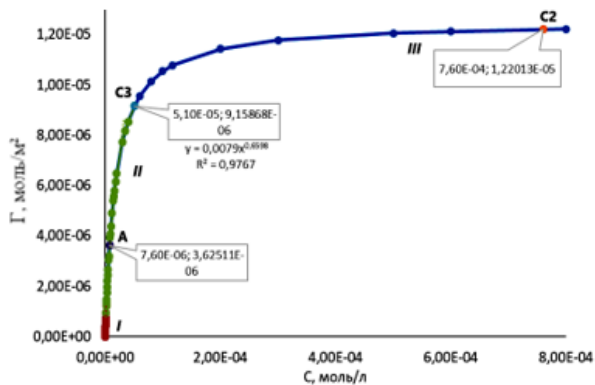


Рис. 10.13. Изотерма Ленгмюра для ФХЛС-2М I - зона Генри, II- зона Фрейндлиха, III- зона насыщения монослоя
 Fig. 10.13. Langmuir isotherm for FCLC-2M I-Henry zone, II-Freundlich zone, III-monolayer saturation zone

Таблица 10.4

Уравнения функций для области Фрейндлиха (зона II)
 Table 10.4. Equations of functions for the Freundlich region (zone II)

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = 0,0029c^{0,759}$
ФХЛС	$\Gamma = 0,0002c^{0,389}$
ФХЛС-2М	$\Gamma = 0,0079c^{0,6599}$
Н-ЛСТ	$\Gamma = 0,003c^{0,5843}$

Далее определены геометрические размеры макромолекул как для сырья, так и его модифицированных форм: площадь молекулы (S), высота (h), плотность заполнения адсорбционного слоя (Θ) и величина предельной адсорбции (емкость адсорбционного слоя, Γ_{∞}) (табл. 10.5).

Таблица 10.5

Геометрические размеры макромолекул лигносульфонатных систем
 Table 10.5. Geometrical dimensions of macromolecules of lignosulfonate systems

Объекты	Γ_{∞} , моль/м ²	h , 10 ⁻³ м	K	S , 10 ⁻¹⁹	Θ
ЛСТ	$6,55 \cdot 10^{-6}$	0,23	7590,86	2,53	0,47
ФХЛС	$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,26	192275,1	4,25	0,9
ФХЛС-2М	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,62	53745,88	1,32	0,55
Н-ЛСТ	$1,86 \cdot 10^{-6}$	0,006	1105339,23	8,9	0,29

Из приведенных данных видно, что высота слоя максимальна для сульфитного ЛСТ и минимальна для Н-ЛСТ, для плотности заполнения монослоя соотношение обратное. У модифицированных форм ЛСТ максимальная высота монослоя у ФХЛС-2М (модификация фосфонами), в то время как плотность монослоя имеет обратное значение.

Относительно площади макромолекул сырья и модифицированных форм можно сказать следующее: молекулярная площадка НЛСТ практически вдвое превышает площадь молекулы сульфитного ЛСТ. Мы объясняем это особенностью «укладки» макромолекулы на границе раздела фаз. Для модифицированных форм удельный объем сопоставим, что также характеризуется особенностью «укладки» и способа заполнения адсорбционного слоя на границе раздела фаз [386]. При этом плотность слоя максимальна для ФХЛС, где имеет место реакция электрофильного замещения в фенилпропановой единице ЛСТ с образованием комплексного соединения, где катионом-комплексобразователем выступает ион Fe^{2+} . В то время как для модификации ФХЛС-2М, где проходят дополнительная модификация по нуклеофильному механизму в пропановой цепочке мономерного звена ЛСТ, плотность снижена практически в два раза, что коррелирует с увеличением высоты слоя и уменьшением площади молекулы.

На основании проведенных исследований видно, что адсорбционные характеристики сырья и его модифицированных форм сильно разнятся. Авторами была определена концентрация, при которой степень заполнения максимальна для всех объектов исследований, обозначенная на изотермах Ленгмюра, как «точка А». Численные значения концентрации точек А (C , 10⁻⁵ моль/л) для всех исследуемых реагентных систем приведены в табл. 10.6.

Таблица 10.6

Концентрация раствора реагентов при условии максимального заполнения адсорбционного слоя.
 Table 10.6. Determination of the concentration of the reagent solution under the condition of maximum filling of the adsorption layer

Объекты	Θ	C , 10 ⁻⁵ , моль/л
ЛСТ	0,47	11,68
ФХЛС	0,9	0,64
ФХЛС-2М	0,55	0,76
Н-ЛСТ	0,29	0,85

По данным табл. 10.6, полученная точка А (рис. 10.10-10.13), за исключением Н-ЛСТ, находится в зоне II. Для Н-ЛСТ ее присутствие выявлено в III зоне (зоне насыщения), где для незначительного увеличения Гиббсовской адсорбции тре-

буется более, чем пятикратное увеличение концентрации раствора реагента, что исключает возможность использования данной концентрации в последующих расчетах в качестве оптимальной. В этой связи, считаем, что для определения границ зоны эффективности работы реагентов следует использовать максимальную концентрацию, принадлежащую сульфитному ЛСТ и внести понятие «эффективной концентрации» - «точка С1». Концентрация сравнения необходима для выявления максимальной реакционной способности реагентов и численно равна $11,68 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для установления зависимости адсорбционной способности вещества от его состава была рассчитана поверхностная активность (g):

$$g = \frac{\Gamma}{c} RT \quad (10.2)$$

Она характеризует природу растворенного вещества и определяет знак гиббсовской адсорбции. Чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем выше поверхностная активность вещества (рис. 10.14). По физическому смыслу поверхностная активность – это сила, удерживающая вещество на поверхности, рассчитанная на единицу гиббсовской адсорбции Γ_{∞} [Дж·м/моль] [387].

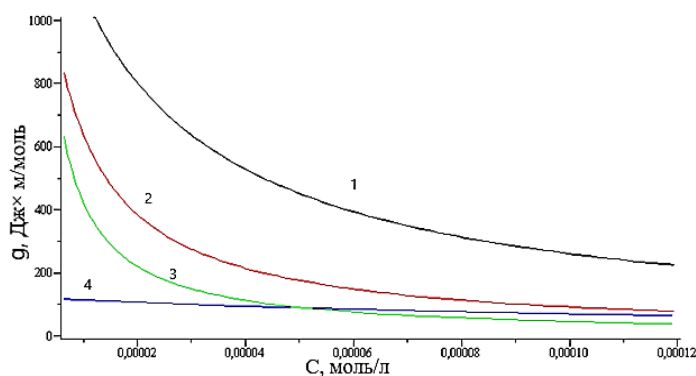


Рис. 10.14. Поверхностная активность образцов 1 – ФХЛС-2М; 2 – ФХЛС; 3 – Н-ЛСТ; 4 – ЛСТ
Fig. 10.14. Surface activity of samples 1 - FCLS-2M; 2 - FCLC; 3 - N-LST; 4 - LST

Интересным здесь представляется точка пересечения кривых поверхностной активности сульфитного ЛСТ и Н-ЛСТ – «точка С3, значение которой $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. По нашему мнению, эта точка является нижней границей зоны, характеризующей эффективность работы лигносульфонатов.

Зависимость поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов, обладающих большой поверхностной активностью по отношению к

воде, от их концентрации выражается уравнением Шишковского [378], которое в общем виде записывается

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + Kc), \quad (10.3)$$

и представлено на рис. 10.15 для исследуемых образцов.

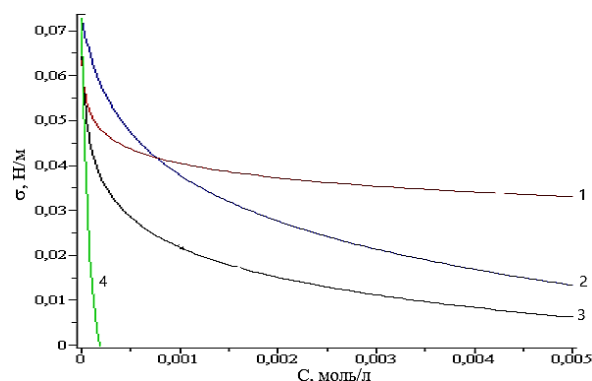


Рис. 10.15. Уравнение Шишковского для исследуемых образцов 1 – ЛСТ; 2 – Н-ЛСТ; 3 – ФХЛС; 4 – ФХЛС-2М
Fig. 10.15. The Shishkovsky equation for the studied samples 1 - LST; 2 - N-LST; 3 - FCLC; 4 - FCLS-2M

Из рис. 10.15 видно, что точка пересечения кривых поверхностного натяжения сульфитного ЛСТ и Н-ЛСТ – «точка С2», численно она равна $76 \cdot 10^{-5}$ моль/л. По нашему мнению, эта точка является верхней границей зоны, в которой работа реагента наиболее эффективна.

При найденных концентрациях вычислены значения поверхностной активности g (Дж·м/моль) для исследуемых объектов, как характеристики адсорбционной способности реагентов и эффективности их работы (табл. 10.7).

Таблица 10.7

Значения поверхностной активности g (Дж·м/моль) при расчетных концентрациях (C_j)
Table 10.7. Surface activity values g (J·m/mol) at calculated concentrations (C_j)

Объекты	g (Дж·м/моль)		
	$C_1 = 11,68 \cdot 10^{-5}$	$C_2 = 76 \cdot 10^{-5}$	$C_3 = 5,1 \cdot 10^{-5}$
ЛСТ	65,26	18,18	88,75
ФХЛС	79,48	12,67	172,03
ФХЛС-2М	228,60	39,75	444,18
Н-ЛСТ	39,13	6,02	88,75

Видно, что поверхностная активность, как характеристика способности снижать избыточную энергию, наиболее выражена у ФХЛС-2М для всех концентраций зоны Фрейндлиха и минимальна для Н-ЛСТ.

Этим обосновывается необходимость проведения дополнительной модификации лигносульфонатной матрицы Н-ЛСТ активными функциональными группами, имеющими выраженную комплексообразующую способность. Традиционная модификация поливалентными катионами с получением феррохромлигносульфоната (ФХЛС) в случае применения нейтрально-сульфитного лигносульфоната как сырьевой основы – неэффективна, доказательством чего является сопоставимость значения g для сульфитного ЛСТ и ФХЛС на нейтральном ЛСТ (65,26 и 79,48 Дж·м/моль соответственно) [34, 221, 388].

Этим обозначены границы зоны, где концентрации, согласно данным табл. 10.7, составляют:

- верхняя граница $C_2 = 76 \cdot 10^{-5}$ моль/л
- нижняя граница $C_3 = 5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Эту зону предлагаем назвать «рабочей зоной» (РЗ).

Таким образом, нами определена зона максимальной активности работы лигносульфонатов и их модифицированных систем.

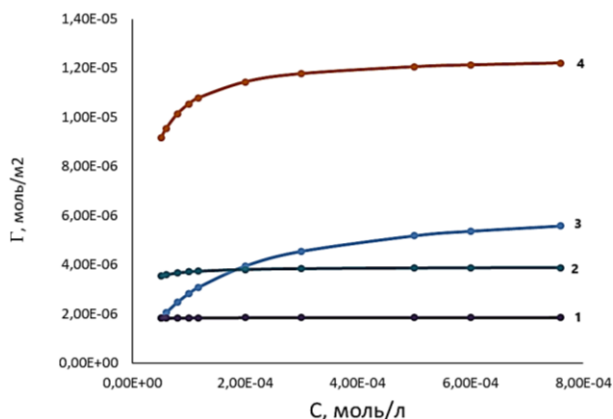


Рис. 10.16. Рабочая зона уравнений Ленгмюра 1 – Н-ЛСТ; 2 – ФХЛС; 3 - ЛСТ; 4 - ФХЛС-2М

Fig. 10.16. Working area of the Langmuir equations N-LST; 2 - FCLC; 3 LST; 4 - FCLS-2M

В интервале зоны $5,1 \cdot 10^{-5}$ - $76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, распределение применяемых концентраций имеют следующий вид:

для сырья

- для сульфитного ЛСТ = 2,15-32 кг/м³

- для нейтрально-сульфитного ЛСТ = 0,3-4,0 кг/м³

Для модифицированных форм – реагентных систем ФХЛС и ФХЛС-2М

- для ФХЛС = 0,3-4,5 кг/м³

- для ФХЛС-2М = 0,4-6 кг/м³

Видно, что столь широкий диапазон применения модифицированных реагентных систем технологически не оправдан. Мы предлагаем использовать «эффективную концентрацию», равную $11,68 \cdot 10^{-5}$. Тогда оптимальная рабочая концентрация для использования исходных лигносульфонатов (немодифицированных) составит:

- для сульфитного ЛСТ = 4,5 кг/м³

- для нейтрально-сульфитного ЛСТ = 0,6 кг/м³

Для модифицированных форм – реагентных систем ФХЛС и ФХЛС-2М

- для ФХЛС = 0,7 кг/м³

- для ФХЛС-2М = 0,9 кг/м³

Несмотря на несколько больший расход ФХЛС-2М по сравнению с традиционной формой модифицированного ЛСТ (ФХЛС), поверхностная активность, как характеристика эффективности работы реагента, имеет на порядок большее значение, что позволяет применять условия рабочей зоны и снижать расход реагента до минимальных значений (0,4 кг/м³).

В перспективе, указанный подход к определению адсорбционной активности позволяет проводить оценку эффективности и для других лигносульфонатных систем.

Выводы

Предложен математический подход к определению практического диапазона граничных концентраций лигносульфонатных систем, чем выделена «рабочая зона», в которой поверхностная активность для исследуемых систем максимальна и находится в зоне II (зона Фрейндлиха или степенная зона) изотермы Ленгмюра.

Введено и установлено значение «эффективной концентрации» для лигносульфонатных реагентных систем, которое входит в интервал максимальной поверхностной активности на кривой изотермы Ленгмюра и принадлежит зоне II (зона Фрейндлиха).

Математически обоснована необходимость проведения для нейтральных лигносульфонатов дополнительной модификации матрицы, позволяющей как изменить геометрические размеры макромолекул, так и более чем пятикратно увеличить поверхностную активность, как численную характеристику эффективности работы реагентных систем на основе нейтрального лигносульфоната.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Мовсумзаде Э.М.** Нефтяная легенда стран каспийского региона. М.: Обракademнаука. 2020. 164 с.
2. **Вернадский В.И.** Избранные труды по истории науки. М.: Наука. 1981. 359 с.
3. **Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Четвертнева И.А.** Развитие техники и технологии бурения до середины хх столетия. *История и педагогика естествознания*. 2019. № 1. С. 41-44.
4. **Кириллин Л.Л.** Страницы истории науки и техники. М.: Наука. 1986. 164 с.
5. **Кистер Э.Г.** Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра. 1972. 392 с.
6. **Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю.** Становление и развитие способов бурения скважин в России и за рубежом. *История и педагогика естествознания*. 2019. № 3. С. 41-45.
7. **Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г.** Появление, развитие и совершенствование различных типов буровых растворов в мировой и отечественной практике. *История и педагогика естествознания*. 2019. № 2. С. 25-29.
8. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Мамедова П.Ш., Тептерева Г.А.** Этапы применения природных полимерных компонентов полисахаридной природы в нефтепромышленной химии. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 2020. № 2. С. 47 - 52.
9. **Страхов В.В., Писаренко А.И., Борисов В.А.** Леса мира и России. *Использование и охрана природных ресурсов России*. 2001. № 9. С. 49-63.
10. **Филипчук А.Н., Моисеев Б.Н., Медведева М.А.** Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов. *Лесохоз*. 2017. № 3. С.75-91.
11. **Данилец А.В.** Лес и лесопользование: устойчивое развитие и сохранение природного потенциала. *Геополитический мониторинг России*. 2017. Вып. 31. С. 34-78.
12. **Татаркин А.И., Логинов В.Г.** Методологические вопросы оценки леса как экосистемы. *Управленец*. 2014. № 6. С. 4-9.
13. **Третьяков А.Г.** Оценка экономической доступности лесных ресурсов и переработка низкокачественной древесины. *Вестн. Омск. ун-та. Сер. Экономика*. 2015. № 1. С. 142-149.
14. **Петров А.П., Третьяков А.Г., Лобовиков М.А.** Стратегическое лесное планирование: федеральные и региональные приоритеты. *Лесное хоз-во*. 2014. № 2. С. 13.
15. *Энциклопедия лесного хозяйства*. М.: ВНИИЛМ. 2006. Т. 2. 416 с.
16. **Третьяков А.Г.** Оценка экономической доступности лесных ресурсов для условий Архангельской области. *Экономика и управление*. 2015. № 2. С. 47-51.
17. **Колесникова А.В.** Лесопользование на территории Сибири и Дальнего Востока: состояние и динамика. *Вестн. Забайкал. гос. ун-та*. 2015. Вып. 6(121). С. 127-142.
18. **Жердева А.В.** Повышение эффективности лесопромышленного комплекса сибирского региона. *Российское предпринимательство*. 2010. Вып. 8-2. С. 93-97.
19. **Давыдова Г.В., Костылева С.В.** Технологическая эволюция производств продукции из древесных отходов, их эффективность. *Baikal Res. J.* 2017. № 8(4). С. 22-25. DOI: 10.17150/2411-6262.2017.8(4).22.
20. **Михайлов А.Н.** Химия дубящих веществ и процессов дубления. М.: ГИЗ Легпром. 1953. 795 с.
21. **Блажей А., Шутый Л.** Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир. 1977. 239 с.
1. **Movsumzade E.M.** Oil legend of the countries of the Caspian region. M.: Obrakadnauka. 2020. 164 p. (in Russian).
2. **Vernadsky V.I.** Selected works on the history of science. M.: Nauka. 1981. 359 p. (in Russian).
3. **Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Chetvertneva I.A.** Development of drilling techniques and technologies up to the middle of the XX century. *Istoriya Pedagogika Estestvoznaniya*. 2019. N 1. P. 41-44 (in Russian).
4. **Kirillin L.L.** Pages of the history of science and technology. M.: Nauka. 1986. 164 p. (in Russian).
5. **Kister E.G.** Chemical treatment of drilling fluids. M.: Nedra. 1972. 392 p. (in Russian).
6. **Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu.** Formation and development of methods of drilling wells in Russia and abroad. *Istoriya Pedagogika Estestvoznaniya*. 2019. N 3. P. 41-45 (in Russian).
7. **Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G.** Appearance, development and improvement of various types of drilling fluids in world and domestic practice *Istoriya Pedagogika Estestvoznaniya*. 2019. N 2. P. 25-29 (in Russian).
8. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Mamedova P.Sh., Teptereva G.A.** Stages of application of natural polymer components of polysaccharide nature in oilfield chemistry. *Transport Khranenie Nefteproduktov Uglevodorodnogo Syr'ya*. 2020. N 2. P. 47-52 (in Russian).
9. **Strakhov V.V., Pisarenko A.I., Borisov V.A.** Forests of the world and Russia. *Ispolzovanie Okhrana Prirodnykh Resursov Rossii*. 2001. N 9. P. 49-63 (in Russian).
10. **Filipchuk A.N., Moiseev B.N., Medvedeva M.A.** Comparative characteristics of forests according to the global forest Resources assessment. *Lesokhoz*. 2017. N 3. P. 75-91 (in Russian).
11. **Danilets A.V.** Forest and forest management: sustainable development and conservation of natural potential. *Geopoliticheskiy Monitoring Rossii*. 2017. N 31. P. 34-78 (in Russian).
12. **Tatarkin A.I., Loginov V.G.** Methodological issues of forest assessment as an ecosystem. *Upravlenets*. 2014. N 6. P. 4-9 (in Russian).
13. **Tretyakov A.G.** Assessment of economic accessibility of forest resources and processing of low-quality wood. *Vestn. Omsk. Unta. Ser. Ekonomika*. 2015. N 1. P. 142-149 (in Russian).
14. **Petrov A.P., Tretyakov A.G., Lobovikov M.A.** Strategic forest planning: federal and regional priorities. *Lesnoe Khozvo*. 2014. N 2. P. 13 (in Russian).
15. *Encyclopedia of Forestry*. M.: VNIILM. 2006. V. 2. 416 p. (in Russian).
16. **Tretyakov A.G.** Assessment of the economic availability of forest resources for the conditions of the Arkhangelsk region. *Ekonomika Upravlenie*. 2015. N 2. P. 47-51 (in Russian).
17. **Kolesnikova A.V.** Forest management in the territory of Siberia and the Far East: state and dynamics. *Vestn. Zabaykal. Gos. Un-ta*. 2015. N 6 (121). P. 127-142 (in Russian).
18. **Zherdeva A.V.** Improving the efficiency of the timber industry in the Siberian region. *Rossiyskoe Predprinimatelstvo*. 2010. N 8-2. P. 93-97 (in Russian).
19. **Davydova G.V., Kostyleva S.V.** Technological evolution of production of wood waste products, their efficiency. *Baikal Res. J.* 2017. N 8(4). P. 22-25 (in Russian). DOI: 10.17150/2411-6262.2017.8(4).22.
20. **Mikhailov A.N.** Chemistry of tanning substances and tanning processes. M.: GIZ Legprom. 1953. 795 p. (in Russian).

22. **Оболенская А.В., Леонович А.А.** Химия древесины. Л.: ЛТА. 1989. 89 с.
23. **Никитин Н.И.** Химия древесины и целлюлозы. М.: Акад. наук СССР. 1962. 714 с.
24. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Исмаков Р.А.** Продукты переработки древесины как альтернатива углеводородам нефти. *НефтеГазоХимия*. 2019. № 3-4. С. 35–40.
25. **Тептерева Г.А.** Становление и развитие производства лигносульфонатов и их применение в нефтехимии. Уфа: УГНТУ. 2018. 109 с.
26. **Сарканен К.В., Людвиг К.Х.** Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная про-сть. 1981. 402 с.
27. **Гирер Д., Геллерштедт Г.** Биохимия лигнинов и целлюлозы. М.: Мир. 1987. 73 с.
28. **Jongerius A.L.** Conversion of Lignin for the Production of Aromatics. Utrecht: Gildeprint Drukkerijen. 2013. 244 p.
29. **Ткачева Н.И., Морозов С.В., Григорьев И.А.** Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов. *Высокомолекул. соед. Сер. Б*. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086–1107. DOI: 10.1134/S1560090413070063.
30. **Гальбрайт Л.С.** Целлюлоза и ее производные. *Сорос. образоват. журн.* 1996. № 11. С. 47–53.
31. **Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Шкилева И.П., Бурматова О.С.** Изучение способа переработки целлюлозного и лигнинсодержащего сырья с применением целлюлозолитических ферментов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 78–83.
32. **Дудкин Н.С., Громов В.С., Ведерников Н.А.** Гемичеселлюлозы. Р.: Зинатне. 1991. 488 с.
33. **Мовсумзаде Э.М., Алиев Г.Р., Караханов Р.А., Бирюкова Д.А.** Важный продукт народного хозяйства. Баку: Знание. 1986. 54 с.
34. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М., Бабаев Э.Р.** Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. V. 64. Вып. 3. С. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
35. **Каримов О.Х., Колчина Г.И., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М., Четвертнева И.А.** Изучение структурных особенностей и термодинамических параметров целлюлозы и производных. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2019. № 4. С. 14–18.
36. **Гравитис Я.А., Озол-Калнин В.Г.** Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов. *Химия древесины*. 1977. № 3. С. 24–30.
37. **Браунс Ф.Э., Браунс Д.А.** Химия лигнина. М.: Лесная пром-ть. 1964. 415 с.
38. **Туверс Г.Х.** Природа лигнина. М.: Мир. 1978. С.25. 172.
39. **Freudenberg K.** Lignin Modern methods of plant analysis. Berlin: Springer. 1955. V. 3. P. 499–516. DOI: 10.1007/978-3-642-64958-5_13.
40. **Hodasova L., Jablonsky M., Skulcova A., Haz A.** Lignin, potential products and their market value. *Wood Res*. 2015. V. 60(6). P. 973–986.
41. **Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е.** Новые методы получения химических продуктов биомассы деревьев сибирских пород. *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 4–20.
42. **Дейнеко И.П.** Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы. *Химия растит. сырья*. 2012. № 1. С. 5–20.
21. **Blazhey A., Shuty L.** Phenolic compounds of plant origin. М.: Mir. 1977. 239 p. (in Russian).
22. **Obolenskaya A.V., Leonovich A.A.** Chemistry of wood. L.: LTA. 1989. 89 p. (in Russian).
23. **Nikitin N.I.** Chemistry of wood and cellulose. М.: Akad. Nauk SSSR. 1962. 714 p. (in Russian).
24. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Ismakov R.A.** Wood processing products as an alternative to petroleum hydrocarbons. *NeftGazoKhimiya*. 2019. N 3-4. P. 35–40 (in Russian).
25. **Teptereva G.A.** Formation and development of lignosulfonate production and their application in petrochemistry. Ufa: UGNTU. 2018. 109 p. (in Russian).
26. **Sarkanen K.V., Ludwig K.H.** Lignins: structure, properties and reactions. М.: Lesnaya prom-st'. 1981. 402 p. (in Russian).
27. **Gierer D., Gellerstedt G.** Biochemistry of lignins and cellulose. М.: Mir. 1987. 73 p. (in Russian).
28. **Jongerius A.L.** Conversion of Lignin for the Production of Aromatics. Utrecht: Gildeprint Drukkerijen. 2013. 244 p.
29. **Tkacheva N.I., Morozov S.V., Grigoriev I.A.** Modification of cellulose is a promising direction in the creation of new materials. *Vysokomolekul. Soed. Ser. B*. 2013. V. 55. N 8. P. 1086–1107 (in Russian). DOI: 10.1134/S1560090413070063.
30. **Galbreich L.S.** Cellulose and its derivatives. *Soros. obrazovat. Zhurn.* 1996. N 11. P. 47–53.
31. **Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M., Shkileva I.P., Burmatova O.S.** Study of the method of processing cellulose and lignin-containing raw materials with the use of cellulolytic enzymes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 1. P. 78–83 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454
32. **Dudkin N.S., Gromov V.S., Vedernikov N.A.** Hemicellulose. R.: Zinatne. 1991. 488 p. (in Russian).
33. **Movsumzade E.M., Aliev G.R., Karakhanov R.A., Biryukova D.A.** An important product of the national economy. Баку: Znanie. 1986. 54 p.
34. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Tivas N.S., Movsumzade E.M., Babaev E.R.** Wood components as sources of pentosan-containing raw materials for the synthesis of useful compounds, products and reagents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 107–115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
35. **Karimov O.Kh., Kolchina G.I., Teptereva G.A., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A.** Study of structural features and thermodynamic parameters of cellulose and derivatives. *Промышл. Пр-во Ispolz. Elastomero*. 2019. N 4. P. 14–18 (in Russian).
36. **Gravitis Ya.A., Ozol-Kalnin V.G.** Structure of lignin as a polymer. Structure and formation of lignin from the point of view of the theory of branching processes. *Khimiya Drevesiny*. 1977. N 3. P. 24–30 (in Russian).
37. **Browns F.E., Browns D.A.** Chemistry of lignin. М.: Lesnaya prom-t'. 1964. 415 p. (in Russian).
38. **Tuvers G. H.** The nature of lignin. М.: Mir. 1978. P. 25. 172. (in Russian).
39. **Freudenberg K.** Lignin Modern methods of plant analysis. Berlin: Springer. 1955. V. 3. P. 499–516. DOI: 10.1007/978-3-642-64958-5_13.
40. **Hodasova L., Jablonsky M., Skulcova A., Haz A.** Lignin, potential products and their market value. *Wood Res*. 2015. V. 60(6). P. 973–986.
41. **Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Tarabanko V.E.** New methods for obtaining chemical products of biomass of Siberian trees. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. V. XLVIII. N 3. P. 4–20 (in Russian).

43. **Shen R, Tao L, Yang B.** Techno-economic analysis of jet-fuel production from biorefinery waste lignin. *Biofuels, Bioproducts Biorefining*. 2019. V. 13. N 3. P. 486–501. DOI: 10.1002/bbb.1952.
44. **Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Николаева С.В.** Современные методы получения биоэтанола. *Башкир. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 2. С. 128–134.
45. **Bar-On Y.M., Phillips R., Milo R.** The biomass distribution on Earth. *PNAS*. 2018. V. 115 (25). P. 6506–6511. DOI: 10.1073/pnas.1711842115.
46. **Феофилова Е.П., Мысякина И.С.** Лигнин: химическое строение, биодegradация, практическое использование. *Прикладная биохимия и микробиология*. 2016. Т. 52. № 6. С. 559–569. DOI: 10.1134/S0003683816060053.
47. **Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.** Развитие химии и технологии биополимера лигнина. *Пром. пр-во и использ. эластомеров*. 2020. № 1. С. 25–39.
48. **Тептерева Г.А., Конесев Г.В., Исмаков Р.А.** Основы получения и применения лигносульфонатов в буровой технологии. Берлин: LAP LAMBERT Academic Publ. 2017. 70 с.
49. **Мовсумзаде Э.М., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов О.Х.** Перспективы применения продуктов переработки древесного сырья. М.: Обракадемнаука. 2021. 160 с.
50. **Неверова Н.А., Левчук А.А., Остроухова Л.А.** Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской. *Химия растит. сырья*. 2012. № 4. С. 91–100.
51. **Бутылкина А.И., Левдонский В.А., Кузнецов Б.Н.** Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами. *Химия растит. сырья*. 2011. № 2. С. 77–82.
52. **Бадогина А.И., Третьяков С.И., Кутакова Н.А.** Состав экстрактов луба коры березы. *Химия растит. сырья*. 2016. № 1. С. 29–345.
53. **Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И., Фролова Н.С., Микущина И.В.** Выделение и анализ экстрактивных веществ лапчатки белой, выращенной в разных условиях. *Химия растит. сырья*. 2016. № 1. С. 43–51. DOI: 10.1134/S1068162017070032.
54. **Варданын Л.Р., Атабекян Л.В., Айрапетян С.А., Варданын Р.Л.** Влияние растворителей на степень экстракции антиоксидантов из растительного сырья. *Химия растит. сырья*. 2018. № 1. С. 83–88.
55. **Базарнова Н.Г., Тихомирова Л.И., Синицына А.А., Афанасенкова И.В.** Сравнительный анализ химического состава растительного сырья. *Химия растит. сырья*. 2017. № 4. С. 137–144. DOI: 10.14258/jcprm.2017042741.
56. **Босиева О.И., Нартикоева Р.Р.** Сезонная динамика содержания крахмала в древесных растениях. *Изв. Горского гос. аграр. ун-та (Владикавказ)*. 2014. Т. 51. № 4. С. 407–410.
57. **Остроухова Л.А., Ралдунин В.А., Бабкин В.А.** Исследование химического состава смолы древесины лиственницы. *Химия растит. сырья*. 2011. № 4. С. 83–87.
58. **Носкова О.А., Федосеев М.С.** Химия древесины и синтетических полимеров. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 2007. 53 с.
59. **Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Левчук А.А., Бабкин В.А.** Исследование камеди лиственницы Гмелина. *Химия растит. сырья*. 2017. № 2. С. 137–141.
60. **Шипунов Б.П., Коптев В.Е., Маркин В.И.** Особенности реологии растворов агар-агара. *Химия растит. сырья*. 2018. № 1. С. 53–60. DOI: 10.14258/jcprm.2018013720.
42. **Deineko I.P.** Utilization of lignins: achievements, problems and prospects. *Khimiya Rastit. Syr'ya*. 2012. N 1. P. 5–20 (in Russian).
43. **Shen R, Tao L, Yang B.** Techno-economic analysis of jet-fuel production from biorefinery waste lignin. *Biofuels, Bioproducts Biorefining*. 2019. V. 13. N 3. P. 486–501. DOI: 10.1002/bbb.1952.
44. **Vildanov F.Sh., Latypova F.N., Chanyshev R.R., Nikolaeva S.V.** Modern methods of bioethanol production. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2011. V. 18. N 2. P. 128–134 (in Russian).
45. **Bar-On Y.M., Phillips R., Milo R.** The biomass distribution on Earth. *PNAS*. 2018. V. 115 (25). P. 6506–6511. DOI: 10.1073/pnas.1711842115.
46. **Feofilova E.P., Mysyakina I.S.** Lignin: chemical structure, biodegradation, practical use. *Prikladn. Biokhim. Mikrobiol.* 2016. V. 52. N 6. P. 559–569 (in Russian). DOI: 10.1134/S0003683816060053.
47. **Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M.** Development of chemistry and technology of lignin biopolymer. *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomero. v.* 2020. N 1. P. 25–39 (in Russian).
48. **Teptereva G.A., Konesev G.V., Ismakov R.A.** Fundamentals of obtaining and applying lignosulfonates in drilling technology. Berlin: LAP LAMBERT Academic Publ. 2017. 70 p. (in Russian).
49. **Movsumzade E.M., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov O.H.** Prospects for the use of wood raw materials processing products. М.: Obrakademnauka. 2021. 160 p. (in Russian).
50. **Neverova N. A., Levchuk A. A., Ostroukhova L. A.** Distribution of extractive substances in Siberian larch wood. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2012. N 4. P. 91–100 (in Russian).
51. **Butylkina A.I., Levdonky V.A., Kuznetsov B.N.** Study of the composition of extractive substances isolated from pine bark by various methods. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2011. N 2. P. 77–82 (in Russian).
52. **Badogina A.I., Tretyakov S.I., Kutakova N.A.** Composition of birch bark bast extracts. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2016. N 1. P. 29–345 (in Russian).
53. **Bazarnova N.G., Tikhomirova L.I., Frolova N.S., Mikushina I.V.** Isolation and analysis of extractive substances of white lapchatka grown under different conditions. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2016. N 1. P. 43–51 (in Russian). DOI: 10.1134/S1068162017070032.
54. **Vardanyan L.R., Atabekyan L.V., Hayrapetyan S.A., Vardanyan R.L.** The effect of solvents on the degree of antioxidant extraction from plant raw materials. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2018. N 1. P. 83–88 (in Russian).
55. **Bazarnova N.G., Tikhomirova L.I., Sinityna A.A., Afasenkova I.V.** Comparative analysis of the chemical composition of plant raw materials. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2017. N 4. P. 137–144 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2017042741.
56. **Bosieva O.I., Nartikoeva R.R.** Seasonal dynamics of starch content in woody plants. *Izv. Gorskoy gos. Agrar. Univ. (Vladikavkaz)*. 2014. V. 51. N 4. P. 407–410 (in Russian).
57. **Ostroukhova L.A., Raldunin V.A., Babkin V.A.** Study of the chemical composition of the resin of larch wood. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2011. N 4. P. 83–87 (in Russian).
58. **Noskova O.A., Fedoseev M.S.** Chemistry of wood and synthetic polymers. Perm: Izd-vo Perm. gos. Tekhn. un-ta. 2007. 53 p. (in Russian).
59. **Neverova N.A., Medvedeva E.N., Levchuk A.A., Babkin V.A.** Study of Gmelin larch gum. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2017. N 2. P. 137–141 (in Russian).
60. **Shipunov B.P., Koptev V.E., Markin V.I.** Features of the rheology of agar-agar solutions. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2018. N 1. P. 53–60 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2018013720.

61. **Моисеев Н.А.** Лесоправление и лесной сектор экономики России: условия и пути выхода из кризиса. *Лесное хоз-во*. 2014. № 2. С. 10-12.
62. **Берлин М., Балакшин М.Ю.** Промышленные лигнины, анализ, свойства и применение. *Исслед. в обл. биоэнергетики: достижения и применение*. 2014. Т. 18. С. 315-336. DOI: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8.
63. **Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A.** Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2013. V. 21. P. 506–523. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.022.
64. **Rabinovich M.L.** Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from history? Proceedings of NWBC. Ed. by A Rautakivi. Oral presentations. Helsinki. Finland. 2–4 September 2009. P. 111–120.
65. **Ragauskas A.J., Beckham G.T., Bidy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E.** Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science*. 2014. V. 344. P. 1246843-1-1246843-10. DOI: 10.1126/science.1246843.
66. **Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M.** Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angew Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. P. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
67. **Galkin M.V., Samec J.S.** Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: a fundamental platform for the future biorefinery. *ChemSusChem*. 2016. V. 9. P. 1544 – 1558. DOI: 10.1002/cssc.201600237.
68. **Kärkäs M.D., Matsuura B.S., Monos T.M., Magallanes G., Stephenson C.R.** Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future. *Org. Biomol. Chem*. 2016. V. 14. P. 1853–1914. DOI: 10.1039/C5OB02212F.
69. **Евстигнеев Е.И., Шевченко С.М.** Лигнин, валоризация и расщепление арилэфирных связей при химической обработке древесины: мини-обзор. *Wood Sci. Technol*. 2020. Т. 54. С. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
70. **Евстигнеев Е.И.** Селективная деполимеризация лигнина. Оценка выхода мономерных продуктов. *Wood Chem. Technol*. 2018. Т. 38. С. 409-415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.
71. **Pepper J.M., Lee Y.W.** Lignin and related compounds. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis. *Canad. J. Chem*. 1969. V. 47. P. 723–727. DOI: 10.1139/v69-118.
72. **Nahum L.S.** Delignification of wood by hydrogenation in presence of dicobalt octacarbonyl. *Indust. Eng. Chem. Product Res. Develop*. 1965. V. 42. P. 71–74. DOI: 10.1021/i360014a003.
73. **Galkin M.V., Samec J.S.** Selective route to 2-propenyl aryls directly from wood by a tandem organosolv and palladium-catalysed transfer hydrogenolysis. *ChemSusChem*. 2014. V. 7. P. 2154–2158. DOI: 10.1002/cssc.201402017.
74. **Torr K.M., van de Pas D.J., Cazeils E., Suckling I.D.** Mild hydrogenolysis of in situ and isolated Pinus radiata lignins. *Biores. Technol*. 2011. V. 102. P. 7608–7611. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.040.
75. **Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Abu-Omar M.M.** A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chem*. 2015. V. 17. P. 1492–1499. DOI: 10.1039/C4GC01911C.
61. **Moiseev N.A.** Forest management and the forest sector of the Russian economy: conditions and ways to overcome the crisis. *Lesnoe Khoz-vo*. 2014. N 2. P. 10-12 (in Russian).
62. **Berlin M., Balakshin M.** Industrial lignins, analysis, properties and applications. *Issled. Obl. Bioenergetiki: Dostizheniya Primenenie*. 2014. V. 18. P. 315–336 (in Russian). DOI: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8.
63. **Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A.** Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2013. V. 21. P. 506–523. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.022.
64. **Rabinovich M.L.** Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from history? Proceedings of NWBC. Ed. by A Rautakivi. Oral presentations. Helsinki. Finland. 2–4 September 2009. P. 111–120.
65. **Ragauskas A.J., Beckham G.T., Bidy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E.** Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science*. 2014. V. 344. P. 1246843-1-1246843-10. DOI: 10.1126/science.1246843.
66. **Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M.** Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angew Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. P. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
67. **Galkin M.V., Samec J.S.** Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: a fundamental platform for the future biorefinery. *ChemSusChem*. 2016. V. 9. P. 1544 – 1558. DOI: 10.1002/cssc.201600237.
68. **Kärkäs M.D., Matsuura B.S., Monos T.M., Magallanes G., Stephenson C.R.** Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future. *Org. Biomol. Chem*. 2016. V. 14. P. 1853–1914. DOI: 10.1039/C5OB02212F.
69. **Evtstigneyev E.I., Shevchenko S.M.** Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review. *Wood Sci. Technol*. 2020. V. 54. P. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
70. **Evtstigneyev E.I.** Selective depolymerization of lignin. Assessment of yields of monomeric products. *Wood Chem. Technol*. 2018. V. 38. V. P. 409-415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.
71. **Pepper J.M., Lee Y.W.** Lignin and related compounds. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis. *Canad. J. Chem*. 1969. V. 47. P. 723–727. DOI: 10.1139/v69-118.
72. **Nahum L.S.** Delignification of wood by hydrogenation in presence of dicobalt octacarbonyl. *Indust. Eng. Chem. Product Res. Develop*. 1965. V. 42. P. 71–74. DOI: 10.1021/i360014a003.
73. **Galkin M.V., Samec J.S.** Selective route to 2-propenyl aryls directly from wood by a tandem organosolv and palladium-catalysed transfer hydrogenolysis. *ChemSusChem*. 2014. V. 7. P. 2154–2158. DOI: 10.1002/cssc.201402017.
74. **Torr K.M., van de Pas D.J., Cazeils E., Suckling I.D.** Mild hydrogenolysis of in situ and isolated Pinus radiata lignins. *Biores. Technol*. 2011. V. 102. P. 7608–7611. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.040.
75. **Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Abu-Omar M.M.** A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chem*. 2015. V. 17. P. 1492–1499. DOI: 10.1039/C4GC01911C.
76. **Liu Y., Chen L., Wang T., Zhang Q., Wang C., Yan J., Ma L.** One-pot catalytic conversion of raw lignocellulosic biomass into gasoline alkanes and chemicals over LiTaMoO₆ and Ru/C

76. **Liu Y., Chen L., Wang T., Zhang Q., Wang C., Yan J., Ma L.** One-pot catalytic conversion of raw lignocellulosic biomass into gasoline alkanes and chemicals over LiTaMoO₆ and Ru/C in aqueous phosphoric acid. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 1745–1755. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00256.
77. **Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.-F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F.** Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chem. Commun.* 2015. V. 51(67). P. 13158–13161. DOI: 10.1039/c5cc04025f.
78. **Yan N., Zhao C., Dyson P.J., Wang C., Liu L., Kou Y.** Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem.* 2008. V. 1. P. 626–629. DOI: 10.1002/cssc.200800080.
79. **Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T.** One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 6383–6390. DOI: 10.1039/C1EE02684D.
80. **Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yua W., Xu J.** Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process. *Energy Environ. Sci.* 2013. N 6. P. 994–1007. DOI: 10.1039/C2EE23741E.
81. **Konnerth H., Zhang J., Ma D., Prechtl M. H., Yan N.** Base promoted hydrogenolysis of lignin model compounds and organosolv lignin over metal catalysts in water. *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 123. P. 155–163. DOI: 10.1016/j.ces.2014.10.045.
82. **Shao Y., Xia Q., Dong L., Liu X., Han X., Parker S.F., Cheng Y., Daemen L.L., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S.** Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a Niobium-based catalyst. *Nature Commun.* 2017. V. 8. P. 16104 (1-9). DOI: 10.1038/ncomms16104.
83. **Фенгел Д., Вегенер Г.** Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть. 1988. 512 с.
84. **Gierer J.** Formation and involvement of superoxide (O₂/HO₂•) and hydroxyl (HO•) radicals in TCF bleaching processes: a review. *Holzforschung.* 1997. V. 51(1). P. 34–46. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.1.34.
85. **Bruijninx P., Weckhuysen B., Gruter G.-J., Westenbroek A.** Lignin valorisation. The importance of a full value chain approach. Utrecht University. Platform Agro-Paper-Chemistry. 2016. P. 1–22.
86. **Luo J., Melissa P., Zhao W., Wang Z., Zhu Y.** Selective lignin oxidation towards vanillin in phenol media. *Chem. Select. Commun.* 2016. V. 1. P. 4596–4601. DOI: 10.1002/slct.201600758.
87. **Тарабанко В.Е., Хендогина Я.В., Петухов Д.В., Первишина Е.П.** О роли ретро-альдольной реакции в процессе окисления лигнина в ванилин. Кинетика расщепления ванилиденацетона в щелочных средах. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. T. 69. C. 361–368. DOI: 10.1023/A:1005620521240.
88. **Тарабанко В.Е., Петухов Д.В., Селютин Г.Е.** Новый механизм каталитического окисления лигнина до ванилина. *Kinet. Catal.* 2004. T. 45. C. 569–577. DOI: 10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5.
89. **Тарабанко В.Е., Тарабанко Н.** Каталитическое окисление лигнинов в ароматические альдегиды: общие тенденции процесса и перспективы развития. *Int. J. Mol. Sci.* 2017. T. 18. C. 2421–2450. DOI: 10.3390/ijms18112421.
90. **Rahimi A., Azarpira A., Kim H., Ralph J., Stahl S.S.** Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6415–6418. DOI: 10.1021/ja401793n.
91. **Rahimi A., Ulbrich A., Coon J.J., Stahl S.S.** Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature.* 2014. V. 515. P. 249–252. DOI: 10.1038/nature13867.
92. **Lancefield C.S., Ojo O.S., Tran F., Westwood N.J.** Isolation of functionalized phenolic monomers through selective oxidation and C–O bond cleavage of the β–O–4 linkages in aqueous phosphoric acid. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 1745–1755. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00256.
77. **Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.-F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F.** Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chem. Commun.* 2015. V. 51(67). P. 13158–13161. DOI: 10.1039/c5cc04025f.
78. **Yan N., Zhao C., Dyson P.J., Wang C., Liu L., Kou Y.** Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem.* 2008. V. 1. P. 626–629. DOI: 10.1002/cssc.200800080.
79. **Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T.** One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 6383–6390. DOI: 10.1039/C1EE02684D.
80. **Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yua W., Xu J.** Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process. *Energy Environ. Sci.* 2013. N 6. P. 994–1007. DOI: 10.1039/C2EE23741E.
81. **Konnerth H., Zhang J., Ma D., Prechtl M. H., Yan N.** Base promoted hydrogenolysis of lignin model compounds and organosolv lignin over metal catalysts in water. *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 123. P. 155–163. DOI: 10.1016/j.ces.2014.10.045.
82. **Shao Y., Xia Q., Dong L., Liu X., Han X., Parker S.F., Cheng Y., Daemen L.L., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S.** Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a Niobium-based catalyst. *Nature Commun.* 2017. V. 8. P. 16104 (1-9). DOI: 10.1038/ncomms16104.
83. **Fengel D., Wegener G.** Wood (chemistry, ultrastructure, reactions). М.: Лесная пром-сть. 1988. 512 p. (in Russian).
84. **Gierer J.** Formation and involvement of superoxide (O₂/HO₂•) and hydroxyl (HO•) radicals in TCF bleaching processes: a review. *Holzforschung.* 1997. V. 51(1). P. 34–46. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.1.34.
85. **Bruijninx P., Weckhuysen B., Gruter G.-J., Westenbroek A.** Lignin valorisation. The importance of a full value chain approach. Utrecht University. Platform Agro-Paper-Chemistry. 2016. P. 1–22.
86. **Luo J., Melissa P., Zhao W., Wang Z., Zhu Y.** Selective lignin oxidation towards vanillin in phenol media. *Chem. Select. Commun.* 2016. V. 1. P. 4596–4601. DOI: 10.1002/slct.201600758.
87. **Tarabanko V.E., Hendogina Y.V., Petuhov D.V., Pervishina E.P.** On the role of retro-aldol reaction in the process of lignin oxidation into vanillin. Kinetics of the vanillideneacetone cleavage in alkaline media. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. V. 69. P. 361–368. DOI: 10.1023/A:1005620521240.
88. **Tarabanko V.E., Petukhov D.V., Selyutin G.E.** New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. *Kinet. Catal.* 2004. V. 45. P. 569–577 (in Russian). DOI: 10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5.
89. **Tarabanko V.E., Tarabanko N.** Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V.18. P. 2421–2450 (in Russian). DOI: 10.3390/ijms18112421.
90. **Rahimi A., Azarpira A., Kim H., Ralph J., Stahl S.S.** Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6415–6418. DOI: 10.1021/ja401793n.
91. **Rahimi A., Ulbrich A., Coon J.J., Stahl S.S.** Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature.* 2014. V. 515. P. 249–252. DOI: 10.1038/nature13867.
92. **Lancefield C.S., Ojo O.S., Tran F., Westwood N.J.** Isolation of functionalized phenolic monomers through selective oxidation and C–O bond cleavage of the β–O–4 linkages in

91. **Rahimi A., Ulbrich A., Coon J.J., Stahl S.S.** Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature*. 2014. V. 515. P. 249–252. DOI: 10.1038/nature13867.
92. **Lancefield C.S., Ojo O.S., Tran F., Westwood N.J.** Isolation of functionalized phenolic monomers through selective oxidation and C-O bond cleavage of the β -O-4 linkages in lignin. *Angew Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 258–262. DOI: 10.1002/anie.201409408.
93. **Евстигнеев Е., Калугина А.В., Иванов А.Ю., Васильев А.В.** Содержание α -O-4 и β -O-4 связей в нативном лигнине и изолированных препаратах лигнина. *Wood Chem. Technol.* 2017. Т. 37 (4). С. 294–306. DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.
94. **Zhang C., Li H., Lu J., Zhang X., Macarthur K.E., Heggen M., Wang F.** Promoting lignin depolymerization and restraining the condensation via an oxidation-hydrogenation strategy. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 3419–3429. DOI: 10.1021/acscatal.7b00148.
95. **Mainka H., Täger O., Körner O., Hilfert L., Busse S., Edelmann F.T., Herrmann A.S.** Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *Mater. Res. Technol.* 2015. V. 4. P. 283–296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.
96. **Eberle C., Albers T., Albers C., Webb D.** Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications. 2013. P. 1–24. DOI: 10.2172/1072149.
97. **Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A., Gilbert R.D., Compere A.L., Griffith W.** Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2913–2920. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
98. **Sevastianova O., Helander M., Chowdhury S., Lange H., Wedin H., Zhang L., Ek M., Kadla J.F., Crestini C., Lindström M.E.** Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. *Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. P. 40799 (1–11). DOI: 10.1002/app.40799.
99. **Eckert R.C., Abdullah Z.** Carbon fibers from kraft softwood lignin. U.S. Patent 7678358. 2010.
100. **Wohlmann B., Woelki M., Ebert A., Engelmann G., Fink H.P.** Lignin derivative, shaped body comprising the derivative and carbon fibers produced from the shaped body. US Patent 0274612. 2010.
101. **Zhang M., Ogale A.A.** Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon*. 2013. V. 69. P. 626–629. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.015.
102. **Chatterjee S., Clingenpeel A., McKenna A., Rios O., Johs A.** Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure. *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 4743–4753. DOI: 10.1039/C3RA46928J.
103. **Uraki Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y.** Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin. *Wood Sci.* 2001. V. 47. P. 465–469. DOI: 10.1007/BF00767899.
104. **Greiner A., Wendorff J.H.** Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 5670–5703. DOI: 10.1002/anie.200604646.
105. **Lallave M., Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Otero J.C., Marquez M., Barrero A., Loscertales I.G.** Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 4292–4296. DOI: 10.1002/adma.200700963.
106. **Kumar M., Hietala M., Oksman K.** Lignin-based electrospun carbon nanofibers. *Front. Mater.* 2019. V. 6. P. 1–6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00062.
107. **Baker D.A., Rials T.G.** Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. P. 713–728. DOI: 10.1002/APP.3927.
108. **Braun J.L., Holtman K.M., Kadla J.F.** Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 385–394. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.027.
93. **Евстигнеев Е., Калугина А.В., Иванов А.Ю., Васильев А.В.** Contents of α -O-4 and β -O-4 bonds in native lignin and isolated lignin preparations. *Wood Chem. Technol.* 2017. V. 37(4). P. 294–306 (in Russian). DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.
94. **Zhang C., Li H., Lu J., Zhang X., Macarthur K.E., Heggen M., Wang F.** Promoting lignin depolymerization and restraining the condensation via an oxidation-hydrogenation strategy. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 3419–3429. DOI: 10.1021/acscatal.7b00148.
95. **Mainka H., Täger O., Körner O., Hilfert L., Busse S., Edelmann F.T., Herrmann A.S.** Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *Mater. Res. Technol.* 2015. V. 4. P. 283–296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.
96. **Eberle C., Albers T., Albers C., Webb D.** Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications. 2013. P. 1–24. DOI: 10.2172/1072149.
97. **Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A., Gilbert R.D., Compere A.L., Griffith W.** Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2913–2920. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
98. **Sevastianova O., Helander M., Chowdhury S., Lange H., Wedin H., Zhang L., Ek M., Kadla J.F., Crestini C., Lindström M.E.** Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. *Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. P. 40799 (1–11). DOI: 10.1002/app.40799.
99. **Eckert R.C., Abdullah Z.** Carbon fibers from kraft softwood lignin. U.S. Patent 7678358. 2010.
100. **Wohlmann B., Woelki M., Ebert A., Engelmann G., Fink H.P.** Lignin derivative, shaped body comprising the derivative and carbon fibers produced from the shaped body. US Patent 0274612. 2010.
101. **Zhang M., Ogale A.A.** Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon*. 2013. V. 69. P. 626–629. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.015.
102. **Chatterjee S., Clingenpeel A., McKenna A., Rios O., Johs A.** Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure. *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 4743–4753. DOI: 10.1039/C3RA46928J.
103. **Uraki Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y.** Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin. *Wood Sci.* 2001. V. 47. P. 465–469. DOI: 10.1007/BF00767899.
104. **Greiner A., Wendorff J.H.** Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 5670–5703. DOI: 10.1002/anie.200604646.
105. **Lallave M., Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Otero J.C., Marquez M., Barrero A., Loscertales I.G.** Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 4292–4296. DOI: 10.1002/adma.200700963.
106. **Kumar M., Hietala M., Oksman K.** Lignin-based electrospun carbon nanofibers. *Front. Mater.* 2019. V. 6. P. 1–6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00062.

107. **Baker D.A., Rials T.G.** Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. P. 713–728. DOI: 10.1002/APP.3927.
108. **Braun J.L., Holtman K.M., Kadla J.F.** Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. *Carbon.* 2005. V. 43. P. 385–394. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.027.
109. **Li Y., Cui D., Tong Y., Xu L.** Study on structure and thermal stability properties of lignin during thermostabilization and carbonization. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. V. 62. P. 663–669. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.09.040.
110. **Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E.** Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung.* 2012. V. 66. P. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.
111. **Norberg I., Nordstrom Y., Drougge R., Gellerstedt G., Sjöholm E.** A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 128. P. 3824–3830. DOI: 10.1002/app.38588.
112. **Foston M., Nunnery G.A., Meng X.Z., Q.N., Baker F.S., Ragauskas A.** NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin. *Carbon.* 2013. V. 52. P. 65–73. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.006.
113. **Dallmeyer I., Lin L.T., Li Y.J., Ko F., Kadla J.F.** Preparation and characterization of interconnected, kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* 2014. V. 299. P. 540–551. DOI: 10.1002/mame.201300148.
114. **Poursorkhabi V., Mohanty A.K., Misra M.** Statistical analysis of the effects of carbonization parameters on the structure of carbonized electrospun organosolv lignin fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 44005. DOI: 10.1002/app.44005.
115. **Griffith W.L., Compere A.L., Leitten Jr. C.F., Shaffer J.T.** Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications. 35th ISTC Conference. Dayton. OH. Sep. 28-Oct. 2. 2003. P. 1-8.
116. **Zhang M., Ogale A.J.** Effect of temperature and concentration of acetylated-lignin solutions on dry-spinning of carbon fiber precursors. *Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.
117. **Евстигнеев Э.И.** Электрохимические реакции лигнина. *Химия растит. сырья.* 2014. № 3. С. 5-42. DOI: 10.14258/jcprm.1403005.
118. **Сазанов В., Косяков Д., Крутов С., Костерева Т., Куликова Я., Шкаева Н., Ладесов А., Ипатовая Я., Покрышкин С., Федорова Г.** Пиролиз полиакрилонитрила/технических гидролитических лигниновых композитов. *Евраз. хим.-технол. журн.* 2015. Т. 17. С. 287–294. DOI: 10.18321/ectj272.
119. **Dumanlı A.G., Windle A.H.** Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 4236–4250. DOI: 10.1007/s10853-011-6081-8.
120. **Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D.** 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B.* 2017. V. 110. P. 442–458. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.
121. **Water J. J., Bohr A., Boetker J., Aho J., Sandler N., Nielsen H. M., Rantanen J.** Three-Dimensional Printing of Drug-Eluting Implants: Preparation of an Antimicrobial Polylactide Feedstock Material. *J. Pharm. Sci.* 2015. V. 104. P. 1099–1107. DOI: 10.1002/jps.24305.
122. **Holländer J., Genina N., Jukarainen H., Khajeheian M., Rosling A., Mäkilä E., Sandler N.** Three-dimensional printed PCL based implantable prototypes of medical devices for controlled drug delivery. *J. Pharm. Sci.* 2016. V. 105. P. 2665–2676. DOI: 10.1016/j.xphs.2015.12.012.
123. **Genina N., Holländer J., Jukarainen H., Mäkilä E., Salonen J., Sandler N.** Ethylene vinyl acetate (EVA) as a new drug carrier for 3D printed medical drug delivery devices. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2016. V. 90. P. 53–63. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.11.005.
109. **Li Y., Cui D., Tong Y., Xu L.** Study on structure and thermal stability properties of lignin during thermostabilization and carbonization. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. V. 62. P. 663–669. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.09.040.
110. **Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E.** Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung.* 2012. V. 66. P. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.
111. **Norberg I., Nordstrom Y., Drougge R., Gellerstedt G., Sjöholm E.** A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 128. P. 3824–3830. DOI: 10.1002/app.38588.
112. **Foston M., Nunnery G.A., Meng X.Z., Q.N., Baker F.S., Ragauskas A.** NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin. *Carbon.* 2013. V. 52. P. 65–73. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.006.
113. **Dallmeyer I., Lin L.T., Li Y.J., Ko F., Kadla J.F.** Preparation and characterization of interconnected, kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* 2014. V. 299. P. 540–551. DOI: 10.1002/mame.201300148.
114. **Poursorkhabi V., Mohanty A.K., Misra M.** Statistical analysis of the effects of carbonization parameters on the structure of carbonized electrospun organosolv lignin fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 44005. DOI: 10.1002/app.44005.
115. **Griffith W.L., Compere A.L., Leitten Jr. C.F., Shaffer J.T.** Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications. 35th ISTC Conference. Dayton. OH. Sep. 28-Oct. 2. 2003. P. 1-8.
116. **Zhang M., Ogale A.J.** Effect of temperature and concentration of acetylated-lignin solutions on dry-spinning of carbon fiber precursors. *Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. P. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.
117. **Евстигнеев Э.И.** Electrochemical reactions of lignin. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2014. V. 3. P. 5-42 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.1403005.
118. **Sazanov V., Kosyakov D., Krutov S., Kostereva T., Kulikova Y., Shkaeva N., Ladesov A., Ipatova Y., Pokryshkin S., Fedorova G.** Pyrolysis of polyacrylonitrile/technical hydrolytic lignin composites. *Evrz. Khim.-Tekhnol. Zhurn.* 2015. V. 17. P. 287–294. DOI: 10.18321/ectj272.
119. **Dumanlı A.G., Windle A.H.** Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 4236–4250. DOI: 10.1007/s10853-011-6081-8.
120. **Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D.** 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B.* 2017. V. 110. P. 442–458. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.
121. **Water J. J., Bohr A., Boetker J., Aho J., Sandler N., Nielsen H. M., Rantanen J.** Three-Dimensional Printing of Drug-Eluting Implants: Preparation of an Antimicrobial Polylactide Feedstock Material. *J. Pharm. Sci.* 2015. V. 104. P. 1099–1107. DOI: 10.1002/jps.24305.
122. **Holländer J., Genina N., Jukarainen H., Khajeheian M., Rosling A., Mäkilä E., Sandler N.** Three-dimensional printed PCL based implantable prototypes of medical devices for controlled drug delivery. *J. Pharm. Sci.* 2016. V. 105. P. 2665–2676. DOI: 10.1016/j.xphs.2015.12.012.
123. **Genina N., Holländer J., Jukarainen H., Mäkilä E., Salonen J., Sandler N.** Ethylene vinyl acetate (EVA) as a new drug carrier for 3D printed medical drug delivery devices. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2016. V. 90. P. 53–63. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.11.005.

122. **Holländer J., Genina N., Jukarainen H., Khajeheian M., Rosling A., Mäkilä E., Sandler N.** Three-dimensional printed PCL based implantable prototypes of medical devices for controlled drug delivery. *J. Pharm. Sci.* 2016. V. 105. P. 2665-2676. DOI: 10.1016/j.xphs.2015.12.012.
123. **Genina N., Holländer J., Jukarainen H., Mäkilä E., Salonen J., Sandler N.** Ethylene vinyl acetate (EVA) as a new drug carrier for 3D printed medical drug delivery devices. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2016. V. 90. P. 53-63. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.11.005.
124. **Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A.** The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics. *Lab. Chip.* 2016. V. 16. P. 1720-1742. DOI: 10.1039/C6LC00163G.
125. **Xu W., Wang X., Sandler N., Willför S., Xu C.** Three-dimensional printing of wood-derived biopolymers: a review focused on biomedical applications. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 5663-5680. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03924.
126. **Tanase-Opedal M., Espinosa E., Rodríguez A., Chinga-Carasco G.** Lignin: a biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. *Materials.* 2019. V. 12. P. 3006. DOI: 10.3390/ma12183006.
127. **Gkartzou E., Koumoulos E.P., Charitidis C.A.** Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufact. Rev.* 2017. V. 4. P. 1-14. DOI: 10.1051/mfreview/2016020.
128. **Domínguez-Robles J., Martin N.K., Fong M.L., Stewart S.A., Irwin N.J., Rial-Hermida M.I., Donnelly R.F., Larrañeta E.** Antioxidant PLA composites containing lignin for 3D printing applications: a potential material for healthcare applications. *Pharmaceutics.* 2019. V. 11. P. 165 (1-14). DOI: 10.3390/pharmaceutics11040165.
129. **Mimini V., Sykacek E., Syed Hashim S.N.A., Holzweber J., Hettegger H., Fackler K., Potthast A., Mundigler N., Rosenau T.** Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and lignosulfonate with PLA in 3D printing. *J. Wood Chem. Technol.* 2019. V. 39. P. 14-30. DOI: 10.1080/02773813.2018.1488875.
130. **Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K.** A path for lignin valorization via additive manufacturing of high-performance sustainable composites with enhanced 3D printability. *Sci. Adv.* 2018. V. 4. P. 1-15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.
131. **Feng X., Yang Z., Chmely S., Wang Q., Wang S., Xie Y.** Lignin-coated cellulose nanocrystal filled methacrylate composites prepared via 3D stereolithography printing: Mechanical reinforcement and thermal stabilization. *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 169. P. 272-281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.001.
132. **Sutton J.T., Rajan K., Harper D.P., Chmely S.C.** Lignin-containing photoactive resins for 3D printing by stereolithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 36456-36463. DOI: 10.1021/acsmi.8b13031.
133. **Zhang S., Li M., Hao N., Ragauskas A.J.** Stereolithography 3D printing of lignin-reinforced composites with enhanced mechanical properties. *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 20197-20204. DOI: 10.1021/acsomega.9b02455.
134. **Yu D.-G., Branford-White C., Ma Z.-H., Zhu L.-M., Li X.-Y., Yang X.-L.** Novel drug delivery devices for providing linear release profiles fabricated by 3DP. *Int. J. Pharm.* 2009. V. 370. P. 160-166. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.008.
135. **Lewis J.A.** Direct ink writing of 3D functional materials. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. P. 2193-2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
136. **Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H.C., Hägg, D., Gatenholm P.** 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications. *Biomacromolecules.* 2015. V. 16. P. 1489-1496. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00188.
137. **Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K.** Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. *Vacuum.* 2017. V. 146. P. 342-355. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.08.011.
138. **Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L.** Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers.* 2020. V. 12. P. 81-104. DOI: 10.3390/polym12010081.
124. **Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A.** The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics. *Lab. Chip.* 2016. V. 16. P. 1720-1742. DOI: 10.1039/C6LC00163G.
125. **Xu W., Wang X., Sandler N., Willför S., Xu C.** Three-dimensional printing of wood-derived biopolymers: a review focused on biomedical applications. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 5663-5680. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03924.
126. **Tanase-Opedal M., Espinosa E., Rodríguez A., Chinga-Carasco G.** Lignin: a biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. *Materials.* 2019. V. 12. P. 3006. DOI: 10.3390/ma12183006.
127. **Gkartzou E., Koumoulos E.P., Charitidis C.A.** Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufact. Rev.* 2017. V. 4. P. 1-14. DOI: 10.1051/mfreview/2016020.
128. **Domínguez-Robles J., Martin N.K., Fong M.L., Stewart S.A., Irwin N.J., Rial-Hermida M.I., Donnelly R.F., Larrañeta E.** Antioxidant PLA composites containing lignin for 3D printing applications: a potential material for healthcare applications. *Pharmaceutics.* 2019. V. 11. P. 165 (1-14). DOI: 10.3390/pharmaceutics11040165.
129. **Mimini V., Sykacek E., Syed Hashim S.N.A., Holzweber J., Hettegger H., Fackler K., Potthast A., Mundigler N., Rosenau T.** Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and lignosulfonate with PLA in 3D printing. *J. Wood Chem. Technol.* 2019. V. 39. P. 14-30. DOI: 10.1080/02773813.2018.1488875.
130. **Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K.** A path for lignin valorization via additive manufacturing of high-performance sustainable composites with enhanced 3D printability. *Sci. Adv.* 2018. V. 4. P. 1-15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.
131. **Feng X., Yang Z., Chmely S., Wang Q., Wang S., Xie Y.** Lignin-coated cellulose nanocrystal filled methacrylate composites prepared via 3D stereolithography printing: Mechanical reinforcement and thermal stabilization. *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 169. P. 272-281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.001.
132. **Sutton J.T., Rajan K., Harper D.P., Chmely S.C.** Lignin-containing photoactive resins for 3D printing by stereolithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 36456-36463. DOI: 10.1021/acsmi.8b13031.
133. **Zhang S., Li M., Hao N., Ragauskas A.J.** Stereolithography 3D printing of lignin-reinforced composites with enhanced mechanical properties. *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 20197-20204. DOI: 10.1021/acsomega.9b02455.
134. **Yu D.-G., Branford-White C., Ma Z.-H., Zhu L.-M., Li X.-Y., Yang X.-L.** Novel drug delivery devices for providing linear release profiles fabricated by 3DP. *Int. J. Pharm.* 2009. V. 370. P. 160-166. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.008.
135. **Lewis J.A.** Direct ink writing of 3D functional materials. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. P. 2193-2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
136. **Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H.C., Hägg, D., Gatenholm P.** 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications. *Biomacromolecules.* 2015. V. 16. P. 1489-1496. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00188.

137. **Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K.** Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. *Vacuum*. 2017. V. 146. P. 342-355. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.08.011.
138. **Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L.** Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers*. 2020. V. 12. P. 81-104. DOI: 10.3390/polym12010081.
139. **Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N.** Insight into hydrogels. *Designed Monomers Polymers*. 2016. V. 19. P. 456-478. DOI: 10.1080/15685551.2016.1169380.
140. **Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F.** Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 9037-9046. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01371.
141. **Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka P., Minařík A., Humpolíček P., Vícha R., Ponížil P.** Hyaluronan hydrogels modified by glycinated kraft lignin: morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility. *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 394-403. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.048.
142. **Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dharmadharan R.** Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Mater. Sci. Eng., C*. 2019. V. 102. P. 447-457. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.038.
143. **Li F., Wang X., Yuan T., Sun R.** A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(II) removal. *J. Mater. Chem.* 2016. V. A 4. P. 11888-11896. DOI: 10.1039/C6TA03779H.
144. **Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y.** Synthesis of acid hydrolysis lignin-g-poly-(acrylic acid) hydrogel superabsorbent composites and adsorption of lead ions. *BioResources*. 2016. V. 11. P. 5731-5742.
145. **Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D.** Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb (II). *Acta Phys. Chim. Sin.* 2016. V. 32. P. 2563-2573. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201607122.
146. **Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H.** Preparation and characterization of thermo-sensitive gel with phenolated alkali lignin. *Sci. Reports*. 2018. V. 8. P. 14450-14460. DOI: 10.1038/s41598-018-32672-z.
147. **Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y.** Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. P. 465-481. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9.
148. **Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A.** Synthesis and characterization of alkali lignin-based hydrogels from ionic liquids. *BioResources*. 2017. V. 12. P. 5395-5406.
149. **Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V.** Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations. *J. Wood Chem. Technol.* 2021. V. 41. N 2-3. P. 73-82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
150. **Леванова В.П.** Лечебный лигнин. СПб.: Центр сорбционных технологий. 1992. 136 с.
151. **Рабинович М.И.** Гидролизная промышленность древесины в Советском Союзе и России: Мини-обзор. *Целлюлоз. хим. технол.* 2010. Т. 44. С. 173-186.
152. **Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P.** Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview. *Curr. Org. Chem.* 2012. V. 16. P. 1863-1870. DOI: 10.2174/138527212802651223.
153. **Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N.** Insight into hydrogels. *Designed Monomers Polymers*. 2016. V. 19. P. 456-478. DOI: 10.1080/15685551.2016.1169380.
154. **Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F.** Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 9037-9046. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01371.
155. **Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka P., Minařík A., Humpolíček P., Vícha R., Ponížil P.** Hyaluronan hydrogels modified by glycinated kraft lignin: morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility. *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 394-403. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.048.
156. **Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dharmadharan R.** Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Mater. Sci. Eng., C*. 2019. V. 102. P. 447-457. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.038.
157. **Li F., Wang X., Yuan T., Sun R.** A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb(II) removal. *J. Mater. Chem.* 2016. V. A 4. P. 11888-11896. DOI: 10.1039/C6TA03779H.
158. **Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y.** Synthesis of acid hydrolysis lignin-g-poly-(acrylic acid) hydrogel superabsorbent composites and adsorption of lead ions. *BioResources*. 2016. V. 11. P. 5731-5742.
159. **Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D.** Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb (II). *Acta Phys. Chim. Sin.* 2016. V. 32. P. 2563-2573. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201607122.
160. **Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H.** Preparation and characterization of thermo-sensitive gel with phenolated alkali lignin. *Sci. Reports*. 2018. V. 8. P. 14450-14460. DOI: 10.1038/s41598-018-32672-z.
161. **Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y.** Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. P. 465-481. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9.
162. **Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A.** Synthesis and characterization of alkali lignin-based hydrogels from ionic liquids. *BioResources*. 2017. V. 12. P. 5395-5406.
163. **Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V.** Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations. *J. Wood Chem. Technol.* 2021. V. 41. N 2-3. P. 73-82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
164. **Леванова В.П.** Лечебный лигнин. СПб.: Центр сорбционных технологий. 1992. 136 п. (in Russian).
165. **Рабинович М.И.** Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: A mini-review. *Tsellyuloz. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 44. P. 173-186 (in Russian).
166. **Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P.** Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview. *Curr. Org. Chem.* 2012. V. 16. P. 1863-1870. DOI: 10.2174/138527212802651223.
167. **Halliwell B.** Reactive oxygen species in living systems: source, biochemistry, and role in human disease. *Am. J. Med.* 1991. V. 91. P. 14S-22S. DOI: 10.1016/0002-9343(91)90279-7.
168. **Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. P. 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
169. **Zhang Y., But P.P., Ooi V.E., Xu H.X., Delaney G.D., Lee S.H., Lee S.F.** Chemical properties, mode of action, and in vivo

153. **Halliwell B.** Reactive oxygen species in living systems: source, biochemistry, and role in human disease. *Am. J. Med.* 1991. V. 91. P. 14S-22S. DOI: 10.1016/0002-9343(91)90279-7.
154. **Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. P. 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
155. **Zhang Y., But P.P., Ooi V.E., Xu H.X., Delaney G.D., Lee S.H., Lee S.F.** Chemical properties, mode of action, and in vivo anti-herpes activities of a lignin-carbohydrate complex from *Prunella vulgaris*. *Antiviral Res.* 2007. V. 75. P. 242-249. DOI: 10.1016/j.antiviral.2007.03.010.
156. **Sakagami H., Kawano M., Thet M.M., Hashimoto K., Satoh K., Kanamoto T., Terakubo S., Nakashima H., Haishima Y., Maeda Y., Sakurai K.** Anti-HIV and immunomodulation activities of cacao mass lignincarbohydrate. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2011. V. 25. P. 229-236.
157. **Lee J.B., Chihiro Y., Hayashi K., Hayashi T.** Antiviral and immunostimulating effects of lignin-carbohydrate-protein complexes from *Pimpinella anisum*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2011. V. 75. P. 459-465. DOI: 10.1271/bbb.100645.
158. **Sakagami H., Hashimoto K., Suzuki F., Ogiwara T., Satoh K., Ito H., Hatano T., Takashi Y., Fujisawa S.** Molecular requirements of lignincarbohydrate complexes for expression of unique biological activities. *Phytochemistry.* 2005. V. 66. P. 2108-2120. DOI: 10.1016/j.phytochem.2005.05.013.
159. **Федоров Е. И., Орлов А. А., Жеребкер А., Губарева Е. А., Майдин М. А., Константинов А.И., Краснов К.А., Карапетян Р.Н., Изотова Е.И., Пигарев С.Е., Панченко А.В., Тиндик М.Т., Осолодкин Д.И., Николаевский Е.Н., Перминова И.В., Анисимов В.Н.** Новый водорастворимый лигниновый производный BP-Cx-1: идентификация компонентов и показ потенциальных целей in silico и in vitro. *Oncotarget.* 2018. T. 9. C. 18578-18593. DOI: 10.18632/oncotarget.24990.
160. **Kai D., Ren W., Tian L., Chee P.L., Liu Y., Ramakrishna S., Loh X.J.** Engineering poly (lactide) – lignin nanofibers with antioxidant activity for biomedical application. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 5268–5276. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00478.
161. **Caicedo H. M., Dempere L.A., Vermerris W.** Template-mediated synthesis and bio-functionalization of flexible lignin-based nanotubes and nanowires. *Nanotechnology.* 2012. V. 23. P. 105605 (1-12). DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105605.
162. **Ten E., Ling C., Wang Y., Srivastava A., Dempere. L. A., Vermerris W.** Lignin nanotubes as vehicles for gene delivery into human cells. *Biomacromolecules.* 2014. V. 15. P. 327-338. DOI: 10.1021/bm401555p.
163. **Чудаков М.И.** Промышленное использование лигнина. М. Лесная пром-сть. 1983. 200 с.
164. **Kleinert M., Barth T.** Towards a lignincellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 1371–1379. DOI: 10.1021/ef700631w.
165. **Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T.** Chemical structures present in biofuel obtained from lignin. *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 4240–4244. DOI: 10.1021/ef800402f.
166. **Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Matthew M., Xu C.** Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the reparation of bio-based rigid polyurethane foam. *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 2385-2398. DOI: 10.1039/c5gc02876k.
- anti-herpes activities of a lignin-carbohydrate complex from *Prunella vulgaris*. *Antiviral Res.* 2007. V. 75. P. 242-249. DOI: 10.1016/j.antiviral.2007.03.010.
156. **Sakagami H., Kawano M., Thet M.M., Hashimoto K., Satoh K., Kanamoto T., Terakubo S., Nakashima H., Haishima Y., Maeda Y., Sakurai K.** Anti-HIV and immunomodulation activities of cacao mass lignincarbohydrate. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2011. V. 25. P. 229-236.
157. **Lee J.B., Chihiro Y., Hayashi K., Hayashi T.** Antiviral and immunostimulating effects of lignin-carbohydrate-protein complexes from *Pimpinella anisum*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2011. V. 75. P. 459-465. DOI: 10.1271/bbb.100645.
158. **Sakagami H., Hashimoto K., Suzuki F., Ogiwara T., Satoh K., Ito H., Hatano T., Takashi Y., Fujisawa S.** Molecular requirements of lignincarbohydrate complexes for expression of unique biological activities. *Phytochemistry.* 2005. V. 66. P. 2108-2120. DOI: 10.1016/j.phytochem.2005.05.013.
159. **Fedorov E.I., Orlov A. A., Zhrebekker A., Gubareva E.A., Maydin M.A., Konstantinov A.I., Krasnov K.A., Karapetian R.N., Izotova E.I., Pigarev S.E., Panchenko A.V., Tyndyk M.T., Osolodkin D.I., Nikolaev E.N., Perminova I.V., Anisimov V.N.** Novel water-soluble lignin derivative BP-Cx-1: identification of components and screening of potential targets in silico and in vitro. *Oncotarget.* 2018. V. 9. P. 18578-18593. DOI: 10.18632/oncotarget.24990.
160. **Kai D., Ren W., Tian L., Chee P.L., Liu Y., Ramakrishna S., Loh X.J.** Engineering poly (lactide) – lignin nanofibers with antioxidant activity for biomedical application. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 5268–5276. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00478.
161. **Caicedo H. M., Dempere L.A., Vermerris W.** Template-mediated synthesis and bio-functionalization of flexible lignin-based nanotubes and nanowires. *Nanotechnology.* 2012. V. 23. P. 105605 (1-12). DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105605.
162. **Ten E., Ling C., Wang Y., Srivastava A., Dempere. L. A., Vermerris W.** Lignin nanotubes as vehicles for gene delivery into human cells. *Biomacromolecules.* 2014. V. 15. P. 327-338. DOI: 10.1021/bm401555p.
163. **Chudakov M.I.** Industrial use of lignin. М.: Лесная пром-сть. 1983. 200 p. (in Russian).
164. **Kleinert M., Barth T.** Towards a lignincellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 1371–1379. DOI: 10.1021/ef700631w.
165. **Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T.** Chemical structures present in biofuel obtained from lignin. *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 4240–4244. DOI: 10.1021/ef800402f.
166. **Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Matthew M., Xu C.** Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the reparation of bio-based rigid polyurethane foam. *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 2385-2398. DOI: 10.1039/c5gc02876k.
167. **Davis K.M., Rover M., Brown R.C., Bai X., Wen Z., Jarboe L.R.** Recovery and utilization of lignin monomers as part of the biorefinery approach. *Energies.* 2016. V. 9. P. 808-836. DOI: 10.3390/en9100808.
168. **Evstigneev E.I.** Problems of valorization of lignin. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2021. P. 87-90.
169. **Evstigneyev E.I.** Oxidation of hydrolysis lignin with hydrogen peroxide in acid solutions. *Priklad. Khim.* 2013. V. 86. P. 258–265 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427213020201.
170. **Evstigneev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., T. Artamonova T.O., Khodorkovskii M.A., Besonova E.A., Vasiliev A.V.** Chemical structure and physicochemical properties of oxidized hydrolysis lignin. *Priklad.*

167. **Davis K.M., Rover M., Brown R.C., Bai X., Wen Z., Jarboe L.R.** Recovery and utilization of lignin monomers as part of the biorefinery approach. *Energies*. 2016. V. 9. P. 808-836. DOI: 10.3390/en9100808.
168. **Евстигнеев Э.И.** Проблемы валоризации лигнина. *Химия растит. сырья*. 2021. С.87-90.
169. **Евстигнеев Е.И.** Окисление гидролизного лигнина перекисью водорода в кислотных растворах. *Приклад. химия*. 2013. Т. 86. С. 258–265. DOI: 10.1134/S1070427213020201.
170. **Евстигнеев Е.И., Юзихин О.С., Гуринов А.А., Иванов А.Ю., Т. Артамонова Т.О., Ходорковский М.А., Бессонова Е.А., Васильев А.В.** Химическая структура и физико-химические свойства окисленного гидролиза лигнина. *Приклад. химия*. 2015. Т. 88. С. 1295–1303. DOI: 10.1134/S107042721508011X.
171. **Зайцева О., Луи Б., Бенето В., Пале П., Шанмугам С., Евстигнеев Е.И., Васильев А.В.** Постмодифицированные цеолиты ФАУ как эффективные катализаторы синтеза кумаринов. *Катализ сегодня*. 2021. Т. 367. С. 111–116. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.081.
172. **Bajwaa D.S., Pourhashemb G., Ullahb A.H, Bajwac S.G.** A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops Products*. 2019. V. 139. P. 111526 (1-12). DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
173. Хлопок: преимущества, недостатки и разновидности. VPLATE. URL [https://vplate.ru/tkani/vidy/hlopok/].
174. Ткани из хлопка: виды тканей, состав, достоинства и недостатки. Textile Life. URL [https://textile.life/fabrics/natural-fibers/tkani-iz-hlopka-vidy-tkanej-sostav-dostoinstva-i-nedostatki.html].
175. Полотняная фабрика Тамеса (Хамовная слобода). Wiki2. URL [https://wiki2.org/ru/Полотняная_фабрика_Тамеса_(Хамовная_слобода)].
176. Характеристика хлопка. Textile Space. URL [https://textilespace.ru/directory/fibers/harakteristika_hlopkaTextilespace.ru].
177. Текстильные волокна. VisaArt. URL [https://visa-art.ru/article/Textile-fibers/].
178. История текстильной промышленности Ивановской области. Отличный Ивановский текстиль. URL [http://hb-tech.ru/history].
179. Кокосовое волокно. Textile Space. URL [https://textilespace.ru/directory/fibers/kokosovoe_volokno].
180. Что полезно знать про кокосовое волокно. Винил Текс. URL [https://oblavka.ru/blog/что-polezno-znat-pro-kokosovoe-volokno.html].
181. Шерстяная ткань: разновидности, как ухаживать. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/naturalnyie/sherstyana-ya-tkan.html].
182. Шерсть. Текстовое пространство. URL [https://textilespace.ru/directory/fabrics/sherst].
183. Шёлк. Википедия. URL [https://ru.wikipedia.org/wiki/Шёлк].
184. Натуральный шёлк- шик и удобство в одном материале. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/naturalnyie/shelk.html].
185. Шелк — особенности и характеристики материала. Ткач.ру. URL [https://tkac.ru/tkani/dlya-odezhdy/shelk.html].
186. История производства шёлка в России. Ярмарка мастеров. URL [https://www.livemaster.by/topic/3391070-article-istoriya-proizvodstva-shelka-v-rossii].
187. Асбестовое волокно. Искусство шить. URL [http://t-stile.info/asbestovoe-volokno/].
188. Асбестовая ткань, как производится и используется. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/raznyiy-sostav/asbestovaya-tkan.html].
- Khim.* 2015. V. 88. P. 1295–1303 (in Russian). DOI: 10.1134/S107042721508011X.
171. **Zaitseva O., Louis B., Beneteau V., Pale P., Shanmugam S., Evstigneyev E.I., Vasiliev A.V.** Post-modified FAU zeolites as efficient catalysts for the synthesis of coumarins. *Kataliz Segodnya*. 2021. V. 367. P. 111–116 (in Russian). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.081.
172. **Bajwaa D.S., Pourhashemb G., Ullahb A.H, Bajwac S.G.** A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops Products*. 2019. V. 139. P. 111526 (1-12). DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
173. Cotton: advantages, disadvantages and varieties. VPLATE. URL [https://vplate.ru/tkani/vidy/hlopok/].
174. Cotton fabrics: types of fabrics, composition, advantages and disadvantages. Textile Life. URL [https://textile.life/fabrics/natural-fibers/tkani-iz-hlopka-vidy-tkanej-sostav-dostoinstva-i-nedostatki.html].
175. Linen factory of Tamesa (Khamovnaya Sloboda). Wiki2. URL [https://wiki2.org/ru/Polotnyana_factory_Tamesa_(Hamovnyya_sloboda)].
176. Characteristics of cotton. Textile Space. URL [https://textilespace.ru/directory/fibers/harakteristika_hlopkaTextilespace.ru].
177. Textile fibers. VisaArt. URL [https://visa-art.ru/article/Textile-fibers/].
178. History of the textile industry of the Ivanovo region. Excellent Ivanovo textiles. URL [http://hb-tech.ru/history].
179. Coconut fiber. Textile Space. URL [https://textilespace.ru/directory/fibers/kokosovoe_volokno].
180. What is useful to know about coconut fiber. Vinyl Tex. URL [https://oblavka.ru/blog/что-polezno-znat-pro-kokosovoe-volokno.html].
181. Woolen fabric: varieties, how to care for. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/naturalnyie/sherstyana-ya-tkan.html].
182. Wool. Textile Space. URL [https://textilespace.ru/directory/fabrics/sherst].
183. Silk. Wikipedia. URL [https://ru.wikipedia.org/wiki/Silk].
184. Natural silk-chic and convenience in one material. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/naturalnyie/shelk.html].
185. Silk-features and characteristics of the material. Ткач.ру. URL [https://tkac.ru/tkani/dlya-odezhdy/shelk.html].
186. History of silk production in Russia. Fair of Masters. URL [https://www.livemaster.by/topic/3391070-article-istoriya-proizvodstva-shelka-v-rossii].
187. Asbestos fiber. The art of sewing. URL [http://t-stile.info/asbestovoe-volokno/].
188. Asbestos fabric, how it is produced and used. TextileTrend. URL [https://textiletrend.ru/pro-tkani/raznyiy-sostav/asbestovaya-tkan.html].
189. Asbestos. Wikipedia. URL [https://ru.wikipedia.org/wiki/Асбест].
190. Basalt fabric: description, characteristics, production technology, application. FB. URL [https://fb.ru/article/433325/bazaltovaya-tkan-opisanie-harakteristiki-tehnologiya-proizvodstva-primenenie].
191. **Barker J.W., Gomez R.K.** Formation of Hydrates during Deepwater Drilling Operations. *J. Pet. Technol.* 1989. V. 41. N 3. P. 297–301. DOI: 10.2118/16130-PA.
192. **Mu L., von Solms N.** Inhibition of natural gas hydrate in the system containing salts and crude oil. *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 188. N 106940. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.106940.
193. **Birchwood R., Dai J., Shelander D., Boswell R.** Developments in Gas Hydrates. *Oilfield Rev.* 2010. V. 22. N 1. P. 18-33.

189. Асбест. Википедия. URL [https://ru.wikipedia.org/wiki/Асбест].
190. Базальтовая ткань: описание, характеристики, технология производства, применение. FB. URL [https://fb.ru/article/433325/bazaltovaya-tkan-opisanie-harakteristiki-tehnologiya-proizvodstva-primenenie].
191. **Barker J.W., Gomez R.K.** Formation of Hydrates during Deepwater Drilling Operations. *J. Pet. Technol.* 1989. V. 41. N 3. P. 297–301. DOI: 10.2118/16130-PA.
192. **Mu L., von Solms N.** Inhibition of natural gas hydrate in the system containing salts and crude oil. *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 188. N 106940. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.106940.
193. **Birchwood R., Dai J., Shelander D., Boswell R.** Developments in Gas Hydrates. *Oilfield Rev.* 2010. V. 22. N 1. P. 18–33.
194. **Lal B., Nashed O.** Chemical Additives for Gas Hydrates. Green Energy and Technology. Springer. 2020. 86 p. DOI: 10.1007/978-3-030-30750-9.
195. **Kelland M.A.** Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press. 2016. 400 p. DOI: 10.1201/9781420092974.
196. **Carroll J.** Natural Gas Hydrates. A guide for engineers. US: Gulf Professional Publ. 2014. 340 p.
197. **Manakov A.Yu., Stoporev A.S.** Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 5. P. 566–600. DOI: 10.1070/RCR4986.
198. **Sloan E D., Koh C.A.** Clathrate hydrates of natural gases. London, New York: CRC Press. Boca Rator. 2008. 731 p.
199. **Kelland M.A.** History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy Fuels.* 2006. V. 20. N 3. P. 825–847. DOI: 10.1021/ef050427x.
200. **Kelland M.A.** Designing Kinetic Hydrate Inhibitors—Eight Projects With Only Partial Success, But Some Lessons Learnt. *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 5. P. 5046–5054. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00710.
201. **Ke W., Chen D.** A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists. *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 9. P. 2049–2061. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.10.010.
202. **Carpenter C.** Benefits of Low-Dosage Hydrate Inhibitors. *J. Pet. Technol.* 2019. V. 71. N 9. P. 94–95. DOI: 10.2118/0919-0094-JPT.
203. **Perrin A., Musa O. M., Steed J. W.** The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 5. P. 1996–2015. DOI: 10.1039/C2CS35340G.
204. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Биодegradуемые кинетические ингибиторы гидратообразования. *Нефтегаз. дело.* 2016. Т. 15. № 2. С. 147–153.
205. **Kelland M.A.** A Review of Kinetic Hydrate Inhibitors from an Environmental Perspective. *Energy Fuels.* 2018. V. 32. N 12. P. 12001–12012. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03363.
206. **Yaqub S., Murtaza M., Lal B.** Towards a fundamental understanding of biopolymers and their role in gas hydrates: A review. *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. N 103892. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103892.
207. **Gupta P., Sangwai J.S.** Formation and Dissociation Kinetics of Methane Hydrate in Aqueous Oilfield Polymer Solutions (Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum) and Their Performance Evaluation as Low-Dosage Kinetic Hydrate Inhibitors (LDHI). *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6335–6349. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01204.
208. **Wan L., Zhang N., Liang D.Q.** Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. N 111435. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111435.
194. **Lal B., Nashed O.** Chemical Additives for Gas Hydrates. Green Energy and Technology. Springer. 2020. 86 p. DOI: 10.1007/978-3-030-30750-9.
195. **Kelland M.A.** Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press. 2016. 400 p. DOI: 10.1201/9781420092974.
196. **Carroll J.** Natural Gas Hydrates. A guide for engineers. US: Gulf Professional Publ. 2014. 340 p.
197. **Manakov A.Yu., Stoporev A.S.** Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 5. P. 566–600. DOI: 10.1070/RCR4986.
198. **Sloan E D., Koh C.A.** Clathrate hydrates of natural gases. London, New York: CRC Press. Boca Rator. 2008. 731 p.
199. **Kelland M.A.** History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy Fuels.* 2006. V. 20. N 3. P. 825–847. DOI: 10.1021/ef050427x.
200. **Kelland M.A.** Designing Kinetic Hydrate Inhibitors—Eight Projects With Only Partial Success, But Some Lessons Learnt. *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 5. P. 5046–5054. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00710.
201. **Ke W., Chen D.** A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists. *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 9. P. 2049–2061. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.10.010.
202. **Carpenter C.** Benefits of Low-Dosage Hydrate Inhibitors. *J. Pet. Technol.* 2019. V. 71. N 9. P. 94–95. DOI: 10.2118/0919-0094-JPT.
203. **Perrin A., Musa O. M., Steed J. W.** The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. N 5. P. 1996–2015. DOI: 10.1039/C2CS35340G.
204. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Biodegraded kinetic inhibitors of hydrate formation. *Нефтегаз. Дело.* 2016. V. 15. N 2. P. 147–153 (in Russian).
205. **Kelland M.A.** A Review of Kinetic Hydrate Inhibitors from an Environmental Perspective. *Energy Fuels.* 2018. V. 32. N 12. P. 12001–12012. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03363.
206. **Yaqub S., Murtaza M., Lal B.** Towards a fundamental understanding of biopolymers and their role in gas hydrates: A review. *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2021. V. 91. N 103892. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.103892.
207. **Gupta P., Sangwai J.S.** Formation and Dissociation Kinetics of Methane Hydrate in Aqueous Oilfield Polymer Solutions (Polyacrylamide, Xanthan Gum, and Guar Gum) and Their Performance Evaluation as Low-Dosage Kinetic Hydrate Inhibitors (LDHI). *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6335–6349. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01204.
208. **Wan L., Zhang N., Liang D.Q.** Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. N 111435. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111435.
209. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A.** Carboxymethylcellulose sodium salt – effective “green” reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. N 012050. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012050.
210. **Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Sukhov A.V.** Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies. *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 236. N 116035. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116035.
211. **Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Yu.V., Nifantsev N.E., Dokichev V.A.** New “green” polysaccharidal inhibitor of gas

209. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin F.F., Telin A.G., Dokichev V.A.** Carboxymethylcellulose sodium salt – effective “green” reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. N 012050. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012050.
210. **Farhadian A., Varfolomeev M.A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Y.F., Yarkovoi V.V., Sukhov A.V.** Sulfonated chitosan as green and high cloud point kinetic methane hydrate and corrosion inhibitor: Experimental and theoretical studies. *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 236. N 116035. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116035.
211. **Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Yu.V., Nifantsev N.E., Dokichev V.A.** New “green” polysaccharidal inhibitor of gas hydrate formation on the basis of carboxymethylcellulose sodium salt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 653–656. DOI: 10.1134/S1070427218040183.
212. **Fu W., Wang Z., Chen L., Sun B.** Experimental Investigation of Methane Hydrate Formation in the Carboxymethylcellulose (CMC) Aqueous Solution. *SPE J.* 2020. V. 25. N 03. P. 1042–1056. SPE-199367-PA. DOI: 10.2118/199367-PA.
213. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A.** Production of Ethanolamine Salts and Amides of carboxymethyl cellulose – perspective oilfield reagents for oil production. *IOP Conf. Ser.: (EES).* 2020. V. 459. N 052050. DOI: 10.1088/1755-1315/459/5/052050.
214. **Haghighi H., Chapoy A., Burgess R., Mazloum S., Tohidi B.** Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: measurements and modelling using the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 278. N 1-2. P. 109–116. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.01.009.
215. **Altamash T., Qureshi M. F., Aparicio S., Aminnaji M., Tohidi B., Atilah M.** Gas hydrates inhibition via combined biomolecules and synergistic materials at wide process conditions. *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2017. V. 46. P. 873-883. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.07.034.
216. **Saikia T., Mahto V.** Temperature Augmented Visual Method for Initial Screening of Hydrate Inhibitors. *Oil & Gas Sci. and Technol. - Rev. IFP Energies nouvelles.* 2018. V. 73. P. 1-8. DOI: 10.2516/ogst/2017040.
217. **Lee J.Y., Yun T.S., Santamarina J., Ruppel C.** Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2007. V. 8. N 6. DOI: 10.1029/2006GC001531.
218. **Antonova G.F., Usov A.I.** Structure of arabinogalactan from siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb) wood. *Bioorganich. Khimiya.* 1984. V. 10. N 12. P. 1664-1669.
219. **Cohen J.M., Wolf P.F., Young W.D.** Enhanced Hydrate Inhibitors: Powerful Synergism with Glycol Ethers. *Energy Fuels.* 1998. V. 12. N 2. P. 216-218. DOI: 10.1021/ef970166u.
220. **Farhadian A., Varfolomeev M.A., Rahimi A., Mendgaziev R.I., Semenov A.P., Stoporev A.S., Vinogradova S.S., Karwt R., Kelland M.A.** Gas Hydrate and Corrosion Inhibition Performance of the Newly Synthesized Polyurethanes: Potential Dual Function Inhibitors. *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 7. P. 6113–6124. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00101.
221. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тейтерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М.** Использование пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов для получения производных фурана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 73-80.
- hydrate formation on the basis of carboxymethylcellulose sodium salt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 653–656. DOI: 10.1134/S1070427218040183.
212. **Fu W., Wang Z., Chen L., Sun B.** Experimental Investigation of Methane Hydrate Formation in the Carboxymethylcellulose (CMC) Aqueous Solution. *SPE J.* 2020. V. 25. N 03. P. 1042–1056. SPE-199367-PA. DOI: 10.2118/199367-PA.
213. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A.** Production of Ethanolamine Salts and Amides of carboxymethyl cellulose – perspective oilfield reagents for oil production. *IOP Conf. Ser.: (EES).* 2020. V. 459. N 052050. DOI: 10.1088/1755-1315/459/5/052050.
214. **Haghighi H., Chapoy A., Burgess R., Mazloum S., Tohidi B.** Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: measurements and modelling using the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 278. N 1-2. P. 109–116. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.01.009.
215. **Altamash T., Qureshi M. F., Aparicio S., Aminnaji M., Tohidi B., Atilah M.** Gas hydrates inhibition via combined biomolecules and synergistic materials at wide process conditions. *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2017. V. 46. P. 873-883. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.07.034.
216. **Saikia T., Mahto V.** Temperature Augmented Visual Method for Initial Screening of Hydrate Inhibitors. *Oil & Gas Sci. and Technol. - Rev. IFP Energies nouvelles.* 2018. V. 73. P. 1-8. DOI: 10.2516/ogst/2017040.
217. **Lee J.Y., Yun T.S., Santamarina J., Ruppel C.** Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2007. V. 8. N 6. DOI: 10.1029/2006GC001531.
218. **Antonova G.F., Usov A.I.** Structure of arabinogalactan from siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb) wood. *Bioorganich. Khimiya.* 1984. V. 10. N 12. P. 1664-1669.
219. **Cohen J.M., Wolf P.F., Young W.D.** Enhanced Hydrate Inhibitors: Powerful Synergism with Glycol Ethers. *Energy Fuels.* 1998. V. 12. N 2. P. 216-218. DOI: 10.1021/ef970166u.
220. **Farhadian A., Varfolomeev M.A., Rahimi A., Mendgaziev R.I., Semenov A.P., Stoporev A.S., Vinogradova S.S., Karwt R., Kelland M.A.** Gas Hydrate and Corrosion Inhibition Performance of the Newly Synthesized Polyurethanes: Potential Dual Function Inhibitors. *Energy Fuels.* 2021. V. 35. N 7. P. 6113–6124. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00101.
221. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тейтерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М.** Использование пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов для получения производных фурана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 73-80.
222. **Teptereva G.A., Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Чуико Е.В., Мовсумзаде Э.М.** Substantiation of the efficiency of biopolymer systems by mathematical calculation of adsorption characteristics. *NefteGazoKhimiya.* 2020. N 3-4. P. 44-54 (in Russian).
223. **Karimov O.Kh., Kolchina G.Yu., Teptereva G.A., Четвертнева И.А., Каримов О.Х.** Structure and reactivity of plant antioxidants based on oxycoric acids. *NefteGazoKhimiya.* 2020. N 2. P. 22-26 (in Russian).
224. **Movsumzade E.M., Четвертнева И.А., Teptereva G.A., Rolnik L.Z., Kolchina G.Yu., Tivas N.S., Karimov O.H., Bakhtina A.Yu.** The main components of the redistribution

222. **Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Чуйко Е.В., Мовсумзаде Э.М.** Обоснование эффективности работы биополимерных систем математическим расчетом адсорбционных характеристик. *НефтеГазоХимия*. 2020. № 3–4. С. 44–54.
223. **Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х.** Строение и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот. *НефтеГазоХимия*. 2020. № 2. С. 22–26.
224. **Мовсумзаде Э.М., Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Рольник Л.З., Колчина Г.Ю., Тивас Н.С., Каримов О.Х., Бахтина А.Ю.** Основные составляющие передела природных растительных ресурсов (зарождение, становление и развитие практических свойств). *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2020. № 3–4. С. 60–70.
225. **Четвертнева Н.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Акчурин Х.И.** Практические аспекты применения буровых реагентов на основе природных полимеров на месторождениях Башкортостана. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 2020. № 1. С. 42–47.
226. **Jem K.J., van der Pol J.F., de Vos S.** Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly(lactic acid), and Their Industrial Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Ed. by G.G.-Q. Chen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2010. P. 323-346. DOI: 10.1007/978-3-642-03287-5_13.
227. **Jem K.J., Tan B.** The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3. № 2. P. 60-70. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.01.002.
228. **Ghaffar T. Irshad M., Anwar Z., Aqil T., Zulifqar Z., Tarig A., Kamran M., Ehsan N., Mehmood S.** Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014. V. 7. N 2. P. 222-229. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.03.002.
229. **Garlotta D.** A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 2011. V. 9. N 2. P. 63-84.
230. **Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S.N.** Synthesis of poly(lactic acid): A Review. *J. Macromol.Sci. Part C. Polym. Rev.* 2005. V. 45. N 4. P. 325-349. DOI: 10.1080/15321790500304148.
231. **Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E.** Polylactic acid technology. *Adv. Mater.* 2000. V. 12. N 23. P. 1841–1846. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841: AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
232. **Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493-8501. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
233. **Lim L.-T., Auras R., Rubino M.** Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci. Pergamon.* 2008. V. 33. N 8. P. 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
234. **Spinu M., Jackson C., Keating M.Y., Gardner K.H.** Material design in poly(lactic acid) systems: block copolymers, star homo- and copolymers, and stereocomplexes. *J. Macromol. Sci. Part A.* 1996. V. 33. N 10. P. 1497-1530. DOI: 10.1080/10601329608014922.
235. **Auras R., Harte B., Selke S.** Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. *J. Sci. Food Agric.* 2006. V. 86. N 4. P. 648-656. DOI: 10.1002/jsfa.2391.
236. **Dorgan J.R., Lehermeier H., Mang M.** Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids)s. *J. Polym. Environ.* 2000. V. 8. N 1. P. 1-9. DOI: 10.1023/A:1010185910301.
- of natural plant resources (origin, formation and development of practical properties). *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomerov*. 2020. N 3-4. P. 60-70. (in Russian).
225. **Chetvertneva N.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Akchurin Kh.I.** Practical aspects of the use of drilling reagents based on natural polymers in the fields of Bashkortostan. *Transport Khranenie Nefteproduktov Uglevodorodnogo Syr'ya*. 2020. N 1. P. 42-47 (in Russian).
226. **Jem K.J., van der Pol J.F., de Vos S.** Microbial Lactic Acid, Its Polymer Poly(lactic acid), and Their Industrial Applications. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. Ed. by G.G.-Q. Chen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2010. P. 323-346. DOI: 10.1007/978-3-642-03287-5_13.
227. **Jem K.J., Tan B.** The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3. № 2. P. 60-70. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.01.002.
228. **Ghaffar T. Irshad M., Anwar Z., Aqil T., Zulifqar Z., Tarig A., Kamran M., Ehsan N., Mehmood S.** Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014. V. 7. N 2. P. 222-229. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.03.002.
229. **Garlotta D.** A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 2011. V. 9. N 2. P. 63-84.
230. **Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upadhyay S.N.** Synthesis of poly(lactic acid): A Review. *J. Macromol.Sci. Part C. Polym. Rev.* 2005. V. 45. N 4. P. 325-349. DOI: 10.1080/15321790500304148.
231. **Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E.** Polylactic acid technology. *Adv. Mater.* 2000. V. 12. N 23. P. 1841–1846. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841: AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
232. **Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.** An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493-8501. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
233. **Lim L.-T., Auras R., Rubino M.** Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci. Pergamon.* 2008. V. 33. N 8. P. 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
234. **Spinu M., Jackson C., Keating M.Y., Gardner K.H.** Material design in poly(lactic acid) systems: block copolymers, star homo- and copolymers, and stereocomplexes. *J. Macromol. Sci. Part A.* 1996. V. 33. N 10. P. 1497-1530. DOI: 10.1080/10601329608014922.
235. **Auras R., Harte B., Selke S.** Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. *J. Sci. Food Agric.* 2006. V. 86. N 4. P. 648-656. DOI: 10.1002/jsfa.2391.
236. **Dorgan J.R., Lehermeier H., Mang M.** Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids)s. *J. Polym. Environ.* 2000. V. 8. N 1. P. 1-9. DOI: 10.1023/A:1010185910301.
237. **Leja K., Lewandowicz G.** Polymer biodegradation and biodegradable polymers – A review. *Polish J. Envirjn. Stud.* 2019. V. 19. N 2. P. 255-266.
238. **Torchilin V.P.** Multifunctional nanocarriers. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2006. V. 58. N 14. P. 1632-1555. DOI: 10.1016/j.addr.2006.09.009.

237. **Leja K., Lewandowicz G.** Polymer biodegradation and biodegradable polymers – A review. *Polish J. Environ. Stud.* 2019. V. 19. N 2. P. 255-266.
238. **Torchilin V.P.** Multifunctional nanocarriers. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2006. V. 58. N 14. P. 1632-1555. DOI: 10.1016/j.addr.2006.09.009.
239. **Swider E., Koshkina O., Tel J., Cruz L., Vries I., Srinivas M.** Customizing poly(lactic-co-glycolic acid) particles for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2018. V. 73. P. 38-51. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.04.006.
240. **Rahmani M., Khani M., Rabbani S., Alireza Mashaghi A., Noorizadeh F., Faridi-Majidi R., Ghanbari H.** Development of poly (mannitol sebacate)/poly (lactic acid) nanofibrous scaffolds with potential applications in tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 110. P. 110626-110632. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110626.
241. **Rogina A., Pribolšan L., Hanžek A., Gómez-Estrada L., Ferrer G.G., Marijanović I., Ivanković M., Ivanković H.** Macroporous poly(lactic acid) construct supporting the osteoconductive porous chitosan-dased hydrogel for bone tissue engineering. *Polymer.* 2016. V. 98. P. 172-181. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.06.030.
242. **Tajbakhsh S., Hajiali F.** A comprehensive study on the fabrication and properties of biocomposites of poly(lactic acid)/ceramics for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 70. P. 897-912. DOI: 10.1016/j.msec.2016.09.008.
243. **Radusin T., Tomsik A., Saric I., Ristic I., Giaciniti Baschetti M., Minelli M., Novakovic A.** Hybrid PLA/wild garlic antimicrobial composite films for food packaging application. *Polym. Compos.* 2019. V. 40. P. 893-900. DOI: 10.1002/pc.24755.
244. **Xiong Z., Li C., Ma S., Feng J., Yang Y., Zhang R., Shu J.** The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride. *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 95. P. 77-84. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.054.
245. **Prusek D., Boruvka M., Lenfeld P.** Natural aerobibdegradation of polylactacid (Composites) with natural fiber additives. *Mater. Sci. Forum.* 2018. V. 919. P. 167-174. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.167.
246. **Musio M., Janeczek H., Jurczyk S., Kwicien I., Sobota M., Marcinkowski A., Rudz J.** (Bio)degradation studies of degradable polymer composites with jute in different environments. *Fibers Polym.* 2015. V. 16. P. 1362-1369. DOI: 10.1007/s12221-015-1362-5.
247. **Karamanlioglu M., Robson G.D.** The Influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. P. 2063-2071. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004.
248. **Gu J.-D.** Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003. V. 52. N 2. P. 69-91. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00177-4.
249. **Torres A., Li S.M., Roussos S., Vert M.** Microbial Degradation of a Poly(lactic acid) as a Model of Synthetic Polymer Degradation Mechanisms in Outdoor Conditions. *ACS Symp. Ser.* 2009. P. 218-226. DOI: 10.1021/bk-1999-0723.ch014.
250. **Rudnik E., Briassoulis D.** Degradation behavior of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Ind. Crops. Prod.* 2011. V. 33. P. 648-658. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.12.031.
251. **Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.** Control of biodegradability of polylactide via nanocomposites technology. *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288. P. 203-208. DOI: 10.1002/mame.200390013.
239. **Swider E., Koshkina O., Tel J., Cruz L., Vries I., Srinivas M.** Customizing poly(lactic-co-glycolic acid) particles for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2018. V. 73. P. 38-51. DOI: DOI: 10.1016/j.actbio.2018.04.006.
240. **Rahmani M., Khani M., Rabbani S., Alireza Mashaghi A., Noorizadeh F., Faridi-Majidi R., Ghanbari H.** Development of poly (mannitol sebacate)/poly (lactic acid) nanofibrous scaffolds with potential applications in tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 110. P. 110626-110632. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110626.
241. **Rogina A., Pribolšan L., Hanžek A., Gómez-Estrada L., Ferrer G.G., Marijanović I., Ivanković M., Ivanković H.** Macroporous poly(lactic acid) construct supporting the osteoconductive porous chitosan-dased hydrogel for bone tissue engineering. *Polymer.* 2016. V. 98. P. 172-181. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.06.030.
242. **Tajbakhsh S., Hajiali F.** A comprehensive study on the fabrication and properties of biocomposites of poly(lactic acid)/ceramics for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 70. P. 897-912. DOI: 10.1016/j.msec.2016.09.008.
243. **Radusin T., Tomsik A., Saric I., Ristic I., Giaciniti Baschetti M., Minelli M., Novakovic A.** Hybrid PLA/wild garlic antimicrobial composite films for food packaging application. *Polym. Compos.* 2019. V. 40. P. 893-900. DOI: 10.1002/pc.24755.
244. **Xiong Z., Li C., Ma S., Feng J., Yang Y., Zhang R., Shu J.** The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride. *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 95. P. 77-84. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.054.
245. **Prusek D., Boruvka M., Lenfeld P.** Natural aerobibdegradation of polylactacid (Composites) with natural fiber additives. *Mater. Sci. Forum.* 2018. V. 919. P. 167-174. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.167.
246. **Musio M., Janeczek H., Jurczyk S., Kwicien I., Sobota M., Marcinkowski A., Rudz J.** (Bio)degradation studies of degradable polymer composites with jute in different environments. *Fibers Polym.* 2015. V. 16. P. 1362-1369. DOI: 10.1007/s12221-015-1362-5.
247. **Karamanlioglu M., Robson G.D.** The Influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. P. 2063-2071. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004.
248. **Gu J.-D.** Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003. V. 52. N 2. P. 69-91. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00177-4.
249. **Torres A., Li S.M., Roussos S., Vert M.** Microbial Degradation of a Poly(lactic acid) as a Model of Synthetic Polymer Degradation Mechanisms in Outdoor Conditions. *ACS Symp. Ser.* 2009. P. 218-226. DOI: 10.1021/bk-1999-0723.ch014.
250. **Rudnik E., Briassoulis D.** Degradation behavior of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Ind. Crops. Prod.* 2011. V. 33. P. 648-658. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.12.031.
251. **Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.** Control of biodegradability of polylactide via nanocomposites technology. *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288. P. 203-208. DOI: 10.1002/mame.200390013.
252. **Sednickova M., Pekarova S., Kucharczyk P., Bockaj J., Janigova I., Kleinova A., Jochec-Moskova D., Omanikova L.,**

252. **Sednickova M., Pekarova S., Kucharczyk P., Bockaj J., Janigova I., Kleinova A., Jochec-Moskova D., Omanikova L., Perd'ochova D., Koutny M., Sedlarik V., Alexy P., Chodak I.** Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 113. P. 434-442. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078.
253. **Oliver-Ortega H., Julian F., Espinach F.X., Tarres Q., Ardanya M., Mutje P.** Research on the use of lignocellulosic fibres in forced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle cases study. *J. Clean Prod.* 2019. V. 226. P. 64-73. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.047.
254. **Rwawiire S. Tomkova B., Militky J., Jabbar A., Kale B.M.** Development of a biocomposite based on green epoxy polymer and natural cellulose fabric (bark cloth) for automotive instruments panel applications. *Compos. Part B. Eng.* 2015. V. 81. P. 149-157. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.06.021.
255. **Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А.** Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения. *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2019. Т. 61. № 4. С. 291-315. DOI: 10.1134/S0965545X19040084.
256. **Shahzad A.** Effects of alkalization on tensile, impact, and fatigue properties of hemp fiber composites. *J. Compos. Mater.* 2012. V. 46. P. 973-986.
257. **Takagi H., Kako S., Kusano K., Ousaka A.** Thermal conductivity of PLA-bamboo fiber composites. *Adv. Compos. Mater.* 2007. V. 16. P. 377-384. DOI: 10.1163/156855107782325186.
258. **Xiao Y., Zhou Q., Shan B.** Design and construction of modern bamboo bridges. *J. Bridge Eng.* 2010. V. 15. P. 533-541. DOI: 10.1061/(ASCE)BE.1943-5592.0000089.
259. **Ferri J.M., Fenollar O., Jorda-Vilaplana A., GaarcA-a-Sanoguera D., Balart R.** Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends. *Polym. Int.* 2016. V. 6. P. 453-463. DOI: 10.1002/pi.5079.
260. **Khurma J., Rohindra D., Devi R.** Miscibility study of solution cast blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl butyral). *J. Nat. Sci.* 2005. V. 23. P. 22-25. DOI: 10.1071/SP05004.
261. **Yokohara T., Yamaguchi M.** Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 677-685. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008.
262. **Li S., Woo E.M.** Immiscibility-Miscibility Phase Transitions in Blends of Poly(L-lactide) with Poly(methyl methacrylate). *Polym. Int.* 2008. V. 57. P. 1242-1251. DOI: 10.1002/pi.2469.
263. **Oksman K., Skrifars M., Selin J.** Natural Fibres as Reinforcement in Poly(lactic acid) (PLA) Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 1317-1324. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00103-9.
264. **Mathew A.P., Oksman K., Sain M.** The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 101. P. 1317-1324. DOI: 10.1002/app.23346.
265. **Wong S., Shanks R.A., Hodzic A.** Poly(L-lactic acid) composites with flax fibers modified by plasticizer absorption. *Polym. Eng. Sci.* 2003. V. 43. P. 1566-1575. DOI: 10.1002/pen.10132.
266. **Wong S., Shanks R.A., Hodzic A.** Mechanical Behavior and Fracture Toughness of Poly(L-lactic acid)-Natural Fiber Composites Modified with Hyperbranched Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* 2004. V. 289. P. 447-456. DOI: 10.1002/mame.200300366.
- Perd'ochova D., Koutny M., Sedlarik V., Alexy P., Chodak I.** Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 113. P. 434-442. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078.
253. **Oliver-Ortega H., Julian F., Espinach F.X., Tarres Q., Ardanya M., Mutje P.** Research on the use of lignocellulosic fibres in forced bio-polyamide 11 with composites for automotive parts: Car door handle cases study. *J. Clean Prod.* 2019. V. 226. P. 64-73. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.047.
254. **Rwawiire S. Tomkova B., Militky J., Jabbar A., Kale B.M.** Development of a biocomposite based on green epoxy polymer and natural cellulose fabric (bark cloth) for automotive instruments panel applications. *Compos. Part B. Eng.* 2015. V. 81. P. 149-157. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.06.021.
255. **Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A.** Composite Materials Based on Synthetic Polymers Reinforced with Natural Fibers. *Vysokomolek. Soed. Ser. A.* 2019. V. 61. N 4. P. 417-438 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965545X19040084.
256. **Shahzad A.** Effects of alkalization on tensile, impact, and fatigue properties of hemp fiber composites. *J. Compos. Mater.* 2012. V. 46. P. 973-986.
257. **Takagi H., Kako S., Kusano K., Ousaka A.** Thermal conductivity of PLA-bamboo fiber composites. *Adv. Compos. Mater.* 2007. V. 16. P. 377-384. DOI: 10.1163/156855107782325186.
258. **Xiao Y., Zhou Q., Shan B.** Design and construction of modern bamboo bridges. *J. Bridge Eng.* 2010. V. 15. P. 533-541. DOI: 10.1061/(ASCE)BE.1943-5592.0000089.
259. **Ferri J.M., Fenollar O., Jorda-Vilaplana A., GaarcA-a-Sanoguera D., Balart R.** Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends. *Polym. Int.* 2016. V. 6. P. 453-463. DOI: 10.1002/pi.5079.
260. **Khurma J., Rohindra D., Devi R.** Miscibility study of solution cast blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl butyral). *J. Nat. Sci.* 2005. V. 23. P. 22-25. DOI: 10.1071/SP05004.
261. **Yokohara T., Yamaguchi M.** Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. P. 677-685. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008.
262. **Li S., Woo E.M.** Immiscibility-Miscibility Phase Transitions in Blends of Poly(L-lactide) with Poly(methyl methacrylate). *Polym. Int.* 2008. V. 57. P. 1242-1251. DOI: 10.1002/pi.2469.
263. **Oksman K., Skrifars M., Selin J.** Natural Fibres as Reinforcement in Poly(lactic acid) (PLA) Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 1317-1324. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00103-9.
264. **Mathew A.P., Oksman K., Sain M.** The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 101. P. 1317-1324. DOI: 10.1002/app.23346.
265. **Wong S., Shanks R.A., Hodzic A.** Poly(L-lactic acid) composites with flax fibers modified by plasticizer absorption. *Polym. Eng. Sci.* 2003. V. 43. P. 1566-1575. DOI: 10.1002/pen.10132.
266. **Wong S., Shanks R.A., Hodzic A.** Mechanical Behavior and Fracture Toughness of Poly(L-lactic acid)-Natural Fiber Composites Modified with Hyperbranched Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* 2004. V. 289. P. 447-456. DOI: 10.1002/mame.200300366.
267. **Bogren K.M., Gamstedt E.K., Neagu R.C., Åkerholm M., Lindström M.** Dynamic-mechanical properties of wood-fiber reinforced polylactide: experimental characterization and micromechanical modeling. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2006. V. 19. P. 613-637. DOI: 10.1177/0892705706067480.

267. **Bogren K.M., Gamstedt E.K., Neagu R.C., Åkerholm M., Lindström M.** Dynamic–mechanical properties of wood–fiber reinforced polylactide: experimental characterization and micromechanical modeling. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2006. V. 19. P. 613-637. DOI: 10.1177/0892705706067480.
268. **Yu L., Petinakis S., Dean K., Bilyk A., Wu D.** Green Polymeric Blends and Composites from Renewable Resources. *Macromol. Symp.* 2007. V. 249/250. P. 535-539. DOI: 10.1002/masy.200750432.
269. **Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I.** Manufacturing Process of Cellulose Whiskers/Poly(lactic acid) Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2776-2784. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.03.002.
270. **Bondeson D., Oksman K.** Poly(lactic acid)/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Poly(vinyl Alcohol). *Composites.* 2007. V. 38. P. 2486-2492. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.08.001.
271. **Petersson L., Kvien I., Oksman K.** Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. P. 2535-2544. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.12.012.
272. **Mathew A.P., Oksman K., Sain M.** Mechanical properties of biodegradable composites from poly(lactic acid) (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. N 5. P. 2014-2025. DOI: 10.1002/app.21779.
273. **Ishihara T., Takahashi M., Higaki M., Mizushima Y., Mizushima T.** Preparation and characterization of a nanoparticulate formulation composed of PEG-PLA and PLA as anti-inflammatory agents. *Int. J. Pharm.* 2010. V. 385. P. 170-175. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2009.10.025.
274. **Kozłowski M., Masirek R., Piorkowska E., Gazicki-Lipman M.** Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 269-277. DOI: 10.1002/app.26088.
275. **Shogren R.L., Selling G., Willett J.L.** Effect of Orientation on the Morphology and Mechanical Properties of PLA/Starch Composite Filaments. *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 329-334. DOI: 10.1007/s10924-010-0267-z.
276. **Zhang S., Feng X., Zhu S., Huan Q., Han K., Ma Y., Yu M.** Novel toughening mechanism for poly(lactic acid) (PLA)/starch blends with layer-like microstructure via pressure-induced flow (PIF) processing. *Mater. Lett.* 2013. V. 98. P. 238-241. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.019.
277. **Labus K., Trusek-Holownia A., Semba D., Ostrowska J., Tynski P., Bogusz J.** Biodegradable polylactide and thermoplastic starch blends as drug release device – mass transfer study. *Polish J. Chem. Technol.* 2018. V. 20. P. 75-80. DOI: 10.2478/pjct-2018-0011.
278. **Роговина С.З., Алексанян К.В., Козырев А.А., Иванушкина Н.Е., Прут Э.В., Берлин А.А.** Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2016. Т. 58. № 1. С. 43-52. DOI: 10.1134/S1560090416010061.
279. **Роговина С.З., Прут Э.В., Алексанян К.В., Крашенников В.Г., Перепелицина Е.О., Шашкин Д.П., Берлин А.А.** Композиции на основе крахмала и полилактида. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2019. Т. 61. № 3. С. 226-232. DOI: 10.1134/S1560090419030114.
280. **Аким Е.Л., Роговина С.З., Берлин А.А.** Усталостная прочность древесины и релаксационное состояние ее полимерных компонентов. *Докл. РАН. Химия. Науки о материалах.* 2020. Т. 491. С. 33-35. DOI: 10.1134/S0012501620030045.
281. **Аким Е.Л.** Биорефининг древесины. *Хим. волокна.* 2016. № 3. С. 4-13. DOI: 10.1007/s10692-016-9765-7.
282. **Роговина С.З., Аким Е.Л., Дубровский С.А., Берлин А.А.** Полимерные композиционные материалы и гели с арабиногалактаном. *Все материалы. Энциклопед. справ.* 2021. № 4. С. 8-15. DOI: 10.1134/S1995421221030266.
268. **Yu L., Petinakis S., Dean K., Bilyk A., Wu D.** Green Polymeric Blends and Composites from Renewable Resources. *Macromol. Symp.* 2007. V. 249/250. P. 535-539. DOI: 10.1002/masy.200750432.
269. **Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I.** Manufacturing Process of Cellulose Whiskers/Poly(lactic acid) Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2006. V. 66. P. 2776-2784. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.03.002.
270. **Bondeson D., Oksman K.** Poly(lactic acid)/Cellulose Whisker Nanocomposites Modified by Poly(vinyl Alcohol). *Composites.* 2007. V. 38. P. 2486-2492. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.08.001.
271. **Petersson L., Kvien I., Oksman K.** Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. P. 2535-2544. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.12.012.
272. **Mathew A.P., Oksman K., Sain M.** Mechanical properties of biodegradable composites from poly(lactic acid) (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. N 5. P. 2014-2025. DOI: 10.1002/app.21779.
273. **Ishihara T., Takahashi M., Higaki M., Mizushima Y., Mizushima T.** Preparation and characterization of a nanoparticulate formulation composed of PEG-PLA and PLA as anti-inflammatory agents. *Int. J. Pharm.* 2010. V. 385. P. 170-175. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2009.10.025.
274. **Kozłowski M., Masirek R., Piorkowska E., Gazicki-Lipman M.** Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. P. 269-277. DOI: 10.1002/app.26088.
275. **Shogren R.L., Selling G., Willett J.L.** Effect of Orientation on the Morphology and Mechanical Properties of PLA/Starch Composite Filaments. *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. P. 329-334. DOI: 10.1007/s10924-010-0267-z.
276. **Zhang S., Feng X., Zhu S., Huan Q., Han K., Ma Y., Yu M.** Novel toughening mechanism for poly(lactic acid) (PLA)/starch blends with layer-like microstructure via pressure-induced flow (PIF) processing. *Mater. Lett.* 2013. V. 98. P. 238-241. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.12.019.
277. **Labus K., Trusek-Holownia A., Semba D., Ostrowska J., Tynski P., Bogusz J.** Biodegradable polylactide and thermoplastic starch blends as drug release device – mass transfer study. *Polish J. Chem. Technol.* 2018. V. 20. P. 75-80. DOI: 10.2478/pjct-2018-0011.
278. **Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Kozyrev A.A., Ivanushkina N.E., Prut E.V., Berlin A.A.** Biodegradable polymer compositions based on polylactide and cellulose. *Vysokomolek. Soed. Ser. B.* 2016. V. 58. N 1. P. 43-52 (in Russian). DOI: 10.1134/S1560090416010061.
279. **Rogovina S.Z., Prut E.V., Aleksanyan K.V., Krasheninnikov V.G., Perepelitsyna E.O., Shashkin D.P., Berlin A.A.** Compositions based on starch and polylactide. *Vysokomolek. Soed. Ser. B.* 2019. V. 61. N 3. P. 226-232 (in Russian). DOI: 10.1134/S1560090419030114.
280. **Akim E.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A.** Fatigue strength of wood and the relaxation state of its polymer components. *Doklady Phys. Chem.* 2020. V. 491. P. 33-35 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012501620030045.
281. **Akim E.L.** Bio-refining of Wood. *Khim. volokna.* 2016. V. 48. N 3. P. 181-190 (in Russian). DOI: 10.1007/s10692-016-9765-7.
282. **Rogovina S.Z., Akim E.L., Berlin A.A.** Polymer composite materials and gels with arabinogalactan. *Vse Materialy. Ensikloped. spravochnik.* 2021. N 4. P. 8-15 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995421221030266.

283. **Follain N., Chappey C., Dargent, E., Chivrac, F., Crétois, R., Marais S.** Structure and Barrier Properties of Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Films. *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 6165-6177. DOI: 10.1021/jp408150k.
284. **Иорданский А.Л., Ольхов А.А., Карпова С.Г., Кучеренко Е.Л., Косенко Р.Ю., Роговина С.З., Чалых А.Е., Берлин А.А.** Влияние структуры и морфологии ультратонких волокон поли-3-гидроксibuтирата на диффузионную кинетику и транспорт лекарственных веществ. *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2017. Т. 59. № 3. С. 273–284. DOI: 10.1134/S0965545X17030075.
285. **Abdelwahab M.A., Flynn A., Chiou B.-S., Imam S., Orts W., Chiellini E.** Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 1822-1828. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036.
286. **Balogová A.F., Tóth R.H.T., Schnitzer M., Feranc J., Bakoš D., Živcak J.** Determination of geometrical and viscoelastic properties of PLA/PHB samples made by additive manufacturing for urethral substitution. *J. Biotechnol.* 2018. V. 284. P. 123-130. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2018.08.019.
287. **Arrieta M.P., Samper M.D., Lo'pez, J., Jime'nez A.** Combined effect of poly(hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging. *J. Polym. Environ.* 2014. V. 22. P. 460-470. DOI: 10.1007/s10924-014-0654-y.
288. **Iordanskii A., Karpova S., Olkhov A., Borobikov P., Kildeeva N., Liu Y.** Structure-morphology impact upon segmental dynamics ant diffusion in the biodegradable ultrafine fibers of polyhydroxybutyrate-poly(lactide) blends. *Eur. Polym. J.* 2019. V. 117. P. 208-216. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.012.
289. **Rogovina S., Zhorina L., Gatin A., Pru tE., Kuznetsova O., YakhinaA., Olkhov A., Samoylov N., Grishin M., Iordanskii A., Berlin A.** Biodegradable polylactide-poly(3-Hydroxybutyrate) compositions obtained via blending under sheared formations and electrospinning: characterization and environmental application. *Polymers.* 2020. 12. P. 1088. DOI: 10.3390/polym12051088.
290. **Mpelwa M., Tang S.F.** State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Pet. Sci.* 2019. V. 16. P. 830–849. DOI: 10.1007/s12182-019-0299-5.
291. **Волошин А.И., Гусаков В.Н., Фахреева А.В., Докичев В.А.** Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче. *Нефтепромысл. дело.* 2018. № 11. С. 60-72. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.
292. **Пучина Г.Р., Рагулин В.В., Телин А.Г., Алимбекова С.Р., Бахтизин Р.Н., Волошин А.И., Докичев В.А.** Современная практика предупреждения и удаления солеотложений. *Нефтегаз. дело.* 2020. Т. 18. № 2. С. 72-80. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-2-72-80.
293. **Rabizadeh T., Peacock C.L., Benning L.G.** Investigating the Effectiveness of Phosphonate Additives in Hindering the Calcium Sulfate Dihydrate Scale Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N 33. P. 14970-14980. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03600.
294. **Jarrahan K., Sorbie K.S.** Mechanistic Investigation of Adsorption Behavior of Two Scale Inhibitors on Carbonate Formations for Application in Squeeze Treatments. *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 4. P. 4484–4496. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00326.
295. **Kumar S., Naiya T.K., Kumar T.** Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 169. P. 428-444. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.05.068.
296. **Mazumder M.A.J.** A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. *Coatings.* 2020. V. 10. N 928. P. 1-29. DOI: 10.3390/coatings10100928.
283. **Follain N., Chappey C., Dargent, E., Chivrac, F., Crétois, R., Marais S.** Structure and Barrier Properties of Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Films. *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 6165-6177. DOI: 10.1021/jp408150k.
284. **Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Karpova S.G., Kucherenko E.L., Kosenko R.Y., Rogovina S.Z., Chalykh A.E., Berlin, A.A.** Influence of the structure and morphology of ultrathin poly(3-hydroxybutyrate) fibers on the diffusion kinetics and transport of drugs. *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. P. 343-353. DOI: 10.1134/S0965545X17030075.
285. **Abdelwahab M.A., Flynn A., Chiou B.-S., Imam S., Orts W., Chiellini E.** Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends. *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 1822-1828. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036.
286. **Balogová A.F., Tóth R.H.T., Schnitzer M., Feranc J., Bakoš D., Živcak J.** Determination of geometrical and viscoelastic properties of PLA/PHB samples made by additive manufacturing for urethral substitution. *J. Biotechnol.* 2018. V. 284. P. 123-130. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2018.08.019.
287. **Arrieta M.P., Samper M.D., Lo'pez, J., Jime'nez A.** Combined effect of poly(hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging. *J. Polym. Environ.* 2014. V. 22. P. 460-470. DOI: 10.1007/s10924-014-0654-y.
288. **Iordanskii A., Karpova S., Olkhov A., Borobikov P., Kildeeva N., Liu Y.** Structure-morphology impact upon segmental dynamics ant diffusion in the biodegradable ultrafine fibers of polyhydroxybutyrate-poly(lactide) blends. *Eur. Polym. J.* 2019. V. 117. P. 208-216. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.012.
289. **Rogovina S., Zhorina L., Gatin A., Pru tE., Kuznetsova O., YakhinaA., Olkhov A., Samoylov N., Grishin M., Iordanskii A., Berlin A.** Biodegradable polylactide-poly(3-Hydroxybutyrate) compositions obtained via blending under sheared formations and electrospinning: characterization and environmental application. *Polymers.* 2020. 12. P. 1088. DOI: 10.3390/polym12051088.
290. **Mpelwa M., Tang S.F.** State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Pet. Sci.* 2019. V. 16. P. 830–849. DOI: 10.1007/s12182-019-0299-5.
291. **Voloshin A.I., Gusakov V.N., Fakhreeva A.V., Dokichev V.A.** Scaling prevention inhibitors in oil production. *Нефтепромысл. Дело.* 2018. N 11. P. 60-72 (in Russian). DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.
292. **Puchina G.R., Ragulin V.V., Telin A.G., Alimbekova S.R., Bakhtizin R.N., Voloshin A.I., Dokichev V.A.** Odern practice of salt deposition preventing and removing. *Нефтегаз. Дело.* 2020. V. 18. N 2. P. 72-80 (in Russian). DOI: 10.17122/ngdelo-2020-2-72-80.
293. **Rabizadeh T., Peacock C.L., Benning L.G.** Investigating the Effectiveness of Phosphonate Additives in Hindering the Calcium Sulfate Dihydrate Scale Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N 33. P. 14970-14980. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03600.
294. **Jarrahan K., Sorbie K.S.** Mechanistic Investigation of Adsorption Behavior of Two Scale Inhibitors on Carbonate Formations for Application in Squeeze Treatments. *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 4. P. 4484–4496. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00326.
295. **Kumar S., Naiya T.K., Kumar T.** Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 169. P. 428-444. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.05.068.
296. **Mazumder M.A.J.** A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. *Coatings.* 2020. V. 10. N 928. P. 1-29. DOI: 10.3390/coatings10100928.

296. **Mazumder M.A.J.** A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. *Coatings*. 2020. V. 10. N 928. P. 1-29. DOI: 10.3390/coatings10100928.
297. **Yu W., Yang H.** Chain architectures of various cellulose-based antiscalants on the inhibition of calcium carbonate scale. *Sci Rep*. 2020. V. 10. N 21906. DOI: 10.1038/s41598-020-78408-w.
298. **Ko S., Wang X., Zhao Y., Dai C., Lu Y.-T., Deng G., Paudyal S., Mateen S., Kan A.T., Tomson M.B.** Prevention of Mineral Scale Deposition Using Dispersants and Inhibitors. Conference: SPE Virtual International Oilfield Scale Conference and Exhibition. 2020. SPE-200670-MS. DOI: 10.2118/200670-MS.
299. **Докичев В.А., Коптяева Е.И., Ишмуратов Ф.Г., Алимбекова С.Р., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э.** Углеводы – новый класс «зеленых» ингибиторов солеотложений. *Нефтяное хоз-во*. 2016. № 5. С. 92-94.
300. **Докичев В.А., Фахреева А.В., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Ишмияров Э.Р., Грабовский С.А.** Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромысловых реагентов. *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. 2018. № 5. С. 43-48. DOI: 10.30713/1999-6934-2018-5-43-48.
301. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin A.F., Telin A.G., Dokichev V.A.** Carboxymethylcellulose sodium salt – effective “green” reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. N 012050. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012050.
302. **Ишмуратов Ф.Г., Рахимова Н.Т., Ишмияров Э.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А.** Новый «зеленый» полисахаридный ингибитор газогидратообразования на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. *Журн. прикл. хим.* 2018. Т. 91. № 4. С. 584-587. DOI: 10.1134/S1070427218040183.
303. **Fagundes K.R.S., Luz R.C. da S., Fagundes F.P., Balaban R.de C.** Effect of carboxymethylcellulose on colloidal properties of calcite suspensions in drilling fluids. *Polimeros*. 2018. V. 28. N 4. P. 373-379. DOI: 10.1590/0104-1428.11817.
304. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Telin A.G., Magadova L.A., Spirikhin L.V., Dokichev V.A.** Inhibitors based on new polysaccharides in technological processes of oil production. Efficiency of inhibition of scale formation and influence on stability of water-oil emulsion. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. N 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012018.
305. **Heinze T., Koschella A.** Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. *Macromol. Symp.* 2005. V. 223. N 1. P. 13-40. DOI: 10.1002/masy.200550502.
306. **Md. Ibrahim H. Mondal.** Carboxymethyl Cellulose. V. I: Synthesis and Characterization. NY.: Nova Science Pub Inc. 2019. 459 p.
307. **Md. Ibrahim H. Mondal.** Carboxymethyl Cellulose: V. II: Pharmaceutical and Industrial Applications. NY.: Nova Science Pub Inc. 2019. 495 p.
308. **Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F.** Carboxymethylcellulose (CMC). The Handbook of Environmental Chemistry V. 3. Pt. F. Ed. by O. Hutzinger. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 1992. P. 329-336. DOI: 10.1007/978-3-540-47108-0_11.
309. **Betty Anita B., Thatheyus A.J., Ramya D.** Biodegradation of Carboxymethyl Cellulose using *Aspergillus flavus*. *Sci. Int.* 2013. V. 1. N 4. P. 85-91. DOI: 10.17311/sciintl.2013.85.91.
310. **Черняева Е.Ю., Саяпова В.В., Алимбекова С.Р., Гусаков В.Н., Волошин А.И., Докичев В.А.** Влияние полисахаридов на коррозионную стойкость углеродистой стали. *Коррозия: материалы, защита*. 2018. № 5. С. 32-36.
297. **Yu W., Yang H.** Chain architectures of various cellulose-based antiscalants on the inhibition of calcium carbonate scale. *Sci Rep*. 2020. V. 10. N 21906. DOI: 10.1038/s41598-020-78408-w.
298. **Ko S., Wang X., Zhao Y., Dai C., Lu Y.-T., Deng G., Paudyal S., Mateen S., Kan A.T., Tomson M.B.** Prevention of Mineral Scale Deposition Using Dispersants and Inhibitors. Conference: SPE Virtual International Oilfield Scale Conference and Exhibition. 2020. SPE-200670-MS. DOI: 10.2118/200670-MS.
299. **Dokichev V.A., Koptyaeva E.I., Ishmuratov F.G., Alimbekova S.R., Tomilov Yu.V., Nifant'ev N.E.** Carbohydrates - a new class of green scale inhibitors. *Neftyanoe Khoz-vo*. 2016. N 5. P. 92-94 (in Russian).
300. **Dokichev V.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Ishmiyarov E.R., Grabovsky S.A.** Sodium salt of carboxymethyl cellulose as a basic reagent for creating a line of "green" oilfield reagents. *Oborudovanie Tekhnologii dlya Neftegazovogo Kompleksa*. 2018. N 5. P. 43-48 (in Russian). DOI: 10.30713/1999-6934-2018-5-43-48.
301. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Musin A.F., Telin A.G., Dokichev V.A.** Carboxymethylcellulose sodium salt – effective “green” reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. N 012050. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012050.
302. **Ishmuratov F.G., Rakhimova N.T., Ishmiyarov E.R., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Tomilov Y.V., Nifant'yev N.E., Dokichev V.A.** New "green" polysaccharidal inhibitor of gas hydrate formation on the basis of carboxymethylcellulose sodium salt. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2018. V. 91. N 4. P. 653-656 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427218040183.
303. **Fagundes K.R.S., Luz R.C. da S., Fagundes F.P., Balaban R.de C.** Effect of carboxymethylcellulose on colloidal properties of calcite suspensions in drilling fluids. *Polimeros*. 2018. V. 28. N 4. P. 373-379. DOI: 10.1590/0104-1428.11817.
304. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Telin A.G., Magadova L.A., Spirikhin L.V., Dokichev V.A.** Inhibitors based on new polysaccharides in technological processes of oil production. Efficiency of inhibition of scale formation and influence on stability of water-oil emulsion. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. N 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012018.
305. **Heinze T., Koschella A.** Carboxymethyl ethers of cellulose and starch. *Macromol. Symp.* 2005. V. 223. N 1. P. 13-40. DOI: 10.1002/masy.200550502.
306. **Md. Ibrahim H. Mondal.** Carboxymethyl Cellulose. V. I: Synthesis and Characterization. NY.: Nova Science Pub Inc. 2019. 459 p.
307. **Md. Ibrahim H. Mondal.** Carboxymethyl Cellulose: V. II: Pharmaceutical and Industrial Applications. NY.: Nova Science Pub Inc. 2019. 495 p.
308. **Batelaan J.G., Van Ginkel C.G., Balk F.** Carboxymethylcellulose (CMC). The Handbook of Environmental Chemistry V. 3. Pt. F. Ed. by O. Hutzinger. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 1992. P. 329-336. DOI: 10.1007/978-3-540-47108-0_11.
309. **Betty Anita B., Thatheyus A.J., Ramya D.** Biodegradation of Carboxymethyl Cellulose using *Aspergillus flavus*. *Sci. Int.* 2013. V. 1. N 4. P. 85-91. DOI: 10.17311/sciintl.2013.85.91.
310. **Chernyayeva Ye.Yu., Sayapova V.V., Alimbekova S.R., Gusakov V.N., Voloshin A.I., Dokichev V.A.** Influence of polysaccharides on corrosive resistance of carbon steel. *Korroziya: Materialy, Zashchita*. 2018. N 5. P. 32-36 (in Russian).

311. **Фахреева А.В., Носов В.В., Волошин А.И., Докичев В.А.** Синтез этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы и их влияние на ингибирование солеотложения карбоната кальция. *Бау. хим. ж.* 2020. Т. 27. № 2. С. 20-26. DOI: 10.17122/bcj-2020-2-20-26.
312. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A.** Production of Ethanolamine Salts and Amides of carboxymethyl cellulose – perspective oilfield reagents for oil production. *IOP Conf. Ser.: (EES)*. 2020. V. 459. N 052050. DOI: 10.1088/1755-1315/459/5/052050.
313. **Leone G., Torricelli P., Giardino R., Barbucci R.** New phosphorylated derivatives of carboxymethylcellulose with osteogenic activity. *Polym. Advan. Technol.* 2008. V. 19. N 7. P. 824-830. DOI:10.1002/pat.1041.
314. **Fan L., Zhou X., Wu P., Xie W., Zheng H., Tan W., Li Q.** Preparation of carboxymethyl cellulose sulfates and its application as anticoagulant and wound dressing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2014. V. 66. P. 245-253. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.02.040.
315. **Backfolk K., Lagerge S., Rosenholm J.B., Eklund D.** Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 248. P. 5–12. DOI: 10.1006/jcis.2001.8195.
316. **Liu H., Zhao Y., Peng C., Song S., López-Valdivieso A.** Lime mortars – The role of carboxymethyl cellulose on the crystallization of calcium carbonate. *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 168. N 20. P. 169-177. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.119.
317. **Sanjay Paul, Koyel Pradhan, Asish R. Das.** Ethyl Lactate As a Green Solvent: A Promising Bio-compatible Media for Organic Synthesis. *Curr. Green Chem.* 2016. N 3. P. 111-118. DOI: 10.2174/2213346103666151203203139.
318. **Doble M., Kruthiventi A.K.** Alternate Solvents. *Green Chem. Eng.* 2007. P. 93–104. DOI: 10.1016/B978-012372532-5/50006-7.
319. EP 1357119 B1. Process for producing lactide and process for producing polylactic acid starting with fermented lactic acid. Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha Toyota-shi. Aichi 471-8571 (JP).
320. RU 2664125 C2. 2018. Способ переработки лактата аммония в молочную кислоту и её сложные эфиры. (РХТУ им. Д.И. Менделеева).
321. **Dix R.** Continuous esterification of lactic acid with n-Butyl alcohol. 1970. Thesis. 1341. <https://digitalcommons.njit.edu/dissertations/1341>.
322. **Kozlovskiy R., Shvets V., Kuznetsov A.** Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid. *J. Cleaner Production.* 2017. V. 155. P. 157-163. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.092.
323. **Кошкин С.А., Ефимкин Д.Ю., Козловский Р.А., Козловский И.А., Швец В.Ф.** Получение био-пропиленгликоля. *Хим. пром-сть сегодня.* 2013. № 6. С. 20-25.
324. **Anastas P.T., Warner J.C.** Green Chemistry: Theory and Practice. New York. Oxford University Press. 2000. 148 p.
325. **Clarke C.J., Tu W.C., Levers O., Bröhl A., Hallett J.P.** Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 2. P. 747-800. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571.
326. **Ryan J., Elsmore M.T., Binner E.R., De Focatiis D.S.A., Irvine D.J., Robinson J.P.** Solvent-free manufacture of methacrylate polymers from biomass pyrolysis products. *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. P. 335-344. DOI: 10.1039/D0RE00419G.
327. **Bayer P., Von Wangelin A.J.** An entirely solvent-free photooxygenation of olefins under continuous flow conditions. *Green Chem.* 2020. V. 22. N 8. P. 2359-2364. DOI: 10.1039/D0GC00436G.
311. **Fakhreeva A.V., Nosov V.V., Voloshin A.I., Dokichev V.A.** Synthesis of ethanolammonium salts of carboxymethylcellulose and their effect on inhibition of calcium carbonate salt deposition. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2020. V. 27. N 2. P. 20-26 (in Russian). DOI: 10.17122/bcj-2020-2-20-26.
312. **Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Tomilov Yu.V., Dokichev V.A.** Production of Ethanolamine Salts and Amides of carboxymethyl cellulose – perspective oilfield reagents for oil production. *IOP Conf. Ser.: (EES)*. 2020. V. 459. N 052050. DOI: 10.1088/1755-1315/459/5/052050.
313. **Leone G., Torricelli P., Giardino R., Barbucci R.** New phosphorylated derivatives of carboxymethylcellulose with osteogenic activity. *Polym. Advan. Technol.* 2008. V. 19. N 7. P. 824-830. DOI:10.1002/pat.1041.
314. **Fan L., Zhou X., Wu P., Xie W., Zheng H., Tan W., Li Q.** Preparation of carboxymethyl cellulose sulfates and its application as anticoagulant and wound dressing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2014. V. 66. P. 245-253. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.02.040.
315. **Backfolk K., Lagerge S., Rosenholm J.B., Eklund D.** Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 248. P. 5–12. DOI: 10.1006/jcis.2001.8195.
316. **Liu H., Zhao Y., Peng C., Song S., López-Valdivieso A.** Lime mortars – The role of carboxymethyl cellulose on the crystallization of calcium carbonate. *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 168. N 20. P. 169-177. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.119.
317. **Sanjay Paul, Koyel Pradhan, Asish R. Das.** Ethyl Lactate As a Green Solvent: A Promising Bio-compatible Media for Organic Synthesis. *Curr. Green Chem.* 2016. N 3. P. 111-118. DOI: 10.2174/2213346103666151203203139.
318. **Doble M., Kruthiventi A.K.** Alternate Solvents. *Green Chem. Eng.* 2007. P. 93–104. DOI: 10.1016/B978-012372532-5/50006-7.
319. EP 1357119 B1. Process for producing lactide and process for producing polylactic acid starting with fermented lactic acid. Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha Toyota-shi. Aichi 471-8571 (JP).
320. RU 2664125 C2. Method for processing ammonium lactate into lactic acid and its esters. (MUCTR. 2018)
321. **Dix R.** Continuous esterification of lactic acid with n-Butyl alcohol. 1970. Thesis. 1341. <https://digitalcommons.njit.edu/dissertations/1341>.
322. **Kozlovskiy R., Shvets V., Kuznetsov A.** Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid. *J. Cleaner Production.* 2017. V. 155. P. 157-163. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.092.
323. **Koshkin S.A., Efimkin D.Yu., Kozlovsky R.A., Kozlovsky I.A., Shvets V.F.** Production of bio-propylene glycol. *Khim. Prom-st' Segodnya.* 2013. N 6. P. 20-25 (in Russian).
324. **Anastas P.T., Warner J.C.** Green Chemistry: Theory and Practice. New York. Oxford University Press. 2000. 148 p.
325. **Clarke C.J., Tu W.C., Levers O., Bröhl A., Hallett J.P.** Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 2. P. 747-800. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571.
326. **Ryan J., Elsmore M.T., Binner E.R., De Focatiis D.S.A., Irvine D.J., Robinson J.P.** Solvent-free manufacture of methacrylate polymers from biomass pyrolysis products. *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. P. 335-344. DOI: 10.1039/D0RE00419G.
327. **Bayer P., Von Wangelin A.J.** An entirely solvent-free photooxygenation of olefins under continuous flow conditions. *Green Chem.* 2020. V. 22. N 8. P. 2359-2364. DOI: 10.1039/D0GC00436G.

328. **Sangon S., Supanchaiyamat N., Sherwood J., McElroy C.R., Hunt A.J.** Direct comparison of safer or sustainable alternative dipolar aprotic solvents for use in carbon–carbon bond formation. *React. Chem. and Eng.* 2020. V. 5. P. 1798-1804. DOI: 10.1039/D0RE00174K.
329. **Lu W., Liu S., Wu Z.** Recent Application of Deep Eutectic Solvents as Green Solvent in Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Trace Level Chemical Contaminants in Food and Water. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2020. DOI: 10.1080/10408347.2020.1808947.
330. **Inaloo I. D., Majnooni S.** Deep Eutectic Solvents (DES) as Green and Efficient Solvent/Catalyst Systems for the Synthesis of Carbamates and Ureas from Carbonates. *Chem. Select.* 2019. V. 4. N 27. P. 7811-7817. DOI: 10.1002/slct.201901567.
331. **Cruz H., Jordão N., Branco L.C.** Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices. *Green Chem.* 2017. V. 19. N 7. P. 1653-1658. DOI: 10.1039/C7GC00347A.
332. **Hooshmand S.E., Afshari R., Ramón D J., Varma R.S.** Deep eutectic solvents: cutting-edge applications in cross-coupling reactions. *Green Chem.* 2020. V. 22. N 12. P. 3668-3692. DOI: 10.1039/D0GC01494J.
333. **Machida H., Takesue M., Smith R.L.** Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy. *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 60. P. 2-15. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.04.016.
334. **Wang C., Duan Z., Fan L., Li J.** Supercritical CO₂ Fluid Extraction of *Elaeagnus mollis* Diels Seed Oil and Its Antioxidant Ability. *Molecules.* 2019. V. 24. N 5. P. 911-933. DOI: 10.3390/molecules24050911.
335. **Wu H-T., Tsai H-M., Li T-H.** Formation of Polyethylene Glycol Particles Using a Low-Temperature Supercritical Assisted Atomization Process. *Molecules.* 2019. V. 24. N 12. P. 2235-2251. DOI: 10.3390/molecules24122235.
336. **Zhang Q., Zhang S., Deng Y.** Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem.* 2011. V. 13. N 10. P. 2619-2637. DOI: 10.1039/C1GC15334J.
337. **Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S.** Influence of Media on Processes of Radiation-Induced Polymerization of White Phosphorus. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2008. V. 183. N 2/3. P. 586-593. DOI: 10.1080/10426500701765004.
338. **Esse J., Wasserscheid P., Jess A.** Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem.* 2004. V. 6. N 7. P. 316-322. DOI: 10.1039/B407028C.
339. **Boros E., Earle M.J., Gilea M.A., Metlen A., Mudring A-V., Rieger F., Robertson A.J., Seddon K.R., Tomaszowska A.A., Trusov L., Vylea J.S.** On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. N 5. P. 716-718. DOI: 10.1039/B910469K.
340. **Heidarizadeh F., Rezaee Nezhad E., Sajjadifar S.** Novel acidic ionic liquid as a catalyst and solvent for green synthesis of dihydropyrimidine derivatives. *Scientia Iranica.* 2013. V. 20. N 3. P. 561-565. DOI: 10.1016/j.scient.2012.12.039.
341. **Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Zanin A.A.** Role of reaction media in "green" radiation-induced polymerization of white phosphorus. *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2115-2122. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-10-14.
342. **Corbridge D.E.C.** Phosphorus 2000. Chemistry, Biochemistry & Technology. Amsterdam: Elsevier. 2000. 1267 p.
328. **Sangon S., Supanchaiyamat N., Sherwood J., McElroy C.R., Hunt A.J.** Direct comparison of safer or sustainable alternative dipolar aprotic solvents for use in carbon–carbon bond formation. *React. Chem. and Eng.* 2020. V. 5. P. 1798-1804. DOI: 10.1039/D0RE00174K.
329. **Lu W., Liu S., Wu Z.** Recent Application of Deep Eutectic Solvents as Green Solvent in Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Trace Level Chemical Contaminants in Food and Water. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2020. DOI: 10.1080/10408347.2020.1808947.
330. **Inaloo I. D., Majnooni S.** Deep Eutectic Solvents (DES) as Green and Efficient Solvent/Catalyst Systems for the Synthesis of Carbamates and Ureas from Carbonates. *Chem. Select.* 2019. V. 4. N 27. P. 7811-7817. DOI: 10.1002/slct.201901567.
331. **Cruz H., Jordão N., Branco L.C.** Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices. *Green Chem.* 2017. V. 19. N 7. P. 1653-1658. DOI: 10.1039/C7GC00347A.
332. **Hooshmand S.E., Afshari R., Ramón D J., Varma R.S.** Deep eutectic solvents: cutting-edge applications in cross-coupling reactions. *Green Chem.* 2020. V. 22. N 12. P. 3668-3692. DOI: 10.1039/D0GC01494J.
333. **Machida H., Takesue M., Smith R.L.** Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy. *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 60. P. 2-15. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.04.016.
334. **Wang C., Duan Z., Fan L., Li J.** Supercritical CO₂ Fluid Extraction of *Elaeagnus mollis* Diels Seed Oil and Its Antioxidant Ability. *Molecules.* 2019. V. 24. N 5. P. 911-933. DOI: 10.3390/molecules24050911.
335. **Wu H-T., Tsai H-M., Li T-H.** Formation of Polyethylene Glycol Particles Using a Low-Temperature Supercritical Assisted Atomization Process. *Molecules.* 2019. V. 24. N 12. P. 2235-2251. DOI: 10.3390/molecules24122235.
336. **Zhang Q., Zhang S., Deng Y.** Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem.* 2011. V. 13. N 10. P. 2619-2637. DOI: 10.1039/C1GC15334J.
337. **Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S.** Influence of Media on Processes of Radiation-Induced Polymerization of White Phosphorus. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2008. V. 183. N 2/3. P. 586-593. DOI: 10.1080/10426500701765004.
338. **Esse J., Wasserscheid P., Jess A.** Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem.* 2004. V. 6. N 7. P. 316-322. DOI: 10.1039/B407028C.
339. **Boros E., Earle M.J., Gilea M.A., Metlen A., Mudring A-V., Rieger F., Robertson A.J., Seddon K.R., Tomaszowska A.A., Trusov L., Vylea J.S.** On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. N 5. P. 716-718. DOI: 10.1039/B910469K.
340. **Heidarizadeh F., Rezaee Nezhad E., Sajjadifar S.** Novel acidic ionic liquid as a catalyst and solvent for green synthesis of dihydropyrimidine derivatives. *Scientia Iranica.* 2013. V. 20. N 3. P. 561-565. DOI: 10.1016/j.scient.2012.12.039.
341. **Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Zanin A.A.** Role of reaction media in "green" radiation-induced polymerization of white phosphorus. *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. N 11. P. 2115-2122. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-10-14.
342. **Corbridge D.E.C.** Phosphorus 2000. Chemistry, Biochemistry & Technology. Amsterdam: Elsevier. 2000. 1267 p.
343. **Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Artemkina I.M., Lavrov I.A., Sinaisky M.A., Ermakov V.I.** Influence of

343. **Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Лавров И.А., Синайский М.А., Ермаков В.И.** Влияние полярности среды на процесс ионной радиационно-иницированной полимеризации элементного (белого) фосфора. *Докл. Акад. наук.* 2006. Т. 410. № 5. С. 640–642. DOI: 10.1134/S0012500806100077.
344. **Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Белогорлова Н.А., Куимов В.А., Сухов Б.Г., Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Вилесов А.С., Синеговская Л.М., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В.** Наноконпозиаты красного фосфора как новые фосфорилирующие реагенты. *Докл. Акад. наук.* 2009. Т. 427. № 1. С. 54–56. DOI: 10.1134/S0012500809070027.
345. **Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuyzen M., Sheppard O., Hardacre C., Rogers R.D.** Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chem. Commun.* 2003. V. 4. P. 476–477. DOI: 10.1039/B212726A.
346. **Lachwa J., Bento I., Duarte M.T., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N.** Condensed phase behaviour of ionic liquid–benzene mixtures: congruent melting of a [emim][NTf₂]-C₆H₆ inclusion crystal. *Chem. Commun.* 2006. V. 23. P. 2445–2447. DOI: 10.1039/B602675C.
347. **Пикаев А.К., Кабакчи С.А.** Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. М.: Энергоиздат. 1982. 200 с.
348. **Skolnik S., Tarbutton G., Bergman W.E.** Conversion of Liquid White Phosphorus to Red Phosphorus. II. Particle Size and Surface Area of Red Phosphorus as Functions of the Percentage Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 1946. V. 68. N 11. P. 2310–2314. DOI: 10.1021/ja01215a053.
349. **Verkade J.G., Quin L.D.** Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. New York: VCH Publishers. 1987. 717 p.
350. **Greaves T.L., Drummond C.J.** Ionic liquids as amphiphilic self-assembly media. *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. N 8. P. 1709–1726. DOI: 10.1039/B801395K.
351. **Hong K., Zhang H., Mays J.W.** Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methyl Methacrylate by Conventional Free Radical Polymerization in Room Temperature Ionic Liquids. *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 15. P. 5738–5741. DOI: 10.1021/ma025518x.
352. **Nguyen T.B.** Recent Advances in Organic Reactions Involving Elemental Sulfur. *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N 7. P. 1066–1130. DOI: 10.1002/adsc.201601329.
353. **Zhang Y., Pavlopoulos N.G., Kleine T.S., Karayilan M., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Nucleophilic activation of elemental sulfur for inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations. *J. Polymer Sci. Pt. A. Polymer Chem.* 2019. V. 57. N 1. P. 7–12. DOI: 10.1002/pola.29266.
354. **Zhang Y., Konopka K.M., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers via inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations. *Polymer Chem.* 2017. V. 8. N 34. P. 5167–5173. DOI: 5167-5173. 10.1039/C7PY00587C.
355. **Zhang Y., Griebel J.J., Dirlam P.T., Nguyen N.A., Glass R.S., Mackay M.E., Char K., Pyun J.** Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries. *J. Polymer Sci. Pt. A. Polymer Chem.* 2017. V. 55. N 1. P. 107–116. DOI: 10.1002/pola.28266.
356. **Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progr. Polymer Sci.* 2016. V. 58. P. 90–125. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003.
- medium polarity on the process of ion radiation-initiated polymerization of elemental (white) phosphorus. *Dokl. Akad. Nauk.* 2006. V. 410. N 5. P. 640–642 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012500806100077.
344. **Trofimov B.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Sukhov B.G., Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Vilesov A.S., Sinegovskaya L.M., Arsentyev K.Yu., Likhoshvay E.V.** Nanocomposites of red phosphorus as new phosphorylating reagents. *Dokl. Akad. Nauk.* 2009. V. 427. N 1. P. 54–56 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012500809070027.
345. **Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuyzen M., Sheppard O., Hardacre C., Rogers R.D.** Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chem. Commun.* 2003. V. 4. P. 476–477. DOI: 10.1039/B212726A.
346. **Lachwa J., Bento I., Duarte M.T., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N.** Condensed phase behaviour of ionic liquid–benzene mixtures: congruent melting of a [emim][NTf₂]-C₆H₆ inclusion crystal. *Chem. Commun.* 2006. V. 23. P. 2445–2447. DOI: 10.1039/B602675C.
347. **Pikaev A.K., Kabakchi S.A.** Reactivity of primary products of water radiolysis: Reference book. M.: Energoizdat. 1982. 200 p. (in Russian).
348. **Skolnik S., Tarbutton G., Bergman W.E.** Conversion of Liquid White Phosphorus to Red Phosphorus. II. Particle Size and Surface Area of Red Phosphorus as Functions of the Percentage Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 1946. V. 68. N 11. P. 2310–2314. DOI: 10.1021/ja01215a053.
349. **Verkade J.G., Quin L.D.** Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. New York: VCH Publishers. 1987. 717 p.
350. **Greaves T.L., Drummond C.J.** Ionic liquids as amphiphilic self-assembly media. *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. N 8. P. 1709–1726. DOI: 10.1039/B801395K.
351. **Hong K., Zhang H., Mays J.W.** Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methyl Methacrylate by Conventional Free Radical Polymerization in Room Temperature Ionic Liquids. *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 15. P. 5738–5741. DOI: 10.1021/ma025518x.
352. **Nguyen T.B.** Recent Advances in Organic Reactions Involving Elemental Sulfur. *Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N 7. P. 1066–1130. DOI: 10.1002/adsc.201601329.
353. **Zhang Y., Pavlopoulos N.G., Kleine T.S., Karayilan M., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Nucleophilic activation of elemental sulfur for inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations. *J. Polymer Sci. Pt. A. Polymer Chem.* 2019. V. 57. N 1. P. 7–12. DOI: 10.1002/pola.29266.
354. **Zhang Y., Konopka K.M., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers via inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations. *Polymer Chem.* 2017. V. 8. N 34. P. 5167–5173. DOI: 5167-5173. 10.1039/C7PY00587C.
355. **Zhang Y., Griebel J.J., Dirlam P.T., Nguyen N.A., Glass R.S., Mackay M.E., Char K., Pyun J.** Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries. *J. Polymer Sci. Pt. A. Polymer Chem.* 2017. V. 55. N 1. P. 107–116. DOI: 10.1002/pola.28266.
356. **Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun J.** Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progr. Polymer Sci.* 2016. V. 58. P. 90–125. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003.

357. **Сабахова Г.И., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А.** Механизм раскрытия молекул серы в присутствии и отсутствии хлорида цинка. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16. № 10. С. 48–50.
358. **Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Zanin A.A., Mezhuiev Ya.O.** Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur. *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. N 1. P. 29–37. DOI: 10.1515/pac-2019-0804.
359. **Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Egorova A.N., Zanin A.A., Glukhov L.M., Toropygin I.Y., Mezhuiev Ya.O.** Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur. *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 8. P. 1297–1304. DOI: 10.1515/pac-2019-1211.
360. **Kubisa P. Vairon J.P.** Ring-Opening Polymerization of Cyclic Acetals. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier. 2012. P. 183–211. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00103-5.
361. **Haubs M., Kurz K., Sextro G.** Polyoxymethylenes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. 2012. 16 p. DOI: 10.1002/14356007.a21_591.pub2.
362. **Brown N.** Polymerization of Formaldehyde. *J. Macromolec. Sci.: Pt. A – Chem.* 1966. V. 1. N 2. P. 209–230. DOI: 10.1080/10601326708053967.
363. **Reyhanoglu Y., Goktur E.** Polyglycolic acid copolymers from one-step cationic polymerization of formaldehyde, carbon monoxide, and epoxides derived from PEG. *Polym. Adv. Technol.* 2019. V. 30. P. 1789–1795. DOI: 10.1002/pat.4611.
364. **Król-Morkisz K., Karaš E., Majka T.M., Pielichowski K., Pielichowska P.** Thermal Stabilization of Polyoxymethylene by PEG-Functionalized Hydroxyapatite: Examining the Effects of Reduced Formaldehyde Release and Enhanced Bioactivity. *Adv. Polym. Technol.* 2019. V. 2019. P. 1–17. DOI: 10.1155/2019/9728637.
365. **Archodoulaki V., Lüftl S., Seidler S.** Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption. *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 86. N 1. P. 75–83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.011.
366. **Pielichowski K.** The influence of polyoxymethylene molar mass on the oxidative thermal degradation of its nanocomposites with hydroxyapatite. *J. Thermal Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 751–765. DOI: 10.1007/s10973-015-5196-6.
367. **Kurenkov V. F., Myagchenkov V.A.** Effects of reaction medium on the radical polymerization and copolymerization of acrylamide. *Eur. Polymer J.* 1980. V. 16. N 12. P. 1229–1239. DOI: 10.1016/0014-3057(80)90030-0.
368. **Lee G.H., Vo N.D., Jeon R.Y., Han S.W., Hong S.U., Oh M.** Modeling and simulation for acrylamide polymerization of super absorbent polymer. *Korean J. Chem. Eng.* 2018. V. 35. P. 1791–1799. DOI: 10.1007/s11814-018-0093-x.
369. **Xia Y., He Z., Su J., Hu K.** Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of PbBiO₂Br nanosheets. *Mater. Lett.* 2019. V. 241. P. 64–67. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.01.045.
370. **Sánchez-Leija R.J., Torres-Lubián J.R., Reséndiz-Rubio A., Luna-Bárceñas G., Mota-Morales J.D.** Enzyme-mediated free radical polymerization of acrylamide in deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 16. P. 13072–13079. DOI: 10.1039/C5RA27468K.
371. **Kumar A., Behera B., Ray S.S.** Microwave-assisted surface-initiated redox polymerization of acrylamide with functionalized graphene oxide for aqueous lubricant additive. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 49. P. 39474–39481. DOI: 10.1039/C5RA05623C.
372. **Al-Sabagh A. M., Kandile N.G., El-Ghazawy R.A., Noor El-Din M.R., El-sharaky E.A.** Synthesis and characterization of
357. **Sabakhova G.I., Akhmetova R.T., Yusupova A.A.** Mechanism of disclosure of sulfur molecules in the presence and absence of zinc chloride. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2013. V. 16. N 10. P. 48–50 (in Russian).
358. **Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Zanin A.A., Mezhuiev Ya.O.** Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n-butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur. *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. N 1. P. 29–37. DOI: 10.1515/pac-2019-0804.
359. **Tarasova N.P., Krivoborodov E.G., Egorova A.N., Zanin A.A., Glukhov L.M., Toropygin I.Y., Mezhuiev Ya.O.** Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur. *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. N 8. P. 1297–1304. DOI: 10.1515/pac-2019-1211.
360. **Kubisa P. Vairon J.P.** Ring-Opening Polymerization of Cyclic Acetals. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier. 2012. P. 183–211. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00103-5.
361. **Haubs M., Kurz K., Sextro G.** Polyoxymethylenes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. 2012. 16 p. DOI: 10.1002/14356007.a21_591.pub2.
362. **Brown N.** Polymerization of Formaldehyde. *J. Macromolec. Sci.: Pt. A – Chem.* 1966. V. 1. N 2. P. 209–230. DOI: 10.1080/10601326708053967.
363. **Reyhanoglu Y., Goktur E.** Polyglycolic acid copolymers from one-step cationic polymerization of formaldehyde, carbon monoxide, and epoxides derived from PEG. *Polym. Adv. Technol.* 2019. V. 30. P. 1789–1795. DOI: 10.1002/pat.4611.
364. **Król-Morkisz K., Karaš E., Majka T.M., Pielichowski K., Pielichowska P.** Thermal Stabilization of Polyoxymethylene by PEG-Functionalized Hydroxyapatite: Examining the Effects of Reduced Formaldehyde Release and Enhanced Bioactivity. *Adv. Polym. Technol.* 2019. V. 2019. P. 1–17. DOI: 10.1155/2019/9728637.
365. **Archodoulaki V., Lüftl S., Seidler S.** Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption. *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 86. N 1. P. 75–83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.011.
366. **Pielichowski K.** The influence of polyoxymethylene molar mass on the oxidative thermal degradation of its nanocomposites with hydroxyapatite. *J. Thermal Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 751–765. DOI: 10.1007/s10973-015-5196-6.
367. **Kurenkov V. F., Myagchenkov V.A.** Effects of reaction medium on the radical polymerization and copolymerization of acrylamide. *Eur. Polymer J.* 1980. V. 16. N 12. P. 1229–1239. DOI: 10.1016/0014-3057(80)90030-0.
368. **Lee G.H., Vo N.D., Jeon R.Y., Han S.W., Hong S.U., Oh M.** Modeling and simulation for acrylamide polymerization of super absorbent polymer. *Korean J. Chem. Eng.* 2018. V. 35. P. 1791–1799. DOI: 10.1007/s11814-018-0093-x.
369. **Xia Y., He Z., Su J., Hu K.** Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of PbBiO₂Br nanosheets. *Mater. Lett.* 2019. V. 241. P. 64–67. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.01.045.
370. **Sánchez-Leija R.J., Torres-Lubián J.R., Reséndiz-Rubio A., Luna-Bárceñas G., Mota-Morales J.D.** Enzyme-mediated free radical polymerization of acrylamide in deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 16. P. 13072–13079. DOI: 10.1039/C5RA27468K.
371. **Kumar A., Behera B., Ray S.S.** Microwave-assisted surface-initiated redox polymerization of acrylamide with functionalized graphene oxide for aqueous lubricant additive. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 49. P. 39474–39481. DOI: 10.1039/C5RA05623C.
372. **Al-Sabagh A. M., Kandile N.G., El-Ghazawy R.A., Noor El-Din M.R., El-sharaky E.A.** Synthesis and characterization of

372. **Al-Sabagh A. M., Kandile N.G., El-Ghazawy R.A., Noor El-Din M.R., El-sharaky E.A.** Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants. *Egypt. J. Petrol.* 2013. V. 22. N 4. P. 531–538. DOI: 10.1016/j.ejpe.2013.11.007.
373. **Moulay S., Bensacia N., Garin F., Fechete I., Boos A.** Polyacrylamide-Based Sorbents for the Removal of Hazardous Metals. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2013. V. 31. N 8. P. 691–709. DOI: 10.1260/0263-6174.31.8.691.
374. **Zang Y., Muller R., Froelich D.** Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium. *Polymer.* 1989. V. 30. N 11. P. 2060–2062. DOI: 10.1016/0032-3861(89)90294-2.
375. **Baselga J., Hernández-Fuentes I., Masegosa R., Llorente M.** Effect of Crosslinker on Swelling and Thermodynamic Properties of Polyacrylamide Gels. *Polym. J.* 1989. V. 21. P. 467–474. DOI: 10.1295/polymj.21.467.
376. **Parker D. J., Chong S.T., Hasell T.** Sustainable inverse-vulcanised sulfur polymers. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 49. P. 27892–27899. DOI: 10.1039/C8RA04446E.
377. **Ребиндер П.А.** Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука. 1966. С. 3 - 16.
378. **Когановский А.Н., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.** Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. 256 с.
379. **Оболенская А.В.** Химия лигнина. СПб: ЛТА. 1993. 79 с.
380. **Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Удалова Е.А., Конесев В.Г.** Исторический опыт применения поверхностно-активных веществ в отечественной нефтяной промышленности в 1930-1970 гг. *История науки и техники.* 2018. № 2. С. 21-27.
381. **Deng Y., Zhang W., Wu Y., Yu H., Qiu X.** Effect of Molecular Weight on the Adsorption Characteristics of Lignosulfonates. *J. Phys. Chem. B.* 2011. 115(49). P. 14866-73. DOI: 10.1021/jp208312a.
382. **Гаврилов Б.М.** Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар: Просвещение-Юг. 2004. 523 с.
383. **Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X.** Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt-Free and Salt-Added Aqueous Solutions. *Biomacromolecules.* 2011. 12(9). P. 3313-20. DOI: 10.1021/bm200808p.
384. **Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V, Klevtsov M.V.** Chemical modification of lignins by amino acids. *Chem. Natur. Comp.* 2015. V. 51. N 5. P. 934-936. DOI: 10.1007/s10600-015-1451-0.
385. **Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A.** Modification of technical lignins by carboxylic acids. *Chem. Natur. Comp.* 2015. V. 51. N 5. P. 1007-1008. DOI: 10.1007/s10600-015-1481-7.
386. **Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г., Исмаков Р.А.** Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов. Уфа: Нефтегазовое дело. 2017. 92 с.
387. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1982. 400 с.
388. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М.** Возможности повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 53-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
- high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants. *Egypt. J. Petrol.* 2013. V. 22. N 4. P. 531–538. DOI: 10.1016/j.ejpe.2013.11.007.
373. **Moulay S., Bensacia N., Garin F., Fechete I., Boos A.** Polyacrylamide-Based Sorbents for the Removal of Hazardous Metals. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2013. V. 31. N 8. P. 691–709. DOI: 10.1260/0263-6174.31.8.691.
374. **Zang Y., Muller R., Froelich D.** Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium. *Polymer.* 1989. V. 30. N 11. P. 2060–2062. DOI: 10.1016/0032-3861(89)90294-2.
375. **Baselga J., Hernández-Fuentes I., Masegosa R., Llorente M.** Effect of Crosslinker on Swelling and Thermodynamic Properties of Polyacrylamide Gels. *Polym. J.* 1989. V. 21. P. 467–474. DOI: 10.1295/polymj.21.467.
376. **Parker D.J., Chong S.T., Hasell T.** Sustainable inverse-vulcanised sulfur polymers. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 49. P. 27892–27899. DOI: 10.1039/C8RA04446E.
377. **Rebinder P.A.** Physico-chemical mechanics of dispersed structures. М.: Наука. 1966. P. 3-16 (in Russian).
378. **Koganovsky A.N., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G.** Adsorption of organic substances from water. L.: Khimiya. 1990. 256 p. (in Russian).
379. **Obolenskaya. A.V.** Chemistry of lignin. SPb.: LTA. 1993. 79 p. (in Russian).
380. **Teptereva G.A., Shavshukova S. u., Udalova E.A., Konesev V.G.** Historical experience of the use of surfactants in the domestic oil industry in 1930-1970. *Istoriya Nauki Tekhniki.* 2018. N 2. P. 21-27 (in Russian).
381. **Deng Y., Zhang W., Wu Y., Yu H., Qiu X.** Effect of Molecular Weight on the Adsorption Characteristics of Lignosulfonates. *J. Phys. Chem. B.* 2011. 115(49). P. 14866-73. DOI: 10.1021/jp208312a.
382. **Gavrilov B.M.** Ligno-polymer reagents for drilling fluids. Krasnodar: Enlightenment-South. 2004. 523 p. (in Russian).
383. **Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X.** Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt-Free and Salt-Added Aqueous Solutions. *Biomacromolecules.* 2011. 12(9). P. 3313-20. DOI: 10.1021/bm200808p.
384. **Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V, Klevtsov M.V.** Chemical modification of lignins by amino acids. *Chem. Natur. Comp.* 2015. V. 51. N 5. P. 934-936. DOI: 10.1007/s10600-015-1451-0.
385. **Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A.** Modification of technical lignins by carboxylic acids. *Chem. Natur. Comp.* 2015. V. 51. N 5. P. 1007-1008. DOI: 10.1007/s10600-015-1481-7.
386. **Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G., Ismakov R.A.** Functional analysis of lignosulfonates used in drilling technology. Ufa: Neftgazovoe delo. 2017. 92 p. (in Russian).
387. **Frolov Yu.G.** Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. М.: Khimiya. 1982. 400 p. (in Russian).
388. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Movsumzade E.M.** Possibilities of improving the quality characteristics of inactive neutral lignosulfonates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 53-58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.

Поступила в редакцию (Received) 16.06.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 22.07.2021