



УДК 539.124:539.2+543.842

ЛИГНИН-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

© Ю.Н. Сазанов, д-р. хим. наук, проф.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой просп., 31, С.-Петербург, Россия, 199004; e-mail: sazanov@hq.macro.ru

Представлен материал по синтезу и применению полимер-лигнинных композитов. Акцентируется внимание на реакциях двух типов. К первому типу относятся полимераналогичные превращения, приводящие к образованию различных сополимеров (соконденсатов), ко второму – реакции модификации взаимодействующих компонентов, в которых в основном участвуют олигомерные соединения одного из партнеров реакций, в результате чего меняется функциональность одного из компонентов или образуются редкие шивки, приводящие к существенному изменению свойств исходных реагентов.

Ключевые слова: лигнин, синтетические полимеры, полимераналогичные превращения, модификация, термохимия, термический анализ.

Лигнин (ЛГ) наряду с целлюлозой является одной из основных составляющих органического природного материала, из которого формировался каменный уголь и некоторые другие твердые горючие ископаемые. После целлюлозы лигнины – наиболее распространенные соединения биологического происхождения, их содержание в древесине хвойных пород составляет 25...30 %, лиственных – 19...23 %. Содержание лигнина определяется породой древесины, климатической зоной, почвой, возрастом дерева. Лигнин, в отличие от целлюлозы, – нерегулярный сильно разветвленный гетерополимер сложного строения.

Основная часть одного из видов технических лигнинов – гидролизного лигнина, идет в отвал и представляет определенную экологическую угрозу [4, 11, 18].

Примеры успешного использования лигнина в промышленности описаны в ряде публикаций. Однако это не более 2...3 % от общего количества лигнина, извлекаемого при переработке растительной массы.

Прежде чем рассмотреть положительные примеры применения ЛГ, стоит обратить внимание на принципиальные возможности крупномасштабного использования лигнина с максимальной рентабельностью и экологической безопасностью, на что неоднократно указывалось в последних публикациях

[2, 5]. Это связано с реакционной способностью ЛГ. Реакции, которые протекают в различных условиях химической и термической обработки лигнина, базируются на реакционноспособных группах, содержащихся в структуре ЛГ. Боковые пропановые цепи содержат реакционноспособные группы (гидроксильные, альдегидные, карбоксильные, кетонные, бензилспиртовые, простые эфирные), которые и определяют большинство типичных реакций ЛГ: сульфирование, алкилирование, реакции с тиогликолевой кислотой, растворение в щелочах, образование солей, реакции внутри- и межмолекулярной конденсации и др. Большую роль в определении реакционной способности лигнина играют свободные радикалы, возникающие в макромолекуле лигнина после разрыва лигнин-углеводных связей. Они являются активаторами реакций полимеризации, приводящих к образованию сетчатой структуры, типичной для гидролизного лигнина. Появление радикалов зафиксировано не только при воздействии на лигнин химических агентов (кислот, щелочей, ферментов), но и при механической деструкции древесины. Механизм образования радикалов изучался многими исследователями [8 – 10, 15, 19]. В этих работах упоминается о феноксильных и хинометидных радикалах, как инициаторах полимеризационных процессов. Многочисленные опыты по исследованию парамагнетизма лигнина и его препаратов показывают наличие радикалов во всех изученных образцах лигнина как в нативном виде, так и обработанных в различных условиях делигнификации. Концентрация свободных радикалов колеблется от 10^{16} до 10^{18} спин/г вещества, увеличиваясь со степенью термической обработки [19]. Лишь лигнин, находящийся в растительной ткани, не показывает сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Все остальные виды лигнина, выделенные кислотами, щелочами, или его образцы, полученные из древесины, пораженной коричневой гнилью, показывают высокое содержание свободных радикалов.

Установлено, что свободные радикалы лигнинов могут существовать в течение длительных геологических периодов. Таким образом, можно сделать заключение, что лигнин в любой форме содержит свободные радикалы, потенциально активные для реализации широкого спектра реакций образования высокомолекулярных соединений. Кроме того, известны различные варианты участия свободных радикалов в деструкции химических связей, особенно в окислительной среде. Следовательно, конечный итог радикальных реакций в лигнине и продуктах его переработки должен определяться кинетическими константами обоих процессов. Однако такой вывод не однозначен, так как наблюдения за «отработанным» техническим лигнином в отходах, подвергающихся комплексному воздействию погодных условий, не подтверждает предположение о самодеструкции ЛГ в отвалах. В этом отношении более справедливы заключения ряда авторов [4, 8, 15], что технический ЛГ является наиболее законденсированным продуктом с малой химической активностью. В связи с этим наличие свободных радикалов в продуктах жесткой переработки ЛГ не следует считать критерием их высокой реакционной способности. Очевидно, активность этих радикалов ограничена стерическими факторами, и для использования их потенциальной способности необходимо создать соответствующие условия для активации.

Анализ исследований по определению реакционноспособных центров лигнина показывает, что каждая форма лигнина содержит функциональные группы, способные вступать в различные химические реакции. Количество и качество этих центров и их доступность в реализации межмолекулярных взаимодействий зависит от ряда факторов, упомянутых выше. Наибольшее влияние на активность ЛГ оказывает процесс его переработки, во время которого каждая группа, отличающаяся от другой, вступает в параллельные и последовательные реакции и изменяет свою активность в результате деструктивных реакций. Кроме того, как отмечено в [10], необходимо учитывать двойственную природу ЛГ, когда с точки зрения физической организации его макромолекула является целостным образованием, независимо от надмолекулярной структуры, и в

то же время это совокупность структурных фрагментов, различным образом проявляющих себя в химических реакциях. Такой дуализм подтверждается присутствием в ЛГ хиноидных групп, обуславливающих его акцепторные свойства, а также фенольных звеньев, придающих лигнину донорные свойства. Конкуренция донорно-акцепторных свойств лигнина реализуется и проявляется в зависимости от реагента, вступающего во взаимодействие с лигнином. Такая позиция может быть положена в основу формирования новых соединений при взаимодействии с другими высокомолекулярными соединениями (ВМС).

На практике рассматриваются два направления: первое касается разработки условий получения новых ВМС за счет полимераналогичных реакций и реакций с другими органическими веществами; второе связано с термическими превращениями и их взаимодействиями с другими полимерами различных образцов лигнина в результате воздействия повышенных температур.

Что касается общих положений, то проблемы кооперации лигнина с синтетическими полимерами носят прикладной характер и направлены на решение материаловедческих задач. Основы взаимодействия этих ВМС базируются на межмолекулярных реакциях полимеризации и поликонденсации. Возможности образования совместных конгломератов определяются кинетикой взаимодействия реакционноспособных групп партнеров реакций и рядом внешних и внутренних факторов, связанных со структурой реагентов, а также условий проведения межмолекулярных реакций.

Различают два типа реакций лигнин–полимер. К первому типу относятся полимераналогичные превращения, приводящие к образованию различных сополимеров (соконденсатов), которые охватывают почти все формы соединения двух ВМС (блок-, привитые сополимеры, взаимопроникающие сетки, различные стерические формы, основанные на цепных линейных и разветвленных сополимерах). Ко второму типу относятся реакции, в которых в основном участвуют олигомерные соединения одного из партнеров реакций, в результате чего меняется функциональность одного из компонентов или образуются редкие сшивки, приводящие к существенному изменению свойств исходных реагентов.

В одной из ранних публикаций [16] приведены сведения об использовании гидролизного лигнина (ГЛГ) для модификации химических продуктов, используемых в металлургии, строительстве, резиновой промышленности и др. отраслях. В качестве пластификатора ГЛГ применялся для усовершенствования технологии приготовления цемента и улучшения его эксплуатационных показателей. В той же сфере налажено производство лигноволоконистых плит путем пропитки древесного волокна водорастворимыми фракциями лигнина. Такие продукты являются хорошими заменителями фанеры из деловой древесины.

Заметно возрос интерес к продуктам модификации ГЛГ после открытия способа его активации путем щелочной варки при высокой (180...200 °С) температуре в течение 4...6 ч. В результате этой операции значительная часть ГЛГ переходит в раствор в виде так называемых лигниновых кислот и некоторых неидентифицированных низкомолекулярных продуктов. Полученные растворы, скорее эмульсии, использовались в резинотехнической промышленности в качестве заменителей сажи. Технология этого процесса основана на образовании комбинированных структур лигнин–латекс при их совместном соосаждении. Преимущество лигнина по сравнению с сажей связано с получением светлой и цветной резины и заменой диспергаторов и антиоксидантов каучука.

В дальнейшем щелочная варка ГЛГ с применением каустической соды была усовершенствована заменой NaOH на смесь извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и сульфата натрия (Na_2SO_4). Модифицированный ЛГ повышает механические показатели каучука по сравнению со стандартными при применении сажи.

Ряд работ по модификации ГЛГ связан с производством пластмасс путем непосредственного взаимодействия лигнина с рядом ВМС. Наибольший интерес представляет получение композиций на основе ГЛГ и фенолформальдегидных смол. Одними из первых работ в этом направлении [7, 17] были работы по синтезу феноллигниновых смол и их применению в производстве пластиков. Реакцию конденсации ЛГ с фенолом проводили при соотношении 1:1 (весовом) в присутствии серной кислоты при температуре 120...125 °С в течение 13 ч. Полученная смола напоминает по своим свойствам фенол-формальдегидные смолы (ФФС) новолачного типа, для ее отверждения также требуется гексаметиленetetрамин.

Экономические и экологические проблемы производства ФФС [23, 50, 51] вызывают необходимость усовершенствования этого процесса. В развитие упомянутых выше работ проводились опыты по использованию ЛГ для производства лигнин-резольных смол [29, 35, 48, 61]. Обстоятельная работа [6] по обобщению опыта использования лигнина для усовершенствования технологии ФФС и получению товарной продукции проведена в Иркутском институте органической химии.

Важное практическое значение имеют исследования материаловедческих характеристик ФФС и модифицированных лигнином смол в сопоставимых условиях. В качестве примера в табл. 1, 2 приведены показатели физико-механических свойств и технологические параметры ряда товарных смол в сравнении с прототипом – смолой фенольной жидкой СФЖ-3013 [6].

Таблица 1

Свойства лигнофенолформальдегидных и других типов смол

Смола	Расход, %		Содержание свободного фенола, %	Температура размягчения, °С	Предел прочности на растяжение, кг/см ²
	фенола	формальдегида			
Лигнофенол-формальдегидная (ЛГ-ФФС)	66,3	15,2	17,5	47	48,2
	64,0	15,1	13,5	55	46,5
	68,8	16,4	11,2	63	48,5
	65,4	14,5	13,4	52	54,8
Лигнофенольная (ЛГ-ФС)	65,3	0,0	11,4	89	25...30
	63,0	0,0	14,2	96	26,6
	62,3	0,0	13,9	84	26,6
	63,3	0,0	12,7	–	28,2
Товарная ФФС марки 665	92,6	92,6	6,0...9,0	75,0...85,0	48,2
	92,6	92,6	6,0...9,0	75,0...85,0	48,2
Модифицированная ЛГ-ФС (А)	58,5	10,2	15,4	–	25,3
	63,5	11,5	18,2	–	25,6
	61,4	11,2	14,4	–	25,6
То же (В)	63,0	11,2	18,2	–	24,8
	61,0	11,8	13,8	–	24,2
	61,0	11,8	18,7	–	24,5
	67,8	15,3	–	–	24,4
Смешанная (5 частей ЛГ-ФС + 1 часть товарной)	67,8	15,3	–	–	24,0
	67,8	15,3	–	–	26,5
	67,8	15,3	–	–	26,5

Таблица 2

Характеристика синтетических смол в сравнении с СФЖ-3013

Показатель	Значение показателя для смолы		
	СФЖ-3013	ФЧФС-30*	ФЧФС-40*
Вязкость по ВЗ-4, с	40...130	80...100	80...100
Содержание компонента, (%):			
бромируемые вещества	11,5...13,0	11,5...13,0	11,5...13,0
нелетучие вещества	38...42	45...48	45...48
свободный фенол	$\geq 0,180$	0,069	0,009
свободный формальдегид	$\geq 0,180$	0,064	0,130
Срок хранения, мес.	2...3	2...3	2...3

* Фенольная часть фенольной смолы.

В дальнейшем внимание исследователей привлекли реакции образования лигнин-новолачных смол. Опубликовано серия работ [25, 26, 49] по изучению термохимических реакций образования и отверждения этих продуктов с использованием термоаналитических методов. В последней работе на основании аналитических расчетов по данным формальной кинетики с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) определены значения энергии активации и реакции отверждения лигнин-фенольных смол (табл. 3).

Таблица 3

Температура пиков (T_p , °C) и теплота реакций (ΔH , Дж/г)

отверждения новолачных смол при различной скорости нагрева [49]

Скорость, град/мин	ЛГ		Микронизированный ЛГ		ФФС	
	T_p	ΔH	T_p	ΔH	T_p	ΔH
2	119,24	69,08	124,24	87,19	139,94	131,16
4	125,64	55,89	132,94	86,70	147,64	129,49
6	131,24	55,26	138,64	72,67	152,84	135,40
8	134,54	65,55	141,84	78,38	155,64	134,64
10	137,24	50,39	144,94	69,42	159,04	140,47

Результаты этих исследований еще раз подтвердили схоластичность использования методов формальной кинетики для изучения реальных процессов полимерной термохимии [50], за исключением тех данных, которые позволяют использовать температурные характеристики для выбора параметров отверждения смол.

В подтверждение этому тезису можно привести недавнюю работу [45], в которой разбирается опыт термогравиметрии при исследовании влияния термообработки еловой древесины без использования приемов формальной кинетики. Неослабевающий интерес к изучению реакций фенолформальдегидных смол с лигнином подтверждает значительное количество статей на эту тему, появившихся в научной литературе за последние 10...15 лет. Этому способствовало бурное развитие термоаналитических методов комплексного исследования реакций образования композитных материалов. Возможность наблюдения и фиксации в единичном опыте качественных

и количественных параметров образования исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции позволяет делать определенные заключения о механизме этих реакций и разрабатывать оптимальные технологические схемы получения продуктов с заданными свойствами.

Так, в работе [54] представлена количественная картина отверждения ФФС с использованием различных катализаторов. С помощью пиролитической газовой хроматографии установлены основные продукты термодеструкции и температурные интервалы их образования, определены показатели термостабильности сшитых смол. Показано, что эффективность отверждения зависит от соотношения исходных мономеров, а частота сшивки смол определяется кислотностью катализаторов. Установлено, что термодеструкция смол протекает в две стадии. На начальном этапе происходит разрыв простых эфирных связей с последующей вторичной сшивкой, инициирующей начальные стадии карбонизации смолы. Можно отметить ряд аналитических исследований по воздействию древесной массы и некоторых производных древесины на реакции отверждения ФФС и ее свойства. В работах [40, 41] отмечено увеличение энергии активации реакции отверждения ФФС и изменение степени конверсии в присутствии молотой древесины. Однако этот эффект не связан с химическим взаимодействием между исходными компонентами. В некоторых работах акцентировано внимание на использование производных лигнина в качестве заменителей фенола. В [27] с этой целью применяли аммонийные соли лигносульфоновых кислот лиственных пород. Определены оптимальные соотношения в реакционной смеси (фенол, формальдегид, лигносульфонат) для достижения высоких показателей композиционных смол, показана возможность использования лигносульфоната в тройном композите в количестве от 18 до 52 %. Этим же коллективом [28] изучена реакция отверждения ЛГ–ФФС методом ДСК. Показано, что добавление ЛГ повышает скорость отверждения смолы, оказывает заметный термостабилизирующий эффект. В [59, 61] рассмотрена проблема повышения адгезионной прочности лигнинфенольных смол путем химической модификации ЛГ, в [58] приведены данные по модификации резольных ФФС с помощью ЛГ, крахмала и мочевины.

О повышении термостабильности ФФС и росте адгезионной прочности при введении лигнинов различного происхождения говорится в обстоятельном исследовании композитных составов смола–ЛГ [43]. Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и ДСК установлено, что основа ЛГ–ФФС, содержащая не более 50 % ЛГ обладает повышенными адгезионной и разрывной прочностью по сравнению с ФФС. Повышение термостойкости ЛГ–ФФС наблюдается при введении до 25 % ЛГ и зависит от его типа. Температура начала отверждения тройной смеси ниже, а скорость отверждения выше, чем у эталонных образцов ФФС.

Некоторые вопросы утилизации лигнинных отходов тропической флоры путем введения их в качестве активных наполнителей рассмотрены в публикациях [21, 22]. Эти добавки к ФФС улучшают адгезионные характеристики композитов, используемых для получения высокосортной фанеры. В том же направлении статья [62] демонстрирует возможности органорастворимого лигнина в формировании новых полимерных композиций на основе отходов деревообрабатывающей промышленности. Испанскими учеными опубликована детальная работа, посвященная сравнительной термодеструкции резольных ФФС и ЛГ–ФФС [24]. На основании данных ТГА, дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) проведен анализ термохимических реакций указанных композиций в интервале температур 30...900 °С в инертной и окислительной атмосфере.

Обнаружены различия в массовых потерях, которые позволили определить структурные изменения ЛГ–ФФС по сравнению с немодифицированной смолой и сделать вывод о полезности введения лигнина в состав ФФС. Поскольку в качестве модификатора использовался лигносульфонат

аммония, то выделяющиеся на ранних стадиях термодеструкции диоксид серы и аммиак ингибируют реакции деструкции тройного композита, повышая его термостойкость на 200 °С по сравнению с ФФС.

Таким образом, модификация фенолформальдегидных смол различными видами лигнина остается по-прежнему перспективным прикладным направлением. Кроме того, расширяется круг полимеров, в смеси с которыми лигнин образует новые материалы, имеющие практический выход. К ним относятся композиты с меламинными и карбамидными смолами, в которых лигнин играет роль термостабилизатора. Для эпоксидных смол ЛГ выступает как отвердитель. Известны композиции ЛГ с окисью пропилена и полиуретанами. Совместно с фурфуролом, фенолом и анилином ЛГ образует термореактивные смолы [1].

Хорошо известна модификация ряда резинотехнических изделий (шины, прокладки, изделия бытового профиля) с помощью ЛГ в количестве от 2 до 30 % [3].

Использование лигнина для эмульгирования битума позволяет интенсифицировать покрытие дорог асфальтобетоном и снизить выделение токсичных вредных веществ в окружающую среду. Методом соосаждения получены прочные латексные изделия, наполненные лигнином, а также пластифицированные изделия из полипропилена и полиэтилена. Полимерные материалы из полипропилена, модифицированного щелочным лигнином, обладают высокими показателями физико-химических свойств, повышенной морозостойкостью и светостойкостью. Изделия могут быть использованы в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Полученные данные указывают на протекание процесса частичной сшивки полипропилена с участием лигнинных продуктов.

В одной из первых работ по использованию ЛГ в качестве модификатора полипропилена было обнаружено, что при низких расходах (около 10 %) ЛГ проявляет себя в качестве термостабилизатора, однако с ростом его концентрации в смеси наблюдается обратный эффект [44]. Дальнейшие исследования по влиянию добавок ЛГ (10...30 %) на свойства полипропилена и полиэтилена [30, 46] подтвердили стабилизирующий эффект лигнина при переработке полипропилена и долговременном световом и тепловом воздействии на гранулированный смесевой продукт. При наличии в смеси более 30 % и продолжительном нагреве ЛГ превращается в инициатор термодеструкции. Аналогичный эффект отмечен в работе [52], в которой по данным ИКС обнаружено подавление окислительных процессов при термоокислительной деструкции полипропилена в смеси с ЛГ. Что касается взаимодействия лигнина с полиэтиленом, то ЛГ не влияет на параметры переработки смеси. При длительной термовыдержке он выступает в качестве стабилизатора полиэтилена даже при высоких концентрациях. Механическая прочность смесевых продуктов ЛГ с полиэтиленом, как и с полипропиленом, снижается по мере увеличения концентрации лигнина.

Другая работа [60] по модификации полиолефинов лигнином относится к получению полимерных смесей на основе изотактического пропилена и ЛГ улучшенной совместимости, которая достигнута путем прививки к полипропилену глицидилметакрилата. Показано, что образование совместимых смесей возможно при повышенной температуре и высокой концентрации ЛГ.

Анализ композита на основе полиэтилена и ГЛГ показал, что плотность образца и напряжение сжатия понижаются с увеличением содержания последнего в композите вследствие повышения его пористости. Но если увеличить массу загрузки композита в формы, то повышается плотность

образца и напряжение сжатия. ГЛГ значительно изменяет показатели физико-химических свойств полиэтилена, создавая пористую структуру образца, что имеет большое значение для пенопластов. Композитный материал становится облегченным и может использоваться при производстве конструкционных изделий.

Приведенные примеры показывают, что улучшение совместимости ЛГ с полиолефинами в результате термохимического взаимодействия реакционноспособных функциональных групп ЛГ с полимерными структурами требует наличия соответствующих функциональных групп в полимере. Как показали первичные работы по исследованию механизма взаимодействия ЛГ с рядом полимеров, наиболее удачными явились работы по формованию композиций на основе поливинилового спирта, поливинилхлорида, поливинилацетата. Успех этих исследований основан на правильном выборе полимеров с такими функциональными группами, которые обеспечивали преимущественное протекание межмолекулярных реакций с гидроксил- и метоксилсодержащими фрагментами ЛГ [42]. При исследовании совместимости полимерных смесей ЛГ с поливиниловым спиртом получена интересная информация по термохимическому взаимодействию исходных полимеров методом комплексного термического анализа (ТГА, ДСК) в сочетании с ИКС, H^1 -ЯМР и сканирующей электронной микроскопией [31, 33, 37].

Это позволяет сделать вывод, что производные ЛГ, в качестве которых использовались ацетоновые фракции крафт-лигнина, модифицированные фталевым ангидридом и *n*-аминобензойной кислотой, играют роль ингибитора термоокислительной и фотодеструкции (УФ-облучение) поливинилового спирта. Реализация этого эффекта зависит от содержания лигнинной фракции в полимерном композите и наиболее заметна при добавке 5 % ЛГ. Увеличение содержания ЛГ приводит к расслоению композита, потере его гомогенности, понижению термостойкости и прочности пленок из композита и стойкости к УФ-облучению. При концентрации ЛГ выше 25 % приготовление пленок из композита невозможно. На основании спектральных исследований установлено, что оптимальная концентрация ЛГ в смеси с поливиниловым спиртом обеспечивает образование редкосетчатой структуры композита, устойчивой к тепловому воздействию и УФ-облучению. Обнаружено, что в инертной атмосфере при температуре 1000 °С коксовый остаток композита, содержащий 5 % ЛГ, составляет 15 %. При увеличении содержания ЛГ начинают преобладать гомолитические реакции с заметным образованием свободных радикалов, инициирующих термодеструкцию поливинилового спирта. Использование лигнина и его отдельных фракций в качестве антиоксиданта и регулятора окислительно-восстановительных систем отмечено и при получении композитов с полианилином [55]. По данным ИКС, электронной микроскопии и кондуктометрии найдено, что при концентрации лигнина не выше 36 % наблюдается взаимодействие между аминогруппами полианилина и гидроксильными группами ЛГ, позволяющее получать композитные пленки с различной степенью электропроводности. Морфологическая организация композита характеризуется глобулярной структурой, отличной от структуры исходных полимеров. К аналогичным выводам пришли авторы исследований свойств композитов на основе ЛГ и поливинилацетата [49], поливинилхлорида [36], полиэтилена и полипропилена [46, 47]. Об эффекте стабилизации лигнином ряда полиолефинов от воздействия УФ-облучения указывается в [53], где порошок лигнина смешивали с различными типами полиэтилена и атактическим полистиролом (количество полимера в смесях от 80 до 90 % по весу). Смесевые композиции готовили в шнековом экструдере при температуре 160...190 °С в атмосфере азота. Механические характеристики композитов по сравнению с полимерами изменяются в соответствии с природой сшитых термопластов.

Необходимо отметить, что при использовании радикальных инициаторов удалось получить привитые сополимеры с некоторыми акрилатами, которые использовались в качестве наполнителей кож хромового дубления [18] и в производстве коллактивита – адсорбента для осветления жидкостей [5, 14].

Одним из перспективных направлений является производство пенополиуретанов с использованием ГЛГ, развиваемых в настоящее время С.-Петербургом государственным лесотехническим университетом имени С.М. Кирова совместно с Университетом г. Фукуи (Япония) [38, 39].

Предварительные исследования показали принципиальную возможность получения полиуретанов в сочетании с ГЛГ с характеристиками (прочностные, теплоизоляционные и др.), не уступающими характеристикам пенополиуретанов из классического сырья. Например, пенополиуретаны, полученные с применением ЛГ Кировского биохимзавода, имеют следующие характеристики: температура стеклования – 100...115 °С; усилие на сжатие – 0,1...0,2 МПа; усилие на растяжение – 9...12 МПа; температура термического разложения – около 290 °С; удельная теплопроводность – около 0,03 Вт/(м·К). Сопоставимые результаты получены и для образцов пенополиуретанов из лигнинов Архангельского и Тавдинского гидролизных заводов.

На основании испытаний изученных образцов был сделан вывод, что гидролизный лигнин в основном пригоден для получения жестких пенополиуретанов. Перспективность этого процесса связана с повышением степени

биodeградации композитов, введением дополнительных функциональных групп, обеспечивающих возможность полимераналогичных реакций [34]. В упомянутой работе проводился мониторинг конверсии исходных ингредиентов полиуретана (4,4'-метиленидифенилдиизоцианата поликапролактамдиола) в зависимости от концентрации лигнина (10, 15, 20, 25 %) методом ИК-Фурье спектроскопии. Определена кинетика взаимодействия функциональных групп ЛГ и исходных компонентов полиуретана. Интерес к полиуретанам, модифицированным лигнинными соединениями, продолжает оставаться в центре внимания ученых, работающих в области растительных ВМС. Об этом свидетельствуют материалы 7-го форума Международного института лигнина [57]. На форуме рассмотрены проблемы изменения условий отверждения ЛГ–ФФС путем использования метиленидиизоцианата в качестве сшивающего агента, приведшие к снижению температуры отверждения. Приведены данные о повышении огнестойкости пенополиуретана и полипропилена при введении добавок щелочного лигнина в количестве до 15 % по весу. Обращено внимание на информативность метода ИК-Фурье спектроскопии для идентификации изменений, происходящих в структуре лигнин-полиуретановых композиций в зависимости от соотношения NCO-ОН групп, ММ полиолов, строения изоцианатов и используемых ЛГ и их содержания в реакционной смеси.

Что касается работ Хакатаямы и соавторов, то сведения о широте охвата проблем, связанных с изучением различных аспектов структуры ЛГ, его свойств, химических и физических превращений, а также взаимодействия с другими низко- и высокомолекулярными соединениями (более 70 публикаций), можно почерпнуть в ряде обзорных статей и глав в сборниках, упомянутых в [38, 39]. Среди этих работ часть исследований относится к получению и описанию свойств композитов различных видов ЛГ с полиуретанами и их производными (около 20 сообщений). В них использованы различные виды лигнинов: крафт-лигнины, органосольватные лигнины разных пород древесины, лигнины молотой древесины, лигносульфонаты и др. Основой для синтеза полиуретанов служили полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и их производные, алифатические и ароматические изоцианаты. Проведены исследования композитных материалов с

различными растительными наполнителями и неорганическими материалами; определено влияние структуры композитов и способов их получения на термические, механические, реологические и биологические характеристики лигнополиуретанов.

Таким образом, к настоящему времени использование лигнина в сочетании с другими полимерами показывает тенденцию к минимизации его содержания в композитах. Что касается противоположного направления – изучения модифицирующей роли полимеров в малых концентрациях в целях использования углеродного потенциала лигнина, то серьезных исследований термохимических реакций лигнина в присутствии ограниченных количеств полимера очень мало. Некоторые сведения можно почерпнуть в указанных выше публикациях, однако специфика этих работ связана с чисто материаловедческим направлением. Прогресс в этой области отмечался на 7-ом Форуме международной ассоциации лигнина в 2005 г. (Барселона) [57]. Некоторые сообщения относятся к проблеме сочетания лигнина с такими полиолефинами, как полипропилен, полиэтилен, и по существу являются развитием исследований модификации полиолефинов, отмеченных ранее [20, 32]. Основная направленность этих работ – использование лигнина и его производных в качестве стабилизатора против УФ-излучения и повышение огнестойкости за счет обугливания лигнинной компоненты.

Что касается использования лигнина в композитах с синтетическими полимерами с преобладающей концентрацией лигнина, то определенные успехи достигнуты в работах ИВС РАН. С 2009 г. опубликована серия работ, в которых количество лигнина, вводимого в композит с полиакрилонитрилом, достигало 80 % [11–13, 56].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арбузов В.В.* Композиционные материалы из лигнинных веществ. М.: Экология, 1991. 209 с.
2. *Боголицын К.Г.* «Зеленая» химия лигнина – новые аспекты // Физ. хим. лигнина: материалы междунар. конф. Архангельск.: АГТУ, 2007. С. 16–21.
3. *Богомолов Б.Д., Гельфанд Е.Д.* Непрерывная технология производства сульфатного лигнина и его применение для улучшения свойств полимерных материалов. М.: Лесн. пром-сть, 1971. 342 с.
4. *Кононов Г.Н.* Химия древесины и ее основных компонентов. М.: МГУЛ, 1999. 247 с.
5. *Лунин В.В.* Зеленая химия в России // Физ. хим. лигнина: материалы междунар. конф. Архангельск.: АГТУ, 2005. С. 9–10.
6. *Медведева Е.Н., Бабкин В.А.* Использование лигнина для синтеза ФФС // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т.4. С. 333–342.
7. *Окунь М.Г., Скритник И.В., Сухановский С.И., Чудаков М.М.* Применение гидролизного лигнина в производстве пластических масс // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1960. № 3. С. 14–16.
8. *Пономарев Д.А.* Термохимия модельных соединений лигнина и их интермедиатов в реакциях гомолитической деструкции: дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1997. 227 с.
9. *Розенберг Л.В., Берлин Ад.А., Визгерн Р.В.* Привитые сополимеры на основе лигносульфоната // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1972. № 5. С. 16–17.
10. *Резников В.М.* Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Хим. древесины. 1977. № 3. С. 3–23.

11. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Спирина Т.Н., Костерева Т.А., Сапрыкина Н.Н., Попова Е.Н., Андреева О.А., Новоселова А.В. Привитая сополимеризация полиакрилонитрила с гидролизным лигнином // ЖПХ. 2013. Т. 86, вып. 6. С. 992–997.
12. Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н., Попова Е.Н., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Мокеев М.В., Сумерский И.В., Новоселова А.В., Грибанов А.В. Потенциальная активность гидролизного лигнина в реакциях сополимеризации // ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1493–1499.
13. Сазанов Ю.Н., Попова Е.Н., Сумерский И.В., Мокеев М.В., Куликова Е.М., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Крутов С.М., Грибанов А.В. Особенности термохимических превращений гидролизного лигнина // ЖПХ. 2010 Т. 83, вып. 9. С. 1509–1516.
14. Сатаев И.К., Тихонова Л.Е., Алиев Г.А., Ахмедов К.С. Водорастворимые привитые сополимеры на основе производных гидролизного лигнина для буровой техники // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1974. № 7. С. 3–4.
15. Сухановский С.И., Ахмина Е.И. Влияние химического состава гидролизного лигнина на физико-механические свойства и структуру гранулированных углей // ЖПХ. 1961. Т. 32. С. 2754–2760.
16. Сухановский С.И., Чудаков М.И. Использование гидролизного лигнина. М.: ЦБТИ, 1958. 36 с.
17. Ушаков С.Н., Матвеев И.И. Фенольные лигниновые смолы и их применение в производстве пластиков // Гидролиз. пром-сть СССР. 1948. № 4. С. 16–19.
18. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесн. пром-сть, 1972. 213 с.
19. Шорыгина Н.Н. Современное состояние химии лигнина // Хим. древесины. 1968. № 1. С. 7–30.
20. Acha B.A., Capurro C., Marcovich N., Aranguren M.I., Reboredo M.M. Lignin in polymeric materials // Inter. Lignin Inst ILI – 7th Forum, Barcelona, 2005. P. 111–114.
21. Akhtar T., Lutfullah G., Nazli R. Synthesis of phenolformaldehyde lignosulfonate adhesive for utilization as a wood binder // J. Chem. Soc. Pakistan. 2008. Vol. 30., iss. 3. P. 486–489.
22. Akhtar T., Lutfullah G., Nazli R. Synthesis of lignin based phenolic resin and its utilization in the exterior grade plywood // J. Chem. Soc. Pakistan. 2009. Vol. 31, iss.2. P. 304–308.
23. Allan G.G., Dalan J.A., Foster N.C. Activated carbon fabric prepared by pyrolysis and activation of phenolic precursors // J. Am. Chem. Soc. 1989. N 5. P. 1815–1820.
24. Alonso M.V., Olient M., Dominguez J.C., Rojo E., Rodriguez F. Thermal degradation of lignin-phenol-formaldehyde and phenol-formaldehyde resolresines // J. Therm. Anal. Cal. 2011. Vol. 105. P. 349–356.
25. Alonso M.V., Olient M., Garcia J., Rodríguez F., Echeverría J. Gelation and isoconversional kinetic analysis of lignin-phenol-formaldehyde resol resins cure // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 122. P. 159–167.
26. Alonso M.V., Olient M., Garcia J. Transformation of dynamic DSC results into isothermal data for the curing kinetics study of the resol resins // J. Therm. Anal. Cal. 2006. Vol. 86(3). P. 797–803.
27. Alonso M.V., Olient M., Rodriguez F., Astarioa G., Echeverria J.M. Use of a methylolaed softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture // J. Appl. Polymer Sci. 2004. Vol. 94, N 2. P. 643–650.

28. *Alonso M.V., Olient M., Perez J.M. Rodriguez F. Echeverria J.M.* Determination of curing kinetic parameter of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods // *Thermochim. Acta.* 2004. Vol. 419, N 1-2. P. 161–167.
29. *Alonso M.V., Rodriguez J.J., Olient M. Rodriguez F., Garcia J., Gillarranz M.A.* Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation // *J. Appl. Polymer Sci.* 2001. Vol. 82. P. 2661–2668.
30. *Alxy P., Kosikova B., Podstanska G.* The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties // *Polymer.* 2000. Vol. 41. P. 4901–4908.
31. *Bittenguri R.R.S., Santos G.L., Pineda E.A., Hechenleither A.A.W.* Studies on the thermal stability and film irradiation effect of poly(vinylalcohol)/kraft lignin blends // *J. Thermal. Anal. and Calor.* 2005. Vol. 79. P. 371–374.
32. *Bonini C., D'Auria M., Pucciarello R., Villani V.* Use of lignin from steam explosion process for new material: preparation, analysis and properties // *Inter. Lignin Inst ILI – 7th Forum, Barcelona, 2005.* P. 15–18.
33. *Carradini E., Pineda E.A., Hechenleither A.A.W.* Lignin-poly(vinylalcohol) blends studied by thermal analysis // *Polymer Degrad. Stab.* 1999. Vol. 66(2). P. 199–208.
34. *Cateto C., Barreiro F., Rodrigues A.* Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR // *Inter. Lignin Inst ILI^{7th} – Forum, Barcelona, 2005.* P. 43–46.
35. *Danielson B., Simonson R.* Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives // *J. Hadhes. Sci.* 1998. Vol.12(9). P. 923–927.
36. *Feldman D., Banu D.* Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins // *J. Appl. Polymer Sci.* 1997. Vol. 66, N 9. P. 1731–1744.
37. *Fernandes D.M., Hechenleither A.A.W., Job A.E., Radovanovic T., Pineda E.A.G.* Thermal and photochemical stability of poly(vinylalcohol)/modified lignin blends // *Polymer Degrad. Stab.* 2006. Vol. 91, N 5. P. 1192–2001.
38. *Hatakeyama H., Hatakeyama T.* Lignin structure, properties and applications. Biopolymers lignin, proteins, bioactive nanocomposites // *Adv. Polym. Sci.* 2010. Vol. 232. P. 1–63.
39. *Hatakeyama H., Tsujimoto Y., Zarubin M.Ja., Krutov S.M., Hatakeyama T.* Thermal decomposition and glass transition of industrial hydrolysis lignin // *J. Therm. Anal. Cal.* 2010. Vol. 101. P. 289–295.
40. *He G., Riedl B.* Curing kinetics of phenolformaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates // *Wood Sci. Technol.* 2004. Vol. 38, N 1. P. 69–81.
41. *Kadla J.F., Kubo S.* Lignin-based polymer blends analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends // *Composites. P.A. Applied Sciences and Manufactory.* 2004. Vol.35(3). P. 395–406.
42. *Khan M.A., Ashrat S.M.* Studies on thermal characterization of lignin, substituted phenol formaldehyde resins wood adhesives // *J. Therm. Anal. Cal.* 2007. Vol. 89, N 3. P. 993–1000.
43. *Korošec R.C., Lavrič B, Rep G., Pohleven F., Bukovec P.* NG as possible method for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 98. P. 189–195.
44. *Kosikova B., Demianova V., Kasurakova M.* Sulfur-free lignins as composites of polypropylene films // *J. Appl. Polymer Sci.* 1993 Vol. 47. P. 1065–1073. 45. *Kosikova B., Kasurakova M., Demianova V.* Photooxidation of the composite lignin – polypropylene films // *Chem. Papers* 1993. Vol. 13(2). P. 167–174.

45. Kosikova B., Kasurakova M., Demianova V. Photooxidation of the composite lignin–polypropylene films // Chemical Papers. 1993. Vol. 13(2). P. 167–174.
46. Kosikova B., Revajarova A., Demianova V. The effect of adding lignin on modification of surface properties of polypropylene // Eur. Polymer J. 1995. Vol. 31, N 10. P. 953–956.
47. Kou M., Hse C.-Y., Huang D.-H. Alkali treated kraft lignin as a component flakepard resins // Holzforschung. 1991. Bd. 45. S. 47–53.
48. Perez J.M., Oliet M., Alonso M.V., Rodrigues F. Cure kinetic of lignin-novolac resine studied by isoconvernional methods // Termochim. Acta. 2009. Vol. 487. P. 39–42.
49. Perez J.M., Rodrigues F, Alonso M.V., Oliet M., Domingue J.C. Curing kinetics of lignin-novolac phenolic resins // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 97. P. 979–985.
50. Phenolic Resins. Knopp A. (Ed) Springer, Berlin, 2000. 217 p.
51. Pouteau C., Dole P., Cathala B., Averous L., Boquillon N. Antioxidant properties of lignin in polypropylene // Polymer Degrad. Stab. 2003. Vol. 81(1). P. 9–18.
52. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D'Auria M., Vetere T. Physical properties of straw lignin-based polymer blends // Polymer. 2004. Vol. 45, N 12. P. 4159–4169.
53. Rao M.R., Alwan S., Scariah K.J., Sastri K.S. Thermochemical characterization of phenolic resins. Thermogravimetric and pyrolysis-GC studies // J. Therm. Anal. 1997. Vol. 49. P. 261–268.
54. Rodrigues R.C., Cannao V.P., Janissek P., Scarpa P.C.N., Mathias A.L., Ramos L.P., Gomes V.A.B. Polyaniline/ligninblends; FTIR, MEV and electrochemical characterization // Europ. Polymer J. 2002. Vol. 38. P. 2213–2217.
55. Sancez C.G., Exposito A.L.A. Alvarez L.A.E. Micromechanics of lignin / polypropylene composites suitable for industrial applications. // Die Angew. Makromol. Chem. 1999. Vol. 272, N 1. S. 65–70.
56. Spirina T.N., Kulikova E.M., Elochovsky V.Yu. Sazanov Yu. N., Popova E.N., Krutov S.M., Sumersky I.V. Interaction of hydrolytic lignin with polyacrylonitrile in dimethylsulfoxide – water system // Inter.Conf. «Renewable Wood and Plant Resources». SPb, 2011. P. 222.
57. Stewart D. Lignin as base material for materialals applications; chemistry, application and economics // Inter. Lignin Inst ILI – 7th Forum, Barcelona, 2005. P. 35–38.
58. Turunen M., Alvila L., Pakkanen T.T., Rainio J. Modification of phenol-formaldehyde resol resins by ligninstarch, and urea // J. Appl. Polymer Sci. 2003. Vol. 88, iss. 2. P. 582–588.
59. Vasile C., Downey M., Wong B., Macoveanu M.M., Pascu M.C., Choi J.H., Sung C.M., Baker W. Polyolefins/Lignosulfonates/ blends II Isotactic polypropylene/epoxymodified lignin blends // Cellulose Chem. Technol. 1998. Vol. 32. P. 61–88.
60. Vazquez G., Gonzalez J. Freire S., Antorrena G. Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins // Bioresour. Tech. 1997. Vol. 60. iss. 3. P. 191–198.
61. Wang M., Leitch H., Xu Ch. Synthesis of phenol formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins // Europ. Polymer J. 2009. Vol. 45, N 12. P. 3380–3388.
62. Yesbrendy R.E., Sanderson R.D., Gerischer G.F.R. Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin, a renewable resource – Part I. The physical properties of laminates with phenolated ligninnovolacs. Part II: DSC thermal analysis of novolacresins // Holzforsch. 1992. Bd.46 (3). S. 249–255.

