

УДК 634.0.813.11.

ЛИГНИНЫ КАК КОМПОНЕНТ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Любешкина Е. Г.

Обобщены результаты исследований о природных, нативном и технических лигнинах. Приведены данные о строении и физико-химических свойствах различных технических лигнинов (гидролизного, сульфитного и сульфатного), являющихся отходами целлюлозно-бумажного и гидролизного производства. Значительное внимание уделено рассмотрению свойств лигнинов, обуславливающих их использование для усиления эластомеров и модификации пластмасс.

Рассмотрены пути утилизации и рационального использования технических лигнинов в промышленности пластмасс в качестве активных ингредиентов полимерных композиционных материалов.

Особо подчеркнуто значение сульфатных лигнинов как наиболее активных с точки зрения строения и свойств по отношению к полимерной матрице для создания высоконаполненных лигнинсодержащих полимерных материалов — лигнопластов типа попролин.

Библиография — 160 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1196
II. Химическое строение полимолекулы природного лигнина	1198
III. Промышленные способы делигнификации древесины и свойства технических лигнинов	1200
IV. Гидролизный лигнин и его использование	1203
V. Сульфитный лигнин (лигносульфонаты) и его использование	1206
VI. Щелочной сульфатный лигнин (крафт-лигнин) и его применение для модификации полимерных материалов	1208

I. ВВЕДЕНИЕ

Ускоренные темпы роста производства полимерных материалов в условиях мирового экономического кризиса, истощения запасов нефти и дефицита полимерного сырья ставят перед наукой и промышленностью новые задачи по освоению и реализации резервов, а также рациональному использованию имеющихся природных ресурсов.

С этих позиций одним из перспективных направлений в технологии переработки полимеров является создание полимерных смесевых и высоконаполненных композиционных материалов с высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств, поэтому значительная роль в решении этой важной задачи принадлежит наполнителям [1].

Как показывает практический опыт, введение в полимерную матрицу низкомолекулярных и высокомолекулярных наполнителей различной химической природы позволяет направленно менять физико-механические, реологические и теплофизические характеристики полимерных материалов и получаемых из них изделий [2].

Исключительно важное значение имеет создание высоконаполненных композиционных полимерных материалов, содержащих свыше 20% наполнителя (по объему), что связано с уменьшением расхода дефицитного базового полимера и удешевлением материала. Это, в свою очередь, требует изыскания дешевых минеральных и органических наполнителей, обладающих развитой и доступной сырьевой базой.

В качестве минеральных наполнителей широкое распространение получили карбонат кальция, каолин, тальк, диоксид кремния, окислы

металлов, асбест, волластонит и др. [3—5]. Для этих целей используют отход камнедобывающей и камнеобрабатывающей промышленности — мелкораздробленный туф [7].

Среди органических наполнителей находят применение сажа, целлюлозные, углеродные и графитовые волокна, древесная мука, хлопок, кокс, крахмал и некоторые другие [5, 8].

Весьма перспективными органическими наполнителями являются лигнины и продукты их деструкции [9—11], а также керогены и продукты их переработки [12, 13], которые являются отходами сульфат-целлюлозного и сланцевого производств.

При выборе наполнителей для полимерных материалов предпочтение отдается органическим продуктам, которые являются активными по отношению к базовому полимеру, что способствует их «совмещению», облегчает переработку композиций в изделия, повышает их физико-механические характеристики.

Самыми распространенными органическими наполнителями для полимеров являются различные сажи, которые до сих пор удерживают первенство, особенно в резино-технической промышленности, где находят применение как усилители эластомеров [9, 14].

Однако наибольшие потенциальные возможности по развитию производства наполненных полимеров существуют в группе термопластов, для которых требуются поиски доступных наполнителей органического происхождения.

С этой точки зрения большой теоретический и практический интерес представляют технические лигнины, которые впервые применили как усиливающие наполнители для каучуков и резин [15, 16], но до настоящего времени находят ограниченное применение в промышленности пластмасс. Правда, в последние годы в связи с дефицитом первичного полимерного сырья интерес к лигнину как к наполнителю термопластов значительно возрос в связи с возможностью его использования для создания композиционных материалов на основе термопластов и их промышленных отходов [10, 11, 17—21].

Лигнины относятся к природному органическому сырью, так как являются составной частью древесины и растений (содержание их в древесине достигает 30%), где играют роль инкрустирующего агента [22] и сравнимы в этом смысле с цементом в железобетоне [23, с. 259]. Таким образом, лигнины являются одним из высокомолекулярных компонентов древесины и занимают второе место (после целлюлозы) по распространению на земном шаре среди органических полимерных веществ природного происхождения.

Лигнины являются не только инкрустирующими веществами, но и снижают проницаемость стенок, поэтому играют важную роль в переносе воды, питательных веществ и продуктов метаболизма. Они придают также жесткость клеточным стенкам и, действуя как межклеточное связующее вещество, обеспечивают древесине устойчивость к ударам, сжатию и изгибу. Лигнификация делает древесную ткань более устойчивой к воздействию микроорганизмов.

Лигнины, присутствующие в растительной ткани, называют природными, протолигнинами или лигнинами *in situ*. Термин «нативный лигнин» относится к препарату, выделенному по методу Браунса [24].

При выделении лигнина из древесины (делигнификации древесины) в нем происходят существенные химические изменения, которые зависят от способа выделения, поэтому лигнины, получаемые в промышленных условиях (технические лигнины), по своему строению не идентичны природным.

Технические лигнины являются отходами целлюлозно-бумажного и гидролизного производств и утилизируются весьма нерационально — главным образом сжиганием [25, 26]. Однако отсутствие достоверных данных о структуре лигнина не позволяет выявить его поведение в полимерной матрице и сдерживает его использование как наполнителя термопластов.

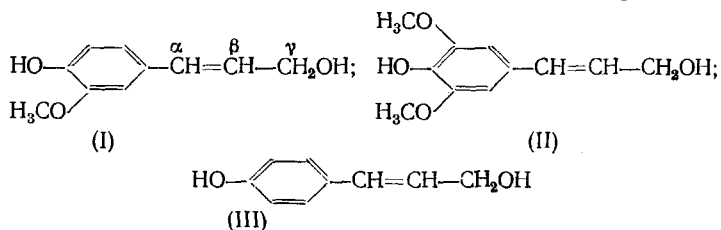
В то же время накоплен богатый теоретический и практический материал, который позволяет рассматривать лигнин как один из перспективных наполнителей и модификаторов полимерных композиционных материалов (типа попролин). Поэтому необходимо кратко остановиться на строении и свойствах природного и технических лигнинов.

II. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЫ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА

Термин «лигнин» происходит от латинского слова *lignum* (дерево) и относится не к индивидуальному веществу, а к группе родственных веществ, обладающих общностью состава, строения и химических свойств, которые Фрейденберг предложил называть полилигнолами [27], а Шорыгина — лигнинными веществами [28].

Лигнинные вещества должны содержаться во всех растительных тканях, однако некоторые ученые придерживаются той точки зрения, что лигнин появился в процессе эволюции растительного мира лишь с переходом растений к наземному образу жизни и что в водорослях лигнин отсутствует [29].

В настоящее время под лигнинами понимают природные полимерные продукты, образующиеся путем ферментативской дегидрогенизационной полимеризации трех основных предшественников: кониферилового — (I), синапового — (II) и *n*-кумарового — (III) спиртов [24]



В этом процессе макромолекула лигнина образуется в результате сочетания феноксильных радикалов, подобно другим природным фенольным веществам. Вопросы образования предшественников лигнина и его биосинтеза в клеточных стенках растений *in vitro*, его химические реакции подробно освещены в литературе [22, 23, 25—28, 30—39], поэтому нет необходимости останавливаться на этом.

Следует отметить, что природные лигнины подвержены значительному изменению даже при мягком химическом воздействии, поэтому до сих пор не найден метод, позволяющий полностью выделить лигнин из растений без изменения его химической структуры. Проблема получения препаратов лигнина, аналогичных природному, продолжает оставаться наиболее важной в химии лигнина.

Природные лигнины обладают рядом специфических свойств: они легко окисляются; легко взаимодействуют с хлором, что является важным моментом при отбелке целлюлозы; обладают способностью растворяться в щелочах при нагревании. Именно эта способность лигнина составляет основу щелочной делигнификации при сульфатном и натронном способах производства целлюлозы, в то время как его способность растворяться при нагревании в водных растворах сернистой кислоты и ее кислых солей используется при делигнификации древесины сульфитным методом [25].

Лигнины устойчивы к гидролизующему действию растворов минеральных кислот и содержат значительное количество метоксильных групп, которые служат источником образования метанола и неприятно пахнущих метилсернистых соединений, а также несколько процентов фенольных гидроксильных групп, которые играют важную роль при модификации термопластов [24, 25, 40].

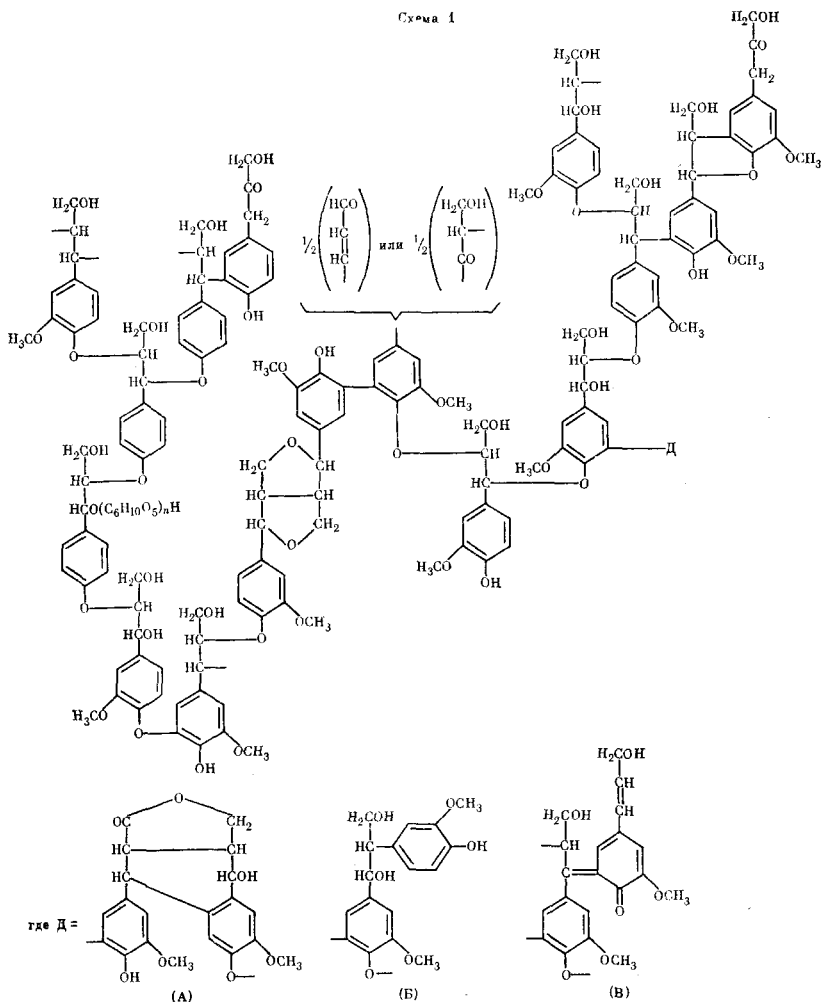
Способность лигнинов легко окисляться используется не только при отбелке целлюлозы, но и при получении ряда ценных продуктов, таких как ванилин, ванилиновая кислота и др. [24, 30].

Лигнины различных растений заметно отличаются по своему строению, поэтому различают: 1) лигнины хвойной древесины, 2) лигнины лиственной древесины и 3) лигнины травянистых растений. Лучше изучены лигнины хвойной древесины, они образуют довольно однородную группу веществ, причем даже лигнины разных видов хвойных пород очень близки по своим свойствам. Лигнины же лиственных и травянистых растений менее изучены и отличаются большим разнообразием из-за сложного химического строения [22, 24].

Во всей специальной литературе по химии лигнина отмечается слабая изученность его строения по сравнению с целым рядом других, более сложных по химической структуре веществ, таких как белки, различные ферменты и др., что объясняется химической неоднородностью полимолекулы лигнина и непригодностью некоторых классических методов органической химии для изучения его строения. Поэтому до сих пор нет такой формулы, которая бы точно соответствовала его реальному химическому строению.

Из всех известных гипотетических формул, отражающих химическое строение лигнина, наиболее удачной считается формула, предложенная Фрейденбергом. Фрагмент молекулы нативного лигнина представлен на схеме 1 [24], где Д — возможные варианты димерного звена (А, Б, В).

Схема 1



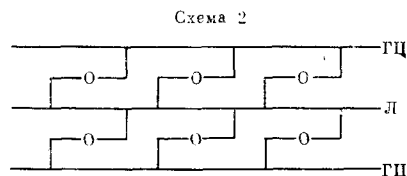
Адлером была предложена схема образования лигнина в процессе биосинтеза по ионному механизму, причем и в этом случае начальная стадия протекает по радикальному механизму и осуществляется без переноса электрона [34, 41], что представляет существенный интерес

для объяснения характера взаимодействия лигнина с термопластами при введении его в полимерную матрицу.

Авторы, исследовавшие лигносульфоновые кислоты, которые образуются при бисульфитной варке древесины норвежской ели, сделали интересный вывод о строении мономерного звена природного лигнина. Они подразделяют ароматические соединения еловой древесины на лигнин и гемилигнин (по аналогии с целлюлозой и гемицеллюлозой) и считают, что некоторые противоречия в химии лигнина связаны с различным содержанием гемилигнина в исследуемых препаратах лигнина [42, 43]. В этих работах было показано, что еловый лигнин обладает высокой степенью структурной однородности и представляет собой полимер, состоящий из идентичных мономерных звеньев, каждое из которых содержит 16 гваяцилпропановых и две *n*-оксифенилпропановые группы, что отвечает строению лигнина по Фрейденбергу и еще раз подтверждает соответствие гипотетической формулы Фрейденберга его реальному строению.

Данные о строении лигнина *in vitro* позволяют сделать следующий шаг — расшифровку его «вторичной» структуры в растениях (*in vivo*) с учетом окружающих лигнин в древесине полимеров, различных по своему составу и строению [40, 44].

Как указывается рядом исследователей, лигнин в растительной ткани находится в виде углеводного комплекса и связан с целлюлозой и гемицеллюлозами в древесине, главным образом, через кислородный мостик [30, 45—47]. Лигнин, связанный с гемицеллюлозами — гемилигнин, должен иметь разветвленное строение. Взаимное расположение гемилигнина (Л) и гемицеллюлоз (ГЦ) в древесине с учетом лигноуглеводных связей представлено на схеме 2 [40].



Молекулярная масса (ММ) природных лигнинов сравнительно высока (порядка нескольких тысяч, но ниже, чем у технических лигнинов); они обладают довольно пористой структурой и развита удельной поверхностью (для нативного лигнина удельная поверхность составляет 180—280 м²/г) [22].

Таким образом, природный лигнин обладает довольно высокой молекулярной массой, в древесине он располагается между фибриллами целлюлозы и поэтому становится доступным для реагентов только после гидролиза целлюлозы или разрыхления фибрилл с разрывом водородных связей. На этом принципе основана делигнификация древесины в промышленных условиях и получение технических лигнинов [22, 25, 26].

III. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ И СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

Методы выделения лигнина из древесины и других растительных материалов основаны либо на растворении углеводов, содержащихся в древесине, и получении лигнина в виде нерастворимого осадка (в случае получения гидролизного лигнина), либо на растворении лигнина с последующим его высаживанием из полученного раствора (при получении щелочных лигнинов и лигносульфонатов) [22, 25, 48].

В СССР существуют три способа переработки древесины, побочными продуктами этих производств являются различные технические лигнины.

1. По гидролизному способу, при котором обработка древесины осуществляется разбавленным раствором серной кислоты, получают в качестве негидролиземого остатка гидролизный лигнин [25].

2. По сульфитному способу обработку древесины производят раствором бисульфита кальция, магния или аммония и сернистой кислоты, получая сульфитный лигнин или лигносульфонаты [25].

3. По сульфатному способу обработка древесины происходит в растворе едкого натра и сульфида натрия с получением щелочных лигнинов (щелочной сульфатный или щелочной натронный, в зависимости от того, каким реагентом восполняются потери щелочи) [48].

Сульфатный способ при современной технологии является наиболее экономичным (по сравнению с натронным), так как регенерация химических реагентов осуществляется с высокими техническими показателями по замкнутой схеме, что позволяет полностью устранить загрязнение почвы и водоемов. Эти преимущества сульфатного способа производства целлюлозы объясняют его бурное развитие как в СССР, так и за рубежом, где сульфатный лигнин известен в основном как крафт-лигнин [22, 48].

Сульфатные лигнины характеризуются наиболее высокой химической активностью по сравнению с другими техническими лигнинами.

Строение и свойства технических лигнинов зависят от породы древесины и способа ее обработки, т. е. определяются типом варочного процесса.

Технические лигнины, так же как и нативные, представляют собой полифункциональные высокомолекулярные соединения ароматической природы, построенные из фенилпропановых структурных единиц, для которых характерна нерегулярность строения и поливариантность связей; их плотность находится в пределах $1330\text{--}1450\text{ кг/м}^3$, они обладают высокоразвитой удельной поверхностью (от нескольких единиц до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$ в зависимости от влажности продукта) и имеют высокий коэффициент преломления (равный 1,61), вследствие ароматической природы [32]. О разнице в строении технических и природных лигнинов свидетельствуют результаты, полученные при их исследовании и исследовании модельных соединений лигнина с помощью физических методов [45, 49—60]. Большое значение в последнее время получил метод ЭПР, который помогает выявить механизм модифицирующего действия лигнина на термопласты при получении таких полимерных композиционных материалов, как попролин и лигнопласты [61—67].

Первые исследования по обнаружению свободных радикалов (СР) в лигнине методом ЭПР относятся к 1960 г. [52]. Тогда сообщалось об отсутствии сигнала от образцов в виде свежих сухих неповрежденных древесных стружек нескольких пород и была принята концепция об отсутствии свободных радикалов (R) в природных лигнинах. Позднее благодаря использованию более чувствительного ЭПР-спектрометра такой сигнал был обнаружен в неповрежденной древесине черной ели [53]. Затем было обнаружено, что интенсивность сигнала ЭПР увеличивается в размолотой древесине после механического воздействия, а в технических лигнинах интенсивность сигнала зависит от условий делигнификации [53—56].

На основании полученных данных было высказано предположение о том, что R образуются вследствие размола жесткой лигнинной сетки за счет механической или термической деструкции в процессе варок при температурах $180\text{--}190^\circ$, поэтому R должны содержаться во всех технических лигнинах. При этом для всех исследуемых лигнинов (независимо от способа делигнификации) ЭПР-сигналы не имели заметного сверхтонкого расщепления. Было найдено, что лигнины лиственных и хвойных пород содержат $\sim 10^{18}$ спин/г при значениях g -фактора около 2,00 [24]. Значение $g=2,00$ подтверждает, что источником сигналов в лигнинах являются R, которые образуются при деструкции лигнинов и представляют обрывки молекул, имеющие радикальные центры специ-

фической структуры [56]. Природа этих парамагнитных центров еще не установлена, но предполагают, что они относятся к радикалам семихиноидного типа. Были также обнаружены стабильные феноксильные радикалы, что может быть связано с дегидрогенизацией лигнинов [57].

Вопросы, связанные с изучением свободнорадикальных процессов при делигнификации древесины, имеют большое значение как для уточнения строения лигнина, так и для объяснения механизма его действия при введении в полимерную матрицу в качестве активного ингредиента полимерной композиции.

Наиболее подробно эти реакции изучены для щелочных сульфатных лигнинов; результаты исследования рассмотрены в соответствующем разделе.

Существенное значение для использования технических лигнинов при получении композиционных полимерных материалов имеют их термические свойства, поскольку переработка этих материалов происходит при температурах выше 200° . К сожалению, имеющаяся в литературе довольно обширная информация [24, 68—73] не дает однозначного ответа на вопрос о термостабильности лигнинов вообще и технических лигнинов в частности, что, очевидно, объясняется объективными трудностями, препятствующими установлению их точного химического строения.

Имеющиеся данные по термической деструкции лигнинов свидетельствуют об их различной термостабильности, которая определяется как породой древесины, так и способом делигнификации [68, 69]. Установлено, что лигнин, полученный из еловой древесины, независимо от способа его выделения, более термостабилен, чем лиственный лигнин; причиной этого является повышенная способность к развитию конденсационных процессов в хвойном лигнине за счет накопления С—С-связей при высоких температурах.

Имеются сведения, что пиролиз лигнинов протекает по свободнорадикальному механизму [105].

Было показано, что наиболее термоустойчивыми в молекуле лигнина являются метоксильные группы, которые сохраняются при нагревании выше 350° , поэтому следует ожидать, что метоксилирование является одним из эффективных способов замедления разрыва алкил—арильной эфирной связи, которая является наименее термически устойчивой.

Метилирование лигнина тормозит разрыв алкил—арильной эфирной связи и не только не увеличивает, но даже несколько уменьшает общую термостабильность лигнина. Причиной этого является то, что стабилизирующий эффект введенных метоксильных групп перекрывается снижением количества С—С-связей вследствие прекращения протекания в этих условиях процесса первичной конденсации и понижением способности к вторичной конденсации лигнина [69], так как в нем при термообработке протекают два конкурирующих процесса (при температурах 150 — 300°): первичная конденсация с участием гидроксильных групп пропановой цепочки и образованием С—С-связей между структурными звеньями лигнина и разрушение наиболее слабых эфирных алкил—арильных связей.

Термографические исследования технических лигнинов показали, что их термостабильность не так высока, как принято считать. Температурный интервал размягчения (стеклования) лигнинов колеблется в широких пределах (от 120 до 250°) и зависит от способа выделения, молекулярной массы и содержания влаги. Так например, для сухого нативного лигнина температура стеклования — $T_g = 130^{\circ}$, а для влажного 50° [24, 30].

У сульфатного лигнина изменения в структуре, обусловленные размягчением и уплотнением его макромолекулы, наблюдаются уже при 150° и выше, а температурная область 240 — 360° является зоной активного термораспада, который протекает с резким увеличением парамагнитных центров по свободнорадикальному механизму [74].

Отмечается двухстадийность термоллиза лигнина. Первая стадия, сравнительно низкотемпературная ($100-250^{\circ}$), — дегидратация; вторая, высокотемпературная ($250-350^{\circ}$) протекает по радикальному механизму [71, 74]. При этом даже в глубоком вакууме и при медленной скорости нагревания потеря массы на первой стадии составляет более 40 %, а на второй — 12 %.

IV. ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Гидролизный лигнин (ГЛ) является отходом гидролизного производства, которое имеется только в СССР, а также переработки отходов сельского хозяйства. При введении всех мощностей гидролизного производства будет накапливаться ежегодно в отвалах более 1 млн. т ГЛ. Поэтому в настоящее время решение утилизации этих отходов является актуальнейшей задачей.

Гидролиз древесины и растительных сельскохозяйственных отходов осуществляется в специальных аппаратах перколяцией горячего 0,5—1 %-ного раствора серной кислоты через слой гидролизуемого материала при $180-185^{\circ}$ и давлении до 144 МН/м^2 .

Гидролизный лигнин представляет собой полидисперсный продукт с размером частиц до 1 см и является комплексом веществ, различных по химической природе. В него входит измельченный полимеризованный собственно лигнин, остатки полисахаридов, не отмытые при гидролизе моносахара, минеральные и органические кислоты, смолы, воски, азотистые вещества, зольные элементы [25]. Кроме того, он содержит следы фурфурола или оксиметилфурфурола и является по своей структуре сшитым полимерным продуктом, молекулярная масса которого, так же как и химическое строение, точно не определены; ГЛ неразборим в органических растворителях, щелочах и кислотах.

Гидролизный лигнин является гигроскопичным продуктом, поэтому влажный лигнин следует рассматривать как трехфазную систему, состоящую из твердого собственно ГЛ, воды и воздуха [25, 26, 75].

Получаемый на заводах технический ГЛ обычно сильно загрязнен различными примесями и неидентичен по своему химическому строению, что значительно затрудняет его переработку и использование, особенно как усилителя и наполнителя пластмасс и эластомеров [25, 26].

Так как ГЛ обладает сшитой структурой, его необходимо подвергать облагораживанию и модификации перед введением в полимерные материалы. Модификация гидролизного лигнина заключается в его обработке активными химическими реагентами с последующим проведением нитрования, сульфирования, фосфорилирования, хлорирования и некоторых других реакций. Хлорирование рассматривается как одно из перспективных направлений его модификации [76].

Другим реальным методом активации ГЛ является щелочная обработка его водных растворов при повышенных температурах ($180-200^{\circ}$) [26]. Механизм этого процесса пока еще недостаточно ясен, однако существует предположение, что переход лигнина в растворимое состояние под действием водного раствора щелочи происходит за счет разрыва простых эфирных связей с потерей метоксильных и образованием свободных фенольных гидроксильных групп. При этом одновременно протекает частичное окисление боковых цепей до карбоксильных групп. Щелочной ГЛ является активным продуктом и может успешно использоваться для усиления эластомеров наряду со щелочным сульфатным лигнином.

Вследствие того, что ГЛ, как указывалось ранее, весьма гигроскопичен, величина его внутренней поверхности определяется влажностью (для влажного лигнина она составляет $760-790 \text{ м}^2/\text{г}$, а для сухого — всего $6 \text{ м}^2/\text{г}$).

Влажность определяет также величину удельного и насыпного веса лигнина, которые для сухого продукта составляют 1500 и 200 кг/м^3 , для продукта 15 %-ной влажности — 1300 кг/м^3 и для продукта с 65 %-ной

влажностью — 1150 и 700 кг/м³ соответственно [77]. Угол естественного откоса для сырого лигнина равен 40—43°.

Гидролизный лигнин обладает пористой структурой (радиус пор достигает от 30 до 200 Å), имеет небольшую объемную массу в сухом состоянии, которая достигает 190—220 кг/см³.

Поскольку ГЛ содержит повышенное количество влаги вследствие своей гигроскопичности и представляет грубодисперсную систему с размером частиц до 1 см, его перед использованием необходимо подвергать дополнительной обработке для увеличения дисперсности, что достигается его подсушкой, измельчением на вибромельнице и т. д. Для теоретического обоснования рациональных режимов сушки большое значение имеют структурно-механические (реологические) свойства гидролизного лигнина и его способность к поглощению влаги.

Изучение реологических свойств ГЛ разной степени переработки и влажности показало, что на него могут быть распространены общие положения физико-химической механики дисперсных структур [75].

Существующие в настоящее время методы использования гидролизного лигнина нельзя считать рациональными и научно обоснованными. Одним из наиболее простых способов его утилизации является сжигание, так как промышленный продукт сильно загрязнен нелигнинными примесями и имеет сшитую структуру, что создает дополнительные трудности при использовании. Однако влажный ГЛ имеет низкую теплотворную способность, которая для абсолютно сухого лигнина составляет 5500—6500 кал/кг, для продукта с 18—25%-ной влажностью — 4400—4800 кал/кг и для лигнина с 65%-ной влажностью — 1500—1650 кал/кг, поэтому использование его в качестве топлива неэффективно. Низкая калорийность ГЛ как топлива объясняется тем, что выбрасываемый из гидролизных аппаратов лигнин имеет влажность более 90%, поэтому из каждой тонны лигнина необходимо удалить 900 кг воды, на что тратится большое количество тепла. Сушка лигнина усложняется еще тем, что он может подобно целлюлозе образовывать с водой гидраты — лигнин-ОН [77].

Имеются и другие способы утилизации гидролизного лигнина, правда не промышленного масштаба.

Например, ГЛ может быть использован для получения высококачественных марок активных углей. Имеются технологические схемы, которые позволяют получать уголь, а вместе с ним и другие продукты сухой перегонки ГЛ. Полученный уголь используется для производства сероуглерода и четыреххлористого углерода для изготовления активированного угля, а также в производстве полимерных материалов [25, 26, 78, 79].

Более перспективные направления использования ГЛ связаны с его химическими превращениями.

Окислительно-гидролитическое расщепление ГЛ в щелочной среде приводит к образованию смеси органических кислот, которые могут использоваться в дрожжевом производстве для накопления белковой дрожжевой массы, что позволит увеличить дрожжевые ресурсы на 20% [80, 81].

Продукты нитрования ГЛ могут применяться при нефтяном и газовом бурении как вещества, понижающие вязкость глинистых растворов, а продукты нитрования более концентрированной (30%) кислотой — в качестве ростовых веществ [79].

Наиболее перспективными продуктами являются хлорированные гидролизные лигнины, которые находят применение как заменители природных дубителей, усилители каучуков, так как по своей активности близки к сульфатным лигнинам [82].

При гидрогенолизе ГЛ получают от 60 до 85% низкомолекулярных эфирорастворимых продуктов, в состав которых входит до 70% фенолов, большая часть которых способна к конденсации с формальдегидом с образованием смол типа фенолоформальдегидных (новолачных и резольных) [26, 83]. Таким образом, ГЛ может служить источником

получения ароматических веществ фенольной природы и дешевых биологически активных соединений хиноидной структуры.

В процессе окислительной деструкции гидролизного лигнина, который осуществляется в растворе аммиака при высоких температурах (выше 300°) в присутствии кислорода, наряду с образованием низкомолекулярных кислот одновременно протекает реакция окислительного аммонолиза, которая, как отмечается, имеет многоплановый характер из-за наличия в макромолекуле лигнина значительного количества функциональных групп, обладающих как акцепторными свойствами системы сопряжения, так и донорными свойствами протонов ароматических ядер. Продуктом окислительного аммонолиза ГЛ является аммонизированный лигнин, который характеризуется высоким содержанием прочносвязанного азота, не гидролизусомого кислотами, и пиролиз которого вплоть до 500° не сопровождается выделением смолистых веществ [84].

При окислительном аммонолизе в лигнине происходит накопление сопряженных связей, а за счет внедрения азота в его макромолекулу резко возрастает электропроводность и усиливается сигнал ЭПР, что свидетельствует о значительной делокализации и обобществлении π -электронов двойных связей как внутри, так и между отдельными частями макромолекулы лигнина. Вследствие наличия в ГЛ системы с сопряженными связями он обладает свойствами органического полупроводника, проявляя парамагнитные свойства, и имеет низкую электропроводность [60, 84, 85].

Одной из интересных особенностей аммонизированного лигнина как продукта, обладающего свойствами органического полупроводника, является его каталитическая активность в реакции разложения перекиси водорода. При этом отмечается четкая корреляция между каталитической активностью полимерных органических полупроводников с системой сопряжения и парамагнитными свойствами, которые они обнаруживают [84].

Аммонизированный лигнин является биологически активным продуктом. При внесении его в почву в небольших количествах наблюдается ускоренный вегетативный рост массы растения, а также повышается стойкость к действию гнилостных бактерий.

Известны и другие способы применения активированного ГЛ, например, для получения его производных, используемых в качестве флоторагентов вместо цианидов [86].

Гидролизный лигнин находит применение и в производстве термо- и реактопластов [25, 26, 87—89].

На основе отходов гидролизной промышленности и сельского хозяйства разработана технология получения пресс-порошков, которые характеризуются высокими тепло- и влагостойкостью, а также повышенными диэлектрическими показателями (по сравнению с пресс-порошками из традиционных смол типа 03—010—02) и могут быть использованы для производства изделий электротехнического назначения вместо традиционных смол [87].

Еще одним перспективным направлением использования ГЛ в промышленности пластмасс является получение на его основе пресс-композиций для изготовления прессованных изделий при повышенной температуре с высокими физико-химическими показателями и пониженными водопоглощением и истираемостью. Оптимальное содержание лигнина составляет 10—15 масс.%, в качестве модифицирующей добавки используется шлам отстойника и нейтрализатора гидролизного производства, что значительно расширяет сырьевую базу производства таких изделий и ведет к их существенному удешевлению [89].

Ввиду того, что ГЛ, в отличие от целлюлозы способен прочно окрашиваться основными кубовыми красителями, предлагается окрашивание лигнина с целью модификации его поверхности [25, 88].

При нанесении на ГЛ нерастворимых красителей (анилина черного, азокрасителей и др.) существенно меняются его адсорбционные свойства

ва, поэтому окрашивание лигнина соответственно подобранными красителями может быть использовано для изменения свойств поверхности. Окрашенный ГЛ представляет интерес как активный наполнитель поливинилхлоридной смолы при изготовлении линолеума. Производство такого линолеума дает значительный экономический эффект, так как позволяет сократить расходы смолы на 20—30%, а удельный расход пластификатора на 1 м² линолеума — на 15—20% [25]. Окрашенный лигнин может применяться в качестве активного наполнителя для термопластов, реактопластов и синтетических каучуков [88].

Значительную экономию термореактивной смолы дает использование феноллигнинов или лигнофенолформальдегидных смол, которые получают конденсацией фенола и ГЛ. Феноллигнины пригодны для производства пресс-порошков и по своим физико-механическим показателям не уступают фенолформальдегидным смолам, выпускаемых промышленностью [25].

Одним из перспективных методов утилизации лигнинных отходов гидролизного производства является использование их в производстве теплоизоляционных материалов; разрабатываются новые способы изготовления строительных конструкций на их основе.

Известно использование ГЛ в строительной промышленности, цементном и кирпичном производствах (получение лигнобетонов и других строительных материалов на основе извести, цемента, гипса с добавками полимерных материалов), в сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства [25, 26, 90], но применение лигнина для этих целей носит случайный характер, не имеет широкого промышленного использования. Большие потенциальные возможности для такого использования ГЛ заложены в промышленности пластмасс, где актуальным является создание наполненных полимерных материалов с применением дешевых активных наполнителей [1].

V. СУЛЬФИТНЫЙ ЛИГНИН (ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ) И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Лигносультонаты являются отходами целлюлозно-бумажного производства при получении целлюлозы по сульфитному способу. При этом способе производства целлюлозы древесину нагревают с варочной кислотой (водный раствор, содержащий 2—10% SO₂ в виде свободной сернистой кислоты и 1,3—2,5% SO₂ в виде бисульфита кальция) при ступенчатом подъеме температуры до 145°. В процессе варки осуществляется сульфонирование лигнина. При этом почти весь лигнин и большая часть сопутствующих целлюлозе углеводов могут быть переведены в раствор [25].

Химизм сульфирования лигнина при сульфитных варках до настоящего времени однозначно не решен, однако было показано, что при этом может происходить не только сульфирование лигнина с образованием групп SO₃H, но и его сульфатирование с образованием кислых эфиров серной кислоты R—OSO₃H, в которых связь между серой и лигнином осуществляется через кислород [91].

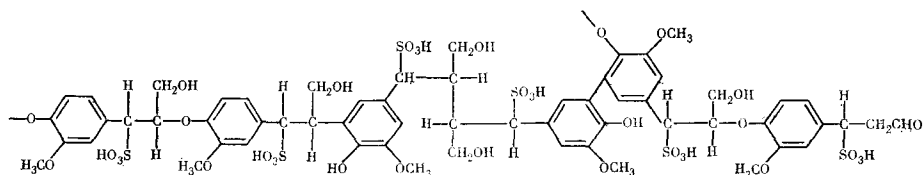
Отработанные щелока сульфитных варок содержат ароматические вещества, по составу близкие к лигносульфоновым кислотам.

Лигносультонковые кислоты, получающиеся при производстве сульфитной целлюлозы в виде солей (лигносульфонатов кальция, натрия, аммония или магния), в зависимости от глубины сульфирования и методов выделения имеют переменный состав, особенно по содержанию карбонильных групп. Они растворимы в воде, титруются как сильные минеральные кислоты и являются полиэлектролитами [92].

Эти кислоты представляют полидисперсную систему с широким диапазоном значений ММ (2000—100 000) [30]. По своей структуре молекула такой кислоты представляет собой неупорядоченную спутанную ветвистую спираль. Что же касается химической структуры лигносуль-

фонатов, то она еще не установлена, но условно может быть представлена формулой, приведенной на схеме 3 [25].

Схема 3



В процессе сульфитной варки в раствор сульфитного щелока переходит большая часть лигнина в виде лигносульфоновых кислот с содержанием 4—6% серы, которые образуют в лигнине разные по силе кислотосодержащие группировки [93], значительная часть гемицеллюлоз и других полисахаридов (в том числе некоторое количество целлюлозы), дубильные вещества и многие вещества минерального характера [94].

Отходы сульфитцеллюлозного производства состоят в основном из кальциевых солей лигносульфоновых кислот и сахаров (полисахаридов — пентоз и моносахаридов — гексоз) в отношении примерно 2 : 1 [25].

Реакции, протекающие при сульфитных варках, подробно рассмотрены в литературе [23, 24, 25].

Ценные сведения по структуре сульфитного лигнина приводятся авторами в работе [42].

Реакции гидролиза и сульфирования, протекающие при кислотной обработке, превращают лигнин в лигносульфоновые кислоты с весьма различным строением молекул, в том числе и высокомолекулярные продукты с ММ свыше 40 000. Содержание таких высокомолекулярных продуктов незначительно.

Для выделения лигносульфонатов сульфитного щелока после отделения целлюлозы подвергаются биохимической переработке, в результате чего выделяется концентрат, используемый для технических целей.

Лигносульфонаты производят также и в виде жидких продуктов, причем в таком виде их выпускается раз в 10 больше, чем в твердом [94].

В лигносульфоновых кислотах сульфитных варок обнаружены свободные радикалы, образующиеся, вероятно, при реакции деполимеризации лигносульфонатов, которая представляет комплекс свободнорадикальных процессов [42, 43, 56]. Однако характер этих радикалов идентифицировать не удалось.

Таким образом, сульфитный лигнин в виде лигносульфонатов является наиболее низкомолекулярным продуктом из всех технических лигнинов и характеризуется хорошей растворимостью, в том числе и в воде, с чем связаны основные области его практического использования.

Многообразное применение лигносульфонатов, замещенных одно-, двух- или поливалентными металлами, в различных областях промышленности и сельского хозяйства основано на использовании их в качестве ионообменных соединений, диспергирующих и поверхностно-активных веществ, наполнителей природных таннидов; используют также их клеящие свойства [25, 26, 94].

Большой интерес представляют лигносульфоновые кислоты как сырье для получения ванилина и ванилиновой кислоты [94].

Известны и другие направления использования лигносульфонатов, которые могут быть расширены за счет разработки весьма интересного направления биохимической переработки органического вещества щелока с использованием не только углеводов, но и лигнинных веществ [86].

VI. ЩЕЛОЧНОЙ СУЛЬФАТНЫЙ ЛИГНИН (КРАФТ-ЛИГНИН) И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из всех видов промышленных лигнинов наиболее полно используется во всех промышленных странах, обеспеченных древесным сырьем, сульфатный лигнин, производство которого достигает значительных размеров ввиду того, что сульфатным способом (крафт-процесс) вырабатывается 3/4 мирового производства целлюлозы (около 10 млн. т ежегодно).

Щелочной лигнин как промышленный отход получается в производстве крафт-целлюлозы, где в качестве основания используется смесь едкого натра и сульфидов натрия. Существует натронный (содовый) и сульфатный способы получения целлюлозы. При этих способах древесины обрабатывается раствором щелочи при температуре 165—175° [48].

Основное различие натронного и сульфатного способов получения целлюлозы заключается в том, что потери части щелочи, неизбежные в процессе производства, компенсируются в первом случае добавками соды, а во втором случае — сульфата натрия. Натронные лигнины труднее растворяются в органических растворителях и, по-видимому, более конденсированы, чем сульфатные лигнины [95].

Получаемый в результате варки отработанный темный раствор называется черным щелоком и содержит наряду с минеральными веществами около половины органических компонентов исходной древесины, большую часть которых составляет лигнин. Так как технологический процесс варки целлюлозы по сульфатному способу существенно не отличается от натронного, а экономический эффект довольно значителен, сульфатный способ практически полностью вытеснил в настоящее время натронный и далее речь будет идти о сульфатном щелочном лигнине или крафт-лигнине.

Щелочной сульфатный лигнин иногда (не совсем правильно) называют «тиолигнином», так как в нем было обнаружено некоторое количество органически связанной серы (до 2,5—3%). Однако этот вопрос является дискуссионным. Вполне вероятно, что сера, связываемая органически в начале сульфатной варки, в процессе ее будет отщепляться, и что сера, остающаяся в конечном продукте — сульфатном лигнине, принадлежит лишь какому-то побочному продукту, стабилизированному в результате побочных реакций [23, 95].

При сульфатном способе производства целлюлозы практически единственным путем утилизации лигнина, получаемого в виде раствора черного щелока, остается его сжигание. При этом часть лигнина, содержащаяся в «слабом» щелоке от промывки целлюлозы и в отходах от разложения сульфатного мыла, попадает в сточные воды и загрязняет их (лигнин сточных вод).

В Советском Союзе и за рубежом ведутся поиски более рациональных путей использования сульфатного лигнина. Решение этой задачи в настоящее время является актуальной еще и потому, что при промышленном производстве целлюлозы накапливается огромное количество черных щелоков и сточных вод, основным органическим продуктом в которых является лигнин. Крафт-лигнин, в отличие от других выделенных технических лигнинов, содержит повышенное количество активных кислых групп (фенольных и гидроксильных), которые в основном определяют их реакционную способность и возможности практического использования для усиления каучуков и в промышленности пластмасс. Сульфатные лигнины являются поэтому наиболее активными и отличаются большей химической стабильностью.

Трудности в использовании сульфатного лигнина связаны с необходимостью его выделения из черных щелоков с высоким выходом самого лигнина, и это требует разработки специальной технологии [96, 97].

По экономическим соображениям для выделения лигнина из черного щелока возможно применение лишь двух нейтрализующих агентов: H_2SO_4 и CO_2 . В случае применения CO_2 выход лигнина составляет от

30% (карбонизация без давления) до 70% (карбонизация под давлением) от количества, содержащегося в черном шелоке, тогда как в случае применения H_2SO_4 — свыше 90%. В СССР разработана технология выделения сульфатного углекислотного и сульфатного сернокислотного лигнинов. По своей химической активности эти лигнины практически не отличаются. Однако себестоимость углекислотного лигнина (135 руб. за 1 т) раза в 1,5 выше, чем сернокислотного [98, 99].

В сульфатцеллюлозном производстве в качестве сырья используется древесина сосны, ели, пихты, лиственницы, осины, березы, тополя и других пород, а также тростник, солома, отходы лесопиления и деревообработки.

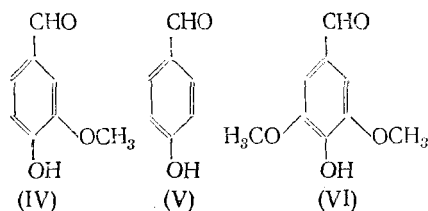
В процессе щелочных варок и при выделении лигнина из черных щелоков в молекуле протолигнина протекают сложные превращения, связанные с разрывом водородных связей под влиянием иона сульфида и спиртовых гидроксидов, что значительно изменяет структуру крафт-лигнина.

1. Особенности химического строения сульфатного лигнина

Сарканен, один из старейших зарубежных исследователей химии лигнина, указал, что сульфатный лигнин, который осаждается из черных щелоков при подкислении, является недостаточно определенным веществом, содержащим 2—4% серы. Однако по своей химической структуре он наиболее близок к природному лигнину [72, 100].

Значительная роль в исследовании процесса щелочной делигнификации древесины и установлении структуры сульфатного лигнина принадлежит Богомолу [48, 96—98, 101] и зарубежным ученым [24, гл. 12; 55, 102].

Щелочная варка древесины при производстве целлюлозы представляет сложный комплекс различных по своей природе процессов как химического, так и физического характера. При этом на химическую структуру и свойства получаемых крафт-лигнинов существенное влияние оказывают условия варки и порода используемой древесины (хвойная или лиственная) [24, 25]. Лигнины голосемянных растений (хвойные лигнины) и лигнины покрытосемянных растений (лиственные лигнины) различают по продукту нитробензольного окисления: хвойные лигнины дают, главным образом, ванилин (IV) и в небольшом количестве *n*-оксибензальдегид (V), хвойные лигнины — ванилин и сиреневый альдегид (VI):

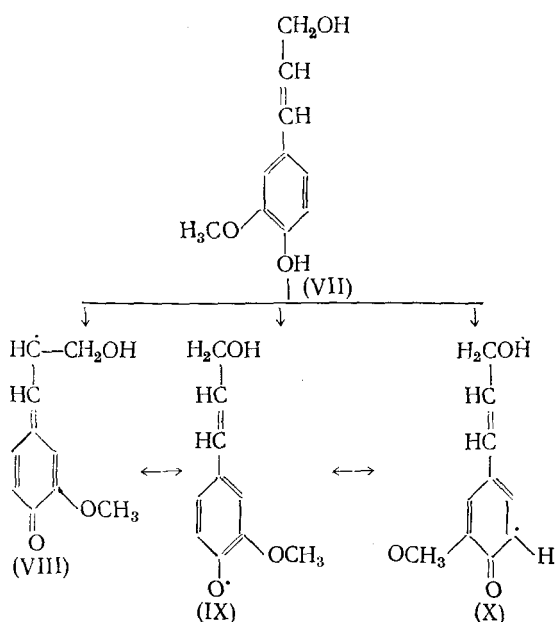


Химическая структура сульфатного лигнина, выделяемого из черных щелоков при щелочной варке, с описанием различных функциональных групп подробно рассмотрена в работах [24, 102]. Получены достоверные данные о том, что основное количество фенолкупрановых структур превращается в процессе обработки в стильбеновые структуры [30], которые образуются при сочетании радикалов в соответствии со схемой 4 и сохраняются, по-видимому, при сульфатной варке, присутствуя в крафт-лигнине [28, 30, 102].

Стильбеновые структуры являются причиной высокой активности сульфатных лигнинов и усиления полимеров при их введении.

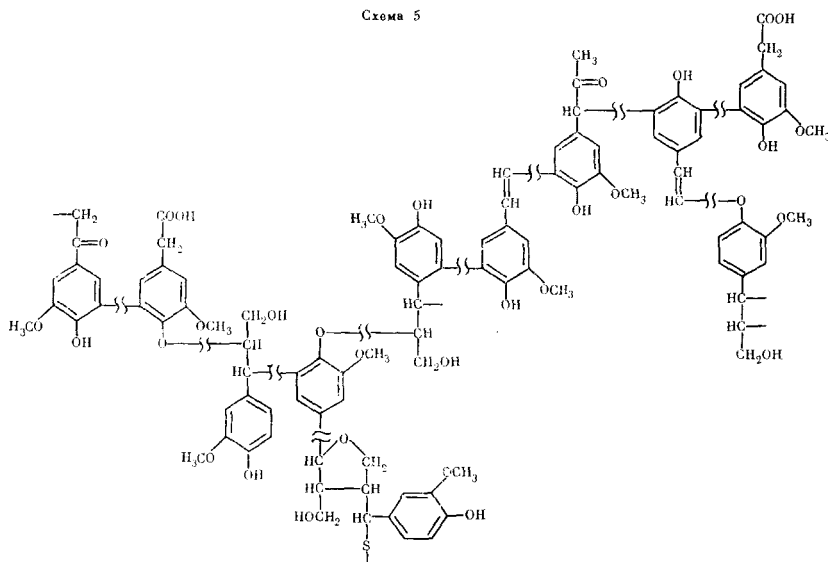
Установлено, что в крафт-лигнине содержится значительное количество фенольных гидроксильных, пирокатехиновых групп, ненасыщенных хиноидных структур, COOH-групп, имеющих алифатическую природу, других активных структурных элементов, содержащих двойные связи.

Схема 4



Основная отличительная особенность сульфатного лигнина — наличие в нем связанной серы в количестве 1,5—3,0% в зависимости от условий варки и способа выделения лигнина. Фрагмент структуры макромолекулы сульфатного лигнина представлен на схеме 5 [28].

Схема 5



Щелочной варочный процесс представляет собой комплекс химических реакций: проникновение химических реагентов, разрыв связей лигнина — углеводов, термическая деструкция полимолекулы лигнина, вторичные реакции конденсации фрагментов ее молекулы, удаление продуктов реакции из реакционной зоны и т. д. Подробно реакции, протекающие при щелочной варке, описаны в работах [24, 30].

2. Свойства сульфатного лигнина, обуславливающие его использование для усиления и модификации полимерных материалов

Большие возможности для установления структуры нативных и технических лигнинов, а также для оценки модифицирующего действия крафт-лигнина представляет исследование его парамагнитных свойств методом ЭПР.

Как отмечалось выше, парамагнитные свойства присущи всем видам технических лигнинов [42, 56, 60, 85, 94].

Впервые свободные радикалы в крафт-лигнине были обнаружены авторами работы [53]. Эти работы были продолжены в ячейке ЭПР-спектрометра, в котором проводилась щелочная обработка древесины [24, 57, 58].

Установлено, что образование R является общим моментом для термических реакций делигнификации древесины и происходит при различных способах делигнификации древесины при высоких температурах (160—190°) независимо от химической природы используемого сырья [24, 54, 56—58].

Очень важную роль свободнорадикальные реакции играют в процессах щелочной делигнификации древесины, особенно при режимах скоростных варок [54, 55]. При этом отмечается, что концентрация R растет почти линейно при увеличении времени варки от 5 до 20 мин (примерно в первые 0,5 ч), после достижения максимума наблюдается уменьшение концентрации R. Это, вероятно, является следствием того, что и при щелочной делигнификации могут протекать два независимых процесса: деструкция макромолекул крафт-лигнина, сопровождающаяся увеличением концентрации R и уменьшением MM, и последующая конденсация продуктов распада, сопровождающаяся уменьшением концентрации R и увеличением массы (MM) продукта.

Однако при использовании сульфатного лигнина для модификации полимерных материалов необходимо знать характер образующихся в нем R. Трудности при решении этой задачи заключаются в том, что не удается разрешить сверхтонкую структуру спектров ЭПР образующихся свободных радикалов. Многие авторы считают, что в природных лигнинах вообще не содержится R и что они возникают только при делигнификации древесины или в процессе ее биологического разложения. Могут образовываться R также за счет механодеструктивных процессов при механическом воздействии с разрывом ковалентных связей [45, 52, 53, 56, 59].

Этот вопрос до сих пор остается дискуссионным, правда в последнее время удалось получить спектр ЭПР крафт-лигнина с отчетливой сверхтонкой структурой при комнатной температуре [45]. По мере увеличения продолжительности варки спектр меняется: сигнал теряет сверхтонкую структуру и становится синглетным. При этом данные ЭПР для натронной и сульфатной обработок различаются. Так, при натронной обработке интенсивность сигнала ЭПР сначала уменьшается и через определенное время (40 мин) достигает постоянной величины, из чего можно сделать вывод о возникновении двух типов радикалов: нестабильных, концентрация которых уменьшается со времени начала эксперимента, и стабильных, концентрация которых не меняется через 40 мин.

При сульфатной обработке сверхтонкая структура в спектре ЭПР была менее четкой и исчезала более быстро, чем при натронной варке. Кроме того, при сульфатной варке фиксировалось только уменьшение интенсивности сигнала ЭПР.

Сопоставление данных по изменению интенсивности сигнала ЭПР лигнина при натронных и сульфатных варках показывает, что влияние серы при щелочных обработках можно объяснить ингибированием радикальных процессов. При добавлении в щелоки восстановителей (например, боргидрида натрия) концентрация R уменьшается и сверхтонкая структура исчезает намного быстрее, чем при натронной варке. В лигно-

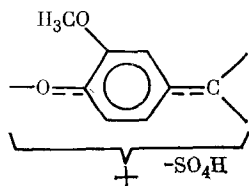
углеводном комплексе первичным центром электронного возбуждения является образующийся свободный радикал семихиноидного типа, достаточно стабильный в течение некоторого времени [45].

Превращения радикалов, образующихся при щелочных варках, являются причиной сшивки лигнина и увеличения его ММ в начальные периоды варок. Ингибирование может быть достигнуто при введении восстановителей (NaBH_4 , Na_2S , цистеина, гидразина, тиогликолевой кислоты), у которых восстановительный потенциал выше, чем у лигнина и углеводов в щелочной среде, и за счет реакций рекомбинации между радикалами лигнина и специально введенного вещества [103].

Что касается природы увеличения ММ лигнина при щелочных варках, то здесь имеются две точки зрения: первая объясняет увеличение ММ поликонденсационными процессами, вторая — взаимодействием радикалов. Обе концепции являются дискуссионными.

Кроме точки зрения, объясняющей парамагнитные свойства лигнина возникновением R, высказывают предположения о том, что парамагнетизм лигнина имеет радикальную природу [104], которая для технических лигнинов связывается с наличием в их молекуле парамагнитных карбониевых центров.

Устойчивые карбониевые центры образуются во всех технических лигнинах, причем такую устойчивость можно объяснить как стерическими факторами, так и способностью этих центров связывать анионы из растворов, образуя карбониевые соли:



Предлагаемый механизм образования карбониевых центров позволяет выявить причину различий между сульфатной и натронной варками, а также объяснить резкое возрастание сигнала ЭПР щелочных препаратов лигнина в протонных растворителях, например, в концентрированной серной кислоте. На устойчивость карбониевых парамагнитных ионов могут оказывать благоприятное влияние и другие нуклеофильные добавки, такие как амины, меркаптаны и др.

Учитывая последние данные, можно предположить, что реальная природа парамагнетизма лигнина носит двойственный характер.

Интересные результаты получены при облучении лигнина и его модельных соединений УФ-светом с длиной волны 300—400 нм непосредственно в ЭПР-спектрометре [68]. Полученные спектры позволили сделать вывод о преимущественном возникновении радикалов феноксильного типа.

Выявлено также образование фенольных соединений при термораспаде лигнинов, в том числе щелочного лигнина [70, 73].

Об ингибирующей роли лигнина (в результате образования хинон-метидных структур) свидетельствуют данные, приведенные в работе [105].

Полученные данные позволяют выявить еще одно перспективное направление использования лигнина в качестве ингибитора и светостабилизатора полимерных материалов и композиций на их основе (особенно на основе полипропилена), так как существует корреляция между стабильностью органических свободных радикалов и эффективностью их действия [106].

Сульфатный лигнин представляет собой пластинчатый аморфный полимер полидисперсной структуры, обладающий склонностью к ассоциации и характеризующийся определенной молекулярной упорядоченностью структуры [107, 108].

Впервые данные по определению ММ крафт-лигнина были получены в работах [102, 109, 110]. Определенные различными способами и в раз-

личных растворителях молекулярные массы имели довольно большой разброс: средневесовая молекулярная масса (\bar{M}_w) находилась в пределах 5600—25000, среднечисленная (\bar{M}_n) — в пределах 1000—20000. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n составляло 2,2 для сульфатного лигнина хвойных пород (соснового лигнина) и 2,8 — для сульфатного лигнина лиственных пород, что может свидетельствовать о значительной их дисперсности.

Изучение ММ и молекулярно-массового распределения (ММР) сульфатных лигнинов показало, что значение \bar{M}_w лигнина определяется как температурой варки, так и сульфидностью варочного щелока [96, 111, 112]. Полученные значения \bar{M}_w для сульфатных лигнинов колебались: для варок по однотипным графикам от 4 до 24 тыс., для ступенчатых варок — от 7 до 31 тыс. Натронные лигнины, выделенные из целлюлозных масс при натронной варке, имели более высокую \bar{M}_w , чем сульфатные.

Широкий диапазон величин \bar{M}_w сульфатных лигнинов нельзя отнести только за счет способа измерения молекулярной массы.

Вероятно, это обусловлено различной степенью деструкции растворимого лигнина в процессе варки или, возможно, явлением ассоциации щелочного лигнина в растворе, которое не учитывалось в ранних исследованиях [30].

Сульфатные лигнины с низкой молекулярной массой подобно лигно-сульфонатам проявляют высокую диспергирующую способность, которая определяется по снижению вязкости водной суспензии рутила (двуокиси титана) при растворении определенного количества лигнина. Высокая диспергирующая способность крафт-лигнина является причиной его использования в качестве промышленных коллоидов (диспергаторов, связующих, наполнителей, желатинизирующих агентов) [24, гл. 13].

В Советском Союзе выпускаются сульфатная лигнин-паста для промышленности строительных материалов и порошкообразный сульфатный лигнин для промышленности резинотехнических изделий.

Исследование свойств сульфатных лигнинов промышленной выработки показало, что он представляет собой довольно высокомолекулярный продукт с молекулярной массой 4500—7500 и степенью полидисперсности 3,3—3,9 [97].

Технический лигнин представляет собой порошок коричневого цвета с размером частиц от 100 до 200 мк, при этом наибольшую долю составляют частицы с размером 100—125 мк. Частицы этого размера имеют в основном шарообразную форму в слегка оплавленной оболочке, а более крупные частицы представляют собой агрегаты таких шарообразных частиц. При сушке сульфатного лигнина в верхней сушилке, а также при его виброизмельчении происходит разрушение не только агрегатов, но и самих шарообразных частиц.

Виброизмельченные частицы лигнина имеют высокое значение удельной поверхности (до 23 м²/г) и характеризуются наличием избытка свободной энергии, что может явиться причиной их слипания друг с другом и образования комплекса вторичных частиц, размер которых приближается к оптимальному размеру частиц неизмельченного лигнина.

Плотность крафт-лигнина составляет примерно 1300 кг/м³ [22].

Соблюдение оптимальных технологических параметров при производстве сульфатного лигнина приводит к тому, что готовый продукт имеет достаточно постоянный функциональный состав по содержанию золы, кислоты, серы, а также водорастворимых и смолистых веществ.

Спектры ИК промышленных партий сульфатного лигнина характеризуются достаточной однотипностью как по наличию полос поглощения при одних и тех же длинах волн, так и по величине относительной оптической плотности.

Выше уже отмечались термические свойства лигнина. Наличие лигнина в древесине является причиной ее термического размягчения, которое начинается в интервале 120—160°. Температура размягчения (стеклования) лигнина значительно колеблется в зависимости от источника и метода его выделения [24, гл. 13]. Сульфатные лигнины спекаются при

~200° и имеют тенденцию переходить в текучее состояние при повышенных температурах.

К важным свойствам сульфатного лигнина относятся и его адгезионная способность, которая является функцией температуры, и сорбционные свойства [24, 113].

При действии воды возрастает сорбция влаги, которая действует как низкомолекулярный разбавитель, снижающий температуру перехода ($T_{ст}$).

От сорбционных свойств лигнина зависит его растворимость в различных растворителях. Установлено, что действие растворителей на лигнин является функцией плотности энергии когезии и способности растворителя к образованию водородных связей. При этом максимальная растворяющая способность по параметру Гильдебранда δ , определяемого как корень квадратный из плотности энергии когезии, наблюдается для значения $\delta = 11$ (кал/см³)^{1/2}. У растворителей, имеющих величины δ между 10 и 11, растворяющая способность по отношению к лигнину возрастает с увеличением способности растворителя к образованию водородных связей.

Исследование данных по растворимости показало, что поведение лигнина по отношению к растворителям и другим макромолекулам нельзя объяснить только на основе параметра, характеризующего способность к образованию водородных связей, мерой которого является сдвиг $\Delta\lambda$ в ИК-спектре поглощения OD-группы при смещении растворителя с CH₃OD. Однако вода, являясь обычно «плохим» растворителем для лигнина, имеет очень высокий параметр $\delta = 23,4$ (кал/см³)^{1/2}. На основании этого можно сделать вывод, что при оценке растворимости следует принимать во внимание общий эффект полярности молекул растворителя [110].

Показано, что фракции лигнина с меньшей ММ растворимы в растворителях с более широким интервалом величин δ и $\Delta\lambda$, чем фракции с более высокой ММ. «Хорошие» растворители для лигнинов должны иметь величину δ около 11 и $\Delta\lambda \geq 0,14$ [114].

С этой точки зрения «хорошими» растворителями для сульфатного лигнина являются: диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетон, диоксан, пиридин, этиловый эфир, метилцеллозольв и некоторые другие; «средним» — этилацетат и др. [110].

Очевидно, что ИК-спектры и параметры растворимости лигнина дают информацию о размере его молекул, характере межмолекулярного взаимодействия и общих свойств продукта. Это особенно относится к взаимодействию с одним растворителем. При использовании смешанных растворителей вопрос значительно усложняется, однако с помощью теории двух параметров можно грубо предсказать зависимость между структурой и растворимостью лигнинов в бинарных и даже тройных системах по параметру взаимодействия (параметру Флори).

3. Другие виды сульфатных лигнинов

а) Лigno-талловый продукт сульфат-целлюлозного производства

При щелочной делигнификации древесины в варочный раствор, называемый «черным щелоком», переходит не только лигнин, но также смоляные и жирные кислоты, нейтральные вещества, фенолы, часть углеводов и другие вещества органического и минерального происхождения, входящие в состав древесины [48]. При отстаивании черного щелока смоляные и жирные кислоты в виде натриевых солей, увлекая сопутствующие вещества, коагулируют и всплывают. Продукт коагуляции называется сульфатным мылом, которое имеет сложный состав, в том числе содержит лигнин и лигниноподобные вещества.

Сульфатное мыло в свою очередь подвергается разложению серной кислотой, после чего реакционная смесь разделяется на три слоя: талловое масло-сырец, инкрусты и твердые соли. Реакционная смесь, не разделенная на три слоя, называется лигно-талловым продуктом и пред-

ставляет ценное сырье для регулирования свойств полимерных материалов. Лигно-талловый продукт (смесь таллового масла и инкрустов — лигнина и лигноподобных веществ) содержит до 60% таллового масла, представляющего собой смесь жирных и смоляных кислот, а также незначительного количества неомыляемых продуктов и примерно 40% лигнина.

Лигно-талловый продукт (ЛТ) можно получить при смешивании сильно пылящего порошка сульфатного лигнина с талловым маслом в соотношении 2 : 1.

Для получения лигно-таллового продукта могут быть также использованы отходы сульфат-целлюлозного производства: кислая вода с установок разложения сульфатного мыла, легкое масло, пек и др. [97]. Отличительной особенностью получаемых таким образом лигно-талловых веществ является их высокая зольность, поэтому требуется удаление из них минеральных веществ.

Лигно-талловые вещества можно смешивать с суспензией сульфатного лигнина в соотношении 1 : 2 и во вновь получаемой суспензии таллового масла и лигнина, при этом получается сырой лигно-талловый продукт, который имеет примерно такие же характеристики как и сухой порошкообразный сульфатный лигнин. Области использования этих лигнинов в полимерной промышленности примерно одинаковы.

б) Лигнин сточных вод (шлам-лигнин) сульфатцеллюлозного производства

При очистке сточных вод сульфатцеллюлозного производства образуется значительное количество отходов промывки — шлама, который представляет собой лигнин сточных вод и является ценным химическим сырьем. Шлам-лигнин имеет практически неограниченную сырьевую базу, так как накапливается в огромных количествах в отвалах после прохождения сточными водами биологической и химической очисток [99, 115].

Промышленные сточные воды сульфатцеллюлозного производства содержат значительное количество лигнина и органических веществ. Очистка сточных вод и их обезвреживание достигается биологическими или химическими методами, а в ряде случаев, когда требуется глубокая очистка, применяют комплексный метод очистки.

Биохимическая очистка заключается в понижении биологического и химического потребления кислорода за счет окислительного воздействия «активного ила» и доведении содержания кислорода до норм, установленных санитарными требованиями для производственных вод, спускаемых в водоемы. Однако при такой очистке в воде остается значительное количество растворенных органических веществ.

При последующей химической очистке сточных вод обработкой флокулянтами (сернокислым алюминием и полиакриламидом) происходит коагуляция и удаление коллоидно-дисперсных частиц, которые не разрушаются при биологической очистке. Можно проводить химическую очистку не обработанной активным илом воды глиноземом и полиакриламидом [99, 115].

Выделенный шлам-лигнин имеет темнокоричневый цвет, содержит до 98% трудноудаляемой влаги, при высыхании образует прочные комки, которые с трудом размалываются. Шлам-лигнин необходимо подвергать высушиванию, процесс этот можно проводить дважды.

Основной частью осадка, извлекаемого из сточных вод, является видоизмененный сульфатный лигнин, так как при длительном воздействии активного ила в нем происходит целый ряд процессов, несколько меняющих его структуру [116].

Шлам-лигнин имеет высокое содержание золы и активного ила. По своей активности лигнин сточных вод не уступает крафт-лигнину и может найти широкое применение для усиления каучуков в резинотехнической промышленности и для модификации полимеров в промышленности пластмасс.

4. Использование сульфатных лигнинов для модификации полимерных материалов

Направления использования сульфатных лигнинов можно разделить на три группы: 1) сжигание, 2) использование поверхностно-активных свойств водорастворимых солей лигнина, 3) конденсация лигнина [24].

Во всех промышленно развитых странах сульфатный лигнин используется в основном в виде топлива в системе регенерационных печей. Такая утилизация его не может считаться нормальной, так как лигнин является ценным химическим сырьем, и энергетическое направление его использования служит примером бесхозяйственного отношения к ценному природному полимеру, каким является щелочной сульфатный лигнин.

В литературе достаточно хорошо освещены вопросы использования сульфатного лигнина для стабилизации эмульсий, при переработке цемента, керамики, диспергирования красителей, пигментов и др., где используются поверхностно-активные свойства водорастворимых солей лигнина; для получения термореактивных смол в сочетании с фенолами, мочевиной и другими продуктами. Из него могут быть получены ценные низкомолекулярные продукты: диметилсульфид (сырье для производства очень ценного растворителя диметилсульфоксида), фенольные производные, более ценные чем полученные из нефти, ванилин и др. Недавно была показана принципиальная возможность использования щелочного сульфатного лигнина в качестве жидких самоотверждающихся смесей в литейном производстве и т. д. [23, 24, 25, 48, 96, 117, 118].

Из всех технических лигнинов сульфатные лигнины являются наиболее химически активными и поэтому давно используются для модификации полимеров. При этом большинство авторов считают возможным образование химических связей между полимолекулой лигнина и макромолекулами синтетических полимеров, хотя вопрос о природе этих связей остается открытым. Наиболее старым и известным направлением использования лигнина как компонента полимерных материалов является усиление каучуков. Этому вопросу посвящено весьма обширное количество работ, опубликованных за рубежом и в СССР [9, 15, 16, 96, 119—125].

Отличительной особенностью получения лигнонаполненных каучуков является то, что для их усиления лигнин вводится на стадии латекса, так как введение порошкообразного лигнина в сухой каучук не приводит к эффекту «усиления». Причиной этого, как полагают, является связывание частиц лигнина между собой водородными связями, что приводит к уплотнению и укрупнению его частиц и препятствует диспергированию частиц лигнина при вальцевании каучука [9, 119].

Введение лигнина в каучук на стадии латекса значительно усложняет и удорожает технологию производства, так как обычный способ изготовления маточной смеси лигнин — каучук заключается в растворении лигнина в водном растворе щелочи, смешении щелочного раствора с каучуковым латексом, нагревании смеси и совместной коагуляции каучука и лигнина вливанием смеси в раствор кислоты при перемешивании. Усиливающее действие лигнина определяется размером его частиц, что зависит от условий осаждения и некоторых других факторов [9]. При этом в маточной смеси лигнин не связан с каучуком химическими связями.

Эффект усиления лигнина заметно повышается при осаждении лигнина в присутствии силиката натрия [16].

Механизм усиления каучуков сульфатным лигнином объясняется в основном его поверхностно-активными свойствами, поэтому осадок коагулюма выпадает в виде мелкой крошки. Это приводит к получению материала с низкими показателями напряжения при 300%-ном удлинении, и высокой твердостью, поэтому лигнонаполненные вулканизаты имеют более низкую способность сопротивления истиранию по сравнению с сажевыми.

С целью устранения указанных недостатков лигнокаучуковую смесь обрабатывают полиизоцианатами и используют в производстве резин для

изготовления автопокрышек. В качестве полиизоцианатов применяют ди- и триизоцианаты различного химического строения в количестве от 1 до 10 частей на 100 частей каучука (по массе) [126]. Полученные из такой композиции изделия имеют повышенные эксплуатационные характеристики, в частности, в 1,5—2,0 раза (в зависимости от содержания добавки) увеличивается напряжение при 300%-ном удлинении и абразивная устойчивость.

Механизм усиления каучуков лигнином довольно сложен и изучен не полностью. Помимо физического объяснения, связанного с его поверхностно-активными свойствами, имеется химическое объяснение этого явления. Усиление каучуков щелочным лигнином объясняется взаимодействием активных групп лигнина с двойными связями или активными группами каучуков, образованием водородных связей между гидроксильными группами лигнина и π -электронами двойных связей каучуков [119]. При введении изоцианатов высокая активность изоцианатных групп способствует разрушению водородных связей, не способных к усилению сухого лигнина, который переводится при этом в активное состояние.

В качестве активного наполнителя и усилителя полимерных материалов может успешно применяться и шлам-лигнин [127].

Лигнонаполненные каучуки можно получать двумя способами: 1) совместным осаждением лигнина и каучука из лигнолатексной смеси указанным выше методом и 2) введением гидратированного лигнина в каучук на резиносмесительном оборудовании. Оба эти способа сложны технологически, неэкономичны, поэтому не находят широкого промышленного применения.

Вулканизаты, наполненные сухим лигнином, характеризуются разрушающим напряжением (σ_p), не превышающим 6,0 МН/м².

В качестве лигнинных продуктов, выделяемых из «черных щелоков» для усиления каучуков и резин можно использовать лигномасляные пасты. Их получают смешением гидратированного лигнина, содержащего около 60% влаги, с пластификатором (талловым маслом, сосновой смолой, маслом ПН-6), после чего из полученной смеси при непрерывном перемешивании (температура перемешивания составляет 60—70°) испаряется влага. Одновременно с сушкой происходит диспергирование лигнина в пластификаторе, что предотвращает агломерацию частиц лигнина и способствует повышению их дисперсности. По внешнему виду лигно-масляная паста представляет собой порошок или твердые кусочки темно-коричневого цвета в зависимости от типа пластификатора. Такая паста может вводиться в каучуки на обычном резиносмесительном оборудовании [123].

Еще одним способом выделения лигнина из «черных щелоков» является высаживание его в присутствии водорастворимых добавок (низкомолекулярных спиртов, альдегидов, кетонов или эмульгирующих веществ), способствующих получению высокодисперсного продукта. Вулканизаты, полученные с использованием этих лигнинов, имеют высокие значения разрушающего напряжения $\sigma_p = 16$ и 18 МН/м² соответственно.

Сухой сульфатный лигнин представляет значительный интерес для наполнения и модификации термопластов с целью получения морозостойких композиций из полипропилена (ПП) и при повторной переработке отходов полимерных материалов. Проведены работы по созданию композиционных материалов с использованием щелочного сульфатного лигнина на основе полиолефинов (ПО) — материалов типа попролин, в том числе с использованием вторичного полиэтилена, полученного из отработанных изделий [17—21, 61—67, 128—138].

Большое значение для направленной модификации базового полимера сульфатным лигнином (с содержанием его до 5 частей) и установления технологических режимов переработки попролиновых материалов в изделия имеет исследование характера взаимодействия ингредиентов полимерной композиции в условиях переработки.

Практическое значение для этих целей имеет метод ЭПР. Этим методом установлено, что на границе раздела двух фаз (полипропилен —

лигнин) происходит взаимодействие между парамагнитными центрами ПП и Л, образующимися при температурах переработки; показано, что это взаимодействие имеет радикальный характер [19, 64, 66, 97]. Полученные результаты согласуются с данными по исследованию свободных радикалов при образовании сажекаучукового геля. Обнаружено, что в процессе вальцевания каучука при его переработке образуются свободные радикалы, которые взаимодействуют с полимером и характер этого взаимодействия имеет радикальную природу [140, 141]. При этом интересной особенностью является приблизительно линейная зависимость между отношением ширины линии ЭПР-спектра на воздухе и в вакууме ($\Delta H_{\text{возд}}/\Delta H_{\text{вак}}$) от удельной поверхности сажи, что свидетельствует о поверхностном характере взаимодействия части спинов, способных участвовать не только в образовании сажекаучукового геля, но и в агломерации сажевых частиц.

По аналогии с данными, полученными при исследовании саж методом ЭПР, для интерпретации результатов в системе ПП—Л и дифференциации свободных радикалов, находящихся на поверхности частиц лигнина и ответственных за взаимодействие с ПП, было введено понятие c_a/c_0 — относительная концентрация активных свободных радикалов на поверхности частиц лигнина, которая в соответствии с [19, 129, 132] представляет разность $c/c_{0\text{ NaCl}} - c/c_{0\text{ ПП}}$, где c — общая концентрация СР лигнина при исследуемой температуре; c_0 — при комнатной температуре, рассчитанная с поправкой на закон Кюри; $c_{0\text{ NaCl}}$ — концентрация R лигнина в инертном разбавителе NaCl и $c_{0\text{ ПП}}$ — в полипропиленовой матрице. Такой подход позволяет проследить кинетику взаимодействия парамагнитных центров лигнина и R полипропилена при температурах переработки и оценить его характер, оптимизировать состав полимерной композиции и оптимальное содержание Л.

С целью улучшения эксплуатационных характеристик попролина (понижения температуры хрупкости $T_{\text{хр}}$ и повышения морозостойкости) в систему ПП—Л вводился низкомолекулярный пластификатор диоктилсебацат (ДОС), в результате чего был получен морозостойкий материал — попролин-1.

Как следует из данных ЭПР, введение ДОС в попролин приводит к нарушению взаимодействия между парамагнитными центрами лигнина и полипропилена, что сопровождается снижением c_a/c_0 . Попытка интенсифицировать нарушенное взаимодействие введением дополнительного количества лигнина (выше оптимального для данной композиции) не приводит к желаемым результатам. Испытания показали, что нарушенное взаимодействие можно восстановить введением наполнителей типа двуокиси титана, которая, как отмечается в работе [24], способна адсорбировать лигнин, смачивая его поверхность и приводя к лучшему диспергированию пластификатора и лигнина в полимерной матрице. Кроме того, введение двуокиси титана препятствует взаимодействию Л с ДОС, стимулируя взаимодействие Л с ПП и приводя к повышению стабильности системы [64, 65]. Эти данные свидетельствуют о возможности регулирования свойств композиционных материалов, важных для эксплуатации, указанными приемами.

Исследование реологических особенностей попролина-1 показало, что введение оптимального количества лигнина (3 части) приводит к снижению его текучести, что сопровождается переходом кривой течения в область меньших напряжений сдвига по сравнению с исходным ПП [19, 61, 128, 129]. Это значительно облегчает переработку попролина-1, полученные изделия характеризуются более высокими эксплуатационными характеристиками в условиях низких температур (по сравнению с базовым ПП), значительно расширяется область использования.

Как известно, в технологии переработки пластмасс одним из приемов, направленным на повышение качества полимерных материалов и увеличение срока службы получаемых из них изделий, является введение антиоксидантов с целью подавления окислительных процессов, протекающих под воздействием различных факторов (высокие температуры,

солнечная радиация и др.). Широкое распространение среди антиоксидантов получили фенолы в качестве ингибиторов, которые поглощают в ультрафиолетовой части спектра [142]. Фотопревращение фенолов приводит к образованию феноксильных радикалов, которые, в свою очередь, подвергаются фотопревращению в полимерной матрице и дальнейшая судьба которых зависит от их реакционной способности, температуры, концентрации и типа полимерной матрицы [142—144].

По своей химической структуре лигнины можно отнести к классу пространственно-затрудненных фенолов. Участие же пространственно-затрудненных фенолов в радикальных реакциях сводится к первоначальному отрыву атома водорода от гидроксильной группы фенола с образованием феноксильного радикала, т. е. поведение пространственно-затрудненных фенолов в радикальных реакциях определяется свойствами образующихся феноксильных радикалов. Известно, что энергия связи $O-H$ в пространственно-затрудненных фенолах несколько ниже, чем в незамещенных фенолах, что, с одной стороны, облегчает гомолитический разрыв данной связи с образованием феноксильных радикалов, а, с другой стороны, приводит к образованию более термодинамически стабильных частиц — стабильных свободных радикалов [144]. Стабильность R , образующихся в процессе превращения антиоксиданта, оказывает существенное влияние на кинетику старения полимерного материала, так как уменьшается вероятность участия R при повышении их стабильности в реакциях рекомбинации и последующих превращениях, что способствует увеличению ингибирующего действия антиоксиданта. Характер подобной стабильности в значительной мере определяется как структурными факторами (внутримолекулярная стабилизация), так и взаимодействием радикалов со средой (межмолекулярная стабилизация).

Подтверждением высказанных соображений могут служить экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что L или продукты его деструкции могут использоваться в качестве термостабилизатора ПП при температурах его переработки (более 200°) и ингибитора в процессе его фотостарения [64, 132, 145, 146].

Однако недавно были получены данные, свидетельствующие о том, что сульфатный лигнин является фотомодифицирующей добавкой для ПП и не влияет на его деструкцию при продолжительном облучении. При этом он может значительно снижать эффективность действия светостабилизаторов, работающих по механизму ингибирования, поэтому для повышения светостойкости композиций с лигнином целесообразно дополнительное введение веществ класса УФ-абсорберов или красителей. Так как ЛТ содержит одновременно структурирующие (лигнин), усиливающие (соли жирных кислот) и пластифицирующие (талловое масло) вещества, он является комплексным модификатором [139].

Применение ЛТ значительно упрощает технологию получения морозостойкого ПП типа попролина-1 за счет того, что устраняется необходимость дополнительного введения дефицитного и дорогого ДОС.

Большой теоретический и практический интерес представляет применение щелочного сульфатного лигнина для получения композиций на основе ПО с использованием вторичного полиэтилена низкой плотности (ВтПЭНП), получаемого из изношенной сельскохозяйственной пленки [20, 21, 134—136].

Предпосылкой создания такого композиционного материала (попролин-2) явилось то, что ВтПЭНП представляет собой продукт, активированный в процессе эксплуатации вследствие протекания фотоокислительных реакций в ПЭНП при эксплуатации пленки. Кинетика окисления ПЭНП в значительной степени зависит от разветвленности полимера и идет через образование полимерных гидроперекисей (ПООН) и кетонов с возможным протеканием радикальных реакций при фотораспаде кетонов по типу Норриша I [147, 148]. При этом во ВтПЭНП образуется дополнительное количество R , концентрация которых несколько больше, чем у ПЭНП и ниже по сравнению с ПП [19]. За счет образования дополнительного количества свободных радикалов в матрице вторичного

ПЭ эффект взаимодействия полимерных компонентов в попролине-2 (ВтПЭНП и ПП) с лигнином выражен значительно сильнее, что повышает стабильность композиции за счет улучшения эксплуатационной устойчивости системы.

Материалы типа попролин успешно перерабатываются в изделия экструзией (пленочные материалы, в том числе соэкструзионные пленки на основе полиэтилена среднего давления; трубы, листы), литьем под давлением (транспортная многооборотная тара для отраслей промышленности, производящих продукты питания), механотермоформованием и ротационным формованием (крупногабаритная тара для различных отраслей народного хозяйства) [131, 133, 137].

Отличительной особенностью изделий из попролиновых материалов являются их высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики (по сравнению с различными полиэтиленами и даже с полипропиленом), более низкая себестоимость получаемых из них изделий. Попролиновые материалы характеризуются более высокой технологичностью и лучшей перерабатываемостью по сравнению с базовыми полимерами. Использование попролинов дает народному хозяйству существенный экономический эффект за счет увеличения срока службы изделий при их эксплуатации, способствует рациональному использованию природных ресурсов, охране окружающей среды и расширению сырьевой базы дефицитного первичного полимерного сырья в результате использования вторичного.

Большой интерес представляет исследование поведения лигнина при модификации древесины синтетическими полимерами ввиду того, что он является одним из высокомолекулярных компонентов древесины. Показана возможность радиационной прививки на изолированный лигнин различных синтетических полимеров, например стирола, метилметакрилата и акрилонитрила [149—154]. Установлено, что при радиационно-химической модификации древесины стиролом происходит сшивка лигнина и полистирола, значительную роль в которой играют стабильные свободные радикалы [155].

Исследования по полимеризации стирола с солянокислотным и крафт-лигнинами при химическом и радиационном способах иницирования проводились зарубежными учеными [150, 155, 156], которые с помощью модельных соединений лигнина (гваякол, 2,6-диметоксифенол и изоэвгенол) обнаружили его ингибирующее воздействие на полимер. Графт-сополимеризация Л и стирола осуществляется за счет реакции передачи цепи растущих полимерных радикалов на звенья лигнина, содержащие фенольные группы, которые оказывают ингибирующее влияние на кинетику процесса, приводя к его замедлению, следствием чего является получение графт-сополимера с пониженной молекулярной массой.

Аналогичное влияние на термическое иницирование стирола в диметилсульфоксиде в присутствии химических инициаторов оказывает сульфатный лигнин [157]. Отмечается значительный рост ингибирующего действия лигнина в присутствии окислителей (например, кислорода воздуха) за счет образования хинондных структур как при химическом, так и при радиационном способах иницирования.

Графт-сополимеризация различных мономеров с лигнином древесины открывает новый путь создания смешанных композиционных материалов привитой структуры путем химического сочетания природных и синтетических полимеров, обладающих ценным комплексом свойств.

Согласно структурным представлениям, прививка может идти на поверхности полимерной частицы (поверхностная прививка) и внутри нее (блочная прививка), что определяется условиями процесса. Создавая условия для протекания прививки по тому или иному способу, можно в широких пределах регулировать свойства получаемых композиционных материалов [158].

Сульфатный лигнин, как и гидролизный лигнин, можно применять и для конденсации с фенолами с целью получения лигнофенолформальдегидных смол. При протекании реакции поликонденсации фенол присоеди-

няется к лигнину за счет атома водорода, находящегося в ядре, но не в окси-группе, что вытекает из факта растворимости феноллина в щелочи. Введение третьего компонента, формальдегида, позволяет получать плавкие и растворимые в спирте смолы, которые по своим свойствам аналогичны продуктам, выпускаемым промышленностью [25].

Латвийскими учеными предложено получать оксипропилированные лигнины (ОПЛ) на основе модифицированных лигнокремнийорганических олигоэфиров и окиси пропилена [159], что является весьма перспективным направлением использования технических лигнинов. На основе ОПЛ разработан способ получения пенополиуретановых материалов, ОПЛ можно применять в качестве наполнителей на основе технических лигнинов для пластмасс.

Имеются данные по использованию модифицированных сульфатных и сульфитных лигнинов для получения композиционных фрикционных материалов с содержанием лигнина до 15 масс. % [160].

Новым перспективным направлением использования всех видов технических лигнинов в свете выполнения постановлений по рациональному использованию природных ресурсов и защите окружающей среды является разработка высоконаполненных полимерных материалов на основе лигнина — лигнопластов. Эта задача чрезвычайно сложна и трудоемка, так как требует проведения большого объема научных и технологических исследований, а также создания промышленного измельчающего оборудования, однако уже в настоящее время имеются реальные предпосылки для ее успешного решения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, № 5, с. 524.
2. Ивановов Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен: свойства и применение. М.: Химия, 1974. 272 с.
3. Кузьмина Ю. Г. Производство и применение композиций с наполнителями на основе сополимеров стирола и полиолефинов. Обзорная информация. Сер. полимеризационные пластмассы. М.: НИИТЭХИМ, 1977. 43 с.
4. Forger G. Plast. World., 1980, v. 38, p. 60.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 736 с.
6. Модификация наполнителей для термопластов. Обзорн. инф. Серия Полимеризационные пластмассы. М.: НИИТЭХИМ, 1977. 82 с.
7. Барсегян Г. М. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. 27 с.
8. Никулина Е. П. Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1978, вып. 5, с. 41.
9. В сб.: Усиление эластомеров. Ред. Дж. Краус. М.: Химия, 1968. 484 с.
10. Любешкина Е. Г., Курило М. С., Акутин М. С. и др. Тезисы докл. симп. «Синтез, модификация и переработка полиолефинов», Баку, 1967, с. 52.
11. Любешкина Е. Г., Белова Л. Т., Гуль В. Е. Тезисы докл. VI Всесоюз. конференции по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976, с. 146.
12. Клименко В. Л., Непомнящий В. М., Ципман Р. Е. Пластические массы, 1974, № 12, с. 12.
13. Поконова Ю. В., Проскураков В. А., Левановский В. И. Химия и технология сланцевых фенолов. Л.: Изд. ЛГУ, 1979. 191 с.
14. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. 215 с.
15. Keilen J., Pollak A. Ind. Eng. Chem., 1947, v. 39, p. 480.
16. Gatto J. Rubber World, 1972, v. 165, № 5, p. 127.
17. Гуль В. Е., Любешкина Е. Г. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 110.
18. Гуль В. Е., Любешкина Е. Г. Пластические массы, 1966, № 1, с. 68.
19. Любешкина Е. Г., Белова Л. Т., Фридман М. Л. и др. Мех. полимеров, 1977, № 3, с. 535.
20. Авт. свид. СССР 771126 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 38, с. 144.
21. Любешкина Е. Г., Фридман М. Л., Березкин В. И., Гуль В. Е. Пластические массы, 1982, № 1, с. 19.
22. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная промышленность, 1973. 400 с.
23. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
24. Лигнины. Ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг. Пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
25. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Гослесбумиздат, 1962. 183 с.
26. Чудаков М. И. В сб.: Химия древесины, т. 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 311.

27. *Freudenberg K.* *Holzforschung*, 1964, B. 18, S. 3.
28. *Шорыгина Н. Н.* В сб.: *Химия древесины*, т. 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 7.
29. *Манская С. М.* В сб.: *Химия и использование лигнина*. Рига: Зинатне, 1974, с. 3.
30. *Грушников О. П., Елкин В. В.* *Достижения и проблемы химии лигнина*, М.: Наука, 1973, 296 с.
31. *Браунс Ф. Э., Браунс Д. А.* *Химия лигнина*. Пер. с англ., М.: Лесная промышленность, 1964, 864 с.
32. *Никитин В. М.*, *Лигнин*. М.—Л.: Гослесбумиздат, 1961, 316 с.
33. *Никитин Н. И.* В кн.: *Химия древесины и целлюлозы*, гл. 22. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, 711 с.
34. *Адлер Е.* В сб.: *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз*. М.: Лесная промышленность, 1969, с. 180.
35. *Freudenberg K., Neish A. C.* *The Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Berlin — Naaga — New York: Springer-Verlag, 1968, 235 p.
36. *Adler E.* *Proceedings of the IV International Congress of Biochemistry*, Vienna, 1958, v. 2. London — New York — Paris — Los Angeles: Pergamon Press, 1959, p. 137.
37. *Пью Д., Коннорс В., Кунниши А.* В сб.: *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз*. М.: Лесная промышленность, 1969, с. 107.
38. *Connors V., Chen C.-L., Pew J. C.* *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 1920.
39. *Forss K., Fremer K. E.* *Paperi ja puu paperi ochträ*, 1965, v. 47, p. 443.
40. *Лапан А. П., Гордеева В. А., Лаврентьев В. Г.* В сб.: *Химия и использование лигнина*. Рига: Зинатне, 1974, с. 87.
41. *Резников В. М.* *Химия древесины*, 1969, № 4, с. 5.
42. *Forss K., Fremer K. E.* *Paperi ja Puu Papper ochträ*, 1965, v. 47, p. 443.
43. *Forss K., Fremer K. E.* *Tappi*, 1964, v. 47, p. 385.
44. *Gargner J. A., MacLear H.* *Canad. J. Chem.*, 1965, v. 43, p. 2421.
45. *Кутневич А. М., Никитин В. М.* В сб.: *Химия и использование лигнина*. Рига: Зинатне, 1974, с. 259.
46. *Кирюшина М. Ф., Тищенко Д. В.* К вопросу о связи лигнина с углеводами в древесине. Материалы Советско-Финского симпозиума. Л., 1968, 4 с.
47. *Эфендиева Н. Ф., Грушников О. П., Шорыгина М. Н.* В сб.: *Химия и использование лигнина*. Рига: Зинатне, 1974, с. 34.
48. *Богомолов Б. Д., Соколова А. А.* Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. М.: Гослесбумиздат, 1962, 436 с.
49. *Fischer F.* *Sitzungber. Akad. Wiss. DDR. Math. Naturwiss. Techn.*, 1979, № 17, S. 26.
50. *Michell A. G.* *Austral. J. Chem.*, 1966, v. 19, p. 2285.
51. *Hatakeyama H., Nakano J.* *Cell. Chem. and Technol.*, 1970, v. 4, p. 281.
52. *Rex R. W.* *Nature*, 1960, B. 188, S. 1185.
53. *Kleinert T. N., Marton J. R.* *Ibid.*, 1962, v. 196, p. 334.
54. *Kleinert T. N.* *Pulp and Pap.*, 1964, v. 65, N 7, p. T-275.
55. *Kleinert T. N.*, *Ibid.*, 1966, v. 67, N 6, p. T-299.
56. *Kleinert T. N.* *Tappi*, 1967, v. 50, p. 120.
57. *Steelink C. J.* *Amer. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 2056.
58. *Steelink C.* *Stable Free Radicals in Lignins and Lignin Products Ch. 5*. Washington: Amer. Chem. Soc., 1966.
59. *Kringstadt K. P.* *Tappi*, 1970, v. 53, p. 2296.
60. *Домбург Г. Э., Сергеева В. Н.* *Современные методы исследования в химии лигнина*. Материалы Всесоюз. семинара, Архангельск, 1970, с. 11.
61. *Любешкина Е. Г.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук, М.: МТИММП, 1966, 14 с.
62. *Гуль В. В., Любешкина Е. Г., Курило М. С., Иванюков Д. В.* Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии. Будапешт: Изд-во НИВНР, 1969, с. 192.
63. *Курило М. С.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, 14 с.
64. *Белова Л. Т.* Автореферат на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: МТИММП, 1974, 26 с.
65. *Любешкина Е. Г., Белова Л. Т., Гуль В. Е.* Тезисы VI Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976, с. 146.
66. *Гуль В. Е., Курило М. С., Любешкина Е. Г.* *Высокомолек. соед.*, 1970, т. 12, А, с. 1829.
67. *Белова Л. Т., Любешкина Е. Г., Маркова Г. С., Овчинников Ю. К., Гуль В. Е.* Там же, 1973, т. 15, А, с. 2485.
68. *Сергеева В. Н.* *Химия древесины*, 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 254.
69. *Домбург Г. Э., Сергеева В. Н., Жейбе Г. А. и др.* В сб.: *Химия и использование лигнина*. Рига: Зинатне, 1974, с. 349.
70. *Кирибаум И. З., Домбург Г. Э., Сергеева В. Н.* Там же, с. 359.
71. *Домбург Г. Э., Добеле Г. В., Шарапова Т. Э., Сергеева В. Н.* *Химия древесины*, 1976, № 5, с. 64.
72. *Кошик М. Ф., Домбург Г. Э., Сергеева В. Н., Калниньш А. И.* *Химия древесины*, 4. Рига: Зинатне, 1969, с. 109; *Сергеева В. Н., Домбург Г. Э., Кошик М. Ф.* Там же, с. 117; *Домбург Г. Э., Сергеева В. Н., Кошин М. Ф.* Там же, с. 126.
73. *Reti M., Hosnoš J.* *Vysk. pr. od boru pap. a celul.*, 1979, v. 24, p. 45.
74. *Домбург Г. А., Сергеева В. Н., Тропс З. Я.* *Химия древесины*, т. 7, Рига: Зинатне, 1971, с. 55.

75. Грицай М. В., Ахмина Е. И., Сухановский С. И., Гахенсон Б. Б. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 156.
76. Изумрудова Г. Б., Деревенчук Л. Н., Парашина Ф. И., Шорыгина Н. Н. Химия древесины, 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 323.
77. Одинцов П. Н. В сб.: Вопросы гидролиза, химии древесины и лесохимии. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1959, т. XVII, с. 3.
78. Славянский К. А., Шарков В. И., Ливеровский А. А. Химическая технология древесины. М.: 1962. 572 с.
79. Сухановский С. И., Ахмина Е. И., Степанова А. В. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 164.
80. Маклер Н. А., Раскин М. Н., Чудаков М. И. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 342.
81. Гитерман В. Ф., Стахорская Л. К., Раскин М. И., Чудаков М. И. Там же, 1974, с. 448.
82. Косенко В. А., Панасюк Л. В., Панасюк В. Г. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 207.
83. Броновицкий В. Е., Волочкович М. А., Калинин Л. Л., Нам А. Узб. хим. ж., 1968, № 3, с. 71.
84. Казарновский А. М., Чудаков М. И. Там же, 1974, с. 337.
85. Чудаков М. И., Мальцев В. И., Броновицкий В. Е. Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1966, № 4, с. 13.
86. Першина Л. А., Морозова В. М., Жучков В. П. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 454.
87. Салимсаков Ю. А. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. Ташкент: ТПИ, 1975. 24 с.
88. Авт. свид. СССР 116082 (1958); Бюл. изобр., 1958, № 11, с. 54.
89. Авт. свид. СССР 812810 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 10, с. 100.
90. Селиванов В. М., Левдикова В. Л. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 421.
91. Цыпкина М. Н., Боярская Р. К., Вишневская С. С. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 309.
92. Гринева Л. А., Можейко Л. Н., Сергеева В. Н. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 212.
93. Боярская Р. К., Цыпкина М. Н. Химия древесины и целлюлозы, 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 243.
94. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. М.: Лесная промышленность, 1965. 283 с.
95. Энkvист Т. Препр. докл. на Советско-Финском симпози. Л., 1968. 4 с.
96. Богомолов Б. Д. Автореферат дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1974. 72 с.
97. Тиранов П. П. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига, 1979. 26 с.
98. Гельфанд Е. Д. Автореферат на соискание уч. ст. канд. техн. наук, Рига: ИХД АН ЛатвССР, 1967. 18 с.
99. Иваненко А. Д. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛЛТА им. С. М. Кирова, 1970. 22 с.
100. Sarkanen K. V. The Chemistry of Wood. Ed. B. L. Browning. New York: Pergamon Press, 1963.
101. Богомолов Б. Д. Химия древесины, 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 157.
102. Marton J. Tapri, 1964, v. 47, p. 713.
103. Чупка Э. И. и др. В сб.: Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974, с. 264.
104. Резников В. М. Химия древесины, 4. Рига: Зинатне, 1969, с. 5. Зарубин М. Я., Кутневич А. М., Лукашенко А. П. Химия древесины, 15. Рига: Зинатне, 1974, с. 76.
105. Золднерс Ю. А., Сурна Я. А., Турзиня Ю. Э. Химия древесины, 1975, № 5, с. 116.
106. Westfahl J. C., Carman C. J., Lauer R. W. 100-th Meet. Div. Rubber Chem. Amer. Chem. Soc. Cleveland, 1971, p. 11.
107. Резников В. В., Богомолов Б. Д., Соколов О. М. Химия древесины, 4, Рига: Зинатне, 1969, с. 49.
108. Пилипчук Ю. С., Шуфледович В. И. Там же, 1969, с. 93.
109. Marton J., Marton T. Tapri, 1964, v. 47, p. 471.
110. Линдберг И. Ассоциация, растворимость и молекулярный вес лигнинов. Материалы Советско-Финского симпози., Л., 1968. 6 с.
111. Богомолов Б. Д., Соколов О. М., Бабилова Н. Д. и др. Труды АЛТИ, т. 25, Архангельск, 1971, с. 89.
112. Богомолов Б. Д., Соколов О. М., Бабилова Н. Д. и др. Там же, т. 32, Архангельск, 1972, с. 64.
113. Понькина Н. А. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук, Л.: ЛТИЦБП, 1973. 20 с.
114. Schuerch C. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5061.
115. Свительский В. П., Оболенская А. В., Никитин В. М. В сб.: Химия древесины. 1. Рига: Зинатне, 1968, с. 189.
116. Свительский В. П., Оболенская А. В., Никитин В. М. Современные исследования в химии лигнина. Материалы Всесоюзн. хим. семинара. Архангельск, 1970, с. 48.
117. Кухникова М. С., Примаков С. Ф., Загорюлько Е. П. В кн.: Химия и технология целлюлозы. Вып. 3. Л.: Химия, 1976, с. 21.

118. Буканов А. М., Элькина И. А., Ларина Л. Н., Белугина Л. А., Богомолов Б. Д. Тезисы VI Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976, с. 171.
119. Часовицков Г. Л., Кошелев Ф. Ф. и др. В кн.: Полимеры. М.: Изд. МГУ, 1965, с. 414.
120. Юдина З. Г. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: МИТХТ им. М. И. Ломоносова, 1970. 24 с.
121. Емельянов Д. П., Эпштейн В. Г., Сергеев Н. Л. и др. В кн.: Химия древесины. I. Рига: Зинатне, 1968, с. 379.
122. Суворова З. Ф., Богуславский Д. Б., Блох Г. А., Богомолов Б. Д. и др. Там же, с. 385.
123. Иванова А. И., Копылов Е. Г., Лазарянц Э. Г., Богомолов Б. Д., Гельфанд Е. Д. Там же, с. 375.
124. Богомолов Б. Д., Емельянов Д. П., Эпштейн В. Г. и др. Современные исследования в химии лигнина. Материалы Всесоюз. семинара. Архангельск, 1970, с. 141.
125. Космодемьянский Л. Б., Копылов Е. П., Емельянов Д. П., Богомолов Б. Д. Тезисы VI Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976, с. 172.
126. Пат. США, 2906718; С. А., 1960, 68, 123456.
127. Иваненко А. Д., Верховская А. З., Свительский В. П. и др. В кн.: Химия древесины, I. Рига: Зинатне, 1968, с. 367.
128. Гуль В. Е., Любешкина Е. Г., Шаргородский А. М. Механика полимеров, 1965, № 6, с. 3.
129. Любешкина Е. Г., Торнер Р. В., Гуль В. Е. Там же, 1967, № 2, с. 200.
130. Авт. свид. СССР 184432 (1963). Бюл. изобр., № 15, с. 87.
131. Любешкина Е. Г., Беляцкая О. Н., Тарасова Н. А., Белова Л. Т. и др. Тезисы докл. Всесоюз. конф. по применению полимерных материалов в пищевой промышленности. Калининград, 1975, с. 19.
132. Белова Л. Т., Любешкина Е. Г., Городецкая Н. Н., Гуль В. Е. Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по старению и стабилизации полимеров. Ташкент, 1976, с. 69.
133. Любешкина Е. Г., Феофанов В. Д., Муромова Т. Н. и др. Пластические массы, 1975, № 9, с. 30.
134. Березкин В. И. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук. М.: МХТИ им. Менделеева, 1979, 16 с.
135. Березкин В. И., Любешкина Е. Г., Вильниц С. А., Гуль В. Е. Тезисы докл. Всесоюз. научно-техн. конф. Процессы и аппараты производства полимеров, методы и оборудование для переработки их в изделия, вып. 2. М.: МИХМ, 1977, с. 26.
136. Березкин В. И., Любешкина Е. Г., Белова Л. Т. и др. Реферат сб. Рациональное использование материальных ресурсов. М.: ВИНТИ, 1978, № 10.
137. Завгородний В. К., Любешкина Е. Г. Тезисы докл. IV Всесоюз. научно-техн. конф. по вопросам создания и применения полимерных материалов в отраслях промышленности, производящих продукты питания. Минск, 1980, с. 118.
138. Авт. свид. СССР 854957 (1979); Бюл. изобр. 1981, № 30, с. 111.
139. Бейноравичюс М. А., Богомолов Б. Д., Дамбраускас Л. П. и др., Тез. докладов VI Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига: Зинатне, 1976, с. 153.
140. Cashell E. M., McBrierty B. J. J. Mater. Sci., 1977, № 12, p. 2011.
141. Jamroz M., Kozłowsky K. act. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1977, v. 15, p. 1359.
142. Шляпихин В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 344.
143. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972, 352 с.
144. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наук. думка, 1969. 196 с.
145. Любешкина Е. Г., Павлов Н. Н., Гуль В. Е. Пластические массы, 1967 № 7, с. 16.
146. Авт. свид. СССР 443897 (1971). Бюл. изобр., 1974, № 35, с. 59.
147. Карпунин О. Н., Слободская Е. М., Магомедова Т. В. Высокомолекулярные соединения, 1980, т. 22, Б, с. 595.
148. Sadrmohaghegh C., Scott G. Polym. J., 1980, v. 16, p. 1037.
149. Холькин Ю. И. В кн.: Химия древесины и целлюлозы. Рига: Зинатне, 1974, с. 225.
150. Phillips R. B., Brown W., Stannett V. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, p. 2929.
151. Phillips R. B., Brown W., Stannett V. Ibid. 1972, v. 16, p. 1.
152. Koshijima T., Muraki E. J. Polym. Sci., 1968, № 6, p. 1431.
153. Koshijima T., Muraki E. J. Jap. Wood. Res. Soc., 1964, v. 10, p. 110.
154. Simionescu C., Antan J. Cell. Chem. Technol., 1969, v. 3, p. 387.
155. Алкснис А. Ф. и др. Химия древесины, 1970, № 5, с. 115.
156. Phillips R. B., Brown W., Stannett V. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 443.
157. Золднерс Ю. А., Сурна Я. А., Тирзиня Ю. Э. Химия древесины, 1975, № 5, с. 116.
158. Schurz J. XXVII Int. Congr. Pure and Appl. Chem. Plenary and Invit. Lect., XXVII IUPAC Congr., Helsinki, 1979, Oxford, 1980, p. 307.
159. Сергеева В. Н., Тельшева Г. М., Можейко Л. И. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефер. докл. и сообщ., М., № 6, 1981, с. 198.
160. Пат. США 423966 (1980); С. А., 1981, v. 89, 654321.

Московский технологический институт мясной и молочной промышленности.