

Д. В. Тунцев, И. Н. Ковернинский, Ф. М. Филиппова,  
Р. Г. Хисматов, М. Р. Хайруллина, И. Ф. Гараева

## БИОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

*Ключевые слова:* технический лигнин, сульфатный лигнин, лигносульфонаты, гидролизный лигнин, биопластик, технология переработки лигнина.

*В обзоре рассмотрены возможные направления и методы использования промышленных лигнинов, которые являются крупнотоннажным отходом целлюлозных и гидролизных производств. Пути использования и утилизации лигнина в исходной форме основаны на использовании их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойств. А так же представлен метод получения биопластика из лигнина, который является полностью биоразлагаемым природным материалом и может подвергаться многократной переработке.*

*Keywords:* industrial lignin, kraft lignin, lignosulfonates, hydrolysis lignin, biolastic, technology of lignin.

*The review considers a several possible directions and methods of lignin's industrial using, which are large-capacity waste cellulose hydrolysis and production. Ways of use and disposal of lignin in the original shape are based on the use of dispersants, adhesion, and surface active properties. And also provides a method for obtaining bioplastic of lignin, which is fully biodegradable natural material and can be subjected to multiple processing.*

Одной из актуальных задач рационального природопользования является утилизация крупнотоннажных промышленных отходов. Накопленные промышленные отходы занимают значительные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды, что приводит к ухудшению экологии и условий жизни человека [1].

Лигнин, как составная часть древесины, - наиболее трудноутилизируемый отход лесного комплекса.

Затруднительная промышленная переработка лигнина обусловлена сложностью его природы, многовариантностью структурных звеньев и связей между ними, а также нестойкостью этого природного полимера, необратимо меняющего свойства в результате химического или термического воздействия. В отходах предприятий содержится не природный протолигнин – лигнин, содержащийся внутри растения в его естественной форме – а, в значительной степени, измененные лигниносодержащие вещества или смеси веществ, обладающие большой химической и биологической активностью. Кроме того, они загрязнены и другими веществами. В некоторых исследованиях отмечается мутагенная активность технических лигнинов. Они имеют свойство самовозгораться с выделением сернистых, азотистых и других вредных соединений, а тушение их крайне затруднено в связи с большими размерами площадей их хранения и особенностями процесса горения [2].

Лигнин – сложный органический природный полимер, в структуре которого лежит бензольное кольцо. Образование лигнина в биосинтезе осуществляется через следующие основные стадии: шикимовая кислота => фенилаланин => коричная кислота => феруловая кислота => кониферилловый спирт => лигнин [3]. В древесине хвойных пород содержится 23-38% лигнина, лиственных пород – 14-25%, соломе злаков – 12-20% от массы. Находится лигнин, главным образом, в наружных слоях клеточных оболочек древесины. Отложение лигнина в клеточных оболочках растений приводит к увеличению их прочности и одревеснению. Более того,

он является аморфным веществом жёлто-коричневого цвета; нерастворим в воде и органических растворителях. Различают несколько видов промышленного вида лигнина: сульфатный лигнин, лигносульфонаты (отходы при производстве целлюлозы); гидролизный лигнин (отход гидролизного производства). Лигнины, выделенные различными способами, отличаются по составу и свойствам как от продукта в нативной форме (протолигнина), так и друг от друга.

В гидролизной промышленности получают порошковый, так называемый гидролизный лигнин, в количестве 30-40% от древесного сырья. Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40-88%, трудногидролизуемых полисахаридов - от 13 до 45%, смолистых и веществ лигногуминового комплекса - от 5 до 19% и зольных элементов - от 0,5 до 10% [4].

В целлюлозном производстве образуются водорастворимые формы лигнина.

Лигносульфонаты - водорастворимые сульфопроизводные лигнина, образующиеся при сульфитном способе делигнификации древесины, представляющие собой натриевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ [4]. Образуются они в количествах около 30 % от исходного сырья. Товарные лигносульфонаты получают упариванием обессахаренного сульфитного щелока и выпускают в виде жидких и твердых концентратов сульфитно-спиртовой барды, содержащих 50-90% сухого остатка. Лигносульфонаты имеют высокую поверхностную активность, что позволяет использовать их в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) в различных отраслях промышленности.

При щелочной варке получают сульфатный лигнин [4] в количестве 30-35% от исходного сырья, методом осаждения серной кислотой либо диоксидом углерода из черного сульфатного щелока. Он представляет собой раствор натриевых солей, характеризующихся высокой плотностью и химической стойкостью. В сухом виде имеет агрегатное состояние твердого тела, а именно порошка

коричневого цвета. Состав сульфатного лигнина в среднем представляется следующим образом: золы — 1,0-2,5%, кислоты в расчете на серную — 0,1-0,3%, водорастворимых веществ — 9 %, смолистых веществ — 0,3-0,4%, лигнина Класона — около 85 %.

Сульфатный лигнин в большой степени утилизируется на энергетических установках целлюлозных заводов.

Таловый сульфатный лигнин образуется в количестве 3-5% от исходного сырья (5-10 тыс. т/год) при разложении сульфатного мыла серной кислотой. Представляет собой смесь из сульфатного лигнина, талового масла, воды и неорганических сульфатов.

Методы утилизации технического лигнина в исходной форме основаны, главным образом, на их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойствах. Их используют в качестве диспергаторов (для углеродной сажи, инсектицидов, гербицидов, глины, красителей, пигментов, керамических материалов); эмульгаторов, стабилизаторов, наполнителей (для почв, дорожных покрытий, асфальта, восков, каучуков, мыла, латексов, пены для огнетушения); соединений, связующих металлы (в технологической воде, сельскохозяйственных микроудобрениях); добавок (к бурильным растворам, бетону цементу, моющим средствам, дубильным веществам, резинам, пластикам на основе виниловых мономеров); связующих и клеящих веществ (для гранулированных кормов, типографической краски, литейных форм, руд); частичных заменителей реагентов (при получении карбамидоформальдегидных и фенолоформальдегидных смол, фурановых и эпоксидных смол, полиуретанов).

Большой практический интерес представляет модификация фенолформальдегидных смол лигнинсодержащими веществами. Разработан способ синтеза низкотоксичной феноллигнинформальдегидной смолы, который дает возможность заменить 30-40% фенола на таловый лигнин.

Химическая модификация лигнина позволяет получать новые продукты для различных областей применения: нитролигнина и хлорлигнина, которые используются при бурении скважин; аммонизированного лигнина — преобразователя ржавчины; фосфорсодержащих лигнинов; сульфатированных и сульфометилированных лигнинов — диспергаторов красок; биоразлагаемых сополимеров лигнина.

Химической переработкой лигнина можно получить низкомолекулярные органические продукты, производимые нефтехимическим синтезом. Реакциями окисления лигнина получают ванилин, сиреневый альдегид, органические кислоты. Процессы пиролиза, терморазложения и гидрогенизации лигнина используются для получения жидких топлив.

Наиболее крупнотоннажным направлением использования гидролизного лигнина является синтез углеродных сорбентов. Наряду с получением аналогов активных древесных углей, разрабатываются новые методы синтеза из лигнина пористых углеродных материалов с регулируемым размером пор, включая углеродные молекулярные сита, с заданным составом поверхностных функциональных групп, с повышенной механической прочностью.

Высокая степень нестабильности качеств и состава лигнинных веществ способствует возможности применения лигнина в разнообразных видах композиционных материалов совместно с дополнительными компонентами (органические и минеральные добавки) и без них [5].

Существует возможность получения композиционного материала из отходов гидролизного лигнина и полиэтилена в качестве термопластичного связующего. Для получения лигнопластика с высокой прочностью и низким водопоглощением необходимо применять мелкодисперсный лигнин при содержании полиэтилена в исходной смеси 20-40%. Полученные материалы могут использоваться в производстве строительных изделий, облицовочных и теплоизоляционных материалов [6].

Установлено, что уксусно-кислотный лигнин может служить в качестве связующего компонента для производства древесных плитных прессованных материалов [7, 8]. Найдено оптимальное количество лигнина в древесной пресс-композиции, составляющее 40-50% массы, температура прессования 160-165°C, давление прессования 10-13 МПа [9].

Хотя и является лигнин ценным химическим сырьём и область применения его как сырья довольно таки широкий, но его использование на сегодняшний день ограничено. По данным International Lignin Institute в мире используется на промышленные, сельскохозяйственные и другие цели не более 5 % технических лигнинов, остальное сжигается в энергетических установках [10, 11] или захоранивается в мусорниках. А это около 70 млн. тонн технического лигнина в год по всему миру. В настоящее время по разным оценкам в отвалах в России находится от 100 до 200 млн. тонн лигнина.

Одним из важнейших достижений прошлого века является пластик — органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Сегодня пластик, пожалуй, самый востребованный материал во всех областях производства. Но он обладает рядом существенных недостатков:

- относится к неперерабатываемым природой (неразлагаемым) ресурсам;

- содержит токсичные вещества, которые могут служить причиной онкологических заболеваний;

- пластик делается из углеводородного сырья, запасы которого невосполнимы, цены на которого растут стремительно.

Эти недостатки заставляют производителей искать новые альтернативные технологии. Такой технологией является создание биопластика на основе лигнина, который может стать не только заменой стандартным пластикам, но и решить проблему утилизации лигнина. Более того, это может стать одним из решений экологической проблемы его хранения и ограниченного промышленного применения. Повышенная заинтересованность в снижении зависимости производства пластмассы от нефтяных ресурсов также способствует внедрению технологии получения биопластиков из лигнина в промышленных масштабах. Резкий рост цен на нефть, являющуюся основным компонентом

полиэтилентерефталата (ПЭТ), и других упаковочных пластиков, делает биопластики конкурентоспособной альтернативой. Только для производства пластиковых пакетов используется около 5% всей добываемой нефти.

За счет смешения лигнина с рядом натуральных материалов – волокнами древесины и другими компонентами, – можно получить легкообрабатываемый материал, перерабатываемый литьем в формы, подобно пластмассе и не уступает по физическим свойствам органическим полимерам. Однако, в отличие от нее – это полностью природный биоразлагаемый материал.

Биопластик на основе лигнина проявляет завидную устойчивость к практически любым механическим воздействиям, способен выдерживать большие нагрузки, не повреждаться вследствие сильных ударов и не трансформироваться: предел их прочности 15-20 Н/мм<sup>2</sup>; модуль упругости при растяжении и при изгибе 1000-5000 Н/мм<sup>2</sup>; ударная вязкость 2-5 кДж/м<sup>2</sup>; твердость (испытание шариком) 20-70 Н/мм<sup>2</sup>. Тепловые характеристики: коэффициент температурного расширения  $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$  м/м·°С; теплостойкость по Вика и по Мартенсу 80-95 °С и 54 °С соответственно; теплопроводность 0,384 Вт/м·К. Электрические свойства: электропроводность по поверхности и в массе 5 Ом/м и 3 Ом/м соответственно.

Этот биопластик устойчив и к биологическому воздействию, то есть не разрушается вследствие пагубной деятельности различных грибов, бактерий, насекомых и грызунов. Не повреждается от воздействия моющих средств, не выгорает на солнце, не подвергается повышенной влажности и действию ненастной погоды, в том числе большие перепады температур.

Его можно применять в самых различных областях: для изготовления элементов автомобильных салонов, для применения в строительстве, электронике, прецизионных изделиях, мебели, музыкальных инструментах, бижутерии, игрушках, садовом инвентаре.

Главным достоинством биопластика является возможность подвергаться многократной переработке.

В связи с выше изложенным, разработана технология получения биопластиков на основе

лигнина, является наиболее актуальным вопросом для современного лесного и сельскохозяйственного комплекса.

## Литература

1. Хайруллина, Э.Р. Разработка технологии переработки древесных отходов с получением теплоизоляционного материала [Текст]/ Э.Р. Хайруллина, Ф.М. Филиппова, В.В. Степанов // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. - 2014. – №3 ч. 2 (8-2). - С. 459-462.
2. Смирнова, В.В. Методы утилизации технических лигнинов [Текст]/ В.В. Смирнова, Т.Г. Шендрик, Б.Н. Кузнецов // Химия. Журнал Сибирского федерального университета, 2010 3(4) – С. 340 - 354.
3. Грушников, О.П. Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. – М.: Наука, 1973, 296 с.
4. Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесная промышленность, 1972, 216 с.
5. Арбузов, В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. - М.: Экология, 1991, 208 с.
6. Тунцев, Д.В. Схема промышленной установки для переработки отходов лесного комплекса [Текст]/ Д.В. Тунцев, Р.Г. Хисматов, А.М. Касимов, И.С. Романчева, А.С. Савельев // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 3-2 (8-2). С. 445-448.
7. Филиппова, Ф.М. Производство пористого теплоизоляционного материала на основе отходов деревообработки и пенополиуретана [Текст]/ Ф.М. Филиппова, Р.Г. Сафин, Л.И. Левашко, Е.И. Байгильдеева // Деревообрабатывающая промышленность. – 2013. – т. 1. – С.15-18.
8. Филиппова, Ф.М. Изучение свойств теплоизоляционных материалов на основе отходов деревообработки [Текст]/ Ф.М. Филиппова, Л.И. Левашко, Е.И. Байгильдеева, Г.И. Игнатьева // Вестник Казанского технологического университета. 2013. – Т.16. – В.2. – С.79-82.
9. Хайруллина, Э.Р. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе древесного наполнителя [Текст]/ Р.Г. Сафин, Н.Ф. Тимербаев, В.В. Степанов, Э.Р. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. – Т. 15. №11. - С. 90-92.
10. Тунцев, Д.В. Схема контактного пиролиза отходов лесозаготовки [Текст]/ Д.В. Тунцев, Р.Г. Хисматов, А.М. Касимов, И.С. Романчева, А.С. Савельев // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. № 2-3 (7-3). С. 146-149.
11. Пат. RU 2395559 (2010)

© Д. В. Тунцев – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов КНИТУ, tunccev\_d@mail.ru; И. Н. Ковернинский – д-р техн. наук, научный консультант предприятия по производству химических продуктов ООО «СКИФ Special Chemicals» г. Дзержинск, kovern@list.ru; Ф. М. Филиппова – канд. хим. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов КНИТУ, faridah@rambler.ru; Р. Г. Хисматов – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов КНИТУ, XP8519@gmail.com; М. Р. Хайруллина – магистрант кафедры переработки древесных материалов КНИТУ, konfetka\_777\_09@mail.ru; И. Ф. Гараева – магистрант кафедры переработки древесных материалов КНИТУ, madam.hasanshina.mail.ru@yandex.ru.

© D. V. Tuntsev – candidate of technical sciences, associate professor of processing of wood materials KNRTU, tunccev\_d@mail.ru; I. N. Koverninskiy – doctor of engineering, scientific consultant enterprise for production of chemical products of JSC «SKIF Special Chemicals» Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, kovern@list.ru; F. M. Filippova – candidate of chemistry, associate professor of processing of wood materials KNRTU, faridah@rambler.ru; R. G. Hismatov – candidate of technical sciences, associate professor of processing of wood materials KNRTU, XP8519@gmail.com; M. R. Khairullina – master of chair of processing of wood materials KNRTU, konfetka\_777\_09@mail.ru; I. F. Garaeva – master of chair of processing of wood materials KNRTU, madam.hasanshina.mail.ru @yandex.ru.