

УДК 539:124.539+543:842

ЛИГНИН – ПРЕКУРСОР УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

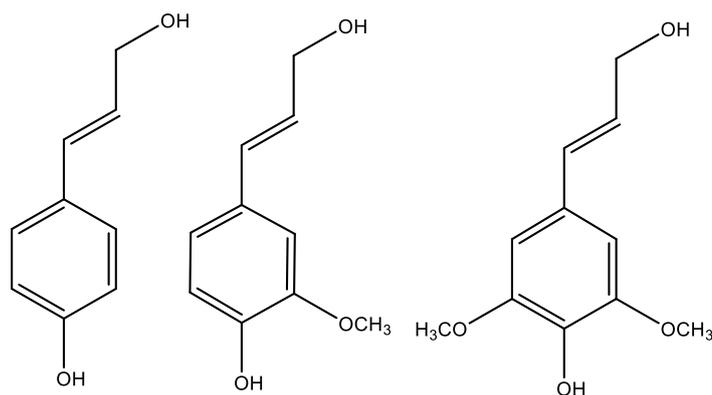
Ю.Н. Сазанов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург
Аналитическая лаборатория

Лигнин – природное высокомолекулярное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений, в основном древесных и травянистых. С точки зрения промышленного сырья лигнин представляет собой отход деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства. В мировом масштабе его накопление составляет около 50–60 млн т в год и представляет определенную экологическую опасность, особенно в местах открытого складирования и хранения. На грани XX–XXI вв. проблема утилизации лигнина приобрела определяющее значение. Однако количество полезно используемого лигнина в год не превышает 4–5% от количества вырабатываемого продукта. В основном лигнин потребляется в виде низкокалорийного топлива в местных масштабах, ограниченных районами выработки этого продукта. В зависимости от биогеографии лигнин подразделяется на определенные группы, характеризующие вид растения. С прикладных позиций лигнины и их производные определяются по способу их извлечения из нативных источников. Эти зависимости определяют структуру лигнина и пути его использования. Известны многочисленные направления практического использования лигнинов, среди которых первое место занимает гидролизный (технический) лигнин. Этот продукт в различных модификациях используется в промышленности строительных материалов, при нефтедобыче, в производстве продуктов химической промышленности, в медицине, в агропромышленном комплексе. В качестве продуктов термической обработки в конце XX в. началось широкое применение и внедрение карбонизованных лигнинов в виде прекурсоров углеродных материалов. Создаются обширные научно-производственные программы и проекты выработки из лигнинного сырья высокоэффективных многопрофильных адсорбентов, развивается выпуск легких, прочных и дешевых углеродных волокон.

Ключевые слова: лигнин, высокомолекулярные соединения, промышленность, углеродные материалы, адсорбенты, волокна.

По сложившимся воззрениям, основанным на аналитических экспериментах и модельных расчётах, лигнин представляет собой продукт энзиматической дегидротивной полимеризации и является составной частью земной растительности. Исходными «мономерными» единицами этого процесса являются *n*-кумариловый, конифериловый и синаповый спирты, показанные на схеме:



Неупорядоченный процесс полимеризации этих соединений и их сополимеризация с полимерными составляющими растительной ткани с целлюлозой и полисахаридами приводит к образованию разветвленного и частично сшитого высокомолекулярного соединения. Точная структура этого соединения до сих пор остается не расшифрованной. Несмотря на это, лигнин находит применение, хотя и ограниченное, во многих сферах человеческой деятельности. Этому способствует ряд свойств, присущих лигнину и его производным и перечисленных в фундаментальных исследованиях учёных разных стран [1–11].

В настоящее время на первый план в исследовании возможностей практического использования лигнина выходят проблемы, связанные с получением углеродных материалов на его основе. Этот интерес основан на наличии в лигнине значительного количества углерода, который содержится в конденсированных структурах как нативного лигнина (ароматические фрагменты прекурсоров), так и продуктов его термохимической обработки. Многочисленные исследования в этом направлении опираются на определённые преимущества лигнина как прекурсора углеродных материалов и изделий на их основе. К ним относятся: дешевизна исходного продукта – технический лигнин является многотоннажным отходом деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства; по сравнению с ископаемым сырьём и отходами химической промышленности лигнин обладает преимуществом экологически безопасного продукта; использование лигнина в качестве углеродных прекурсоров позволяет в некоторых процессах совмещать основную направленность переработки с дополнительными направлениями, связанными с использованием побочных продуктов углефикации лигнинов.

Однако согласно данным проекта Euro lignin [12] в начале XXI в. лигнин характеризовался как «низкосортный дешевый отброс». Несмотря на столь нелестную характеристику лигнина с точки зрения товарного продукта, предложенный проект «Евролигнин» намечает

определенные пути стандартизации лигнинной продукции для выхода её на товарный рынок. Указаны перспективные направления развития ряда областей исследования лигнина: производство материалов для адгезивов дерева и бумаги, биопродуктов и стабилизаторов, корма для скота, медицинских препаратов и веществ для повышения урожайности. Проект также предусматривает ряд организационных мероприятий по улучшению существующих и разработке новых приёмов утилизации лигнина. Запланировано согласование исследовательских работ различных научных центров по лигнинной тематике. Следует отметить, что в этом документе нет упоминания об использовании лигнина в качестве прекурсора углеродных материалов. Очевидно, это направление относится к компетенции других исследовательских центров, не связанных с проектом «Евролигнин».

В другом сообщении [8] приведены описания некоторых свойств лигнина как высокомолекулярного соединения, перспективного для реализации различных прикладных направлений его пользования. В качестве примеров указаны терморезистивные и термопластичные смолы и смеси и поверхностно-активные вещества (ПАВ). При этом отмечено, что для придания соответствующей активности этим соединениям следует проводить определенную химическую модификацию. Многочисленные примеры таких процедур описаны в обширной литературе и, в основном, относятся к реакциям гидролиза и этерификации. Некоторые фирмы выпускают такую продукцию в ограниченном масштабе (например, гидроксипропиллигнин ЛГ RLX-5044-21А фирмы WESTVACO).

Многие из производных лигнина ориентированы на повышение растворимости и расширение пределов температур стеклования. Для этих случаев упомянуты работы по пластификации лигнина с помощью различных органических оксидов (этилен, пропилен, бутилен) и расчётные параметры, связывающие разницу температур стеклования модифицированных и немодифицированных образцов лигнина и соответствующих констант свободного объёма. Затронута роль воды в этом процессе. При варьировании этих параметров удалось получить производные, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Некоторые из них являются товарной продукцией (например, порошковый гидроксипропиллигнин [Aldrich Chem. Co, cat. N37, 096-7]). Другие оксипроизводные способны связывать обессеренные лигнины и могут применяться для различных целей. Обессеренные лигнины привлекательны отсутствием запаха, и поэтому они могут использоваться совместно с фенольными, эпоксидными и изоцианатными смолами. Кроме того, лигнин используется в качестве антиоксиданта и антимикробного средства. Более подробно описаны области применения лигнинов при усовершенствовании производства

различной продукции на основе фенольных порошковых смол, полипеноуретанов, эпоксидных смол и биодисперсантов.

Остановившись на перспективах дальнейшего расширения использования лигнина, авторы указывают на возможность количественного роста производства продукции на основе лигнина с акцентом на использование высокочистого препарата в основном свободного от серы. Это заключение явилось предметом обсуждения проекта координационных многоплановых работ (Euro lignin) по стандартизации производства и применения лигнина, адаптированного к потребностям европейского рынка [12]. Исходя из факта производства лигнина в Европе более 50 млн т/год, назрела проблема рационального использования этого запаса вместо ископаемых ресурсов.

Однако выборочный анализ ряда европейских предприятий показал, что в вопросах модификации производства и расширения сферы использования лигнина различной генерации существует значительное количество нерешённых проблем. В некоторых случаях отмечены пренебрежения вопросами экологической безопасности, особенно при использовании лигнинных препаратов в качестве пищевых добавок, косметических ингредиентов, парфюмерии и предметов гигиены.

В области научных исследований отмечена необходимость развития фундаментальных направлений в области оригинальных патентоспособных открытий, разработки новых технологических приёмов производства лигнинной продукции со специфическими свойствами в новых областях научных достижений. С точки зрения использования особенностей естественных, природных продуктов лигнин до сих пор имеет ряд существенных недостатков. Объективно, во многих направлениях потребность в лигнине весьма специфична и рынок лигнина сильно ограничен. Известные источники лигнина недостаточны для удовлетворения потребностей рынка широкого профиля. Для промышленности необходимо качественное и количественное разнообразие сырьевых источников. До сих пор имидж лигнина ассоциируется с низкокачественным, дешёвым отбросом.

Отмечено также, что для существенного расширения потребительского рынка лигнина необходимо унифицировать и стандартизировать материаловедческие показатели лигнинной продукции. Для этого нужно усовершенствовать аналитические методики и выработать наиболее приемлемые и рациональные пути идентификации качественных и количественных характеристик востребованных производных лигнина, единых для большинства промышленных предприятий и организаций потребителей. После детализации определённых условий для объединения усилий различных научных и промышленных организаций и согласования необходимых параметров по широкому фронту работ в лигнинной тематике,

основные цели разрабатываемого проекта «Евролигнин» сводятся к следующим научным и технологическим положениям:

1. Обобщить существующие и наметить будущие технологии и методологии для оптимизации выпуска лигнинной продукции;
2. Определить настоящие и будущие признаки использования лигнина;
3. Подсчитать реальные будущие факторы расширения рынка лигнинной продукции;
4. Установить возможность безопасной замены существующих продуктов и препаратов на европейском рынке соответствующий продукции лигнинных материалов;
5. Определить потенциал специфических новых методов модификации лигнина и контроль за качеством этого процесса;
6. Разработать унифицированные аналитические методы характеристики лигнинов;
7. Установить перспективные технологии для развития основных задач производства, превращения и утилизации лигнина;
8. Проработать перспективы взаимосвязанных технологий, учитывающих использование лигнинных источников;
9. Содействовать созданию и реализации отдельных проектов по широкому использованию лигнинов;
10. Соблюдать весь комплекс мероприятий по защите окружающей среды и экологической безопасности живых и растительных организмов;
11. Создать сеть социальной и экологической информации о преимуществах использования биовосстановливаемых материалов с акцентом на приоритет лигнинной продукции.

Все эти директивы определённым образом ограничивают круг подлежащих решению проблем. В то же время они расставляют временные границы реализации актуальных задач использования лигнина. Среди многочисленных путей совершенствования технологии процессов переработки лигнина на первый план выдвигаются способы очистки «сырого» продукта. Усовершенствование этих процессов необходимо в связи с новыми перспективами использования лигнинных продуктов вместо веществ нефтехимического производства. Это направление относится к фенольным производным, полимерным композитам, адгезивам, полиуретанам, эпоксидным смолам, антиоксидантам и электропроводящим полимерам.

Основные перспективы использования лигнина в качестве исходного сырья для производства материалов широкого профиля в той или иной степени упомянуты в цитированных работах, среди которых наиболее полное представление о настоящем и будущем лигнина дано в обзоре И.П. Дейнеко [11]. В разделе о генеральных направлениях использования технических лигнинов автор обратил внимание на то,

что лигнин является источником получения низко- и высокомолекулярных веществ. Среди первых наиболее широкое распространение получил ванилин – продукт окисления лигносульфонатов в щелочной среде. Это соединение (3-метокси-4-гидроксibenзальдегид) широко используется в качестве ароматизатора в парфюмерии и пищевой добавки, кроме того, оно является исходным веществом для производства некоторых лекарственных препаратов широкого профиля лечебной активности.

Что касается использования высокомолекулярных производных лигнина, то многие соединения применяются в качестве диспергирующих, комплексообразующих, адгезионных продуктов, нашедших применения в таких отраслях промышленности, как строительная индустрия (бетон, кирпичи, керамика, сухая штукатурка, пылеподавление). В горнодобывающей отрасли и металлургии лигносульфонаты используются в качестве связующих, каталитических добавок при переработке сульфидных и углеродистых руд. В нефтедобывающей промышленности соли лигносульфонатов являются эффективными добавками для разжижения бурильных растворов, замедления цементации скважин, повышения их продуктивности за счет улучшения подвижности нефти. При водообработке производные лигнина служат диспергаторами и ингибиторами отложения накипи в котлах, охлаждающих башнях и опреснительных установках. В качестве моющих средств они применяются в вымачивающихся ваннах, для электролитического обезжиривания, удаления старой окраски и других водорастворимых загрязнений.

Модифицированные лигносульфонаты нашли применение для нейтрализации биоцидов, которые широко используются в качестве добавок к различным техническим жидкостям для контроля численности нежелательных водных организмов. При попадании продуктов их дезактивации в окружающую водную среду происходит нежелательное воздействие на полезную фауну и флору водной среды. Поэтому нейтрализация этих добавок является одним из средств экологической защиты водоёмов.

В настоящее время при производстве различных водомасляных эмульсий используется лигносульфонат, который действует как стабилизатор, устойчивый к соляным загрязнениям, механическим воздействиям и температурным колебаниям. Эта особенность лигносульфонатов и их солей сохранять стабильный состав эмульсий используется при производстве пигментов и красителей.

Известны многочисленные работы по применению лигнинов в качестве клеящих агентов. Наиболее эффективны эти вещества в качестве добавок к фенолформальдегидным и карбамидным смолам, широко используемым при изготовлении фанеры и древесно-стружечных плит. Несмотря на сравнительно низкую адгезионную

активность лигнинных соединений в реакции конденсации, подкисление реакционной массы обеспечивает возможность введение в состав фенольного адгезива около 30 % лигнинных соединений. Это воздействие обеспечивает, кроме положительного технологического эффекта, снижение количества фенола и формальдегида, являющихся токсичными компонентами ФФС.

Безвредность препаратов лигнина обеспечивает возможность их применения в агропромышленных хозяйствах. Их используют в качестве связующих в гранулированных кормах животных, для пролонгирования действия микроэлементов и удобрений и пестицидов. Много внимания уделяется побочным технологиям утилизации и конверсии биомассы с использованием процессов брожения и ферментации растительных отходов сельского хозяйства.

Важным направлением утилизации технических, гидролизных лигнинов является превращение их в углеродные сорбенты, обладающие высокой эффективностью при их использовании для очистки воздушных и водных потоков от техногенных примесей. К настоящему времени известны многочисленные способы термической и химической активации лигнинов, позволяющих получать на их основе углеродные сорбенты с высокими адсорбционными характеристиками. В нашей стране ещё в 1962 г. в работе [13] были показаны возможности получения активированных углей для производства эффективных адсорбентов. С тех пор эта проблема не потеряла своей актуальности. И в ряде последующих работ лигнинная продукция использовалась для расширения ассортимента углеродных адсорбентов для очистки сточных вод от ряда органических и неорганических производственных загрязнений. Совершенствовались методы модификации лигнинного сырья, проходила апробация извлечения различных веществ в следовых количествах на лабораторных установках и на полупромышленном оборудовании. Большой вклад внесли работы архангельских специалистов [10–11]. Так, в обзоре [14] дана ретроспектива термохимической переработки лигнинов в активированные угли. Упомянуты многочисленные патентные разработки 1920–1950-х годов, приведшие к получению АУ для очистки сточных вод. Описаны принципы и основные параметры парогазовой активации различных лигнинов и влияние технологических показателей на эффективность действия адсорбентов. Выделены наиболее перспективные пути дальнейшего усовершенствования АУ на основе различных лигнинов. В некоторых работах подчеркивается необходимость комплексного подхода к использованию всего спектра отходов деревоперерабатывающей промышленности [5; 6].

Одним из главных путей развития прикладных направлений использования лигнина является производство углеродных волокон. За последние полвека создание и использование углеродных материалов и,

в частности, волокон заняло лидирующее положение среди главных проблем материаловедения. История этого процесса и практические достижения в области создания различных углеродных материалов и изделий на их основе отражены в обширной научной и прикладной литературе [9; 13–31]. Постоянный рост потребности в углеродных материалах и расширение сферы их применения вызвали необходимость в поиске путей удешевления их производства. Одним из перспективных путей в этой области явилась идея использования биовоспроизводимых ресурсов. По ряду показателей внимание привлёк лигнин, причем основным достоинством этого продукта явилась его дешевизна. За последнее время в литературе различного профиля стали появляться статьи, в которых, опираясь на низкую стоимость лигнина как отходного продукта деревообрабатывающей промышленности и сельского хозяйства, ставится вопрос о приоритете лигнина в качестве исходного сырья для получения углеродных волокон. В публикациях прикладной направленности неоднократно указывалось, что использование углеродных волокон в качестве конструктивных элементов различных транспортных средств приводит к экономии металла, снижению веса средств перевозки, приводит к уменьшению потребления топлива и таким образом оказывает положительное влияние на экологический баланс воздушной среды. Известно, что исходным сырьём для производства углеродных волокон является полиакрилонитрил (ПАН), из которого по специальной технологии можно производить необходимые для автомобильной промышленности прочные волокна с разрывной нагрузкой более 1,72 ГПа и модулем выше 172 ГПа. Однако для рентабельного производства крупнотоннажных количеств такой продукции необходимо почти 4-кратное снижение стоимости волокон из ПАН. Поскольку около 50 % стоимости углеродных волокон приходится на производство ПАН-прекурсора, понятен повышенный интерес специалистов к поиску дешевых источников производства прекурсоров УВ для замены ПАН.

Согласно проведённым поискам и расчетам использование лигнина для этих целей конкурентоспособно традиционным путям использования минеральных ресурсов и продукции нефтехимического синтеза. При применении простейших способов выделения и очистки лигнина стоимость волокон прекурсоров углеродных волокон составляет 0,85 \$ за кг, что значительно ниже стоимости прекурсора из ПАН-волокон (2,2–6,6 \$ за кг). По другим оценкам это различие может достигать десятикратной величины [32]. Таким образом, финансовые проблемы предопределили резкое расширение исследований по модификации свойств лигнина и способов его выделения и очистки. Кроме того, большей проблемой является утилизация огромных количеств накопленного лигнина как отходов производства. Для достижения положительного экономического эффекта в решении обеих

задач стали развиваться новые методы промышленной обработки используемой биомассы, такие, как органосольventные способы, использование ионных жидкостей, принципы «зелёной химии». Традиционные деревоперерабатывающие комбинаты перепрофилировались в биоочистительные предприятия с выпуском лигнинной продукции повышенной степени очистки. Проблема поиска дешёвых и безопасных прекурсоров для производства углеродных волокон (УВ) была поднята ещё в конце 1970-х годов в связи с расширением ассортимента исходных соединений, пригодных для производства этих прекурсоров. Успехи в области применения «расплавной технологии» для формования волокон на основе высокомолекулярных соединений (хлопок, шёлк, ПВХ, ПАН, ПВС) привели к определенным успехам в создании новых прекурсоров УВ. Рост потребности в создании новых высококачественных УВ выявил две важные задачи, без решения которых возникали определённые трудности в реализации растущих потребностей в производстве УВ. К ним относились экологические проблемы технологии и безопасности труда. Второй задачей являлись финансовые трудности, связанные с различными факторами рыночной экономики. В связи с указанными проблемами за последнее время большое внимание стало уделяться биовосстанавливаемым природным ресурсам, среди которых лигнин занимает ведущее место, как по низкой стоимости, так и по безопасности его продукции.

Уже в 1965 г. появляются первые патенты [33] о производстве УВ на основе лигнина, в которых зафиксирована низкая стоимость исходных продуктов и значительное превосходство по адсорбционным показателям, по сравнению с традиционными адсорбентами. Указано так же на уникальную способность лигнинных волокон повышать свои прочностные показатели при карбонизации в противоположность другим волокнистым прекурсорам. К производству лигнинных прекурсоров для формования УВ стали привлекаться лигнины различной природной генерации и лигнины, отличающиеся технологией извлечения из исходного растительного сырья. В [31] указано на возможность формовать волокна из различных видов лигнина: неочищенного крафт-лигнина, фракционированного и очищенного продукта, химически модифицированного, пластифицированного, и биолгнина после ферментативной обработки лигноцеллюлозных материалов. Однако опытные партии волокон, приготовленных из различных лигнинов, имели диаметр более 30 μm , поверхность изобилвала трещинами, а прочность не превышала 0,66 ГПа и модуль менее 45 ГПа. В рамках государственной программы по выпуску дешёвых прекурсоров УВ из лигнина было предложено ряд способов получения таких продуктов, на основе чёрных щелоков, отделяемых при щелочной варке дубовой древесины на целлюлозно-бумажных комбинатах фирмы «Вествако» (США).

Для искомого процесса были исследованы две партии крафт-лигнинов: неочищенный и очищенный (КЛН) и (КЛО). Для обоих видов лигнина сырьё подвергалось сушке в вакууме при 80 °С в течение 48 ч. Технологические процессы размягчения, плавления и деструкции КЛН и КЛО контролировались с помощью физико-химических методов анализа: оптическим, ДСК, ТГА и реологическим. По результатам анализов, позволившим определить температурно-временные параметры процесса расплавленного формования лигнинных прекурсоров, проводился выбор аппаратуры и отработка режима получения волокон. Проведённые испытания показали, что КЛО представляет собой технологичный продукт для формования исходных прекурсорных волокон. Аналитические исследования показали, что в отличие от КЛН очищенный лигнин не содержит примесей неорганических продуктов и, кроме того, обогащён низкомолекулярными фракциями лигнина. Эти признаки позволяют избежать сшивания расплава КЛО при длительном нагревании выше 200 °С. Наличие низкомолекулярных фракций создаёт эффект пластификации, что резко повышает способность расплава КЛО к волоконобразованию. Упомянув о необходимости очистки исходного лигнина для успешного формования УВ, можно отметить, что органосольвентный способ выделения лигнина из исходной древесной массы многими исследователями считается наиболее подходящим методом производства чистого лигнина без примесей в виде соединений серы, золы и углеводов. Соответствующая технология выделения такого лигнина описана в [34], где «сырой» лигнин подвергается многократной процедуре экстракции – переосаждения с использованием бинарных смесей пиридин, уксусная кислота, вода, дихлорэтан, этанол, диэтиловый эфир при различных соотношениях компонентов. Полученный после такой очистки лигнин из твердых и мягких древесных пород содержит 95–98 % основного продукта, не более 0,1–0,25 % остаточных углеводов, значительное количество фенольных и алифатических гидроксильных групп (около 5 %), со средней молекулярной массой 1340–2930 и величиной ММР 1,48–1,60.

Под термином «сырой» лигнин авторы подразумевают продукт паровой обработки древесной массы в этанольном растворе. Нужно отметить, что вопросы экологии и стоимостной оценки в статье не приводятся. Что касается процессов стабилизации и карбонизации, то для образцов КЛО стабилизация успешно проходит при малых скоростях нагрева (меньше 0,05 град·мин⁻¹). При таком режиме повышается температура стеклования и снижается риск слипания волокон в процессе формования. Однако при карбонизации прекурсоров с ограниченной скоростью подъёма температуры нельзя получить УВ с достаточной прочностью, что вынуждает искать пути модификации процесса стабилизации. Кроме этого в указанной работе нет сведений о природе растворителей, использованных для очистки исходных

лигнинов. Ссылки на предыдущие работы [15] показывают, что в качестве органических растворителей для очистки и пластификации лигнина можно использовать метанол и хлороформ. Также в этой работе подчеркнута необходимость тщательной промывки водой экстрагированных фракций лигнина для отделения сопутствующих полисахаридов. Используя весь арсенал фракционирования и очистки, авторам удалось после соответствующей термообработки получить углеродные волокна с диаметром около 7,5 мкм, растяжением $1,63 \pm 0,29$ %, пределом прочности 660 ± 230 МПа, модулем упругости $40,7 \pm 6,3$ ГПа. В последующем теми же авторами изготовлены качественные волокна из стандартного крафт-лигнина, подвергнутого предварительной термообработке в вакууме. В качестве пластификатора в расплав лигнина вводилось около 5 % полиэтиленоксида, что позволило повысить выход УВ до 45 %. Вакуумная термообработка, очевидно, способствует удалению примесей, затрудняющих волокнообразование из лигнина в расплавленном состоянии и, кроме того, препятствует термоокислению, сопровождающему формирование волокон в воздушной атмосфере. В сочетании с паровзрывной методикой термообработки с высокой скоростью нагрева (до 60 град·ч⁻¹) получены углеродные волокна с выходом 43,7 % и величиной разрывного напряжения более 400 МПа. В этой технологической схеме в качестве активатора взрывного процесса использовался фенол при температуре 180 °С в присутствии толуолсульфокислоты. Проведённая реакция позволила почти вдвое повысить выход реакционной массы модифицированного лигнина, пригодного для формирования волокон [16]. Однако описанный путь превращения лигнина в плавкое состояние требует дополнительных затрат. Более рентабельный путь утилизации лигнина для производства УВ предложен в [18]. Это путь превращения промышленного ацетилированного лигнина в плавкое состояние путем последовательного растворения в водном растворе уксусной кислоты и отделения нерастворимой фракции лиофилизацией. Теми же авторами [20] предложен модифицированный способ превращения ацетилированного лигнина в углеродные волокна путем термостабилизации исходного прекурсора при температуре, незначительно превышающей температуру течения формовочного расплава (около 220 °С). В отличие от лигнина твёрдых древесных пород термостабилизация проводилась с более высокой скоростью (2 град·мин⁻¹), что обеспечило получение карбонизованных волокон за 1,5 ч с превышением адсорбционных показателей по сравнению с товарной продукцией. Данные по прочности волокон сопоставимы со стандартными величинами при пониженной стоимости всей продукции.

Следует отметить, что вопросы экономической оценки использования новых технологий и производства новой товарной продукции всё чаще обсуждаются на страницах химических журналов

прикладного профиля. Эти проблемы затрагивают так же развитие путей производства углеродных волокон и оценку рентабельности использования новых источников сырья для этих целей. В качестве примера можно привести две статьи Д.А. Бакера [31; 32], в которых акцентировано внимание на способах получения дешёвых углеродных волокон из лигнина. В первой работе предложен способ улучшения качества прядильного состава лигнинного прекурсора путем тщательной очистки крафт-лигнина фирмы «Вествако». После экстракции сырого продукта органическими растворителями прядильная смесь обогащается низкомолекулярными фракциями лигнина, которые выполняют роль пластификатора и обеспечивают необходимый режим формования прекурсорных волокон. Проводимые операции существенно понижают температурные характеристики расплава по сравнению с сырым крафт-лигнином, исключая тем самым образование швиков при продолжительном прогреве выше 200 °С. Понижение температуры стеклования очищенного лигнина до 88 °С обеспечивает стабильное формование прекурсорных волокон в пределах скоростей 120–400 м·мин⁻¹. Образовавшиеся волокна с диаметром 10–12 мкм подвергались термоокислению в воздушной атмосфере до 250 °С со скоростью нагрева 0,05 град·мин⁻¹. Далее при карбонизации окисленных волокон в атмосфере азота до 1000 °С со скоростью 2 град·мин⁻¹ были получены достаточно прочные углеродные волокна ($\sigma = 0,52 \pm 0,2$ ГПа и $E = 28,6 \pm 3$ ГПа) с максимальным выходом около 50 % по углероду. Несмотря на относительно низкие показатели по прочности, проведённые эксперименты показали возможность применения малозатратной технологии формования волокон из «чистого» технического лигнина. В последующей обзорной работе тех же авторов указано, что повышение прочности прекурсорных и углеродных волокон можно добиться совмещением на разных стадиях производства волокон с другими полимерами или органическими присадками. Эта процедура несколько повышает стоимость лигнинных прекурсоров, но относительная стоимость по сравнению с традиционными прекурсорами углеродных волокон (полиакрилонитрил, полиэтилен) значительно ниже и, кроме того, не зависит от цен на нефть, которые влияют на цены полимеров. С учётом вероятных особенностей производства УВ из лигнина и определенных трудностей, связанных с дефицитом исходных материалов для изготовления углеродных прекурсоров из синтетических полимеров нельзя ожидать существенного повышения цен на прекурсоры из лигнина более 4–6 \$ за кг, в то время как цена на прекурсоры из ПАН не будет опускаться ниже 13–25 \$ за кг.

Основываясь на этих показателях, в упомянутой статье анонсируется метод получения углеродных волокон по расплавной технологии в среде инертного газа. Структурная организация

лигнинных волокон при их термостабилизации зависит от их склонности к сшиванию, поэтому важным этапом формования окисленных волокон является поддержание необходимого температурно-временного режима. Очень узкие температурные границы между размягчением лигнина и температурой его течения (низкое значение вязкого сдвига расплавленного потока) без инициирования полимеризации создают дополнительные затруднения при расплавленном формовании. Однако преимущества лигнина перед другими прекурсорами, связанными с его воспроизводимостью и дешевизной, позволяют проводить его термостабилизацию при более значительных скоростях, чем у синтетических полимеров.

По мере увеличения количества методов извлечения лигнина из разнообразного сырья и их усовершенствования, изменились приёмы формования исходных смесей, появлялись технологические схемы стабилизации и упрочнения прекурсорных волокон, использовались различные режимы термостабилизации и карбонизации лигнинных волокон, повышались количественные показатели по прочности, термостойкости и другим эксплуатационным характеристикам. Уже к началу XXI в. в отдельных лабораториях удалось получить углеродные волокна из лигнина с прочностью, достигающей 0,3–0,7 ГПа и модулем 40 ГПа, однако цены этой продукции были далеки от приемлемых для массового производства. Проблема упрочнения УВ из лигнина явилась определяющим направлением модификации технологии получения лигнинных прекурсоров. В упомянутой работе Бакера особое внимание уделено подбору условий, обеспечивающих бездефектное формование из расплава лигнина при температурах, слегка превышающих температуру стеклования исходной массы лигнина. Соблюдение этого условия тесно связано с молекулярной характеристикой лигнина, особенно величины ММР. С технологических позиций соблюдение гомогенности расплава определённым образом зависит от скорости нагрева формовочной массы. Этот параметр у различных авторов изменяется в широком пределе от 0,05 до 2 град·мин⁻¹, что отражается не только на технологических показателях формования волокон, но и соответственно на прочностных характеристиках прекурсорных волокон и в дальнейшем – на свойствах стабилизированных и карбонизованных волокон.

В связи с тем, что все отмеченные факторы зависят от исходных лигнинных продуктов, до сих пор нельзя установить общую закономерность, определяющую необходимые требования к качеству лигнинов, пригодных в качестве прекурсоров углеродных волокон. Отсюда понятны попытки различных исследователей и производителей лигнинной продукции использовать наиболее доступные и дешёвые сорта лигнина для их целевого использования. Отсюда также понятен широкий спектр исходных лигнинов со скрытыми особенностями их

выделения, описанными в литературе. Из приведённого обзора хорошо заметна общая тенденция использования достаточно дешёвых источников сырья для производства УВ. Так, для решения упомянутых выше задач обращено внимание на различные приёмы модификации исходного лигнинного сырья путем использования различных смесей, композитов и химически модифицированных соединений. Если опираться на принципы улучшения технологичности производства волокон и на их качественные показатели, можно отметить ряд работ, в которых использованы приёмы модификации. Так, в [35] приведен пример получения лигнинных прекурсоров из смеси фильтрованных и нефильтрованных лигнинов твёрдых и мягких древесных пород. Используемая технология позволила унифицировать полидисперсность смеси и снизить температуру формования до технологичного уровня безопасной термостабильности. Для подобных целей использовался порошок молотый лигнин сосны, берёзы и эвкалипта. Некоторые исследователи применяли пиролизированный лигнин как побочный продукт производства биотоплива.

Одним из путей усовершенствования технологии приготовления прекурсоров УВ на основе лигнина является использование синтетических полимеров. Полимеры могут выполнять различные функции в смеси с лигнином, быть пластификаторами, антиоксидантами, образовывать различные физико-химические связи с функциональными группами лигнина. Известны многие работы, в которых в качестве полимерных компонентов в смеси с лигнином использовались полиэтиленоксид, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиакрилонитрил, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, целлюлоза и различные наноразмерные соединения. Одним из первых полимеров, использованных в смеси с лигнином для получения УВ, был полиэтиленоксид (ПЭО) [21]. Введение этого полимера в количестве 5–25 % позволило снизить температуру формования крафт-лигнина до 45 °С. Низкие концентрации ПЭО (до 2–3 %) оказали положительное влияние на прочностные характеристики карбонизованных волокон, повысив их разрывную прочность на 10 %, а модуль – на 20 %. Этими же авторами [36–38] достигнуты положительные эффекты улучшения качества УВ из крафт-лигнина модифицированием полипропиленом и полиэтилентерефталатом.

Другим полимером, использованным в качестве ингредиента в смеси с лигнином, является полиакрилонитрил (ПАН). Опыты, проверенные с гидролизным лигнином [39–42], показали, что в области температур 40–80 °С в растворе диметилсульфоксида происходит взаимодействие между нитрильными группами ПАН и феноксильными группами лигнина. Образовавшийся композит при соотношении лигнин:ПАН (80:20) позволяет готовить формовочные растворы с

образованием прекурсорных волокон, карбонизация которых при 800 °С с одновременной термогидростабилизацией водяным паром приводит к получению волокнистых адсорбентов с удельной поверхностью около 800 м²·см⁻³.

Ещё одним направлением улучшения технологии волокнообразования лигнина и его производных является химическая модификация лигнина. При этом процессе проводится активация функциональных групп лигнина и химического соединения – партнёра с последующим взаимодействием обоих компонентов через активированные функции. Такие реакции можно отнести к полимераналогичным превращениям по двухступенчатой схеме. Примерами такой модификации являются реакции этерификации по простым и сложным эфирным группам с феноксильными гидроксильными лигнина, образование уретанов, реакции ацетилирования, гидроксильирования и конденсации по типу фенолформальдегидных смол. Оригинальный способ активации полиакрилонитрила предложен в работе [29]. Для инициирования взаимодействия ПАН с лигнином проведена двустадийная реакция радикальной олигомеризации акрилонитрила с последующим присоединением макрорадикалов пероксидированного лигнина к олигомерам ПАН. Полученное таким образом соединение, содержащее 50 % лигнина, в виде 16 %-го раствора в ДМСО позволило получить композитные волокна с диаметром 15 μm после термоокисления при температуре 280 °С и карбонизации до 800 °С получены УВ с диаметром 10 μm. Много различных химических реакций было опробовано для унификации волокнообразующих процессов из сложных смесей различных отходов целлюлозобумажного производства, сливов гидролизных заводов, бытовых и сельскохозяйственных отходов. Некоторые из опробованных разработок приводили к получению достаточно дешевых УВ, однако широкомасштабного применения эти методы не нашли.

В связи с развитием в начале XXI в. различных методов получения новых материалов на принципах нанотехнологии, внимание учёных и технологов привлекла проблема получения углеродных нановолокон. Эта продукция имеет большие перспективы в усовершенствовании процессов сепарации, аккумуляции энергии, создании новых структурных композитов. Эффективность применения наноразмерных УВ опирается на их относительно высокие прочностные характеристики, уникальную сорбционную ёмкость и набор исключительных химических и морфологических особенностей. Как правило, основным соединением, обеспечивающим указанные свойства, является полиакрилонитрил. Этот полимер до сих пор является доминирующим продуктом на производстве наноразмерных УВ. Однако этот прекурсор имеет свои недостатки, ликвидация которых требует дополнительных материальных затрат, заметно повышающих

номинальную стоимость исходного продукта. Решение этой проблемы возможно при замене полиакрилонитрила на другой исходный продукт, которым может быть лигнин. Первые попытки получить наноразмерные УВ из лигнина были предприняты группой испанских учёных [44]. В качестве исходного препарата выбран органосольвентный лигнин (Алцель) в растворе этанола (1:1). Методом коаксиального электроспиннинга приготовлены волокна диаметром от 0,4 до 2 микрон. Отмечены трудности, связанные с неравномерным испарением этанола, приводящие к нарушению однородности волокон. Термостабилизация и карбонизация нановолокон проводилась примерно в сходном температурно-временном режиме с образцами крафт-лигнина, полученные нановолокна имеют диаметр около 200 нм и удельную поверхность $1200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (по БЕТ). При модификации формования нановолокон по несколько изменённому режиму термообработки были изготовлены нанотрубки диаметром 400 нм. При обработке платиной эти трубки использовались для фиксации молекул небольшого размера.

Авторы обзора [37] упоминают свои работы, опубликованные в абстрактах некоторых региональных конференций, в которых приводятся краткие сведения об изготовлении субмикронных волокон (300 нм) из образцов лигнина, подвергнутых очистке и пересадению с использованием смеси растворителей диметилформамид-метанол. Варьируя соотношения растворителей и температуру процессов формования, термоокисления и карбонизации, исследователи добились высокого качества наноразмерных волокон и хорошей технологичности изготовления УВ. Накопленный за прошедшие годы материал по использованию лигнина для производства УВ позволил сделать определённые выводы, о роли структурных факторов, свойств лигнина, их идентификации и влиянии на весь процесс образования лигнинных волокнистых прекурсоров и формования УВ на их основе.

Там же показано, что не только достаточная чистота исходного лигнина определяет возможность его формования, но и температурные характеристики на каждой стадии процесса должны соответствовать структурным особенностям исходных соединений. Основными показателями являются температуры стеклования (размягчение) (T_c) и деструкции (T_d) лигнинов, используемых для формования волокон. Как отмечалось выше, эти параметры зависят от величины ММ и ММР исходных веществ. Эти параметры также определяют изменения структуры промежуточных и конечных продуктов реакции при термоокислении и карбонизации. Хорошо известно, что температурные характеристики и показатели молекулярной массы и молекулярно-массового распределения тесно связаны друг с другом и любое изменение ММ и ММР вызывает повышение или понижение величин T_c и T_d . В технологической схеме формования прекурсоров и УВ эти изменения могут вызвать нежелательные явления, отрицательно

влияющие на качество готовой продукции. При более глубоком анализе подхода к выбору сорта лигнина и технологии его переработки в УВ следует также учитывать преобладание определённых структур (S, G и H). Эти величины для лигнина зависят от структурных особенностей каждого вида лигнина. Так, для лигнина твёрдой древесины, содержащего преобладающее количество синергических звеньев, величина T_c ниже, чем у лигнина мягких древесных пород с преобладанием гваяциловых фрагментов и травянистых лигнинов. Неоднозначно величины ММ зависят, как от структуры, так и от активности к термоокислению. При рассмотрении влияния молекулярной массы на выбор технологического режима формования прекурсоров из лигнина, определённые трудности возникают при выборе методов анализа. Влияние молекулярного состава, химической структуры, конформации молекул, степени разветвлённости, относительной растворимости, внутри- и межмолекулярной ассоциации усложняет выбор аналитической методики, обеспечивающей правильную идентификацию молекулярной массы исследуемого соединения. Отсюда возникают трудности в выборе режима формования и последующей термообработки.

Кроме отмеченных трудностей, связанных с определением величин ММ, существуют некоторые проблемы измерения величин T_c и T_d , которые, как правило, определяются методом ДТА или ДСК. Согласно сложившейся практике термического анализа органических соединений скорость подъёма температуры при таких анализах находится в пределах 1–10 град·мин⁻¹. Однако в реальных условиях формования лигнинных прекурсоров и их последующей термообработки скорость нагрева смесей и волокон для предотвращения возникновения различных дефектов отличаются на один или два порядка по сравнению с аналитическими данными. Это вызывает смещение показателей температур T_c и T_d и соответственно приводит к искажению термического режима превращения прекурсоров в УВ. Такие отклонения не только ухудшают требуемые показатели конечных продуктов, но и требуют дополнительных затрат на приведение в соответствие термоаналитических данных с режимом термической переработки прекурсоров и окисленных волокон.

Из особенностей процесса термоокисления прекурсорных волокон из лигнина, обращают на себя внимание операции, связанные с формованием волокон при их экструзии с высоким давлением, значительными сдвиговыми напряжениями в фильере и продолжительным периодом времени в расплавленном состоянии, при котором возможны налипания в камере экструдера. Это явление может возникать из-за частичной полимеризации низкомолекулярной фракции лигнина при широком молекулярно-массовом распределении.

Другой проблемой технологического плана являются различия в процессе формирования отдельных волокон и жгутовых материалов. В этом случае происходит неконтролируемая адгезия (слипание) отдельных волокон при незначительном нарушении теплового режима, как по скорости нагрева, так и по абсолютной величине температуры в экструдере. При этом наблюдается изменение температуры стеклования, величина которой может приближаться к температуре термодеструкции или снижаться до критической величины, при которой не происходит размягчение (плавление) исходной массы лигнина и, по существу, прекращается процесс волокнообразования. Отмеченные трудности требуют коренного изменения технологии формирования лигнинных волокон и их превращения в УВ, отличной от существующих методов производства волокон из синтетических полимеров. Решение основной задачи реализации лигнинной продукции для получения прочных и дешевых УВ сталкивается с множеством трудностей. В [32] сформулированы основные признаки невозможности лигнина удовлетворять предъявляемым требованиям:

1. Способность образовывать волокна из расплава;
2. Быстрое превращение прекурсоров в углеродные волокна;
3. Низкая цена готовой продукции

Для выполнения этих требований по п. 1 лигнин должен обладать низкой температурой стеклования (размягчения) T_c для приготовления прядильного расплава. Для реализации п. 2 необходима высокая T_c , обеспечивающая низкую стоимость по п. 3 требуется минимальная производственная стоимость лигнина как исходного сырья технологии расплавного производства. Все эти требования отражаются на конечной стоимости продукта. Вероятными путями снижения стоимости УВ из лигнина является разработка новых технологических схем производства волокон, существенно отличающихся от существующих технологий формирования волокон. Другим направлением решения поставленной задачи является использование хорошо очищенного лигнина, пригодного для формирования волокон УВ традиционными методами. Успехи в этой области отмечены в [45; 46], однако во всех работах подчёркивается необходимость тщательной очистки исходных продуктов для получения качественных УВ.

Сравнительные данные по качеству лигнина, получаемого при тщательной очистке исходного сырья, показывают преимущество этих методик перед другими способами предварительной переработки лигнина. Однако и в этом перспективном направлении до сих пор существует немало трудностей и проблем, на которые пока нет объективной оценки по результатам научных исследований.

Список литературы

1. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. 711 с.
2. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М., 1964. 864 с.
3. Сарконен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. М.: Лесн. пром., 1976. 632 с.
4. Арбузов В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. М.: Экология, 1991. 208 с.
5. Lignin: Historical, biological and material perspectives / ed. by Glasser et al. 1999. Washington. 576 p.
6. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 269 с.
7. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
8. Lora J.H., Glasser W.G. // J. Polymer Environ. 2002. V. 10, № 1/2. P. 39.
9. Carrot S.P.J.M., Carrot M.M.L.R. // Bioresource Techn. 2007. V. 98. P. 2301.
10. Zakzeski J., Bruyninx P.C.A., Jongerius A.I., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3552.
11. Дейнеко И.П. // Хим. раст. сырья. 2012. №1. С. 5.
12. IND. CROPS. PROD. 2004. V.20. P.121.
13. Векшегонов Ф.Я., Козлов В.И. Гидролизный лигнин как сырьё для производства активированных углей/ Труды УРЛесГИ. Свердловск. 1962. вып. 18.
14. Богданович Н.И. Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. Добеле Г.В. // Лесн. журн. 1996. № 6. С. 101.
15. Богданович Н.И. // Лесн. журн. 1998. № 2-3. С. 120.
16. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Орлова Н.В. // Физ. хим. Лигнина. Матер. междунар. конф. Архангельск, 2005. С. 105.
17. Мальгина А.Г. Соколянская Л.В., Цыханский В.Д. и др. // Хим. в интерес. устойч. развит. 1996. № 4. С. 307.
18. Шендрик Т.Г., Симонова В.В., Кучеренко В.А. и др. // Хим. тв. топл. 2007. № 1. С. 44.
19. Цыганов Е.А., Ахмина Е.И., Галаудина В.В. // Хим. древесины. 1978. № 5. С. 97.
20. Ахмина Е.И. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. 115 с.
21. Sudo K., Shimizu K. // J. Appl. Polymer Sci. 1992. V. 44. P. 127.
22. Sudo K., Shimizu K., Nakashima N., Yokoyama A. // J. Appl. Polymer Sci. 1993. V. 48. P. 1485.
23. Петрова Е.В., Григорьев Л.Н., Черкашин А.Г., Буренина Т.И. // Лес. Журн. 1996. № 1-2. С. 87.
24. Kubo S., Urakai Y., Sano Y. // Carbon. 1998. № 7-8. P. 1119.
25. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. // Carbon. 2000. V. 38. P. 1873.
26. Urakai Y., Nakutani A., Kubo S., Sano Y. // J. Wood Sci. 2001. V. 47. P. 465.
27. Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A. et. al. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2913.
28. Braun J.L., Hoeltman K.M., Kadla J.F. // Carbon. 2005. V. 43. P. 385.
29. Kubo S., Kadla J.F. // J. Polymer Envir. 2005. V.13, № 2. P. 97.

30. Cotoruelo L.M., Marcques M.D., Diaz F.J. et al // *Separ. Sci. Techn.* 2007. V. 42. P. 3363.
31. Ruiz-Rosas R., Bediu L., Lallave M. et al // *Carbon* 2010. V. 48. P. 696.
32. Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.А., Кузнецов К.Н. // *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 2011. V. 14. P. 100.
33. Саврасова Ю.А., Богданович Н.И., Макаревич Н.А., Белецкая М.Г. // *Лесн. журн.* 2012. № 1. С.107.
34. Maradur S.P., Kim C.H., Kim S.Y. et al // *Synth. Met.* 2012 V. 162. P. 453.
35. Özgür Seydibeoglu M. // *J. Biomed. Biotechn.* 2012. V. 16. P. 1.
36. Baker D.A., Rials T.G. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2012. V. 124. P. 227.
37. Baker D.A., Rials T.G. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2013. V. 126. P. 713.
38. US Patent 3 461 682.
39. Pan X., Arato C., Gregg D. et al // *Biotechn. Bioengin.* 2005. V.90. № 4. P. 473.
40. Nordström Y., Norberg I., Sjaholm E., Dragge R. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2013. V.128, № 6. P. 3824.
41. Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A., Gilbert R.D. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2002. V. 85. P. 1353.
42. Kubo S., Yoshida I., Kadla J.F. // *J. Wood Chem. Techn.* 2007. V. 27. P. 257.
43. Kubo S., Kadla J.F. // *J. Polymer Environ.* 2005. V. 16. P. 97.
44. Sazanov Y.N., Fedorova G.N., Kulikova E.M. et al // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. P. 619.
45. Sazanov Y.N., Kostereva T.A., Fedorova G.N. et al // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. P. 1220.
46. Сазанов Ю.Н., Костычева Д.М., Федорова Г.Н. и др. // *ЖПХ.* 2008. Т.81, № 7. С. 114.
47. Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н. и др // *ЖПХ.* 2009. Т.82, № 9. С. 1493.
48. Сухановский С.И., Ахмина Е.И., Варюшенков А.М., Мельцер Е.П. // *Труды ВНИИГидролиз.* 1965. Вып. 14. С. 253.
49. Lallave M., Bedia J., Ruiz- Rosas R. et al // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 4292.
50. Baker D.A., Harper D.P., Rials T.G. // *Abstr. Cont. Fiber Soc.* 2012. Boston USA. Exh. Center/
51. McCarthy J.L., Islam A. // *Lignin Hist. Biol. Matter.* 2000. V. 742. P. 2.

LIGNIN AS A PRECURSOR FOR CARBON MATERIALS

Yu.N. Sazanov

Institute of Macromolecular Compounds RAS, *Analytical laboratory*
St. Petersburg

Lignin is a natural polymer, which occurs in cells of vascular plants (mainly, trees and grass). From an industrial viewpoint, lignin is a waste product of

woodworking industry and agriculture. About 50-60 millions of tons of lignin are produced worldwide per year; open storage of lignin presents a certain environmental threat. By the end of the 20th century, the problem of lignin utilization has assumed major importance. However, the amount of lignin, which is recovered and used per year, does not exceed 4-5% from the total amount of produced waste. Lignin is mainly consumed locally as a low-grade fuel in the regions where this product is accumulated. Depending on their origin (i.e., producing plants), lignin materials can be divided into several groups. In practical terms, lignins and their derivatives are classified depending on the method used for isolating lignin from native sources. Lignins find numerous practical applications, and the so-called hydrolysis (technical) lignin is the most common material. Various modifications of this product are used in manufacture of construction materials, in oil production, in chemical industry, medicine, and agriculture. At the end of the 20th century, methods of heat treatment of lignins were developed, and carbonized lignins are now being introduced for use as precursors for carbon materials. Major research-and-production programs and projects are devoted to production of highly efficient multi-purpose adsorbents on the basis of lignin raw materials; lightweight, durable and low-cost carbon fibers are produced.

Keywords: *lignin, macromolecular compounds, industry, carbon materials, adsorbents, fibers.*

Об авторе:

САЗАНОВ Юрий Николаевич – профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Институт высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: sazanov@hq.macro.ru