

Chemical Modification of Lignin: A Step Toward Synthesis of Polyol

Ramin Bairami Habashi, Mahdi Abdollahi*

Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering,
Tarbiat Modares University, P.O.Box:14115-114, Tehran, Iran

Received: 27 August 2016, Accepted: 4 March 2017

Abstract

In the recent decades, many articles have been published on the development of lignin and mostly related to the chemical modification of lignin. The direct use of lignin often leads to the synthesis and production of low-value added materials. Hence, chemical modification of lignin not only increases its activity in the reactions but also represents a fine dispersion in the polymer materials. Chemical structure of lignin contains phenyl propane units, originating from three aromatic alcohol precursors of p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and sinapyl alcohol. The main uses of lignin can be classified into two different methods. In the first method, without chemical modification, lignin is directly incorporated into a polymer matrix to give new or improved properties. In the second method, a large range of polymer materials is synthesized via chemical modification of the lignin. Chemical modification of the lignin has been studied frequently for various purposes. Lignin modification through reaction with formaldehyde, epichlorohydrin, phenol, propylene oxide, propylene carbonate, polyethylene glycol and synthesis of lignin-based copolymers are among reactions studied in the literature. However, this article has been restricted to the discussion on chemical modification of lignin and its use as a source of monomer in the polymerization process.

Key Words

lignin,
chemical modification,
polyol,
condensation polymerization,
polyurethane

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

اصلاح شیمیایی لیگنین: گامی به سمت سنتز پلی ال

رامین بایرامی حبشی، مهدی عبداللهی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون،

صندوق پستی: ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۶، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۴

در چند دهه گذشته، مقالات زیادی در ارتباط با توسعه لیگنین منتشر شده که بیشتر در باره اصلاح شیمیایی لیگنین بوده است. استفاده از لیگنین به طور مستقیم، اغلب به سنتز و تولید مواد کم ارزش منجر می شود. از این رو، اصلاح شیمیایی لیگنین، نه تنها موجب افزایش واکنش پذیری آن شده، بلکه موجب پخش بهتر آن در مواد پلیمری می شود. ساختار شیمیایی لیگنین شامل واحدهای فنیل پروپان است که از سه ترکیب پیش ساز آروماتیکی و الکلی پاراکوماریل الکل، کانیفریل الکل و سیناپیل الکل ناشی می شود. لیگنین با دو روش استفاده می شود. در روش اول، لیگنین بدون اصلاح شیمیایی برای بهبود خواص مد نظر به ماتریس پلیمری افزوده می شود. اما در روش دوم، با اصلاح شیمیایی لیگنین و آماده سازی آن برای سنتز طیف گسترده ای از مواد پلیمری استفاده می شود. اصلاح شیمیایی لیگنین بارها برای اهداف مختلف مطالعه شده است. اصلاح لیگنین از راه واکنش با فرمالدهید، اپی کلروهیدرین، فنول، پروپیلن اکسید، پروپیلن کربنات، پلی اتیلن گلیکول و سنتز کوپلیمرهای بر پایه لیگنین از جمله واکنش هایی هستند که بحث و بررسی شده اند. با این حال، این مقاله به بحث در باره اصلاح شیمیایی لیگنین و استفاده از آن به عنوان منبع مونومر در فرایند پلیمرشدن، محدود شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۳.

صفحه ۸۵-۷۳، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



رامین بایرامی حبشی



مهدی عبداللهی

واژگان کلیدی

لیگنین،
اصلاح شیمیایی،
پلی ال،
پلیمرشدن تراکمی،
پلی یورتان

مقدمه

لیگنین، پلیمری شاخه دار ساخته شده از واحدهای ساختاری فنیل پروپان با اتصالات کربن-کربن و اتری است. عبارت لیگنین از واژه لاتینی Lignum به معنای چوب مشتق شده است. در حالی که لیگنین بخش عمده ساختار چوب نیست، با این حال ی از ترکیبات اصلی تمام گیاهان آوندی است.

لیگنین دومین پلیمر طبیعی فراوان پس از سلولوز در دنیاست که از راه فرایندهای زیست سنتز منحصر به فرد در طبیعت ساخته می شود. این ترکیب به عنوان ماده ای ارزان، غیر سمی و زیست تخریب پذیر، جایگزین خوبی برای پلی آل های بر پایه نفت است. با در نظر گرفتن منابع محدود انرژی های فسیلی، تقاضا برای منابع تجدید پذیر انرژی هایی که منشأ گیاهی دارند، افزایش یافته است [۱]. لیگنین طی فرایند پیچیده ای از واحدهای قندی در گیاهان، زیست سنتز می شود. در دیواره سلول چوبی، لیگنین با اتصالات استری و اتری به کربوهیدرات ها متصل می شود. از آنجا که ساختار لیگنین بسیار پیچیده است، استفاده از آن در صنایع بسیار محدود بوده و به عنوان محصول جانبی و ضایعات در صنایع کاغذسازی تولید می شود. در سال های اخیر، تنها در حدود ۱٪ از لیگنین در صنایع مختلف به کار گرفته شده است. بنابراین، استفاده از لیگنین در مقدار انبوه به عنوان منبع وسیع و قابل بازیافتی در صنایع مختلف به چالش جدی تبدیل شده است [۲].

پژوهش در زمینه شیمی لیگنین و شناسایی خواص آن به واسطه قرن نوزدهم بازمی گردد که به توسعه مواد جدید زیست تخریب پذیر منجر شده است. در چند دهه گذشته، مقالات زیادی در ارتباط با توسعه لیگنین منتشر شده که بیشتر در باره اصلاح شیمیایی لیگنین بوده است. یکی از رویکردها، اصلاح لیگنین و استفاده از آن به عنوان پلی آل در ساخت پلی یورتان های عایق گرماس. لیگنین دارای گروه های عاملی متفاوت است که به دلیل واکنش پذیری کم آن، به سختی در واکنش های ساخت مواد پلیمری شرکت می کند. اغلب استفاده از لیگنین به طور مستقیم، به سنتز و تولید مواد کم ارزش منجر می شود. از این رو اصلاح شیمیایی لیگنین، نه تنها موجب افزایش واکنش پذیری، بلکه موجب پخش بهتر آن در مواد پلیمری بر پایه لیگنین می شود. با اصلاح لیگنین، تعداد گروه های فعال افزایش می یابند. سپس، لیگنین اصلاح شده برای ساخت اسفنج های پلی یورتانی با خواص عایق گرمایی استفاده می شود. بنابراین، براساس خواص مدنظر و ویژگی های ساختاری لیگنین، راه های متفاوتی برای اصلاح شیمیایی آن به کار گرفته می شود. استفاده از لیگنین اصلاح شده به عنوان پلی آل، بر خواص نهایی

پلی یورتان حاصل اثر بسزایی دارد. از این رو، اصلاح لیگنین و استفاده از آن در ساخت موادی که ارزش افزوده ایجاد می کند، مورد توجه قرار گرفته است [۳].

هدف از این مقاله، گسترش استفاده از لیگنین به جای استفاده از مونومرهای بر پایه نفت در فرمول بندی مواد پلیمری و توسعه خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی آن هاست. با توجه به تعداد زیاد گروه های هیدروکسیل آلفاتیک و هیدروکسیل فنولی لیگنین، این پلیمر به عنوان پلی آل برای سنتز پلی یورتان های سخت و اسفنج های عایق گرمایی بسیار مناسب است. بنابراین، پیش از ارائه پژوهش های مختلف انجام شده در باره اصلاح لیگنین، ابتدا خواص و قابلیت های کاربردی لیگنین در ساخت مواد شیمیایی و پلیمری مختلف بررسی می شود.

تاریخچه

Payen دانشمند فرانسوی (۱۸۷۱-۱۷۹۵) برای اولین بار به کمک نیتریک اسید و سود سوزآور، دو محصول مختلف از چوب استخراج کرد. او معتقد بود، یکی از این دو محصول سلولوز و دیگری ماده ای با مقدار بسیار زیادی کربن است که الیاف سلولوز در آن گنجانده شده اند. در آن زمان، ماهیت و ساختار شیمیایی لیگنین برای مدت بسیار طولانی نامشخص بود [۴،۵].

ماهیت آروماتیکی لیگنین در کارهای Bente برجسته شد و تا اواخر سال ۱۸۹۰، Benedikt و Bamberger دریافتند، افزون بر سلولوز، مواد لیگنینی حاوی گروه های متوکسیل نیز در چوب وجود دارند [۶]. درک اساسی از شیمی لیگنین مربوط به کارهای Klason (۱۹۳۷-۱۸۴۸) است که گامی بزرگ در شناسایی ساختار لیگنین به شمار می آید. او فرض کرد که لیگنین از واحدهای کانفیریل الکل ساخته شده است [۷].

بر اساس پژوهش های Freudenberg، در سال ۱۹۲۸ اعلام شد، لیگنین ساختاری بی شکل و نامنظم از واحدهای فنیل پروپان دارد [۸]. هرچند این اصل، به خوبی واضح نبود. او بر اساس نتایج حاصل از روش های اکسایش و هیدروژن زدایی، ساختار اصلی پیوندهای لیگنین را کربن-کربن و پیوندهای اتری پیشنهاد کرد که ترجیحاً به شکل پیوندهای اتری آلکیل-آروماتیک هستند [۹].

افزون بر این، فرمول ساختاری لیگنین بسیاری از پژوهشگران را به کار در این زمینه ترغیب کرد. بنابراین Adler در سال ۱۹۶۱ اولین فرمول ساختاری لیگنین را که حاوی ۱۲ واحد فنیل پروپانوئیک متصل شده از راه پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن است، پیشنهاد کرد [۱۰]. در پی آن Ludwig و Nimz براساس مطالعات

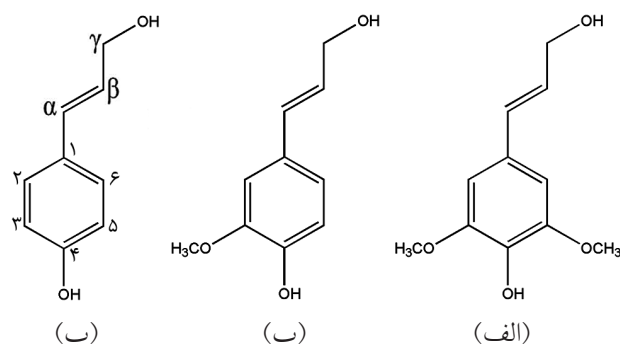
NMR، مدل‌های ساختاری پلیمر لیگنین را روی چوب درخت راش منتشر کردند. در چند سال گذشته، به دلیل افزایش علاقه برای مطالعه ساختار لیگنین، کتاب و مقالات زیادی در این زمینه منتشر شده است [۱۱].

ساختار شیمیایی

لیگنوسلولوز حاوی ترکیبی از پلیمرهای درهم تنیده از قبیل سلولوز (۳۵٪ تا ۸۳٪ وزن خشک)، همی سلولوز (۰٪ تا ۳۰٪ وزن خشک)، لیگنین (۱٪ تا ۴۳٪ وزن خشک) و برخی از سایر ترکیبات (زیلوز، آرابینوز، تانن و غیره) است. لیگنین نقش مهمی در ساختار گیاهان چوبی ایفا می‌کند. حفظ استحکام و ساختار دیواره‌های سلولی، کنترل جریان سیال و حفاظت در برابر تنش‌های زیست‌شیمیایی با مهار تخریب آنزیمی، از وظایف مهم لیگنین به شمار می‌آید [۱۱]. ساختار شیمیایی آن شامل واحدهای فنیل پروپان است که از سه ترکیب پیش‌ساز آروماتیکی و الکلی پاراکوماریل الکل، کانفریل الکل و سیناپیل الکل ناشی می‌شوند (شکل ۱) [۱۱].

لیگنین از راه واکنش‌های زیست‌سنتزی ترکیبات مزبور در گیاهان ساخته می‌شود. در حین فرایند زیستی تشکیل چوب، مونومرهای مزبور از راه واکنش جفت‌شدن رادیکالی به تشکیل ساختار مولکولی سه‌بعدی پیچیده‌ای منجر می‌شوند که شامل پیوندهای مختلف است. بیش از ۵۰٪ پیوندهای لیگنین از نوع β -O-4 است [۱۱].

براساس اولین ساختار کامل لیگنین که Adler در سال ۱۹۷۷ ارائه داد، لیگنین به عنوان پلیمر به شدت شاخه‌ای با انواع گروه‌های عاملی متفاوت از قبیل گروه‌های عاملی هیدروکسیل آلفاتیک و آروماتیک، کربوکسیلیک، کربونیل و متوکسیل شناخته شد. ساختار شیمیایی آن به طور کامل با استفاده از روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی‌های مختلف، به خوبی در کتاب‌های متعدد و نشریات مختلف، بررسی شده است. فراوانی مواضع شیمیایی روی لیگنین، امکان اصلاح



شکل ۱- ساختار مونومرهای: (الف) پاراکوماریل الکل، (ب) کانفریل الکل و (پ) سیناپیل الکل [۱۱].

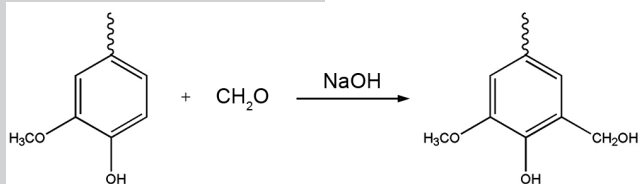
آن را با روش‌های مختلف فراهم می‌کند. بنابراین، لیگنین به عنوان ماده شیمیایی خام، نقش اساسی را در طراحی مولکولی پلیمرها و درشت‌مولکول‌ها ایفا می‌کند [۱۱].

خواص فیزیکی

لیگنین ترکیب درشت‌مولکول آروماتیکی بوده که به عنوان رزین طبیعی شناخته می‌شود. جرم مولکولی لیگنین در حدود ۳۰۰۰ تا ۷۰۰۰ دالتون است. تعداد گروه‌های هیدروکسیل لیگنین به ازای هر مول از آن بین ۱۰ تا ۲۰ گروه هیدروکسیل بوده و شاخص هیدروکسیل آن در حدود ۱۰۰۰ mg KOH/g تا ۱۵۰۰ mg KOH/g است.

لیگنین پلیمری بی‌شکل است که رفتاری شبیه به مواد گرمانرم نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن 90°C تا 150°C بوده که وابسته به شرایط فرایند و استخراج لیگنین از چوب، تاریخچه گرمایی و وزن مولکولی لیگنین است. معمولاً برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای از روش گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) استفاده می‌شود. ولی روش‌های دیگری نظیر دیلاتومتری، اندازه‌گیری خواص گرانش‌کشسان و پراش پرتو ایکس با زاویه باز (WAXS) نیز به کار گرفته می‌شوند. تعیین دمای انتقال شیشه‌ای نمونه جدا شده از چوب، به علت ناهمگنی گسترده در ساختار لیگنین و اوزان مولکولی متفاوت، اغلب دشوار است. نتایج WAXS توزیع گسترده‌ای از فاصله بین مولکولی را در لیگنین تأیید می‌کند. این در حالی است که طیف‌های IR در دماهای مختلف نشان می‌دهند، پیوند هیدروژنی بین مولکولی لیگنین از بین می‌رود و تحرکات مولکولی و زنجیری در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. با افزایش جرم مولکولی، T_g به دماهای بیشتر منتقل می‌شود. لیگنین به عنوان ماده‌ای آب‌گریز در گیاهان، به وسیله گروه‌های هیدروکسیل خود با آب پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند [۱۲].

از دیگر موضوعات مهم، تجزیه گرمایی لیگنین بوده که تعداد درخور توجهی از مطالعات به این زمینه اختصاص داده شده است. واکنش تخریب لیگنین به دلیل ازدحام فضایی حلقه‌های آروماتیکی، فرایند پیچیده‌ای است. ساختار لیگنین در گستره وسیع دمایی تخریب می‌شود، چرا که گروه‌های عاملی مبتنی بر اکسیژن، پایداری گرمایی متفاوتی دارند. همچنین، پیوندهای مربوط به آن‌ها در دماهای مختلف تفکیک شده و از یک‌دیگر جدا می‌شوند. تخریب پیوندهای α و β آریل و آلکیل اتر در دمایی بین 150°C تا 300°C رخ می‌دهد. در دمای 300°C زنجیرهای جانبی آلفاتیک ناشی از حلقه‌های آروماتیک، شروع به تخریب می‌کنند. این در

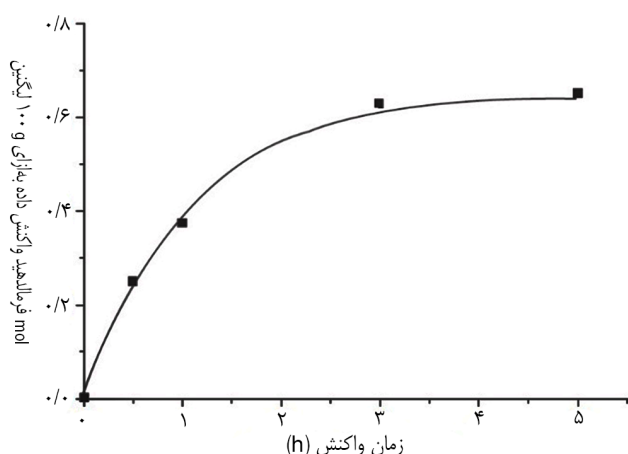


شکل ۳- اصلاح لیگنین با فرمالدهید در مجاورت کاتالیزور بازی [۱۱].

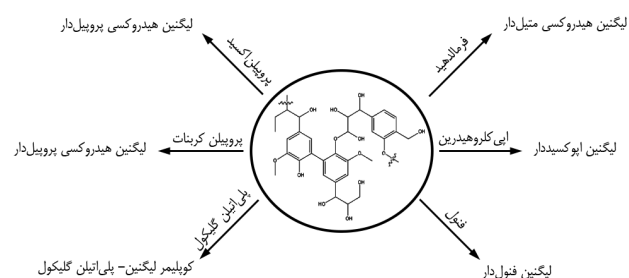
آنیون فنوکسی حلقه آروماتیک، موضع واکنش پذیر برای اضافه شدن فرمالدهید و تشکیل گروه های متیلول است. آنیون فنوکسی نسبت به بسیاری از اکسندها از قبیل اکسیژن، هیدروژن پراکسید، ازون و پروکسی استیک اسیدها واکنش پذیر است. در محیط قلیایی، واحدهای فنولی لیگنین در اثر واکنش تراکمی با فرمالدهید به تشکیل گروه های متیلولی منجر می شوند. اصلاح لیگنین با فرمالدهید باعث افزایش واکنش پذیری و همچنین قرارگیری گروه های هیدروکسی متیل به طور عمده در موقعیت ارتوی حلقه آروماتیک می شود [۱۴].

لیگنین متیلولدار شده با واکنش لیگنین با فرمالدهید به نسبت وزنی ۰/۳۸ به مدت ۵ h ساعت در دمای ۵۵ °C و در مجاورت سدیم هیدروکسید با نسبت وزنی ۰/۲ طبق روش Wooten و همکاران تهیه می شود. ظرف واکنش باید با همزن، دماسنج، نمونه و چگالنده بازروانی مجهز شود. مقدار بهینه حلال برای انحلال ۳ g از اجزای واکنش، مخلوطی از ۲۰ mL متانول و ۳۰ mL اتانول است [۱۵].

هدف از این واکنش، بررسی واکنش فرمالدهید با لیگنین، افزایش واکنش پذیری لیگنین و نحوه استفاده از آن در ساخت انواع



شکل ۴- نمودار تغییر مقدار مول معادل فرمالدهید به ازای ۱۰۰ g لیگنین در دمای ۵۵ °C [۱۵].



شکل ۲- انواع واکنش های اصلاح لیگنین [۱۱].

حالی است که پیوندهای کربن-کربن موجود در میان ساختارهای آروماتیکی لیگنین، در دمای ۳۰۰°C تا ۴۰۰°C تخریب می شوند. در نهایت، تخریب زنجیر اصلی لیگنین در دمای بین ۵۰۰°C تا ۷۰۰°C موجب تشکیل ۳۰٪ تا ۵۰٪ وزنی زغال و آزاد شدن گازهای فراری چون کربن مونوکسید، کربن دی اکسید، متان و هیدروژن می شود [۱۳].

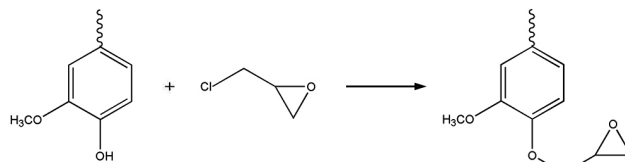
اصلاح شیمیایی لیگنین

به دلیل ازدحام فضایی ساختارهای فنولی، لیگنین به طور مستقیم در الاستومرها و پلی اولفین ها به عنوان ضد اکسند، پایدارکننده نوری و بازدارنده شعله استفاده می شود. استفاده از لیگنین در کاربردهای مختلف به دو صورت طبقه بندی می شود. در روش اول، لیگنین بدون اصلاح شیمیایی برای بهبود خواص مد نظر به ماتریس پلیمری افزوده می شود. اما در روش دوم، با اصلاح شیمیایی لیگنین و آماده سازی آن برای سنتز طیف گسترده ای از مواد پلیمری استفاده می شود.

اصلاح شیمیایی لیگنین در طیف وسیعی از واکنش ها مطالعه شده است. با این حال، این قسمت به بحث در باره اصلاح شیمیایی لیگنین و استفاده از آن به عنوان منبعی از مونومر در فرایند پلیمر شدن، محدود شده است. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، اصلاح شیمیایی لیگنین را می توان با اصلاح گروه های هیدروکسیل طبقه بندی کرد.

اصلاح لیگنین از راه واکنش با فرمالدهید

واکنش پذیری لیگنین حین فرایند هیدروکسی متیل دار شدن، بستگی به منبع استخراج و فرایندهای جداسازی و خالص سازی آن دارد. اصلاح لیگنین با فرمالدهید موجب ایجاد گروه های هیدروکسیل نوع اول و واکنش پذیر روی حلقه های فنولی آن می شود (شکل ۳) که به عنوان ماده پایه و ارزشمندی در ساخت انواع پلی یورتان ها و چسب ها کاربرد دارد [۱۴].



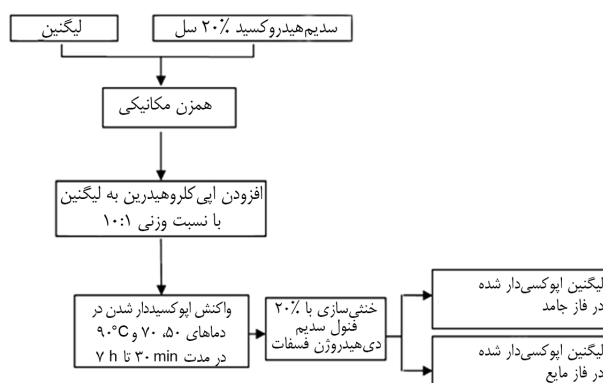
شکل ۵- اصلاح لیگنین از راه واکنش با اپی کلروهیدرین [۱۶].

پلی یورتان ها و چسب هاست. بررسی واکنش فرمالدهید با لیگنین، از راه آزمون واکنش پذیری انجام می شود. بدین منظور، نمودار تغییر مقدار مول معادل فرمالدهید را به ازای ۱۰۰ g لیگنین در حین واکنش بر حسب زمان واکنش رسم می شود. نمودار مول فرمالدهید واکنش داده با لیگنین بر حسب زمان در دمای ۵۵°C در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۵].

اصلاح لیگنین از راه واکنش با اپی کلروهیدرین

اصلاح شیمیایی لیگنین از راه اپوکسیددار شدن، راه را برای توسعه استفاده از لیگنین در کاربردهای متنوع فراهم کرده است. اصلاح لیگنین از راه واکنش با اپی کلروهیدرین موجب افزایش واکنش پذیری آن می شود. بنابراین، واکنش اپوکسیددار شدن لیگنین با اپی کلروهیدرین در ادامه بررسی می شود (شکل ۵). مراحل اصلاح شیمیایی لیگنین از راه واکنش با اپی کلروهیدرین در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۶].

با اصلاح لیگنین از راه واکنش اپوکسیددار شدن در محیط قلیایی، دو نوع محصول به دست می آید (شکل ۶). محصول اول، مایعی قهوه ای رنگ مایل به قرمز و محصول دوم، جامد قهوه ای مایل به قرمز یا زرد و نامحلول در آب است که به کمک مرکزگریزی از لیگنین محلول در آب جدا می شود. سپس محصول جدا شده، دو بار با ۱۰۰ mL آب شسته شده و در گرم خانه خلأ به مدت ۳۰ min خشک می شود [۱۶].



شکل ۶- واکنش لیگنین و اپی کلروهیدرین [۱۶].

در دماهای زیاد به دلیل افزایش واکنش های ثانویه، شاخص اپوکسی در لیگنین کاهش می یابد. اگر زمان واکنش از ۳۰ min به ۷ h افزایش یابد، شاخص اپوکسی کاهش شدیدی می یابد. ولی به دلیل شبکه ای شدن، جرم مولکولی افزایش می یابد. واکنش اپوکسیددار شدن پایدارتری گرمایی نمونه سنتز شده را کاهش می دهد.

اصلاح لیگنین از راه واکنش با فنول

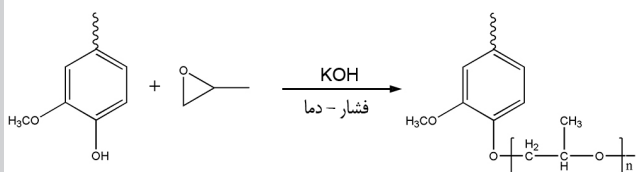
برای افزایش واکنش پذیری گروه های هیدروکسیل فنولی در لیگنین، می توان در مجاورت حلال های آلی از قبیل اتانول و متانول، لیگنین را اصلاح کرد. این فرایند فنولی شدن نام دارد. در طول فرایند فنولی شدن، لیگنین در محیط اسیدی به کمک گرما با فنول واکنش می دهد و روی حلقه های آروماتیک لیگنین متراکم می شود. در حین فرایند فنولی شدن، پیوندهای اتری لیگنین از بین می رود. بنابراین، فرایند مزبور موجب کاهش جرم مولکولی لیگنین می شود. همچنین، می توان محصول به دست آمده از واکنش را در محیط بازی با فرمالدهید اصلاح کرد.

فرایند اصلاح لیگنین با فنول به دو روش انجام می یابد:

– روش اول: برای انجام این فرایند، ابتدا لیگنین به محلولی از مخلوط اتانول و فنول اضافه می شود. واکنش فنولی شدن در دمای ۷۰°C برای چند ساعت پیش می رود. سپس، اتانول از محیط خارج شده و مخلوط همگنی از لیگنین و فنول برجا می ماند. واکنشگرها با یکدیگر واکنش داده و لیگنین فنول دار شده به دست می آید. گرانیوی محصول به شدت به نسبت لیگنین به فنول بستگی دارد [۱۷].

– روش دوم: در این روش ابتدا ۵ g لیگنین با ۲۰ mL سولفوریک اسید ۲ mol/L و ۷/۵۲ g فنول در بالن ته گرد سده دانه ای با همزن در دمای ۹۵°C به مدت ۳ h هم زده می شوند. سپس، محصول اصلاح نشده یا مولکول های لیگنین با جرم مولکولی کم با صاف کردن از محصول جدا می شوند. محصول باقی مانده با آب مقطر شسته شده و در گرم خانه در دمای ۸۰°C خشک می شود [۱].

با اصلاح لیگنین، مقدار ناخالصی های آن کاهش یافته و تعداد گروه های فنولی در آن افزایش چشمگیری می یابد. اضافه کردن ۱٪ وزنی لیگنین اصلاح شده با فنول به اسفنج های پلی یورتان سنتز شده از لیگنین و دی فنیل متان دی ایزوسیانات، نه تنها موجب افزایش دمای تخریب اسفنج پلیمری می شود، بلکه به بهبود خواص مکانیکی اسفنج حاصل منجر می شود [۱]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی لیگنین بدون اصلاح شیمیایی و لیگنین اصلاح شده با سه ترکیب مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۸- واکنش لیگنین و پروپیلن اکسید زیر دما و فشار [۱۸].

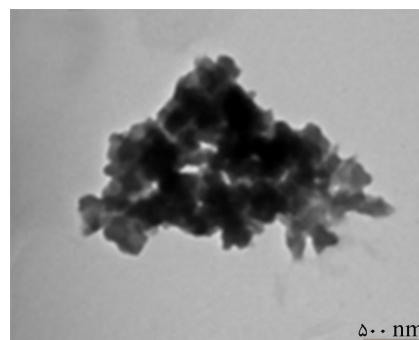
کوپلیمر شدن با پروپیلن اکسید را در مجاورت کاتالیزور بازی دارد. هیدروکسی پروپیل دار کردن لیگنین از روش های مطمئن و کارآمد برای رفع محدودیت های فنی استفاده از لیگنین به عنوان درشت مونومر در سنتز مواد شیمیایی است. گروه های هیدروکسیل موجود در لیگنین شامل گروه های هیدروکسیل آلیفاتیک، فنولی و اسیدی است که تمایل زیادی برای واکنش با پروپیلن اکسید نشان می دهند (شکل ۸). با هیدروکسی پروپیل دار کردن لیگنین، گروه های هیدروکسیل و به ویژه گروه های هیدروکسیل فنولی گیر افتاده درون مولکول لیگنین که برای انجام واکنش های مختلف دسترس پذیر نیستند، فعال می شوند [۱۸].

هیدروکسی پروپیل دار کردن لیگنین در مقالات متعددی مطالعه شده است. برای این کار از انواع مختلف لیگنین در بود یا نبود حلال و کاتالیزور، فشار، دما و نسبت های مختلف لیگنین به پروپیلن اکسید در واکنش ها استفاده شده است. الگوی مشترک در میان تمام واکنش های مختلف شرایط عملیاتی دما و فشار زیاد است.

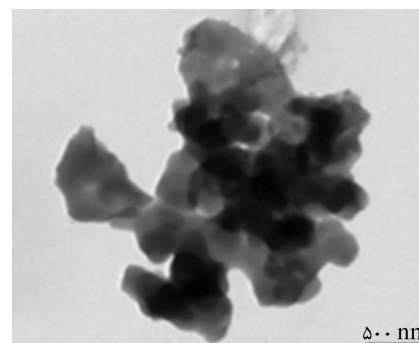
واکنش در راکتور ۱ L انجام می شود. ۱۴۰ g از پروپیلن اکسید با ۶۳/۱۵ g از لیگنین خشک شده (۵٪ آب) و ۳ g از پتاسیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور به داخل راکتور اضافه می شود. راکتور بسته شده و تا دمای ۱۶۰°C همراه با هم زدن گرم می شود. به محض شروع واکنش گرمازا در داخل راکتور، گرمادهی متوقف می شود. فشار داخل راکتور به مقدار بیشینه خود می رسد و سپس به فشار اتمسفر کاهش پیدا می کند. پس از سرد شدن راکتور، پتاسیم هیدروکسید موجود در محیط واکنش با استیک اسید خنثی می شود. محصول مد نظر در دی کلرومتان حل شده و از صافی عبور داده می شود. در نهایت، دی کلرومتان با تبخیر کننده خلأ تقطیر می شود [۱۹].

اصلاح لیگنین از راه واکنش با پروپیلن کربنات (PC)

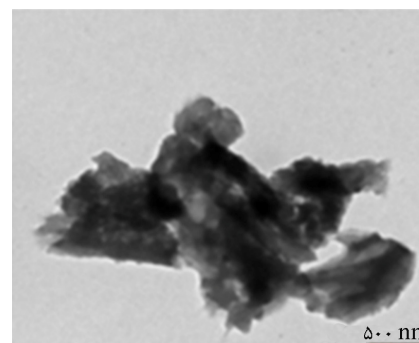
استفاده از پروپیلن اکسید در واکنش های اصلاح لیگنین به دلیل فشار بخار زیاد، سمیت، اشتعال پذیری و سرطان زایی با ملاحظات درخور توجهی روبه روست. بنابراین، با در نظر گرفتن این ملاحظات، می توان از حلقه آلی پنج عضوی پروپیلن کربنات به جای پروپیلن اکسید در واکنش ها استفاده کرد (شکل ۹). این ماده



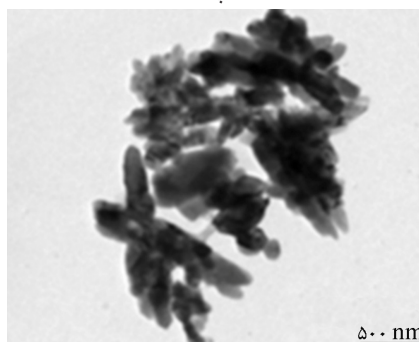
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی لیگنین: (الف) بدون اصلاح شیمیایی و اصلاح شده با (ب) اپی کلروهیدرین، (پ) فنول و (ت) فرمالدهید [۱].

اصلاح لیگنین از راه واکنش با پروپیلن اکسید (PO)

لیگنین دارای گروه های هیدروکسیل زیادی است که قابلیت

واکنش یک مرحله‌ای هیدروکسی پروپیل‌دار کردن لیگنین به واکنش تمام گروه‌های هیدروکسیل آلفاتیک و همچنین واکنش اکثر گروه‌های فنولی منجر می‌شود. با وجود این، با انجام واکنش دوم مرحله‌ای، تمام گروه‌های فنولی لیگنین وارد واکنش می‌شوند. اصلاح لیگنین با این روش، قابلیت زیادی را در سنتز پلی‌ال‌های بر پایه لیگنین ایجاد می‌کند [۲۰].

اصلاح لیگنین از راه واکنش با پلی‌اتیلن گلیکول و گلیسرول

در این روش اصلاح لیگنین از راه واکنش آن با پلی‌اتیلن گلیکول و گلیسرول در مجاورت کاتالیزور سولفوریک اسید مطالعه می‌شود. بنابراین پارامترهایی از قبیل جرم مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول، نسبت جرمی سولفوریک اسید به لیگنین، دما و زمان واکنش بر شاخص هیدروکسیل محصول مدنظر مؤثر هستند. لیگنین اصلاح شده با این روش در ساخت پلی‌یورتان‌های الاستومری کاربرد ویژه دارد [۲۱].

۳۰ g لیگنین، ۴۰ g پلی‌اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ g/mol، ۱۰ g گلیسرول و ۰/۴۸ g سولفوریک اسید در بالن سه‌دهانه ته‌گرد به‌خوبی مخلوط می‌شوند. ظرف واکنش باید با همزن، دماسنج، نمونه و چگالنده بازروانی مجهز شود. واکنش به مدت ۵۰ min در دمای ۱۲۰°C ادامه می‌یابد. پس از اتمام واکنش، محصول با دی‌اکسان و آب با نسبت ۸۰ به ۲۰ حجمی رقیق شده و برای جداسازی ناخالصی‌ها از صافی عبور داده می‌شود. محصول صاف شده به‌منظور جداسازی آب و دی‌اکسان، در خلأ تبخیر می‌شود [۲۱].

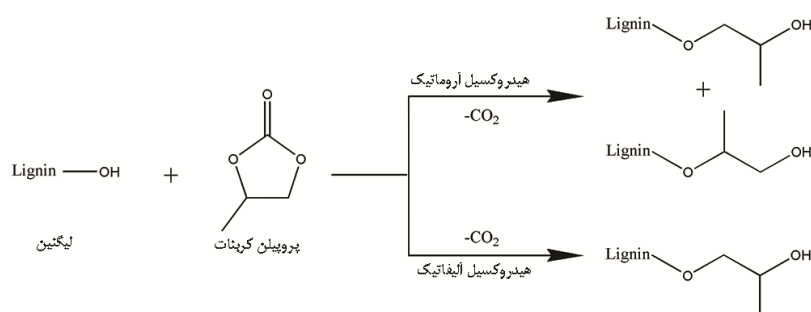
اولین پارامتری که باید بررسی شود، اثر جرم مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول بر شاخص هیدروکسیل لیگنین اصلاح شده است. در این واکنش، از سه پلی‌اتیلن گلیکول با جرم‌های مولکولی ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ g/mol استفاده شده است. پلی‌اتیلن گلیکول‌های با جرم مولکولی کم برای واکنش اصلاح بسیار سودمندند و محصول به‌دست آمده شاخص هیدروکسیل بیشتری خواهد داشت. هرچه

به‌عنوان ترکیبی با سمیت کم، دمای جوش زیاد و فشار بخار کم، زیست‌تخریب‌پذیری و انحلال‌پذیری شناخته می‌شود [۲۰].

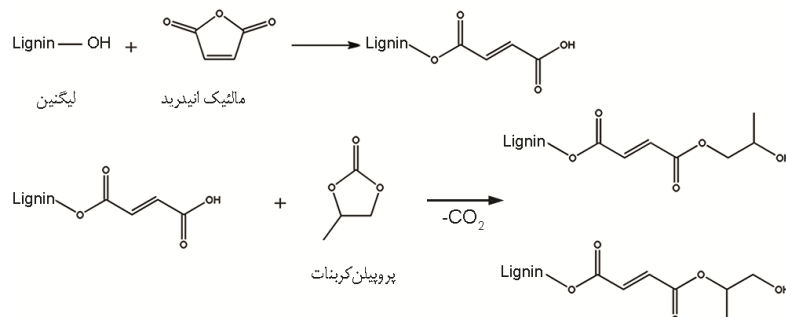
در این مطالعه، پروپیلن کربنات به‌عنوان جایگزینی برای هیدروکسی پروپیل‌دار کردن لیگنین استفاده شده است. برای توسعه واکنش مد نظر، ابتدا لیگنین با مالئیک انیدرید (MA) واکنش می‌دهد. سپس، محصول به‌دست آمده وارد واکنش با پروپیلن کربنات می‌شود (شکل ۱۰). هدف از اصلاح دوم مرحله‌ای لیگنین، بهبود انحلال‌پذیری و افزایش واکنش آن با پروپیلن کربنات است. محصول مالئیک‌دار شده در شرایط واکنش با پروپیلن کربنات قرار می‌گیرد که به زنجیر توسعه یافته با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل منجر می‌شود [۲۰].

واکنش یک مرحله‌ای: ۱ g از لیگنین با شاخص هیدروکسیل ۶/۵۲ mmol/g در ۵/۲ mL پروپیلن کربنات حل می‌شود. سپس، ۹۱/۹ mg پتاسیم کربنات به مخلوط واکنش اضافه می‌شود. واکنش در مجاورت گاز نیتروژن به مدت ۳ h در دمای ۱۷۰°C در فشار اتمسفر پیش می‌رود. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش در دمای محیط خنک شده و به نسبت ۱ به ۱۰ با آب مقطر یون‌زدوده اسیدی مخلوط می‌شود. رسوب حاصل از غشای پلی‌اتر سولفون با اندازه منافذ ۰/۲۲ μm عبور داده شده و با آب مقطر شسته می‌شود. سپس محصول جدا شده در مجاورت فسفر پنتا اکسید (P₂O₅) در گرم‌خانه خلأ در دمای ۳۰°C خشک می‌شود [۲۰].

واکنش دوم مرحله‌ای: ۱ g لیگنین با شاخص هیدروکسیل ۶/۵۲ mmol/g در مجاورت مالئیک انیدرید در ۲۰ mL دی‌اکسان در شرایط واکنش استری شدن قرار می‌گیرد. سپس، ۱ mL از محلول کاتالیزور (۰/۵ g متیل ایمیدازول در ۱۰ mL دی‌اکسان) به محیط واکنش اضافه می‌شود. مخلوط واکنش در دمای ۵۰°C در مجاورت گاز نیتروژن هم‌زده می‌شود. پس از اتمام واکنش، همان مراحل واکنش یک مرحله‌ای تا خشک شدن محصول طی می‌شود [۲۰].



شکل ۹- واکنش یک مرحله‌ای اصلاح لیگنین با پروپیلن کربنات [۲۰].



شکل ۱۰- واکنش دومرحله‌ای اصلاح لیگنین با پروپیلن کربنات [۲۰].

هسته مرکزی لیگنین منجر می‌شود [۲۶].

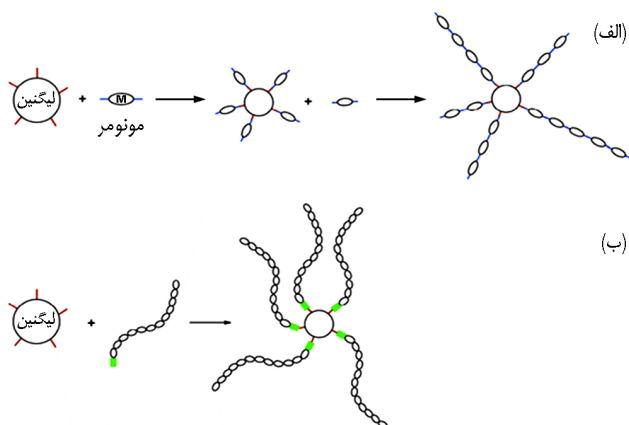
روش پیوند از لیگنین

در این روش لیگنین به‌عنوان درشت‌آغازگر عمل می‌کند (شکل ۱۱ الف). ابتدا مونومرها با گروه‌های هیدروکسیل لیگنین وارد واکنش می‌شوند و سپس پلیمرشدن آغاز می‌شود. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری بر هسته مرکزی لیگنین تشکیل می‌شوند [۲۷].

روش پیوند بر لیگنین

در این روش، ابتدا زنجیرهای پلیمری سنتز شده و سپس گروه‌های انتهایی آن‌ها عامل‌دار می‌شوند. سپس، این زنجیرهای فعال عامل‌دار شده به لیگنین به‌عنوان هسته مرکزی پیوندزده می‌شوند (شکل ۱۱ ب) [۲۷].

بسیاری از کوپلیمرهای بر پایه لیگنین از راه پلیمرشدن رادیکال آزاد مونومرهای وینیلی سنتز می‌شوند. این روش به ایجاد مرکز رادیکالی روی لیگنین نیاز دارد که قابلیت آغاز پلیمرشدن مونومرهای وینیلی را داشته باشد. رادیکال‌ها از راه تابش دهی یا استفاده از آغازگرهای



شکل ۱۱- سنتز لیگنین پیوندی با روش: (الف) پیوند از و (ب) پیوند بر [۲۷].

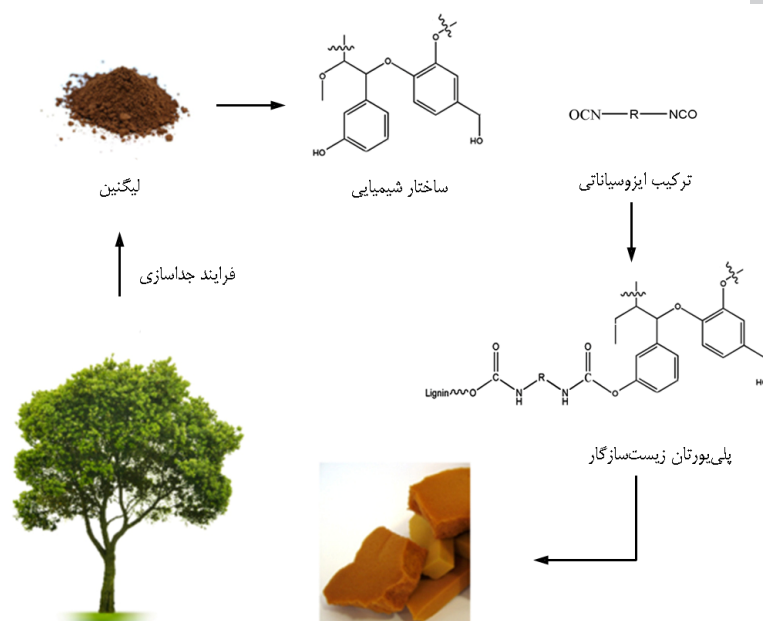
جرم مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول کمتر باشد، راحت‌تر با لیگنین متراکم شده و اصلاح آن بهتر انجام می‌شود [۲۱].

دمای واکنش نیز بر شاخص هیدروکسیل لیگنین اصلاح شده مؤثر است. افزایش دمای واکنش از 90°C به 120°C موجب افزایش شاخص هیدروکسیل لیگنین اصلاح شده می‌شود. ولی پس از آن، افزایش دما به دلیل تخریب لیگنین و کاهش برهم‌کنش آن و پلی‌اتیلن گلیکول، موجب کاهش شاخص هیدروکسیل محصول می‌شود. افزایش زمان واکنش نیز موجب تخریب لیگنین و کاهش این شاخص می‌شود [۲۱]. نسبت وزنی کاتالیزور به لیگنین بسیار مهم است. افزایش نسبت وزنی سولفوریک اسید موجب تخریب لیگنین شده و کاهش شاخص هیدروکسیل را به دنبال دارد. بنابراین، پیش از استفاده از لیگنین اصلاح شده در ساخت پلی‌یورتان، سولفوریک اسید اضافی آن باید به‌طور کامل شسته شود [۲۱].

کوپلیمرهای بر پایه لیگنین

لیگنین به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل با پلیمرهای قطبی سازگار بوده و قابلیت آلیاژشدن با آن‌ها را دارد [۲۲]. لیگنین با پلیمرهایی از قبیل پلی‌اتیلن اکسید (PEO)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و لاستیک‌های سنتزی و طبیعی قابل آلیاژشدن بوده و سازگار است [۲۳]. این ماده با پلیمرهایی از قبیل پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیل استات (PVAc) [۲۴] و پلی‌وینیل کلرید (PVC) [۲۴] به دلیل ناقطبی بودن سازگار نیست [۲۵]. افزودن پلیمرهای طبیعی از قبیل نشاسته، پروتئین دانه سویا، پروتئین ماهی و گلوتن گندم، به افزایش مقاومت لیگنین نسبت به آب منجر می‌شود و حساسیت کمتری به آن نشان می‌دهد.

مطالعات زیادی درباره کوپلیمرهای خطی و شبکه‌ای بر پایه لیگنین با سایر مونومرها انجام شده است. هدف از این گزارش‌ها، اتصال زنجیرهای پلیمری به گروه‌های هیدروکسیل لیگنین با دو روش مختلف زیر است (شکل ۱۱) که به سنتز پلیمر پرشاخه با



اسفنج، چسب، پلاستیک، انواع پوشش ها

شکل ۱۲- فرایند سنتز پلی یورتان بر پایه لیگنین [۲۹].

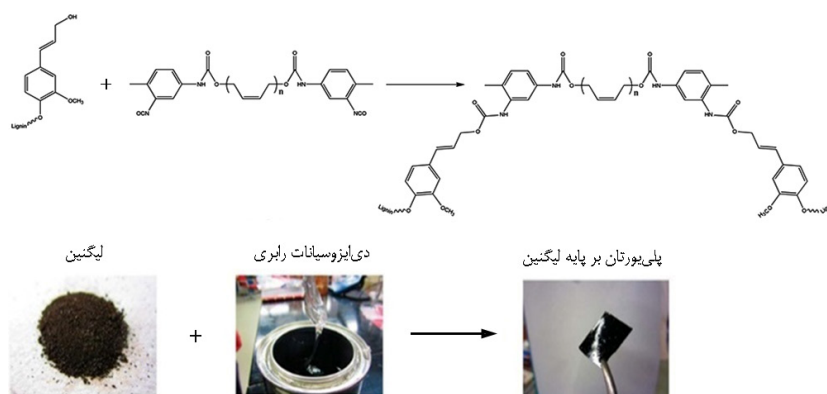
بسیار متنوع هستند. اهمیت این پلیمرها به دلیل طیف گسترده خواص فیزیکی و مکانیکی آنهاست. آنچه که بیش از هر چیز دیگری اهمیت دارد، قابلیت طراحی متنوع مولکولی پلی یورتانها با توجه به کاربرد مد نظر از قبیل الاستومرهای با دمای کاربردی کم، چسبها و انواع پوششهاست. در حالت کلی، پلی یورتانها اشکال مختلفی از قبیل فیلم، اسفنج، ژل و غیره دارند [۲۹]. در سالهای اخیر، فیلمهای پلی یورتان از روشهای مختلف سنتز می شوند و سپس در زمینه مد نظر، به کار گرفته می شوند. مواد تشکیل دهنده پلی یورتانها شامل پلی آل و دی ایزوسیاناتها هستند. مواد خام پلی یورتانها اغلب از سوختهای فسیلی به دست می آیند.

شیمیایی از قبیل پراکسیدها روی لیگنین ایجاد می شوند. تجزیه آغازگرهای پراکسیدی به تولید رادیکالهایی منجر می شود که قابلیت واکنش با لیگنین را دارند. بنابراین، درشت رادیکال لیگنین ایجاد می شود [۲۸]. در روش پیوند از لیگنین، مونومرهای وینیلی و نیز حلقوی مانند پروپیلن اکسید و ε-کاپرولاکتون استفاده می شوند. پلیمر شدن حلقه گشای مونومرهای حلقوی به قرار گرفتن زنجیرهای خطی روی هسته سخت لیگنین منجر می شود [۲۹].

سنتز پلی یورتانهای بر پایه لیگنین

پلی یورتانها از پراهمیت ترین دسته های مواد پلیمری با کاربردهای

فصلنامه علمی-ترویجی، سال هفتم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۶



شکل ۱۳- فرایند سنتز الاستومر گرمانرم پلی یورتان بر پایه لیگنین [۳۰].

به منبع آروماتیکی طبیعی ارزان و دسترس پذیر در سال های آینده تبدیل می کند. جرم مولکولی لیگنین در حدود ۳۰۰۰ تا ۷۰۰۰ دالتون است. تعداد گروه های هیدروکسیل لیگنین به ازای هر مول از آن بین ۱۰-۲۰ گروه هیدروکسیل بوده و شاخص هیدروکسیل آن در حدود ۱۵۰۰ mgKOH/g تا ۱۰۰۰ mgKOH/g است. اصلاح شیمیایی لیگنین در طیف وسیعی از واکنش ها مطالعه شده است. اصلاح لیگنین از راه واکنش با فرمالدهید، اپی کلروهیدرین، فنول، پروپیلن اکسید، پروپیلن کربنات، پلی اتیلن گلیکول و سیلیکا از جمله واکنش هایی هستند که بحث و بررسی شده اند.

اصلاح لیگنین با فرمالدهید موجب ایجاد گروه های هیدروکسیل نوع اول و واکنش پذیر بر حلقه های فنولی آن می شود که به عنوان ماده پایه و ارزشمندی در ساخت انواع پلی یورتان ها و چسب ها کاربرد دارد. با اصلاح لیگنین از راه واکنش اپوکسید شدن در محیط قلیایی، اگر زمان واکنش از ۳۰ min به ۷ h افزایش یابد، شاخص اپوکسی کاهش یافته، ولی جرم مولکولی به دلیل شبکه ای شدن، افزایش می یابد. در حین فرایند فنولی شدن، پیوندهای اتری لیگنین از بین می رود. بنابراین، فرایند مزبور موجب کاهش جرم مولکولی لیگنین می شود. هیدروکسی پروپیل دار کردن لیگنین در مجاورت یا نبود حلال و کاتالیزور، فشار، دما و نسبت های مختلف لیگنین به پروپیلن اکسید در واکنش ها بررسی شده است. الگوی مشترکی در میان واکنش های مختلف مربوط به شرایط عملیاتی، دما و فشار زیاد است. پروپیلن کربنات به عنوان ترکیبی با سمیت کم، دمای جوش زیاد و فشار بخار کم، زیست تخریب پذیری و انحلال پذیری زیاد نسبت به پروپیلن اکسید، جایگزین خوبی برای هیدروکسی پروپیل دار کردن لیگنین به شمار می رود. به منظور بهبود انحلال پذیری و افزایش واکنش پذیری لیگنین با پروپیلن کربنات، می توان لیگنین را با مالئیک انیدرید اصلاح کرد. پارامترهایی از قبیل جرم مولکولی پلی اتیلن گلیکول، نسبت جرمی سولفوریک اسید به لیگنین، دما و زمان واکنش در شاخص هیدروکسیل محصول اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول مؤثر است. پلی اتیلن گلیکول های با جرم مولکولی کم برای واکنش اصلاح بسیار سودمندند و محصول به دست آمده شاخص هیدروکسیل بیشتری دارد. بسیاری از کopolymerهای بر پایه لیگنین از راه پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومرهای وینیلی سنتز می شوند. این روش به ایجاد مرکز رادیکالی روی لیگنین نیاز دارد که قابلیت آغاز پلیمر شدن مونومرهای وینیلی را داشته باشد. لیگنین به دلیل داشتن حلقه های آروماتیکی و گروه های هیدروکسیل فراوان، برای سنتز پلی یورتان ها و اسفنج های سخت بسیار کاربردی است.

بنابراین، به دلیل آلودگی های زیست محیطی، تجدیدناپذیری و زیست تخریبناپذیری، استفاده از آن ها مقرون به صرفه نیست. بنابراین، بیشتر صنایع و پژوهشگران به دنبال جایگزین مناسب و زیست سازگاری برای مواد خام حاصل از سوخت های فسیلی پلی یورتان ها هستند [۲۹]. لیگنین به عنوان دومین زیست پلیمر فراوان پس از سلولوز، دارای ساختاری ناهمگون و بی شکل، با گروه های هیدروکسیل و حلقه های آروماتیکی فراوان است. بنابراین لیگنین به عنوان پلی ال، دارای منبع غنی از گروه های هیدروکسیل برای سنتز انواع پلی یورتان است (شکل ۱۲). لیگنین به دلیل داشتن حلقه های آروماتیکی و گروه های هیدروکسیل فراوان، برای سنتز پلی یورتان ها و اسفنج های سخت بسیار کاربردی است [۲۹].

Zhen و همکاران فیلم پلی یورتان حاصل از واکنش لیگنین و ۴،۴-دی فنیل متان دی ایزوسیانات در حلال ۴،۱-دی اکسان در دمای ۸۵°C را با موفقیت سنتز کردند. فیلم پلی یورتان حاصل دارای مقاومت کششی، سختی و آب دوستی زیاد بود [۲۹]. Tomonori و همکاران سنتز الاستومر گرمانرم پلی یورتان را با خواص مکانیکی زیاد و درصد زیاد لیگنین (۶۵%-۷۵٪) گزارش دادند (شکل ۱۳). آن ها وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه ای لیگنین را با شبکه ای کردن از راه اصلاح با فرمالدهید تغییر دادند [۳۰].

لیگنین شبکه ای شده به عنوان پلی ال با پلی بوتادی ان با دو انتهای ایزوسیانات به عنوان بخش نرم، همراه شد. وجود دو نقطه دمای انتقال شیشه ای در نزدیکی ۳۵- و ۱۷۵°C در پلی یورتان حاصل، نشان از وجود دو شکل شناسی است که ویژگی اصلی کopolymerهای گرمانرم است [۳۰]. پارامتر برهم کنش فلوری هاگینز ۷/۷۱ محاسبه شد که نشانگر شکل شناسی مخلوط نشدنی و ناسازگار پلی یورتان سنتزی بر پایه لیگنین است. افزایش مقدار لیگنین در کopolymer یا افزایش درصد شبکه ای شدن، به افزایش مدول پلی یورتان منجر می شود [۳۰].

نتیجه گیری

بیش از ۷۰ میلیون تن لیگنین سالانه در جهان تولید می شود که ۹۵٪ این مقدار سوزانده می شود. تنها ۵٪ از لیگنین باقی مانده برای کاربردهای تجاری، نظیر افزودنی ها، پراکنده سازها، پیوندها و مواد فعال سطحی استفاده می شود. بنابراین، بررسی شیمی و اصلاح لیگنین به زمینه مهم پژوهشی تبدیل شده است که از نقطه نظر علمی، اقتصادی و زیست محیطی قابل توجه است و لیگنین را

مراجع

1. Yang L., Wang X., Cui Y., and Tian Y., Modification of Renewable Resources Lignin by Three Chemical Methods and Its Applications to Polyurethane Foams, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 1089-1098, 2014.
2. Liu J., Liu H., Deng L., Liao B., and Guo Q., Improving Aging Resistance and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Modified by Lignin Amines, *Chem. Rev.*, **130**, 1736-1742, 2013.
3. Sewalt V., Glasser W., and Beauchemin K., Lignin Impact on Fiber Degradation.3. Reversal of Inhibition of Enzymatic Hydrolysis by Chemical Modification of Lignin and by Additives, *J. Agric. Food. Chem.*, **45**, 1823-1828, 1997.
4. Marton J., Lignin Structure and Reactions, *Adv. Chem.*, **59**, 263-267, 1966.
5. Phillips M., The Chemistry of Lignin, *Chem. Rev.*, **14**, 103-170, 1934.
6. Benedikt R. and Bamberger M., Über Eine Quantitative Reaction Deslignins, *Monatsh. Chem.*, **11**, 260-267, 1890.
7. Adler E., Lignin Chemistry-Past, Present and Future, *Wood. Sci. Technol.*, **11**, 169-218, 1977.
8. Freudenberg K., Biosynthesis and Constitution of Lignin, *Nature*, **183**, 1152-1155, 1959.
9. Chakar F. and Ragauskas A., Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry, *Ind. Crops. Prod.*, **20**, 131-141, 2004.
10. Freudenberg K., Lignin: Its Constitution and Formation From p-Hydroxycinnamyl Alcohols, *Science*, **48**, 595-600, 1965.
11. Laurichesse S. and Avérous L., Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266-1290, 2014.
12. Hatakeyama H., Nakano J., and Hatano A., Variation of Infrared Spectra with Temperature for Lignin and Lignin Model Compounds, *Tappi Technol. Ass. Pulp Pap. Indus.*, **52**, 1724-1728, 1969.
13. Nassar M. and MacKay G., Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin, *Wood Fiber Sci.*, **16**, 441-453, 1984.
14. Malutan T. and Nicu R., Contribution to The Study of Hydroxymetylation Reaction of Alkali Lignin, *Macromolecules*, **3**, 13-20, 2008.
15. Cetin N. and Ozmen N., Studies on Lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels, *Turk. J. Agric.*, **27**, 183-189, 2003.
16. Malutan T. and Nicu R., Lignin Modification by Epoxidation, *Bioresources*, **3**, 1371-1376, 2008.
17. Hu L., Pan H., and Zhou Y., Methods to Improve Lignin's Reactivity as Aphenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review, *Bioresources*, **6**, 3515-3525, 2011.
18. Cateto C.A., Barriero M.F., Rodrigues A.E., and Belgacem M.N., Optimization Study of Lignin Oxypropylation In View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2583-2589, 2009.
19. Arshanitsa A., Paberza A., Vevere L., and Cabulis U., Two Approaches for Introduction of Wheat Straw Lignin into Rigid Polyurethane Foams, *AIP Conference Proceedings*, **1593**, 388-391, 2014.
20. Kühnel I., Podschun J., Saake B., and Lehnen R., Synthesis of Lignin Polyols via Oxyalkylation with Propylene Carbonate, *Holzforschung*, **69**, 531-538, 2015.
21. Yanming H., Tefu Q., and Fuxiang C., Preparation and Properties of Polyurethane Heat Insulating Building Materials Based on Lignin, *Appl. Mech. Mater.*, **193**, 505-508, 2012.
22. Pouteau C., Baumberger S., Cathala B., and Dole P., Lignin-Polymer Blends: Evaluation of Compatibility by Image Analysis, *Comptes. Rendus. Biol.*, **327**, 935-943, 2004.
23. Chen S., Liu M., Jin S., and Chen Y., Synthesis and Swelling Properties of pH-sensitive Hydrogels Based on Chitosan and Poly(methacrylic acid) Semi-interpenetrating Polymer Network, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1720-1726, 2005.
24. Teramoto Y., Lee S., and Endo T., Molecular Composite of Lignin: Miscibility and Complex Formation of Organosolv Lignin and Its Acetates with Synthetic Polymers Containing Vinyl Pyrrolidone and/or Vinyl Acetate Units, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2063-2070, 2012.
25. Yue X., Chen F., Zhou X., and He G., Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride) Polyblends with Fractionated Lignin, *Int. J. Polym. Mater.*, **61**, 214-228, 2012.
26. Duval A. and Lawoko M., A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-structured Materials, *React. Funct. Polym.*, **85**, 78-96, 2014.
27. Kubo S. and Kadla J., The Formation of Strong Intermolecu-

- lar Interactions In Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin, *Biomacromolecules*, **4**, 561–567, 2003.
28. Meister J., Lathia A., and Chang F., Solvent Effects, Species and Extraction Method Effects, and Coinitiator Effects in the Grafting of Lignin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1465-1473, 1991
29. Jia Z., Lu C., Zhou P., and Wang L., Preparation and Characterization of High Boiling Solvent Lignin-Based Polyurethane Film With Lignin as the Only Hydroxyl Group Provider, *RSC. Adv.*, **5**, 53949-53955, 2015.
30. Saito T., Perkins J.H., Jackson D.C., Trammel N.E., Hunt M.A., and Naskar A.K., Development of Lignin-Based Polyurethane Thermoplastics, *RSC. Adv.*, **3**, 21832-21840, 2013.