

Polymerization  
Quarterly, 2024  
Volume 14, Number 4  
Pages 40-51  
ISSN: 2252-0449

# Utilization of Lignin as Non-fossil and Renewable Polymer for Polyurethane Production

Rahman Abbasi and Sahab Hedjazi\*

Paper Science and Technology Department, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan  
University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 7 July 2024, Accepted: 14 January 2024

## Abstract

Lignin is a natural, non-toxic, and aromatic polymer rich in various functional groups that is obtained from wood and stems of lignocellulosic trees and plants. Currently, the pulp industry produces a large amount of industrial lignin annually, which is usually burned only for energy recovery without creating appropriate added value. One of the ways to create value for lignin is to use it in the production of polyurethanes. Polyurethanes (PUs) have wide applications and are one of the most important materials currently obtained from petroleum and fossil sources. For this reason, researchers and industries have paid attention to lignin-based polyurethanes as a sustainable alternative to petroleum-based polyurethanes in the development of polymer materials. In this article, some types of industrial lignins are being produced in pulping processes, the main methods of producing liquid polyol from solid lignin for the production of bio-based polyurethanes, the difference between lignin-based and petroleum-based polyurethane, and technology evaluation are examined. Polyurethanes produced from biological polyols such as lignin contribute to the economic cycle. The use of common isocyanates (synthesized with highly toxic phosgene gas) in the production of polyurethane is considered an important environmental problem. Also, the production of non-isocyanate polyurethanes (NIPU) based on lignin is discussed.

## Key Words

technical lignin,  
polyol,  
liquefaction,  
isocyanate-free polyurethanes,  
biomass

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: shedjazi@gau.ac.ir

# استفاده از لیگنین به عنوان پلیمر غیر فسیلی و تجدیدپذیر در تولید پلی یورتان

رحمان عباسی و سحاب حجازی\*

ترگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۲۵

لیگنین پلیمر آروماتیک طبیعی، غیرسمی و غنی از گروه‌های عاملی مختلف است که از چوب، ساقه درختان و گیاهان لیگنوسلولوزی به دست می‌آید. در حال حاضر، صنعت خمیر کاغذ سالانه مقدار زیادی لیگنین صنعتی تولید می‌کند که معمولاً بدون ایجاد ارزش افزوده مناسب و فقط برای بازیابی انرژی سوزانده می‌شود. از راه‌های ایجاد ارزش افزوده برای لیگنین، استفاده از آن در تولید پلی‌یورتان‌هاست. پلی‌یورتان‌ها (PUs) کاربردهای گسترده‌ای دارند و از مهم‌ترین موادی هستند که در حال حاضر برپایه نفت و از منابع فسیلی به دست می‌آیند. بدین دلیل است که پژوهشگران و صنایع در توسعه مواد پلیمری به پلی‌یورتان‌های برپایه لیگنین به عنوان جایگزین پایداری برای انواع برپایه نفت توجه کرده‌اند. در این مقاله، برخی از انواع لیگنین‌های صنعتی تولیدی در فرایندهای خمیرسازی، روش‌های اصلی تولید پلی‌ال مایع از لیگنین جامد برای تولید پلی‌یورتان‌های زیست‌پایه، تفاوت پلی‌یورتان تولیدی برپایه لیگنین و برپایه نفت و ارزیابی فناوری و تحلیل چرخه عمر (LCA) محصول مرور شده است. پلی‌یورتان‌های تولیدشده از پلی‌ال‌های زیستی مانند لیگنین به چرخه اقتصادی کمک می‌کنند. استفاده از ایزوسیانات‌های متداول (سنتز شده با گاز بسیار سمی فسژن) در تولید پلی‌یورتان معضل مهم محیط زیستی محسوب می‌شود. همچنین، تولید پلی‌یورتان‌های غیرایزوسیاناتی (NIPU) برپایه لیگنین بحث می‌شود.

بسیار ش  
فصلنامه علمی  
سال چهاردهم، شماره ۴،  
صفحه ۵۱-۴۰، ۱۴۰۳  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



رحمان عباسی

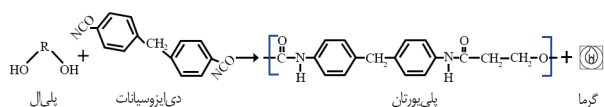


سحاب حجازی

## واژگان کلیدی

لیگنین صنعتی،  
پلی‌ال،  
مایع‌سازی،  
پلی‌یورتان‌های بی‌ایزوسیانات،  
زیست‌توده

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
shedjazi@gau.ac.ir



شکل ۱- واکنش پلی‌ال با دی‌ایزوسیانات برای تشکیل پیوند یورتان.

لیگنین برای تولید پلی‌یورتان‌ها هستند [۳].

### پلی یورتان‌ها

پلی‌یورتان‌ها (PUs) به دسته‌ای از مواد شیمیایی اطلاق می‌شوند که از واکنش پلی‌ال‌ها، الکل‌هایی که در یک مولکول دارای دو یا چند گروه هیدروکسیل هستند و ایزوسیانات‌ها به‌عنوان مواد اصلی تشکیل‌دهنده ساخته می‌شوند (شکل ۱). ساختار شیمیایی PUها شامل بخش‌های نرم و سخت است. پلی‌ال‌ها مسئول بخش نرم هستند که به انعطاف‌پذیری زنجیرهای PU کمک می‌کنند، در حالی که ایزوسیانات‌ها بخش‌های سخت را تشکیل می‌دهند و زنجیرهای PU را استحکام می‌بخشند. PUها خواص جالبی مانند چگالی و رسانندگی گرمایی کم، مقاومت مکانیکی و شیمیایی خوب و مقاومت در برابر ساییدگی دارند.

نخستین بار، اتو بایر در سال ۱۹۳۷ در آلمان پلی‌یورتان‌ها را کشف کرد. پلی‌یورتان نام عمومی پلیمرهای دارای پیوند یورتانی است. مواد افزودنی استفاده‌شده در سنتز پلی‌یورتان‌های مختلف شامل بازدارنده‌ها، رنگ‌دانه‌ها، اتصالات عرضی، پف‌زاها و مواد سطح‌فعال هستند. گروه‌های ایزوسیانات به‌شدت واکنش‌پذیر بوده و واکنش آن‌ها نیاز به افزایش دما ندارد. ایزوسیانات‌ها به دو دسته کلی آروماتیک و آلیفاتیک تقسیم‌بندی می‌شوند. برخی از ترکیبات مانند ۲،۴ یا ۲،۶-تولون دی‌ایزوسیانات، ۴،۴ یا ۲،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات و ۱،۶-هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات دارای گروه ایزوسیانات هستند. پلی‌ال‌ها شامل پلی‌اتر پلی‌ال، پلی‌استر پلی‌ال، پلی‌کربنات پلی‌ال و پلی‌کاپرولاکتون پلی‌ال هستند.

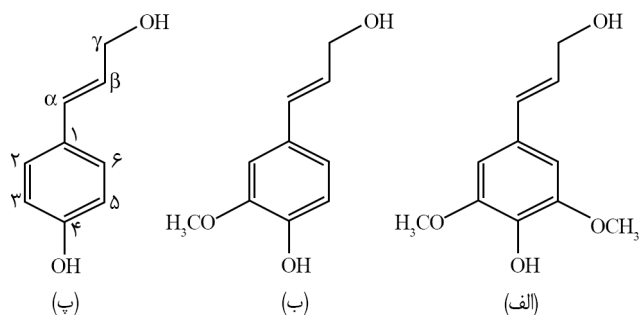
### کاربردهای پلی‌یورتان‌ها

پلی‌یورتان‌ها کاربردهای مختلفی به‌عنوان اسفنج‌های نرم و سخت، الاستومرهای گرم‌انرم، رزین، رنگ، پوشش، چسب و انواع جلادهنده دارند و در صنایع مختلف از جمله ساختمان‌سازی (پنجره و استخرهای شنا)، صنعت نساجی (الیاف الاستومری)، عایق‌بندی (اسفنج‌ها)، وسایل تزئینی (افزودنی‌ها و پوشش‌ها)، صنعت خودرو (روکش‌ها)، تولید لوازم ورزشی (راکت‌ها و تخته‌های موج‌سواری) و سازه‌ها (چسب‌های قوی) استفاده می‌شوند.

### مقدمه

با کاهش تدریجی سوخت‌های فسیلی و نگرانی‌های فزاینده درباره مسائل محیط زیستی، زیست‌توده به‌دلیل ارزانی، پایداری، فراوانی، تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در دهه‌های گذشته، زیست‌توده به‌طور گسترده برای توسعه طیف متنوعی از محصولات مطالعه شده و نسبت به مواد برپایه نفت عملکرد بهتر یا قابل مقایسه‌ای را نشان داده است. زیست‌توده لیگنوسلولوزی (عمدتاً شامل سلولوز، همی‌سلولوزها و لیگنین) فراوان‌ترین منبع تجدیدپذیر و طبیعی روی زمین است. لیگنین که شامل ۱۵ wt% تا ۳۰ wt% زیست‌توده در دیواره‌های سلولی گیاهان است، به‌سبب فراوانی، کارایی و تجدیدپذیری به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین زیست‌مواد در نظر گرفته می‌شود [۱]. سالانه تقریباً ۵۰ Mt تا ۶۰ Mt لیگنین به‌عنوان فراورده جانبی ضایعاتی در صنعت خمیر و کاغذ تولید می‌شود [۲]. لیگنین با داشتن ساختار پلیمری سه‌بعدی با گروه‌های واکنش‌پذیر مختلف، ماده اولیه امیدوارکننده‌ای برای تولید محصولات پیشرفته مختلف از طریق واکنش‌های شیمیایی به‌شمار می‌رود. با این حال، لیگنین بیشتر برای تولید گرما و بخار سوزانده می‌شود و تنها ۲٪ از لیگنین برای کاربردهای تجاری استفاده می‌شود. بنابراین، ترویج استفاده از لیگنین و توسعه راهبردهای کارآمد برای تبدیل لیگنین به محصولات با ارزش افزوده زیاد در کاربردهای صنعتی بسیار مهم است.

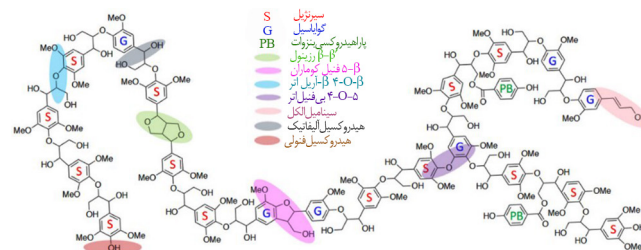
ظهور اخیر زیست‌پالایشگاه‌ها به تولید لیگنین بیشتر بدون هیچ مسیر مشخصی برای تعیین ارزش منجر شده است. مسیرهای ارزش‌گذاری جدید برای لیگنین شامل تولید الیاف کربن، پلاستیک با خواص طراحی‌پذیر، اسفنج‌های پلیمری، سوخت‌ها و سایر ترکیبات شیمیایی ارزشمند هستند. گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل و حلقه‌های آروماتیک فراوان موجود در لیگنین، این زیست‌ماده را برای سنتز پلی‌یورتان‌ها مناسب کرده است. پلی‌یورتان‌ها کاربردهای بسیار متنوعی دارند که به‌دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت و گسترده از مهم‌ترین دسته‌های مواد پلیمری محسوب می‌شوند. مهم‌ترین موضوع درباره پلی‌یورتان‌ها، امکان طراحی متنوع مولکولی با در نظر گرفتن کاربرد مورد نیاز است. امروزه پلی‌یورتان‌ها از روش‌های مختلف سنتز می‌شوند، اما بیشتر مواد اولیه در تولید آن‌ها از سوخت‌های فسیلی تشکیل می‌شوند. پژوهشگران و صنایع به‌دلیل مسائل محیط زیستی و آلودگی‌های ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، به‌دنبال بررسی و یافتن مواد جایگزین تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست مانند



شکل ۳- سه پیش ترکیب لیگنین: (الف) سیناپیل الکل، (ب) کانیفریل الکل و (پ) پاراکوماریل الکل [۴].

سالانه حدود ۵۰ Mt تا ۷۰ Mt تولید می شود که به طور عمده برای تأمین انرژی سوزانده می شود [۲]. لیگنین های صنعتی موجود در بازار اغلب کرافت (Kraft)، سودا (Soda) و لیگنوسولفونات ها هستند. یکی دیگر از لیگنین های صنعتی، لیگنین organosolv یا استخراج شده با حلال آلی است که به کمک مخلوط آب و حلال های آلی (عمدتاً الکل ها و اسیدهای آلی) بدون کاتالیزگر یا به همراه آن به دست می آید. در این روش، تغییرات کمتری در ساختار طبیعی لیگنین رخ می دهد. از میان روش های مختلف استفاده از حلال آلی، فرایندهایی به نام های آلسل (Alcell) یا لیگنول (Lignol)، فرماسل (Formacell) یا (Compagnie Industrielle de la Matière) CIMV (Vegetale) و فرمیکو (Formico) یا کمپولیس (Chempolis) در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی در حال تولید لیگنین هستند. اما بیش از ۹۰٪ کارخانه ها از فرایند خمیرسازی شیمیایی کرافت استفاده می کنند. در جدول ۱ برخی از ویژگی های لیگنین های صنعتی ارائه شده است [۶].

تعیین کمیت گروه های هیدروکسیل و وزن مولکولی لیگنین از ویژگی های شیمیایی اصلی لیگنین های صنعتی در تهیه مواد



شکل ۲- ساختار لیگنین پهن برگان [۵]

## لیگنین و ویژگی های ساختاری آن

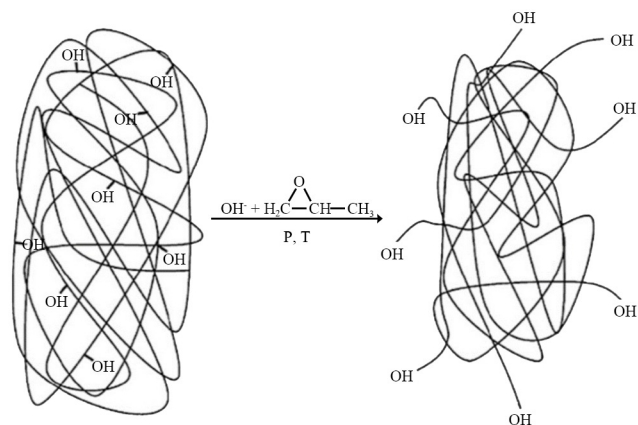
لیگنین به عنوان دومین پلیمر طبیعی فراوان، به شدت شاخه دار و شبکه ای است که از واحدهای ساختاری فنیل پروپان با اتصالات کربن-کربن و اتری تشکیل شده است. لیگنین دارای گروه های عاملی هیدروکسیل آلیفاتیک و آروماتیک، کربوکسیلیک، کربونیل و متوکسی است. جرم مولکولی آن در حدود ۳۰۰۰ Da تا ۷۰۰۰ Da تعداد گروه های هیدروکسیل آن به ازای هر مول لیگنین بین ۱۰ تا ۲۰ گروه است. زیرساختارهای فنولی و غیرفنولی لیگنین با پیوندهای C-O (پیوندهای اتری مانند  $\beta$ -۵،  $\beta$ -۱،  $\beta$ -۵،  $\beta$ -۵ به هم متصل می شوند. لیگنین طبیعی ساختاری نامنظم و پیچیده با وزن مولکولی زیاد، بسیار شاخه دار و بی شکل دارد. در ساختار گیاهان، لیگنین در حفظ استحکام و ساختار دیواره های سلولی، کنترل جریان سیال و حفاظت در برابر تنش های زیست شیمیایی با مهار تخریب آنزیمی نقش دارد. در شکل ۲، ساختار لیگنین پهن برگان و در شکل ۳ سه پیش ترکیب آروماتیک و الکلی لیگنین نشان داده شده است [۴، ۵].

## لیگنین های صنعتی

لیگنین های صنعتی در جریان خمیرسازی شیمیایی تولید می شود و تولید عمده لیگنین صنعتی از صنعت خمیر کاغذ است. لیگنین

جدول ۱- ویژگی های لیگنین های صنعتی [۶].

لیگنین های صنعتی	کرافت	لیگنوسولفونات	سودا	حلال آلی
خلوص (%)	۹۵-۸۸	۷۰-۵۰	۹۵-۸۸	۹۷-۹۸
گوگرد (%)	۳-۱	۳/۸-۵	۰	۰
کل گروه های OH (mmol/g <sub>lignin</sub> )	۶-۵	۴-۴/۵	۶-۴	۵-۱۰
وزن مولکولی، M <sub>w</sub> (g/mol)	۵۰۰۰-۱۵۰۰	۱۰۰۰۰-۱۰۰۰	۳۰۰۰-۸۰۰	۵۰۰-۵۰۰۰
دمای انتقال شیشه ای، T <sub>g</sub> (°C)	۱۵۰-۱۴۰	۱۳۰	۱۴۰	۱۱۰-۹۰
شاخص چندپراکنندگی	۳-۱/۵	۸-۶	۲/۳-۵/۵	۱/۲-۵/۵
وضعیت فراورده	صنعتی	صنعتی	صنعتی	نیمه صنعتی و صنعتی



شکل ۴- طرح واکنش اکسی پروپیل دار کردن لیگنین با پروپیلن اکسید [۹].

در نهایت واکنش پذیری را افزایش می دهند. همان-طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اکسی آلکیل دار کردن لیگنین را می توان با استفاده از اکسیدهای آلکن، مانند اتیلن یا پروپیلن اکسید با پلیمر شدن و حلقه گشایی انجام داد. به طور کلی، پیوندهای پلی (پروپیلن اکسید یا اتیلن اکسید) را در شرایط اولیه، فشار و دماهای زیاد (معمولاً ۱۰ bar و ۲۰ bar و ۱۵۰ °C تا ۱۷۰ °C) ایجاد کرد [۹].

### استفاده از کربنات های حلقوی به عنوان جایگزین پروپیلن اکسید

پروپیلن شرایط ایمنی راحت تری نسبت به اتیلن دارد. با وجود این، پروپیلن اکسید به دلیل فشار بخار زیاد، اشتعال پذیری و سمیت، دارای خطرهای شایان توجهی است. استفاده از کربنات های حلقوی به عنوان جایگزینی برای پروپیلن اکسید مطالعه شده است، زیرا به نظر می رسد، این دسته از ترکیبات با الزامات شیمی سبز سازگارترند. کربنات های حلقوی ایمنی مناسب و سازگاری بهتری نسبت به پروپیلن اکسید دارند. کربنات های حلقوی با آمین ها، الکل ها و اسیدهای کربوکسیلیک واکنش می دهند تا پلیمر شدن حلقه گشا را آغاز کنند. کربنات های حلقوی مانند پروپیلن کربنات، اتیلن کربنات، گلیسرول کربنات، وینیل اتیلن کربنات به طور تجاری در بازار موجودند.

با توجه به شکل ۵، واکنش اکسی پروپیل دار کردن لیگنین با پروپیلن کربنات در دو مرحله انجام می شود. در مرحله اول، گروه های OH لیگنین با کاتالیزگرهای بازی مانند  $K_2CO_3$ ،  $KOH$  یا بازهای آلی فعال می شوند. در مرحله دوم، یون فنوکسید تشکیل می شود. واکنش اکسی آلکیل دار کردن از طریق حلقه گشایی کربنات حلقوی با حمله فنوکسید به کربن آلکن کربنات حلقوی رخ می دهد

پلیمری، به ویژه به عنوان پلی ال در سنتز PU، است. این دو ویژگی در واکنش پذیری لیگنین نسبت به ایزوسیانات ها، خواص نهایی و قابلیت کاربرد پلی یورتان مؤثر است. وزن مولکولی زیاد و ساختار بسیار شاخه دار، مانعی برای واکنش با ایزوسیانات ها هستند [۷].

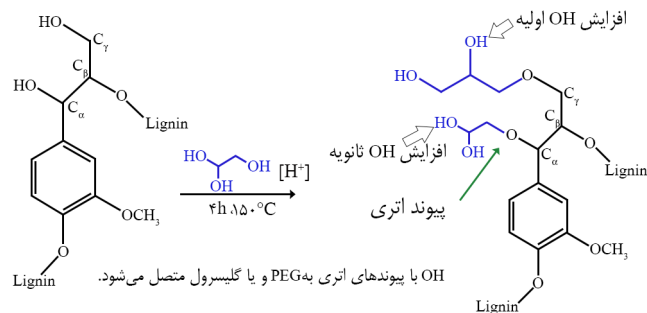
### سنتز پلی ال های پلی اتر بر پایه لیگنین

پلی ال ها، ترکیبات هسته دوستی هستند که در هر مولکول دارای دو یا چند گروه هیدروکسیل دارند. این ترکیبات، با توجه به وزن مولکولی آن ها به پلی ال های مونومر یا پلیمری طبقه بندی می شوند. پلی ال های پلیمری عمدتاً در صنایع غذایی به عنوان شیرین کننده و پلیمر استفاده می شوند. بیشتر پلی ال های تجاری پلی اتر و پلی استر هستند که از منابع پتروشیمی به دست می آیند. دانشگاه ها و صنایع در تلاش اند تا راهبردهایی را برای جایگزینی یا کاهش استفاده از منابع پتروشیمی و جایگزینی آن ها با باقی مانده های زیست توده مانند روغن های گیاهی (سویا، کرچک، آفتابگردان، اسیدهای چرب و غیره)، قندها و لیگنین ارائه کنند و پلی ال های زیستی از منابع تجدیدپذیر با حداقل ویژگی های مشابه و اقتصادی را توسعه دهند. در حال حاضر، پلی ال های زیستی حاصل از قندها و روغن های گیاهی تجاری شده اند.

شرکت Dow پلی ال های مشتق از اسیدهای چرب را برای استفاده در تولید چسب ها و درزگیرهای پلی یورتان به کار برده است. همچنین، شرکت Huntsman از سویا برای تولید پلی ال های زیستی تجاری برای کف ها و پوشش های سفت و سخت استفاده می کند. لیگنین فراوان ترین زیست توده پلیمری پس از سلولوز بوده که از مزایای آن در مقایسه با سایر انواع مختلف زیست توده است، به ویژه آنکه لیگنین کرافت از سال ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۸، ۱۵۰٪ افزایش تولید داشته است و در زمینه صنایع غذایی در مقایسه با روغن های گیاهی، رقیب ندارد. هم اکنون، پلی ال های بر پایه لیگنین به طور صنعتی دسترس پذیر نیستند. پلی ال بر پایه لیگنین نوعی جایگزین زیستی ممکن برای پلی ال های بر پایه نفت با حداقل قیمت فروش \$/t ۱۶۲۳ است [۸].

### پلی ال بر پایه لیگنین با واکنش اکسی آلکیل دار کردن

در واکنش های اکسی آلکیل دار کردن، گروه های هیدروکسیل لیگنین، به ویژه گروه های فنولی که درون مولکول قرار دارند و دسترسی به آن ها دشوار است از محدودیت های فضایی آزاد شده و به طور هم زمان، لیگنین جامد به پلی ال مایع تبدیل می شود. واکنش های اکسی آلکیل دار کردن، دسترس پذیری گروه های هیدروکسیل و

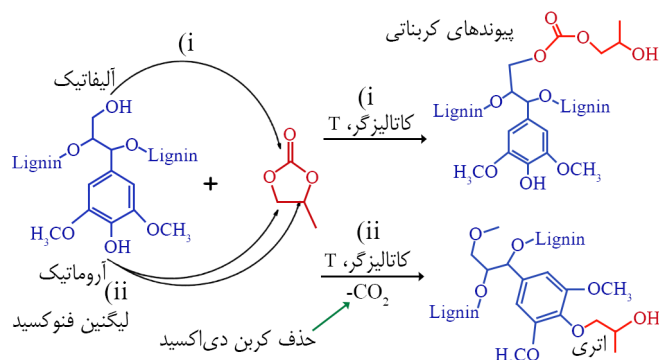


شکل ۶- واکنش پیشنهادی لیگنین با گلیسرول در جریان مایع سازی لیگنین با استفاده از p-تولون سولفونیک اسید (PTSA) به عنوان کاتالیزگر [۳۷].

دارد، زیرا الکل پلی هیدریک به عنوان حلال و پلی ال عمل می‌کند.

### کیفیت پلی ال بر پایه لیگنین و ویژگی های آن

در این بخش، ابتدا ویژگی های کمی اصلی پلی ال های مشتق شده از نفت به کاررفته در تهیه پلی یورتان ها (مقادیر مورد نیاز از این ویژگی ها به نوع PU تولیدی بستگی دارد) بررسی شده و سپس ویژگی های پلی ال های لیگنین بیان می‌شود. برای پلی ال های مشتق از نفت، ویژگی های اصلی کمی عبارت از مقدار گروه های هیدروکسیل (عدد هیدروکسیل، IOH)، تعداد اسیدهای پلی ال، مقدار آب، گرانروی و وزن مولکولی هستند. مقدار گروه های هیدروکسیل موجود به دلیل واکنش با ایزوسیانات اهمیت دارد و با واکنش گروه های هیدروکسیل انتهایی با استفاده از انیدریدهای آلی (انیدرید استیک یا انیدرید فتالیک) مشخص می‌شود. محدودیت مقادیر IOH مورد نیاز برای تولید PU بسیار گسترده است. وجود اسیدینگی باقی مانده باعث کاهش فعالیت کاتالیزگری آمین های سوم استفاده شده در واکنش پلی ال ها با ایزوسیانات ها برای تولید PU می‌شود. این اسیدینگی با عدد اسیدی مربوط به میلی گرم پتاسیم هیدروکسید مورد نیاز برای خنثی کردن یک گرم نمونه مشخص می‌شود. پلی ال های پلی اتر ۰/۰۵ mgKOH/g تا ۰/۱ mgKOH/g و پلی ال های پلی استر ۲ mgKOH/g نیاز دارند [۹]. واکنش پذیری زیاد گروه های ایزوسیانات نسبت به آب و رقابت آب با گروه های هیدروکسیل پلی ال ها در جریان سنتز PU دارای اهمیت است و درصد آب با روش کلاسیک کارل فیشر مشخص می‌شود. در این حالت، تولید PU بین ۰/۰۵٪ تا ۰/۱٪ است. گرانروی نشانگر فرایند پذیری یا واکنش پذیری یک پلی ال با یک ایزوسیانات برای تهیه PU نهایی است و با گرانروی سنج بروکفیلد یا رثومتر اندازه گیری می‌شود. پلی ال های با واکنش پذیری



شکل ۵- طرح اکسی پروپیل دار کردن لیگنین با پروپیلن کربنات [۱۰].

که به گسترش زنجیر منجر می‌شود. در مرحله اول، کربنات های حلقوی با گروه های هیدروکسیل-الیفاتیک لیگنین با تبادل استری واکنش می‌دهند که موجب گسترش زنجیر از طریق تشکیل پیوندهای کربناتی می‌شود. در مرحله دوم که می‌تواند شامل ایجاد پیوندهای اتری یا استری باشد، به طور هم زمان، واکنش فنوکسید لیگنین با کربنات های حلقوی باعث ایجاد پیوندهای اتری و حذف کربن دی اکسید می‌شود [۱۰].

### تولید پلی ال بر پایه لیگنین از طریق مایع سازی با الکل پلی هیدریک

تولید پلی ال بر پایه لیگنین از طریق مایع سازی با الکل پلی هیدریک جایگزینی برای اکسی آلکیل دار کردن با پروپیلن اکسید یا کربنات های حلقوی است. مایع سازی لیگنین با الکل های پلی هیدریک مانند پلی اتیلن گلیکول (PEG)، پلی پروپیلن گلیکول (PPG)، اتیلن گلیکول (EG)، گلیسرول یا ترکیبی از آن ها در مجاورت اسید یا کاتالیزگر (بهبود گسترش مایع سازی، کاهش دما و زمان) انجام و پلی ال تولید می‌شود. در این روش، بیشتر از سولفوریک اسید و از دماهای متوسط تا زیاد (۱۱۰°C تا ۱۸۰°C) استفاده می‌شود [۱۱]. در جریان مایع سازی اسیدی لیگنین، تجزیه و پلیمر شدن مجدد رخ می‌دهد. با توجه به شکل ۶، گروه های هیدروکسیل لیگنین در محصول مایع شده از طریق پیوندهای اتری به PEG یا گلیسرول متصل می‌شوند [۱۲]. از معایب این واکنش، وقوع واکنش های بازترکم میان لیگنین و حلال ها به طور هم زمان است. در این روش مخلوط لیگنین مایع و باقی مانده جامد، عامل محدودکننده بازده مایع سازی محسوب می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل پسماندها و واکنش های بازترکم، پارامترهای واکنش مانند دما، زمان، مقدار کاتالیزگر و نسبت لیگنین به حلال را می‌توان بهینه کرد. افزون بر این، انتخاب نوع حلال نیز نقش مهمی در تولید و ویژگی های پلی ال

برپایه لیگنین در مقایسه با پلی‌ال‌های برپایه نفت نیازمند مراحل اختصاصی تکمیلی است. در واقع، افزون بر تعیین ویژگی‌های کلیدی اصلی مانند عدد  $M_w$ ،  $IOH$ ، گرانروی و بازده، آزمون‌های دیگری نیز باید انجام شود که به روش مایع‌سازی به‌کاررفته بستگی دارد. چالش دیگر، تنوع زیاد لیگنین است که به منبع طبیعی آن و فرایند استخراج استفاده‌شده بستگی دارد. این مسئله تأثیر عمده‌ای بر خواص نهایی LBPها دارد و تولید پلی‌ال‌های یکنواخت را دشوار می‌کند.

روش‌های مختلفی برای استفاده از لیگنین در تولید PUها وجود دارد. از آن جمله می‌توان به استفاده بدون تغییر، مستقیم و ترکیب در فرمول‌های پلی‌ال پس از تفکیک یا پس از اصلاح شیمیایی به‌منظور واکنش‌پذیرتر کردن آن، به‌تنهایی یا در ترکیب با سایر فرمول‌ها اشاره کرد. پلی‌ال‌های لیگنین بسته به برهم‌کنش آن با ایزوسیانات می‌تواند به‌عنوان پرکننده یا واکنشگر (به‌عنوان پلی‌ال) نیز عمل کند [۷، ۱۶]. در استفاده از لیگنین بدون هیچ‌گونه عمل‌آوری، واکنشی بین گروه‌های OH با ایزوسیانات رخ نمی‌دهد و از نظر شیمیایی پیوندی با شبکه PU به‌وجود نمی‌آید. استفاده مستقیم از لیگنین به‌تنهایی به‌عنوان پلی‌ال، بسیار جذاب است [۱۶]. اما واکنش‌پذیری کم درشت‌مونومرهای لیگنین نسبت به گروه‌های ایزوسیانات باعث بازده نامطلوب می‌شود. بهره‌برداری مستقیم از لیگنین، به‌عنوان یک پلی‌ال به‌تنهایی یا مخلوط با پلی‌ال‌های صنعتی از نظر انرژی و محیط زیست سودمند است [۷].

پلی‌یورتان‌های برپایه لیگنین با برپایه نفت در ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی شیمیایی و کاربردهای متفاوتی دارند. پلی‌یورتان‌های برپایه لیگنین به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و پایداری زیاد می‌توانند به‌عنوان جایگزین پایداری برای پلی‌یورتان‌های برپایه نفت استفاده شوند. افزون‌براین، لیگنین حاصل از ضایعات صنعتی صنایع چوب و کاغذ منبع نسبتاً ارزان و فراوانی است و می‌تواند به‌عنوان منبع پایداری برای تولید پلی‌یورتان‌های زیستی استفاده شود. در پلی‌یورتان‌های برپایه نفت، گروه‌های ایزوسیانات با پلی‌ال‌ها برای تولید گروه یورتان واکنش داده می‌شوند. درحالی‌که در پلی‌یورتان‌های برپایه لیگنین، گروه‌های هیدروکسیلی لیگنین با گروه‌های ایزوسیانات برای تولید گروه یورتان واکنش می‌دهند. پلی‌یورتان‌های برپایه لیگنین از نظر خواص فیزیکی شیمیایی، مقاومت گرمایی، استحکام، پایداری شیمیایی و بازیافت‌پذیری بیشتری نسبت به پلی‌یورتان‌های برپایه نفت دارند [۱۷]. PUهای برپایه لیگنین زیست‌تخریب‌پذیرتر هستند و مخلوط کردن آن‌ها با پلی‌ال‌های برپایه نفت به‌دلیل ماهیت بسیار قطبی لیگنین در برابر

کم (۰٪) هیدروکسیل اولیه، یعنی تنها دارای گروه‌های هیدروکسیل ثانویه) کمترین افزایش گرانروی را در طول زمان دارند. پلی‌ال‌های بسیار واکنش‌پذیر با داشتن مقدار ۸۵٪ تا ۱۰۰٪ هیدروکسیل اولیه، بیشترین افزایش گرانروی را در طول زمان دارند. بسته به نوع PU، گرانروی باید کمتر از ۳۰۰ Pa.s باشد [۹، ۱۳]. وزن مولکولی (MW) و چندپراکندگی پلی‌ال‌ها بر ساختار شبکه و چگالی اتصال عرضی اثر می‌گذارد. در نتیجه بر خواص فیزیکی PU مؤثر است. این ویژگی به‌طور دقیق با سوانگاری اندازه‌ای طردی (SEC) شناخته‌شده به‌عنوان سوانگاری زل‌تراوشی (GPC)، گرانروی سنجی و کالیبره کردن عمومی اندازه‌گیری می‌شود. در تولید اسفنج پلی‌یورتان، MW زیاد موجب ایجاد مناطق بی‌شکل و انعطاف‌پذیر شده و پلی‌ال‌های با MW کم به PUهای سفت و سخت منجر می‌شوند. محدوده وزن مولکولی پلی‌ال‌ها برای PU بین ۴۰۰ Da تا ۵۰۰۰ Da است. در شکل ۷ طرح فرمول کلی پلی‌ال مشاهده می‌شود.

لیگنین ساختار بسیار پیچیده و ویژگی‌های متغیری دارد. ویژگی‌های پلی‌ال‌های برپایه لیگنین (LBPs) باید به‌خوبی مشخص شوند تا بتوان رفتار PUهای بعدی را بهتر پیش‌بینی کرد و رابطه ساختار پلی‌ال با خواص PU را درک کرد. مشخص کردن ویژگی‌های پلی‌ال‌های برپایه لیگنین با پلی‌ال‌های برپایه نفت تفاوت دارد. توصیف LBP پیچیده و پرچالش است و باید با دقت انجام شود، همچنین گاهی باید از روش‌های مختلف استفاده شود. در تعیین کمیت تعداد گروه‌های هیدروکسیل رنگ تیره LBPها می‌تواند خطاهای درخور توجهی را در جریان تیتراژ کردن معمولی با استفاده از فنول فتالین ایجاد کند. همچنین، الکل‌های دارای مانع فضایی و الکل‌های فنولی موجود در LBPها موجب خطا در اندازه‌گیری می‌شوند [۱۵].

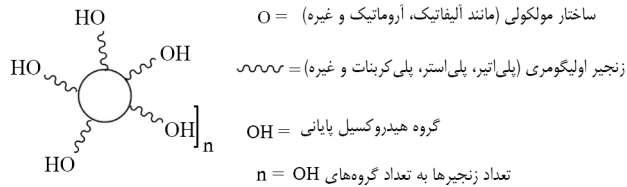
تعیین میانگین وزن مولکولی با GPC متداول است و از شوینده‌های حلال آلی مانند دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل فراماید (DMF) و تتراهیدروفوران (THF) می‌توان استفاده کرد. استانداردهای پلی‌استیرن اغلب برای به‌دست آوردن منحنی کالیبره کردن استفاده می‌شود. همه لیگنین‌ها حل‌پذیری خوبی در مواد شوینده ندارند. از این‌رو، منحنی کالیبره کردن حاصل با استفاده از استانداردهای رایج پلیمری نیز ممکن است، ایده‌آل نباشد و خطاهایی را در اندازه‌گیری وزن مولکولی LBPها ایجاد کند. برای حل این مشکل می‌توان از نمونه‌های لیگنین مشخص شده قبلی با وزن مولکولی شناخته‌شده به‌عنوان استانداردهای کالیبره کردن استفاده کرد [۱۰]. مشخص کردن ویژگی‌های پلی‌ال‌های

قطبیت نسبتاً کم پلی‌ال‌های پلی‌اتر کاملاً چالش برانگیز است و سبب عدم همگنی ترکیب پلی‌ال برای دستیابی به PU با خواص مکانیکی ثابت می‌شود.

برای حل مشکل اختلاط ضعیف لیگنین اصلاح‌نشده در پلی‌ال‌های برپایه نفت و کارایی بهتر آن معمولاً از لیگنین اصلاح‌نشده زیر ۳۰٪ وزنی، به‌عنوان جایگزین جزئی استفاده می‌کنند [۱۸]. در پیشرفت‌های اخیر، برای رفع معایب ترکیب مستقیم لیگنین به‌عنوان پلی‌ال در تولید PU استفاده از دی‌ال‌ها و گلیسرول به‌عنوان سازگارکننده و اتصال‌دهنده عرضی و کاهش وزن مولکولی لیگنین با استفاده از جزء جزء‌سازی با حلال انجام شده است. از آنجاکه لیگنین کرافت رایج‌ترین لیگنین صنعتی تولیدشده بوده، بیشتر مطالعات دربارهٔ این نوع لیگنین متمرکز شده است. برای برخی از کاربردها، ویژگی سفتی لیگنین باید با استفاده از سایر پلی‌ال‌ها به‌عنوان بخش‌های نرم جبران شود. استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌پروپیلن گلیکول، پلی‌ال‌های زیستی مانند روغن کرچک، گلیسرول خام امکان کنترل انعطاف‌پذیری یا سفتی را متعادل می‌کند. در برخی پژوهش‌ها، انواع مختلف لیگنین برای تهیه اشکال مختلفی از پلی‌یورتان‌ها مانند چسب، الاستومر، پوشش و فیلم استفاده شدند. اسفنج‌های پلی‌یورتان سفت و سخت، با جایگزینی پلی‌ال معمولی با لیگنین فرایندهای خمیرکاغذسازی حلال آلی و کرافت به‌دست‌آمده است. جایگزینی لیگنین تا ۳۰٪ رضایت‌بخش بوده و تا ۲۰٪ وزنی در اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر باعث افزایش کشش، فشار، استحکام، پارگی و پایداری گرمایی شده است. همچنین، استفاده از لیگنین اصلاح‌شده یا نشده در سنتز الاستومرهای PU (تا ۴۰٪ وزنی) سبب بهبود خواص مکانیکی مانند سفتی و مقاومت کششی شده است. لیگنین در تهیه PUها به‌عنوان پوشش نیز فعالیت ضد میکروبی و مقاومت در برابر تابش فرابنفش را تأمین کرد [۱۸، ۱۹].

### لیگنین به‌عنوان جزء سازنده در سنتز پلی‌یورتان غیر ایزوسیاناتی (NIPU)

ایزوسیانات‌های صنعتی از واکنش آمین‌های اولیه و فسژن در دمای زیاد  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  سنتز می‌شوند. فسژن گازی بسیار سمی است که از واکنش کربن مونواکسید و گاز کلر تولید می‌شود. تحریک دستگاه تنفسی، چشم‌ها و پوست یکی از دلایل اصلی آسم در کارگران شاغل در صنعت پلی‌یورتان است. در صنعت دی‌ایزوسیانات PU، متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) پرکاربرد بوده که بسیار



شکل ۷- طرح کلی پلی‌ال [۱۴].

واکنش‌پذیرند و به DNA متصل می‌شوند [۲۰]. آثار نامطلوب شدید دی‌ایزوسیانات‌ها بر سلامتی باعث توسعه فرایندهای تولید پلی‌یورتان بی‌ایزوسیانات شده است. انواع محصولات پلی‌یورتان خانگی مانند تشک‌ها، بالش‌ها، بسته‌بندی بالشتک‌ها و مواد عایق در ساخت وساز ساختمان، به دلیل وجود اجزای سمی (ایزوسیانات‌ها، بازدارنده‌های شعله و کاتالیزگرهای برپایه آمین) آثار محیط زیستی مضر بر آبزیان، سلامت خاک، گیاهان و انسان‌ها دارند. هنگامی که محصولات PU سوزانده می‌شوند و یا در پایان عمر آن‌ها در محل دفن زباله، برخی از ترکیبات مانند کربن دی‌اکسید، کربن مونواکسید، هیدروژن سیانید، استالدهید و متانول، آزاد می‌شوند و سبب آثار گلخانه‌ای و مضر برای سلامت انسان می‌شوند.

### اصولی‌ترین راه‌های سنتز NIPU

اصولاً مهم‌ترین گزینه‌های سنتز پلی‌یورتان‌های غیر ایزوسیاناتی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- بازآرایی آسیل آزید؛
- پلیمر شدن حلقه‌گشای کاربامات‌های حلقوی؛
- پلیمر شدن تراکمی (یا تراکم یورتانی شدن) پلی‌کاربامات و پلی‌ال؛

• پلیمر شدن افزایشی کربنات دو حلقه‌ای و دی‌آمین‌ها.

امیدوارکننده‌ترین مسیرها برای تولید NIPU، پلیمر شدن تراکمی و افزایشی است [۲۱، ۲۲، ۲۳]. واکنش پلیمر شدن تراکمی مونومرهای کاربامات و پلی‌ال که پیوندهای یورتان ایجاد می‌کند، ویژگی‌های مشابهی در مقایسه با PU معمولی دارد. با این حال، پلیمر شدن تراکمی کاربامات‌ها و پلی‌ال نیازمند زمان‌های واکنش طولانی‌تر (بیش از ۲۴ h)، دماهای بیشتر ( $100^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$ ) است. این واکنش، باعث تشکیل فرآورده‌های جانبی با وزن مولکولی کم (مثلاً متانول) می‌شود که در مجموع توسعه پلیمر شدن تراکمی در مقیاس تجاری را محدود کرده است [۲۴]. روش دیگر برای به‌دست آوردن NIPU شامل افزودن چند دی‌پلی‌آمین به کربنات دو حلقه‌ای است که پلی‌هیدروکسی یورتان (PHUs) تولید



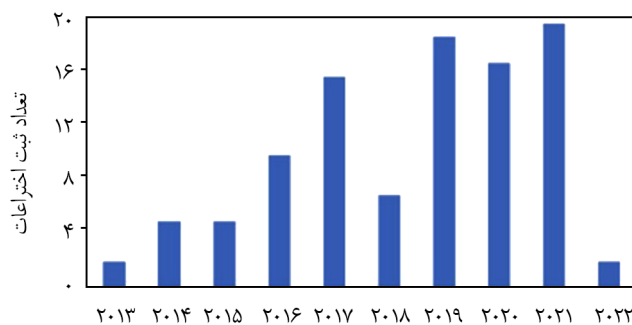
می‌کند. متداول‌ترین کربنات‌های حلقوی پنج‌عضوی استفاده‌شده وینیل‌اتیلن کربنات (VEC)، اتیلن کربنات (EC)، پروپیلن کربنات (PC) و گلیسرول کربنات (GC) هستند. آمین‌ها، از اتیلن دی‌آمین، هگزامیلن دی‌آمین، تریس (۲-آمینواتیل) آمین و غیره تولید می‌شوند. آمینوکافت کربنات-های حلقوی در شرایط ملایم (دمای معمولی تا ۱۲۰ °C) در یک حلال (بیشتر DMSO و DMF) انجام می‌شود [۲۲]. این روش، ترکیبات آلی فرار آزاد نمی‌کند و محصول به رطوبت حساس نیست که مزیتی برای کاربردهای پوششی است. به‌طور کلی، این نوع NIPU نسبت به پلی‌یورتان‌های معمولی پیشرفت‌هایی در ارتباط با پایداری گرمایی و مقاومت شیمیایی در برابر حلال‌های غیر قطبی نشان می‌دهد. استفاده از منابع تجدیدپذیر برای تولید NIPU بر سنتز کربنات‌های حلقوی واسطه متمرکز شده است که با استفاده از سه نوع زیست‌توده مشتمل بر روغن‌های گیاهی (چربی)، لیگنین و نشاسته (قندها) به‌دست می‌آیند. ویژگی‌های ذاتی هر نوع زیست‌توده بر خواص نهایی NIPU و مسیر شیمیایی به‌دست آوردن کربنات حلقوی زیست‌پایه مؤثر است. به‌طور کلی، روغن‌های گیاهی بخش‌های نرم پلیمر را فراهم می‌کنند و ترکیبات آروماتیک مانند لیگنین، تانن‌ها و وانیلین بخش‌های سختی را فراهم می‌کنند که مسئول پایداری گرمایی و سفتی محصول نهایی هستند. افزون‌براین، اصلاح شیمیایی زیست‌توده برای به‌دست آوردن کربنات‌های حلقوی بسته به نوع زیست‌توده استفاده‌شده متفاوت است. کربنات‌های حلقوی را می‌توان از طریق اپوکسیددار کردن روغن‌های گیاهی و ترکیبات آروماتیک و به دنبال آن کربنات‌دار شدن با CO<sub>2</sub> به‌دست آورد [۲۵]. درحالی‌که کربنات‌های حلقوی از مشتقات قندها با کربنات‌دار کردن مستقیم با CO<sub>2</sub> یا دی‌متیل کربنات به‌دست می‌آیند [۲۶].

پژوهش‌هایی برای جداسازی ترکیبات آروماتیک خاص از لیگنین و استفاده از آن به‌عنوان جایگزین در سنتز NIPU انجام شده است. در پژوهشی از لیگنین به شکل غیردرشت‌مونومر در سنتز NIPU استفاده شد. در این روش، تشکیل پل‌های یورتانی با کربنات‌دار شدن روغن سویای اپوکسیدشده تجاری با CO<sub>2</sub> و سپس واکنش با عامل جفت‌کننده انجام شد. به‌دنبال آن، لیگنین اضافه شد که گروه‌های OH آن با بخش‌های سیلان واکنش می‌دهد (افزایش بخش‌های سخت و استحکام کششی NIPU). در استفاده از لیگنین به‌عنوان درشت‌مونومر در سنتز NIPU تولید کربنات حلقوی با اپوکسید کردن لیگنین سودا با اپی‌کلروهیدرین و سپس واکنش با CO<sub>2</sub> در شرایط فشار ۲۰ bar، زمان ۲۰ h، دما ۸۰ °C و کاتالیزگر یدید پتاسیم انجام شد. از معایب این روش، نیاز به مقدار زیادی اپی‌کلروهیدرین سمی و اشتعال‌پذیر است. وارد کردن CO<sub>2</sub> به لیگنین اپوکسید شده نیاز به فشار زیاد ۲۰ bar تا ۴۰ bar دارد. در پژوهش دیگری از لیگنین به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی در تهیه PHU استفاده شد. در این واکنش، لیگنین سیکلوکربناتی با ۱۲،۱-دی‌آمینودودکان به‌عنوان زنجیرافزا برای تهیه رزین‌های گرماسخت استفاده و واکنش‌ها در مجاورت کربنات دو حلقه‌ای پلی‌اتیلن گلیکول انجام شد. بخش نرم آن موجب تنظیم خواص رزین می‌شود [۳۱، ۳۰].

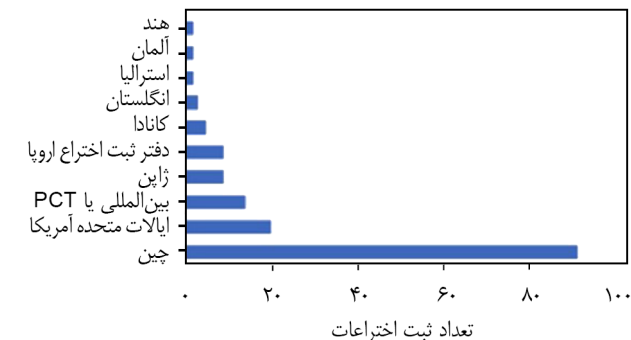
### ارزیابی فناوری

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، PUها از واکنش پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها تولید می‌شوند. درحال‌حاضر، استفاده از پلی‌ال‌های حاصل از منابع تجدیدپذیر یک واقعیت است. تاکنون چند شرکت پلی‌ال‌های برپایه زیست‌توده را تجاری کرده‌اند. بنابراین، لیگنین به‌عنوان یک منبع تجدیدپذیر غنی از گروه‌های هیدروکسیل دارای قابلیت بالقوه زیادی به‌عنوان ماده اولیه برای تولید PU است. بازار PUها در سال ۲۰۲۱ حدود ۷۳ میلیارد دلار ارزش داشت و پیش‌بینی می‌شود با توجه به نگرانی‌های توسعه پایدار، تقاضای PU زیست‌پایه با رشد ۵/۹٪ میزان رشد مرکب سالانه (CAGR) از ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۸ افزایش یابد [۳۲، ۳۳]. این رشد تقاضای بازار برای PUهای زیست‌پایه افزایش تعداد اختراعاتی مربوط به لیگنین

از میان تمام زیست‌توده‌های یادشده، لیگنین به‌عنوان یکی از پلیمرهای طبیعی قابلیت بالقوه بیشتری برای کاربرد در مواد پلیمری دارد. زیرا عرضه مواد غذایی را به خطر نمی‌اندازد و به‌عنوان یک فراورده جانبی به مقدار زیاد در صنعت خمیر و کاغذ تولید می‌شود [۲]. تلاش‌ها برای جایگزینی ایزوسیانات‌ها و استفاده از لیگنین یا مشتقات آن برای تولید NIPU در حال افزایش است [۲۷]. وانیلین و سیرینگارزینول (syringaresinol) مشتق از لیگنین ترکیبات آروماتیکی هستند که به‌عنوان جزء ساختمانی برای تولید چند پلیمر از جمله NIPU استفاده شده‌اند. این ترکیبات به‌دلیل ساختار آروماتیکی ممکن است خواص گرمایکی را بهبود بخشند. دراین‌حالت، کربنات حلقوی در دو مرحله به‌دست می‌آیند. مرحله اول، واکنش گلیسیدیل‌دار کردن این ترکیبات آروماتیک و



شکل ۸- اختراعات ثبت شده درباره پلی یورتان بر پایه لیگنین از سال ۲۰۱۳ تا ژوئن ۲۰۲۲ (WIPO).



زیادی لیگنین (تا ۲۵٪ وزنی لیگنین) در PUF را بدون نیاز به تغییر شیمیایی فراهم می‌کند. درباره استفاده از لیگنین برای تولید NIPU، پژوهش‌هایی هنوز در مراحل اولیه است. با این حال پژوهش‌ها، نتایج امیدوارکننده‌ای برای قابلیت لیگنین به عنوان پیش ساز NIPU را نشان داده است. اخیراً حق ثبت اختراع در سال ۲۰۲۱، یک پلیمر زیست پایه و روش‌هایی را برای تهیه NIPU، شامل تهیه یک پلیمر سیکلوکربناتی از LBPها یا سایر پلی‌ال‌های زیست پایه آروماتیک یا حلقوی را ادعا کرد [۳۶].

گفتنی است، تجاری سازی کامل محصولات پلی یورتان از لیگنین تنها پس از تثبیت مفهوم زیست پالایشگاه در صنعت خمیر و کاغذ، به ویژه درباره فرایند استخراج لیگنین، می‌تواند به واقعیت تبدیل شود. در آمریکای شمالی و کشورهای شمال اروپا تاکنون ۲۲ شرکت شناسایی شده‌اند که به طور تجاری لیگنین (مقدار زیاد ۵۰۰۰ t/y) تولید می‌کنند. کشورهایمانند برزیل که تولیدکنندگان مهم خمیر کاغذ هستند نیز در مفهوم زیست پالایشگاه سرمایه گذاری می‌کنند. در حال حاضر، تهیه لیگنین کرافت از فرایند LignoBoost با ظرفیت ۲۰۰۰۰ t/y در کارخانه Limeira، ساوپائولو یک واقعیت است. اخیراً، شرکت Valmet از تحویل کارخانه LignoBoost به کارخانه خمیر کاغذ Mercer Rosenthal در آلمان با ظرفیت حدود ۳۵۰ t/y خبر داد و لیگنین استخراج شده برای توسعه مواد مختلف زیستی استفاده می‌شود.

## نتیجه گیری

لیگنین صنعتی فراورده جانبی صنعت خمیر کاغذ و منبع انرژی ارزشمندی است که از پلیمرهای آروماتیک طبیعی با درصد کربن زیاد تشکیل شده است. لیگنین صنعتی قابلیت بالقوه جایگزینی

در تولید PU را تسریع کرده است. در سال ۲۰۱۳، ۱۵۷ حق ثبت اختراع در سازمان جهانی مالکیت معنوی (WIPO) ثبت شده که در سال‌های ۲۰۱۹ و ۲۰۲۱ به اوج خود رسیده است. شکل ۸ نتایج جست‌وجو با واژه کلیدی پلی یورتان بر پایه لیگنین را نشان می‌دهد. دیده می‌شود، چین کشور غالب برای ثبت اختراعات در این زمینه است و پس از آن ایالات متحده آمریکا قرار دارد.

## تلاش‌های متقابل شرکت‌های تولیدکننده خمیر کاغذ و مواد شیمیایی برای توسعه مواد بر پایه لیگنین

در سال ۲۰۱۶، یک شرکت جنگل‌داری کانادایی کارخانه‌ای را در هیلتون با ظرفیت تولید روزانه ۳۰ t پودر لیگنین کرافت راه‌اندازی کرد. این شرکت با همکاری Hexion S.A، شرکت غول‌پیکر آمریکایی در بخش شیمیایی، به ویژه در تولید رزین، رزین‌های بر پایه لیگنین را برای تخته سه لایه تولید می‌کند. در سال ۲۰۱۷، Hexion یک حق ثبت اختراع بین‌المللی را در ارتباط با سنتز لیگنین آلکوکسیل برای تولید PU با ادعای روشی ثبت کرد که الکل پلی‌هیدریک و کربنات‌های حلقوی را در یک فرایند ترکیب می‌کند [۳۴]. مثال دیگر، شرکت FPInnovations است که در سال ۲۰۱۸، فرایندی را برای تولید پلی‌ال‌ها و فنول‌های زیستی با استفاده از لیگنین کرافت و لیگنین آب‌کافتی برای تولید بیشتر رزین‌های اسفنج پلی یورتان (PUF) و اپوکسی بر پایه لیگنین به ثبت رساند. این فرایند شامل پلیمر شدن لیگنین با استفاده از الکل‌های پلی‌هیدریک است که به دنبال آن اکسی‌آکیل‌دار کردن لیگنین با اکسیدهای آلکن مانند پروپیلن اکسید و اتیلن اکسید انجام می‌شود [۳۵]. شرکت Enerlab ۲۰۰۰ با استفاده از لیگنین عرضه شده توسط شرکت West Fraser Timber، فناوری IsoLignin® را توسعه داد که در سال ۲۰۱۵ ثبت اختراع شد و در حال حاضر به طور تجاری دسترس پذیر است. این فناوری امکان استفاده مستقیم از مقادیر

پژوهش‌های دقیق‌تری درباره انحلال لیگنین در پلی‌ال‌ها مورد نیاز است تا استفاده از این ماده ارزشمند و پرکاربرد را از نظر اقتصادی و محیط زیستی مقرون‌به‌صرفه سازد. در حال حاضر، یافتن راه‌حل برای چالش‌هایی مانند صنعتی کردن و افزایش مقیاس فناوری برای لیگنین‌ها و پلی‌ال‌های لیگنینی، هزینه‌های زیاد محصول و فرایند تولید آن و آثار محیط زیستی مختلف از اهمیت زیادی برخوردارند. در آینده انتظار می‌رود، لیگنین صنعتی کمتر سوزانده شده و به‌عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات پلیمری مانند پلی‌یورتان‌ها استفاده شود. تجاری‌سازی محصولات پلی‌یورتان از لیگنین تنها پس از تثبیت مفهوم زیست‌پالایشگاه در صنعت خمیر کاغذ، به‌ویژه درباره فرایند استخراج لیگنین، می‌تواند به واقعیت تبدیل شود.

## مراجع

- Yu P., He H., Jiang, C., Jia Y.C., Wang D.Q., Yao X.J., Jia D.M., and Luo Y.F., Enhanced Oil Resistance and Mechanical Properties of Nitrile Butadiene Rubber/Lignin Composites Modified by Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 42922, 2016.
- Tribot A., Amer G., Alio M.A., de Baynašt H., Delattre C., Pons A., Mathias J.D., Callois J.M., Vial C., Michaud P., and Dussap C.G., Wood-Lignin: Supply, Extraction Processes and Use as Bio-Based Material, *Eur. Polym. J.*, **112**, 228-240, 2019.
- 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.
- Kai D., Tan M.J., Chee P.L., Chua Y.K., Yap Y.L., and Loh X.J., Towards Lignin-Based Functional Materials in a Sustainable World, *Green Chem.*, **18**, 1175-1200, 2016.
- Meng X., Crestini C., Ben H., Hao N., Pu Y., Ragauskas A.J., and Argyropoulos D.S., Determination of Hydroxyl Groups in Biorefinery Resources via Quantitative <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy, *Nat. Protoc.*, **14**, 2627-2647, 2019.
- Vieira F.R., Magina S., Evtuguin D.V., and Barros-Timmons A., Lignin as a Renewable Building Block for Sustainable Polyurethanes, *Materials*, **15**, 6182, 2022.
- Alinejad M., Henry C., Nikafshar S., Gondaliya A., Bagheri S., Chen N., Singh S.K., Hodge D.B., and Nejad M., Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives, *Polymers*, **11**, 1202, 2019.
- Dessbesell L., Yuan Z., Hamilton S., Leitch M., Pulkki R., and Xu C., Bio-Based Polymers Production in a Kraft Lignin Biorefinery: Techno-Economic Assessment, *Biofuel Bioprod.*, **12**, 239-250, 2018.
- Aniceto J.P., Portugal I., and Silva C.M., Biomass-Based Polyols through Oxypropylation Reaction, *Chem Sus Chem.*, **5**, 1358-1368, 2012.
- Vieira F.R., Barros-Timmons A., Evtuguin D.V., and Pinto P.C., Effect of Different Catalysts on the Oxyalkylation of Eucalyptus Lignoboost® Kraft Lignin, *Holzforchung*, **74**, 567-576, 2020.
- Jin Y., Ruan X., Cheng X., and Lü Q., Liquefaction of Lignin by Polyethylene Glycol and Glycerol, *Bioresour. Technol.*, **102**, 3581-3583, 2011.
- Jasiukaityte-Grojzdek E., Kunaver M., and Crestini C., Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol, *J. Wood Chem. Technol.*, **32**, 342-360, 2012.
- Ionescu M., The General Characteristics of Oligo-Polyols, In Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, *Rapra Technology*, UK, 31-49, 2005.
- Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC, USA, 2006.
- Cateto C.A., Barreiro M.F., Brochier-Salon M.C., Thielemans W., and Belgacem M.N., Lignins as Macromonomers for Polyurethane Synthesis: A Comparative Study on Hydroxyl Group Determination, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3008-3017, 2008.
- Upton B.M. and Kasko A.M., Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective, *Chem. Rev.*, **116**, 2275-2306, 2016.
- Li H., Liang Y., Li P., and He C., Conversion of Biomass Lignin to High-Value Polyurethane: A Review, *J. Bioresour. Bioprod.*, **5**, 163-179, 2020.

18. Xu C. and Ferdosian F., Lignin-Based Polyurethane (PU) Resins and Foams, In Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials, *Springer, Germany*, 133–156, 2017.
19. Llovera L., Benjelloun-Mlayah B., and Delmas M., Organic Acid Lignin-Based Polyurethane Films: Synthesis Parameter Optimization, *Bio Resources*, **11**, 6320–6334, 2016.
20. Bolognesi C., Baur X., Marczynski B., Norppa H., Sepai O., and Sabbioni G., Carcinogenic Risk of Toluene Diisocyanate and 4,40-Methylenediphenyl Diisocyanate: Epidemiological and Experimental Evidence, *Crit. Rev. Toxicol.*, **31**, 737–772, 2001.
21. Leykin A., Figovsky O., and Shapovalov L., Non-isocyanate Polyurethanes—Yesterday, Today and Conscious, *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol.*, **3-4**, 95–108, 2016.
22. Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., and Cramail H., Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s, *Chem. Rev.*, **115**, 12407–12439, 2015.
23. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., and Caillol S., A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-isocyanate Polyurethanes, *Eur. Polym. J.*, **87**, 535–552, 2017.
24. Datta J. and Włoch M., Progress in Non-isocyanate Polyurethanes Synthesized from Cyclic Carbonate Intermediates and Di- or Polyamines in the Context of Structure–Properties Relationship and from an Environmental Point of View, *Polym. Bull.*, **73**, 1459–1496, 2015.
25. Farhadian A., Gol Afshani M.B., Babaei Miyardan A., Nabid M.R., and Safari N., A Facile and Green Route for Conversion of Bifunctional Epoxide and Vegetable Oils to Cyclic Carbonate: A Green Route to CO<sub>2</sub> Fixation, *Chemistry Select*, **2**, 1431–1435, 2017.
26. Schmidt S., Göppert N.E., Bruchmann B., and Mülhaupt R., Liquid Sorbitol Ether Carbonate as Intermediate for Rigid and Segmented Non-isocyanate Polyhydroxyurethane *Thermosets*, *Eur. Polym. J.*, **94**, 136–142, 2017.
27. Poussard L., Mariage J., Grignard B., Detrembleur C., Je C., Calberg C., Heinrichs B. et al., Non-isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics, *Macromolecules*, **49**, 2162–2171, 2016.
28. Fache M., Darroman E., Besse V., Auvergne R., Caillol S., and Boutevin B., Vanillin, A Promising Biobased Building-Block for Monomer Synthesis, *Green Chem.*, **16**, 1987–1998, 2014.
29. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., and King D.A., Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals from Lignin: A Critical Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **21**, 506–523, 2013.
30. Lee A. and Deng Y., Green Polyurethane from Lignin and Soybean Oil through Non-isocyanate Reactions, *Eur. Polym. J.*, **63**, 67–73, 2015.
31. Salanti A., Zoia L., Mauri M., and Orlandi M., Utilization of Cyclocarbonated Lignin as a Bio-Based Cross-linker for the Preparation of Poly(hydroxy urethane)s, *RSC Adv.*, **7**, 25054–25065, 2017.
32. Polyurethane Market Size, <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyurethane-pumarket-101801>, available in 14 June 2022.
33. Market of Bio-Based Polyurethane, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-basedpolyurethane-industry>, Available in 14 June 2022.
34. Maiorana A., Venkata S.N.M., and Viswanathan G., Alkoxyated Lignin for Polyurethane Applications, *US Pat. 0144595*, 2019.
35. Xu C., Mahmood N., Yuan Z., Ferdosian F., Li B., and Paleologou M., Depolymerization of Lignin for the Production of Bio-based Polyols and Phenols and Lignin-Based PF/PU/Epoxy Resins/Foams, *WO Pat. 2018205020A1*, 2018.
36. Pilla S. and Sternberg J., Bio-Based Non-Isocyanate Poly(urethane-amide) Thermoplastic Polymers, *US Pat. 20220017696A1*, 2022.
37. Jasiukaitytė E., Kunaver M., and Crestini C., Lignin Behaviour During Wood Liquefaction-Characterization by Quantitative <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C NMR and Size-Exclusion Chromatography, *Catalysis Today*, **156**, 23–30, 2010.