

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №6 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-6>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/137TVN615.pdf>

DOI: 10.15862/137TVN615 (<http://dx.doi.org/10.15862/137TVN615>)

УДК 54

Рыженков Антон Владимирович¹

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»

Россия, Москва²

Научный сотрудник

E-mail: antonrzk@gmail.com

Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе

¹ Профиль в Google Scholar: https://scholar.google.ru/citations?user=6o_PN_YAAAAJ&hl=ru

² 303140, Россия, Орловская область, г. Болхов, ул. Ленина, д. 8, кв. 7

Аннотация. Проводится анализ исторического развития химии лигнина с момента открытия данного биополимера и до настоящего времени.

Описываются восемь периодов в развитии химии лигнина и три основных этапа.

Первый период (1838-1874) связан с открытием лигнина и развитием общих представлений о нем.

Во втором периоде (1875-1899) получены новые сведения о структуре лигнина благодаря выделению кониферилового спирта и его производных, открытия реакций обнаружения кониферилового альдегида.

Третий период (1900-1924) - исследуются химические свойства лигнина, знания о его строении расширяются.

Четвертый период (1925-1949) исследуются биосинтез лигнина, проводятся спектроскопические исследования и развиваются методы разложения лигнина для определения его свойств и структуры.

Во время пятого периода (1950-1974) с помощью меченых атомов установили путь биосинтеза лигнина, предложили модель трехмерного строения лигнина, изучали свойства коллоидных растворов лигнина.

В шестом периоде (1975-1989) начинается поиск практического применения лигнина, подтверждаются и уточняются данные о структуре лигнина.

Седьмой период (1990-1998) - основное внимание сосредоточено на переработке лигнина как отхода целлюлозно-бумажной промышленности, создаются пластики на основе лигнина.

Продолжающийся в настоящее время восьмой период (1998-настоящее время) направлен на исследования свойств материалов, пластмасс на основе лигнина.

Ключевые слова: лигнин; древесина; биополимеры; химия древесины; история химии; спектроскопические исследования древесины; композиционные материалы.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Рыженков А.В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №6 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/137TVN615.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/137TVN615

Статья опубликована 25.11.2015.

Введение

Лигнин - уникальный полимер растительного происхождения, который нельзя отнести к основным классам биополимеров: белкам и полипептидам, полисахаридам, нуклеиновым кислотам. Лигнин - один из самых распространенных биополимеров в природе, ее содержание в древесине составляет около 14-38% по массе в зависимости от вида и условий произрастания дерева. Благодаря лигнину древесина имеет присущие ей механические свойства: лигнин можно сравнить с “наполнителем”, “матрицей”, “бетоном”, а волокна целлюлозы - с “армирующей конструкцией”. Лигнин выполняют важную защитную функцию древесины, предотвращая поражение разрушающими древесиной грибами. Структура лигнина представляет собой сложную, нерегулярную, разветвленную пространственную сетку, составленную из трех основных фрагментов - остатков конеферилового, сиригилового и синапового спиртов. Приблизительная брутто формула лигнина - $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$.

Лигнин является ценным сырьем для химической и биотехнологической промышленности. Ведутся активные исследования по созданию новых материалов на основе лигнина. Представляется необходимым установление основных этапов в открытии и исследовании свойств лигнина, развитии химии лигнина с целью прогнозирования развития этого направления в будущем и помощи исследователям в поиске необходимой информации по данному направлению.

Периоды открытия и исследования свойств лигнина

Изучение химии лигнина началось более ста лет назад. Надо отметить, что история этого вещества неразрывно связана с историей целлюлозы. Выделяют восемь периодов в истории изучения этого соединения. Первый период: 1838–1874 гг. Французский исследователь Ансельм Пейн (Anselm Payen) в 1838 году обработав древесину азотной кислотой и концентрированной щелочью, а затем этанолом и диэтиловым эфиром, обнаружил нерастворимый остаток, который назвал целлюлозой³ [1]. Растворившееся вещество получило название «инкрустант» (incrustant), которому позже, в 1857 году Шульцем было дано наименование «лигнин», что в переводе с латыни означает «дерево»⁴ [2]. Сразу же после открытия, этот биополимер стал рассматривался как побочный продукт в процессе получения целлюлозы из древесины. Ученые всячески пытались очистить сырье от лигнина. Предпринимались даже попытки культивирования древесных пород растений с низким содержанием этого полимера⁵ [3]. Ансельм Пейн проводил опыты по растворению лигнина в кислотах и щелочах. Ученому так и не удалось выделить лигнин, однако он получил серию препаратов, содержащих целлюлозу и инкрустирующий материал в различных соотношениях⁶ [4]. Изучением лигнина занимались многие ученые. Так, Фреми, соотечественник Пейна, выдвинул гипотезу, согласно которой древесина состоит из трех основных компонентов: лигнинных, инкрустирующих и целлюлозных веществ [4], [5]. Начало расшифровки химической структуры лигнина относится к 1866 году. В это время Эрдман обработал еловую древесину сначала горячей уксусной кислотой, а затем произвел экстракцию спиртом и эфиром, получил однородное, как он считал вещество, названное им «гликолигнозой» [6], [7].

³ Glasser W.D., Northey R.A., Schultz T.P. Lignin: Historical, biological, and material perspectives. Washington, 1999. 2-3 p.

⁴ Дайненко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И.П. Дайненко // Химия растительного сырья. 2012 - №1. С. 5.

⁵ Abe A., Albertsson A.-C., Dusek K., Kausch H.-H., Kobayashi S., Lee K.-S., Leibler L., Long T.E., Manners I., Terentjev E.M., Vicent M., Voit B., Wegner G., Wiesner U. Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites / Advances in Polymer Science. Berlin.2010. С. 2 - 3.

⁶ Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. С. 5.

Это соединение было нерастворимо во всех обычных растворителях и в медноаммиачном растворе. С разбавленной азотной кислотой гликолигноза давала целлюлозу, с кипящей соляной кислотой получался раствор глюкозы. При сплавлении с едким кали были получены пирокатехин, протокатеховая и янтарная кислоты. Как тогда было известно, чистая целлюлоза при аналогичной обработке не давала ароматических производных. Ученый сделал вывод, что нецеллюлозный компонент древесины имеет бензольную структуру⁷ [8]. В настоящее время ароматический характер лигнина считается доказанным. В этом же году Тилман (Tilghman) получил патент на производство очищенной от лигнина целлюлозы [9]. Для очистки использовался горячий водный раствор серной кислоты и бисульфиты кальция. Второй период: 1875–1899 гг. В 1875 году Тиманн (Tiemann) и Мендельсон (Mendelsohn) выделили кониферин, гликозид кониферина, конифериловый спирт из камбиального слоя [10]. Расшифровка структуры этих соединений дала новые сведения о структуре лигнина. В 1878 году Визнер (Wiesner) сообщил, что древесина и другие лигнифицированные материалы при обработке их флороглюцином и соляной кислотой дают интенсивное пурпурно-красное окрашивание, которого не наблюдается в опытах с чистой целлюлозой [11]. Был сделан вывод, что это свойство присуще лигнину. В 1897 году Класон (Klason) предположил, что лигнин является структурным родственником кониферилового спирта, который является ароматическим соединением⁸ [12], [13]. Цветную реакцию Визнера на лигнин подробно изучил Адлер. Он со своими сотрудниками сравнивал окраску, образуемую флороглюцином – соляной кислотой с конифериловым альдегидом с окраской, образуемой лигнином. Ученый пришел к выводу, что окраска, образуемая природным лигнином может вызываться группой кониферилового альдегида в молекуле лигнина⁹ [14]. В настоящее время эта цветная реакция используется для качественного распознавания лигнина в растительных тканях. Третий период: 1900–1924 гг. В этот период знания о строении лигнина расширяются. В 1904 году Графе (Grafe) нагреванием лигнина в щелочном растворе получил некоторое количество кониферина, ванилина, метилфурфурола и пирокатехина, которые, по его мнению, образовались из лигнина¹⁰ [15], [16]. В 1908 году Класон сделал предположение о том, что лигнин имеет макромолекулярную структуру [17]. В этом же году Класон разработал метод аналитического определения лигнина в древесине. Метод получил название серноокислого. В 1917 году Класон сообщает, что лигнин состоит из молекул кониферилового спирта, соединенных между собой эфирными связями [18]. В 1921 году Винсволд (Winsvold) и Хойзер (Heuser) получили щавелевую кислоту как продукт реакции лигнина и едкого кали [19]. В 1924 году Хойзер (Heuser) и Герман (Hermann) в процессе реакции гидроксида калия с лигнином и лигносульфонатами получили пирокатехин и протокатеховую кислоту [20]. Выход продуктов этой реакции был выше 28%, поэтому исследователи сделали вывод, что атом водорода в ароматическом ядре лигнина в 1, 3 и 4 положениях замещен гидроксильными группами. В этом же году Бьоркман (Bjorkman) сообщил, что при нагревании лигнина с 12% соляной кислотой выделяются летучие альдегиды [21]. Четвертый период: 1925–1949 гг. Этот период в истории изучения лигнина характеризуется бурной исследовательской деятельностью, получением важных результатов. Выделяют три подхода при изучении структуры лигнина: методы, направленные на разложение лигнина с целью получения продуктов, по которым можно было бы судить о структуре самого биополимера; изучение биосинтеза лигнина; спектроскопические исследования.

⁷ Л.Э. Уайз, Э.С. Джан. Химия древесины. М.: гослесбумиздат. 1959. С. 348.

⁸ Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров / учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. С. 362.

⁹ Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 51–52.

¹⁰ Л.Э. Уайз, Э.С. Джан. Химия древесины. М.: гослесбумиздат. 1959. С. 399.

Изучение биосинтеза лигнина. Все попытки выделить химическими средствами димерные и олигомерные продукты разложения лигнина, пригодные для выяснения закономерностей образования связей между структурными звеньями лигнина, оставались безуспешными. Поэтому исследователи химии лигнина направили свои усилия на изучение биосинтеза. Они надеялись выделить промежуточные продукты с низким молекулярным весом, а затем, изучив их структуру, получить данные о природе и сочетании структурных звеньев в молекуле лигнина¹¹ [22].

В 1934 году Бояркин на основе своих экспериментов предположил, что существует два разных типа лигнина: «лигнин Ф» и «лигнин М» [23]. Кроме этого, исследователь выделил оба эти типа. Важную роль в развитии современной химии лигнина сыграли модельные соединения. Начало применению метода моделирования в химии лигнина было положено в сороковых годах XX века классическими работами Гибберта, Фрейденберга и Критцля, которые синтезировали многие из ранее не описанных в литературе соединений фенилпропанового ряда [24], [25], [26] Фрейденберг предполагал, что лигнин образуется путем дегидрирования молекул кониферилового спирта, кроме того, лигнин – это гетерополимер, мономеры которого связаны эфирными и углерод-углеродными связями. В 1939 году Фрейденберг опубликовал первые работы, посвященные биосинтезу лигнина [27], [28] Исследователю удалось синтезировать лигнин путем окисления кониферилового спирта грибными лакказами и пероксидазой хрена. Термин «лигнификация» означает биосинтез лигнина в природе. Интересные выводы сделала Манская. Она предположила, что лигнификация – это сложный процесс полимеризации ароматических веществ в камбиальной зоне, в которой большую роль играют энзиматические системы окисления – восстановления. В камбиальном слое существует равновесие между процессами окисления и восстановления. Когда камбиальные клетки отмирают, равновесие сдвигается в сторону процессов окисления и при этом откладываются продукты окисления фенолов в виде лигнина. Синтетический лигнин был получен Манской в 1948 году при окислении кониферилового спирта пероксидазой хрена¹² [29], [30]. Фактически она повторила опыт Фрейденберга. Зигель установил, что фенилпропановые соединения являются структурными единицами лигнина [31].

Разложение лигнина. В 1935 году Ван Беккум (Van Beekum) и Риттер (Ritter) получили растительную ткань свободную от лигнина, которую назвали холоцеллюлозой [32]. В 1939 году Браунс (Brauns) извлек из древесины 95% - м этиловым спиртом вещество, получившее название «нативный» лигнин или лигнин Браунса¹³ [33], [34]. В настоящее время многие исследователи полагают, что лигнин Браунса представляет собой смесь лигнинов с низким молекулярным весом. В 1939 году Фрейденберг подверг окислению нитробензолом лигнин хвойных растений, в результате чего получил ванилин. В 1940 году Фрейденберг и Энглер (Engler) подвергли окислению нитробензолом лигнин в щелочной среде и получили выход ванилина 25%, а также получили различные соединения ароматической природы [35]. В этом же году уже другие исследователи, Лотч, Планкенхорн и Клинк (Lautsch, Plankenhorn, Klink) подвергли окислению лигнин кислородом воздуха в присутствии катализатора – оксида меди, выход ванилина составил 10% [36]. Важные сведения о структуре лигнина были получены в ходе экспериментов, проведенных в 1938–1941 годах. В 1938 году Харрис (Harris) и Адкинс (Adkins) подвергали лигнин гидрогенолизу (деструктивному гидрированию под давлением) раствором диоксана с использованием катализатора - никеля Ренея [37]. В 1941 году Кук

¹¹ Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 757.

¹² Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 759.

¹³ Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров / учебник для вузов. Спб.: СПбЛТА, 1999. С. 369.

(Cooke), Маккарти (McCarthy) и Хибберт (Hibbert) повторили этот эксперимент, получив в результате низкомолекулярные производные пропилциклогексана [38]. Эти данные указывали на строение углеродного скелета лигнина. В 1947 году Ричи (Richie) и Первс (Purves) окисляли древесину водным раствором периодата натрия и получили препарат периодата лигнина [39]. Полученное вещество на 86–96% состояло из лигнина Класона, оно было нерастворимо в органических растворителях даже при температуре кипения.

Спектроскопические методы. Начало изучения физической химии лигнина относится к 1920–м годам XX века. В литературе описан УФ - спектроскопический метод определения лигнина, основанный на измерении поглощения при 230 нм хлоритного щелока после проведения делигнификации с использованием в качестве стандарта кониферилового спирта¹⁴ [40]. В настоящее время используются модифицированные методы классической УФ - спектроскопии, такие как дифференциальная и производная спектроскопии. Предпринимались попытки количественного определения лигнина по ИК – спектрам. Использовалась также спектроскопия ЯМР. Последний метод признан самым информативным при исследовании структуры лигнина. В 1920–х годах Штаудингер (Staudinger) предположил, что цепи полимеров связаны между собой ковалентными связями [41]. В 1949 году Эрдман (Erdtman) на основании УФ – спектров лигнина еще раз подтвердил ароматическую структуру полимера [42]. В этом же году Ланге (Lange) и Эрдман (Erdtman) подтвердили предположение Класона, сделанное более пятидесяти лет назад о том, что лигнин голосемянных растений образуется при конденсации кониферилового альдегида [43]. Пятый период: 1950–1974 гг. 1950–1960 гг. – в эти годы были проведены многочисленные исследования с применением меченых соединений с радиоактивным углеродом, было выяснено, что предшественниками всех лигнинов являются п – гидроксикоричные спирты: п – кумаровый, конифериловый и синаповый¹⁵ [40]. В 1955 году Браун (Brown) и Нейш (Neish) [44], в 1957 году Хигучи (Higuchi) [45], [46], [47], в 1960 году Кратцл (Kratzl) [48], в 1960 году Хиллис (Hillis) [49] изучали биосинтез лигнина. Результаты их исследований: биосинтез лигнина начинается с образования глюкозы при фотосинтезе, глюкоза превращается в шикимовую кислоту – важнейшее промежуточное соединение в так называемом пути шикимовой кислоты, в качестве конечных соединений на этом пути образуются две ароматические аминокислоты: L – фенилаланин и L – тирозин, данные аминокислоты служат исходными веществами для ферментативного синтеза фенилпропаноидных соединений, который приводит через активированные производные коричной кислоты к трем коричневым спиртам. В 1955 году Гардон (Gardon) и Мейсон (Mason) обнаружили, что сульфированный лигнин становится более гидрофильным, волокна его набухают, а также он приобретает адсорбционные свойства [50]. В настоящее время выпускается медицинский препарат – полифепан, у которого используют высокую адсорбционную способность по отношению к различным микроорганизмам. В 1960–м году Дэвид Горинг, изучая полимерные свойства лигнина, сообщил, что частицы сильно разветвленных полимеров в растворе имеют сферическую форму, в 1965 году исследователь выявил, что присутствие воды снижает температуру стеклования лигнина [51], [52]. В 1968 году Горинг формулирует свою теорию делигнификации [53]. Данный период в истории изучения лигнина характеризуется разработкой новых и совершенствованием старых методов (мягкий гидролиз, ацидолиз, тиаоацидолиз, окисление перманганатом калия), направленных на разложение лигнина с целью анализа отдельных его фрагментов. В 1973–1974 гг. Нимз (Nimz) на основе проведенных им мягкого гидролиза и ацидолиза предложил модель лигнина бука. [54], [55] Шестой период: 1975–1989 гг. В течение этого периода времени исследователи подтверждают принятые

¹⁴ Фенгел Д., Г. Вегенер. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. – С. 44.

¹⁵ Фенгел Д., Г. Вегенер. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. – С. 104.

концепции в отношении структуры лигнина. Ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск новых применений биополимера. Увеличивается промышленное использование лигнина. В 1977 году Хергер (Hergert) сообщает, что имеются различия в строении лигнина ксилемы и лигнина Браунса [56]. Раньше считалось, что лигнин коры и лигнин ксилемы идентичны, если выделены одинаковыми методами. В 1977 Адлер предложил схему строения фрагмента макромолекулы лигнина, которая включала в себя 16 структурных единиц [57]. В 1980 году Сакакибара (Sakakibara) на основе аналитических данных предложил свою схему строения лигнина, включающую в себя 28 структурных единиц [58]. В 1977 году Гирер (Gierer) сформулировал механизмы реакций лигнина с кислородом и перекисью водорода в щелочной среде [59]. В 1979 году Линдстром (Lindström) описал некоторые не известные ранее свойства лигнина [60]. В 1980 году Съэстром (Sjöström) обобщил знания о кислородной и сульфитной делигнификации [61]. В 1984 году Пла (Pla) и Роберт (Robert) описали конформацию лигнина в растворе [62], [63], [64].

Как уже было сказано выше, исследователи искали различное применение лигнину. В России в 1983 году изучали возможность применения гидролизата древесного сырья в качестве питательной среды для выращивания дрожжей на корм скоту [65], [66]. Также было выяснено, что лигнин можно использовать в качестве топлива [67]. В 1985 году Сараф (Saraf) и Глассер (Glasser) обсудили возможность применения производных лигнина для производства термопластических полимеров [68], [69].

Седьмой период: 1990–1998 гг.

В этот период большое внимание уделяется комплексной переработке древесного сырья, при резком уменьшении его потерь, а также комбинированному производству, обеспечивающему полное использование природных ресурсов, сырья и материалов, исключающих или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду¹⁶ [70].

Поставленные задачи решались созданием товарной продукции на основе производственных отходов, к которым относятся технические лигнины.

Лигнинные вещества являются активным источником загрязнения водного и воздушного бассейнов, а также приводят к нерациональному отторжению обширных земельных участков. Сбор, транспортировка и хранение их требуют значительных эксплуатационных и капитальных затрат.

Одной из важнейших задач химической переработки древесины этого периода является разработка способов придания сульфатному лигнину свойств водорастворимости.

В 1998 году немецкие ученые разработали уникальную технологию производства сырья из отходов деревообработки и смесей полимеров. Полученное вещество назвали арбоформ [71]. Впоследствии в качестве более понятных синонимов обиход также вошли термины «биопластик» и «жидкая древесина».

Основой революционного вещества стал лигнин – один из трех основных компонентов древесины, наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой. В промышленности лигнин всегда получали как отход при производстве целлюлозы. Но оказалось, что если смешать его с волокнами льна, сизаля или конопли, добавить воск и еще кое-какие растительные компоненты, получится масса, которую можно лить и лепить, подобно пластику. При этом в застывшем состоянии масса приобретает свойства полированной древесины.

¹⁶ Арбузов В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. М.: Экология, 1991. 208 с.

Логичным продолжением разработок стало открытие в 2000 году близ г. Карлсруэ первого завода по производству биопластика.

Сегодня арбоформ – это патентованный продукт немецкой компании TECNARO GmbH. Компания поставляет его в виде гранулята заказчикам, а также оказывает своим клиентам помощь в освоении технологии производства и разработке дизайна изделий из арбоформа.

Восьмой период с 1998 г. по настоящее время.

В 2007 году, лигнин извлекается из кустарниковой ивы был успешно использован для получения расширенного пенополиуретана¹⁷ [72].

В 2012 году была доказана возможность получения, углеродного волокна из лигнина [73].

Лигнин растворяют в деионизованной воде в реакторе с якорной мешалкой над CO₂ при температуре 75 С°. После вакуумирования и фильтрации, прядильный раствор формируют через фильеру со 100 отверстиями диаметром 0,2 мм при температуре 85 С° под давлением CO₂ 1,5 кг/см² в обогреваемую шахту при 250 С° на барабан со скоростью 600 м/мин. Получаемый таким образом жгутик состоит из волокон лигнина диаметром 15 мкм. После этого жгутик нагревают на воздухе при температуре 300 С° в течение 5 часов. Затем следуют этапы термообработки: карбонизации в токе N₂ до 1500 С° и графитации в токе N₂ до 3000 С°.

В 2013 году ученые фламандского института биотехнологии создали сорт тополя, из древесины которого легко извлекается лигнин, и оно лучше подходит для производства бумаги и биотоплива¹⁸ [74].

Используя методы геной инженерии ученые добились того, что лигнин разлагается и извлекается легче. Они нашли и изолировали ген, который обеспечивает разложение полимера лигнина на простые молекулы. При внедрении этого гена в тополь они получили дерево с быстроразлагающимся лигнином.

Использование подобных сортов дерева станет технологическим прорывом, переработка дерева потребует меньшего количества химикатов и энергии, также сократится выброс в окружающую среду загрязняющих веществ.

Существующие технологии переработки и делигнификации целлюлозного сырья связаны с большими капиталовложениями и не вполне совершенны с точки зрения экологии и др. факторов. Ученые давно ищут другие, более эффективные способы организации целлюлозных и биохимических производств, но пока эти разработки не нашли широких промышленных применений.

Десятилетиями сотни научных организаций во всем мире занимаются исследованиями и разработками в области утилизации свежееизвлеченного и хранимого лигнина. Многие из них в разные годы уже внедрены в промышленности. Дополнительную актуальность эти работы получают в свете возросшего в последние годы интереса к решению экологических проблем и к промышленному использованию всей гаммы растительных ресурсов¹⁹ [75].

Заключение.

¹⁷ Green plastic produced from biojoule material BioJoule Technologies Press Release, 12 July 2007.

¹⁸ Hope, Alan (3 April 2013), News in brief: The Bio Safety Council..." Flanders Today, Page 2, Retrieved 27 April 2013.

¹⁹ Абушенко А.В. Лигнин. Что такое лигнин, происхождение, получение, свойства и применения лигнина.

В изучении и накоплении знаний по химии лигнина можно выделить 8 периодов и три больших этапа. На начальном этапе (1838-1899) происходило накопление знаний о свойствах природного лигнина, о его происхождении и способе получения. На втором этапе (1900-1989) интенсивно исследовалось химическое строение и химические свойства лигнина. На третьем этапе (1990-2015, настоящее время) началось применение лигнина в качестве сырья химической и биотехнологической промышленности, в качестве основы для создания новых функциональных материалов. Вначале изучалось применение как чистого вещества, затем началось изучение применения в качестве составной части композиционных материалов, вещества для создания пластиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glasser W.D., Northey R.A., Schultz T.P. Lignin: Historical, biological, and material perspectives. Washington, 1999. 2-3 p.
2. Дайненко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И.П. Дайненко // Химия растительного сырья. 2012 - №1. С. 5.
3. Abe A., Albertsson A.-C., Dusek K., Kausch H.-H., Kobayashi S., Lee K.-S., Leibler L., Long T.E., Manners I., Terentjev E.M., Vicent M., Voit B., Wegner G., Wiesner U. Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites / Advances in Polymer Science. Berlin.2010. С. 2-3.
4. Frémy E. Caractères Distinctifs des Fibres Ligneuses, des Fibres Corticales, et du Tissu Cellulaire que Constitue la Moelle des Arbres // *Compt. Rendus.* - 1859. - Т. 48. - С. 275-279.
5. Frémy E., Payer J.B. Recherches chimiques sur la composition des cellules végétales. - 1859.
6. Koshijima T., Watanabe T. Preparation and Characterization of Lignin-Carbohydrate Complexes // Association Between Lignin and Carbohydrates in Wood and Other Plant Tissues. - Springer Berlin Heidelberg, 2003. - С. 1-59.
7. Watanabe T. <Review Article> Structural Studies on the Covalent Bonds between Lignin and Carbohydrate in Lignin-Carbohydrate Complexes by Selective Oxidation of the Lignin with 2, 3-Dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone. - 1989.
8. Л.Э. Уайз, Э.С. Джан. Химия древесины. М.: Гослесбумиздат. 1959. С. 348.
9. Sadtler S.P. Cellulose or wood fibre // *Journal of the Franklin Institute.* - 1892. - Т. 133. - №5. - С. 393-402.
10. Tiemann F., Mendelsohn B. Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheerkreosots // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* - 1875. - Т. 8. - №2. - С. 1136-1139.
11. Wiesner J. Note über das Verhalten des Phloroglucius und einerger verwandter Körper zur verholzten Zellmembran. - 1878.
12. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров / учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. С. 362.
13. Klason P. On sulfitecelluloseaftramställningens teori samt om granvedens eteriska olja // *Svensk. Kern. Tidkr.* - 1897. - Т. 9. - С. 133.
14. Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 51-52.
15. Л.Э. Уайз, Э.С. Джан. Химия древесины. М.: Гослесбумиздат. 1959. С. 399.
16. Grafe V. Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly.* - 1904. - Т. 25. - №9. - С. 987-1029.
17. López M. et al. Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM and N quality assessment // *Resources, Conservation and Recycling.* - 2010. - Т. 55. - №2. - С. 171-181.
18. Klason P. Über Lignin und Lignin-Reaktionen // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series).* - 1920. - Т. 53. - №5. - С. 706-711.

19. Heuser E., Winsvold A. Formation of Oxalic Acid from Lignin. - 1921.
20. Heuser E., Herrmann F. Fusion of Lignin, Cellulose and Wood with Caustic Potash // Cellulosechemie. - 1924. - Т. 5. - С. 1-6.
21. Hagglund E., Bjorkman C.B. Lignin hydrochloride // Biochem. Z. - 1924. - Т. 147. - С. 74-89.
22. Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 757.
23. Бояркин А.Н. Субмикроскопическая и микроскопическая структура растительных волокон // За новое волокно. - 1934. - №5.
24. Hibbert H. Lignin // Annual Review of Biochemistry. - 1942. - Т. 11. - №1. - С. 183-202.
25. Creighton R.H.J., McCarthy J.L., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds. LIX. Aromatic aldehydes from plant materials // Journal of the American Chemical Society. - 1941. - Т. 63. - №11. - С. 3049-3052.
26. Creighton R.H.J., Gibbs R.D., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds. lxxv. alkaline nitrobenzene oxidation of plant materials and application to taxonomic classification1 // Journal of the American Chemical Society. - 1944. - Т. 66. - №1. - С. 32-37.
27. Freudenberg K. Polysaccharides and lignin // Annual Review of Biochemistry. - 1939. - Т. 8. - №1. - С. 81-112.
28. Freudenberg K., Ploetz T. Über die Verschiedenheit von Cellulase und Lichenase 1. Mitteilung über den enzymatischen Abbau polymerer Kohlenhydrate // Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. - 1939. - Т. 259. - №1-6. - С. 19-27.
29. Манская С.М. Участие оксидаз в образовании лигнина // Докл. АН СССР. - 1948. - Т. 62. - №3. - С. 369-372.
30. Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. С. 759.
31. Siegel S.M. On the biosynthesis of lignins // Physiologia Plantarum. - 1953. - Т. 6. - №1. - С. 134-139.
32. Fleck L.C., Beckum W.G.V., Ritter G.J. Composition of Coconut Shells2 // Journal of the American Chemical Society. - 1937. - Т. 59. - №11. - С. 2279-2280.
33. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров / учебник для вузов. Спб.: СПбЛТА, 1999. С. 369.
34. Brauns F.E. Native Lignin1 I. Its Isolation and Methylation // Journal of the American Chemical Society. - 1939. - Т. 61. - №8. - С. 2120-2127.
35. Freudenberg K. et al. Lignin. XXXIV. Formation of vanillin from spruce lignin // Ber. - 1940. - Т. 73. - №B. - С. 167-71.
36. Lautsch W., Plankenhorn E., Klink F. Über die bildung des vanillins aus dem holz, dem lignin und der sulfitcelluloseablauge der fichte // Angewandte Chemie. - 1940. - Т. 53. - №39-40. - С. 450-452.
37. Harris E.E., D'Ianni J., Adkins H. Reaction of hardwood lignin with hydrogen // Journal of the American Chemical Society. - 1938. - Т. 60. - №6. - С. 1467-1470.

38. Cooke L.M., McCarthy J.L., Hibbert H. Studies on Lignin and Related Compounds. LXI. Hydrogenation of Ethanolysis Fractions from Maple Wood (Part 2) // Journal of the American Chemical Society. - 1941. - Т. 63. - №11. - С. 3056-3061.
39. Wald W.J., Ritchie P.F., Purves C.B. The Elementary Composition of Lignin in Northern Pine and Black Spruce Woods, and of the Isolated Klason and Periodate Lignins1 // Journal of the American Chemical Society. - 1947. - Т. 69. - №6. - С. 1371-1377.
40. Фенгел Д., Г. Вегенер. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. - С. 44.
41. Staudinger H. Über polymerisation // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). - 1920. - Т. 53. - №6. - С. 1073-1085.
42. Erdtman H., Leopold B. Aromatic keto-and hydroxy-polyethers as lignin models. II // Acta Chem. Scand. - 1949. - Т. 3. - С. 1358-1378.
43. Brauns F.E., Brauns D.A. The Chemistry of Lignin: Covering the Literature for the Years 1949-1958. - Elsevier, 2013.
44. Brown S.A., Neish A.C. Shikimic acid as a precursor in lignin biosynthesis. - 1955.
45. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. I // Physiologia Plantarum. - 1957. - Т. 10. - №2. - С. 356-372.
46. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. II // Physiologia plantarum. - 1957. - Т. 10. - №4. - С. 621-632.
47. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. III // Physiologia Plantarum. - 1957. - Т. 10. - №4. - С. 633-648.
48. Kratzl K. et al. On the biosynthesis of Gymnospermae and Angiospermae lignins // Tappi. - 1960. - Т. 43. - №7. - С. 650-3.
49. Hillis W.E., Carle A. The formation of phenolic substances in Eucalyptus gigantea and Eucalyptus sieberiana // Biochemical Journal. - 1960. - Т. 74. - №. 3. - С. 607.
50. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical studies of ligninsulphonates: I. preparation and properties of fractionated samples // Canadian Journal of Chemistry. - 1955. - Т. 33. - №10. - С. 1477-1490.
51. Rezanowich A., Goring D.A.I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel // Journal of colloid science. - 1960. - Т. 15. - №5. - С. 452-471.
52. Ramiah M.V., Goring D.A.I. The thermal expansion of cellulose, hemicellulose, and lignin // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. - Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1965. - Т. 11. - №1. - С. 27-48.
53. Szabo A., Goring D.A.I. Degradation of a polymer gel-application to delignification of sprucewood // Tappi. - 1968. - Т. 51. - №10. - С. 440-&.
54. Nimz H. Chemistry of potential chromophoric groups in beech lignin // Tappi Tech Ass Pulp Pap Indus. - 1973.
55. Nimz H. Beech lignin - proposal of a constitutional scheme // Angewandte Chemie International Edition in English. - 1974. - Т. 13. - №5. - С. 313-321.

56. Herrick F.W., Hergert H.L. Utilization of chemicals from wood: retrospect and prospect // The structure, biosynthesis, and degradation of wood. - Springer US, 1977. - С. 443-515.
57. Adler E. Lignin chemistry - past, present and future // Wood science and technology. - 1977. - Т. 11. - №3. - С. 169-218.
58. Sakakibara A. A structural model of softwood lignin // Wood Science and Technology. - 1980. - Т. 14. - №2. - С. 89-100.
59. Gierer J., Imsgard F., Noren I. Studies on the degradation of phenolic lignin units of the β -aryl ether type with oxygen in alkaline media // Acta Chem. Scand. B. - 1977. - Т. 31. - С. 561-572.
60. Lindström T., Söremark C., Westman L. Lignin gels as a medium in gel permeation chromatography // Journal of Applied Polymer Science. - 1977. - Т. 21. - №11. - С. 2873-2876.
61. Sorvari J. et al. Chemical characterization of wood constituents, especially lignin, in fractions separated from middle lamella and secondary wall of Norway spruce (*Picea abies*) // Wood Science and Technology. - 1986. - Т. 20. - №1. - С. 35-51.
62. Pla F., Robert A. Etude des lignines d'extraction par GPC, viscosimetrie et ultracentrifugation: determination du degre de ramification // Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood. - 1984. - Т. 38. - №1. - С. 37-42.
63. Yan J.F. et al. Lignin. 21. Depolymerization by bond cleavage reactions and degelation // Macromolecules. - 1984. - Т. 17. - №10. - С. 2137-2142.
64. Pla F., Yan J.F. Branching and functionality of lignin molecules // Journal of wood chemistry and technology. - 1984. - Т. 4. - №3. - С. 285-299.
65. Посадская М.Н. Микробиологическое разложение органических компонентов пшеничной соломы в условиях периодического // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР: Серия биологических наук. - 1983. - Т. 1. - С. 2.
66. Гройсман А.Ш., Пашенко К.П., Гройсман О.Г. Изучение ингибирующих свойств отхода гидролизно-дрожжевого производства // Вестник Астраханского государственного технического университета. - 2004. - №4.
67. Михайлов Г.М., Серов Н.А. Пути улучшения использования вторичного древесного сырья // Лесная промышленность. - 1988.
68. Saraf V.P. et al. Engineering plastics from lignin. VI. Structure-property relationships of PEG-containing polyurethane networks // Journal of applied polymer science. - 1985. - Т. 30. - №5. - С. 2207-2224.
69. Saraf V.P., Glasser W.G., Wilkes G.L. Engineering plastics from lignin. VII. Structure property relationships of poly (butadiene glycol) - containing polyurethane networks // Journal of applied polymer science. - 1985. - Т. 30. - №9. - С. 3809-3823.
70. Арбузов В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. М.: Экология, 1991. 208 с.
71. Nägele H. et al. ARBOFORM®-a thermoplastic, processable material from lignin and natural fibers // Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin. - Springer US, 2002. - С. 101-119.

72. Green plastic produced from biojoule material BioJoule Technologies Press Release, 12 July 2007.
73. Baker D.A., Gallego N.C., Baker F.S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber // Journal of Applied Polymer Science. - 2012. - Т. 124. - №1. - С. 227-234.
74. Hope, Alan (3 April 2013), News in brief: The Bio Safety Council..." Flanders Today", Page 2, Retrieved 27 April 2013.
75. Абушенко А.В. Лигнин. Что такое лигнин, происхождение, получение, свойства и применения лигнина.

Рецензент: Статья рецензирована членами редколлегии журнала.

Ryzhenkov Anton Vladimirovich
All-Russian Scientific research institute of aviation materials
Russia, Moscow
E-mail: antonrzk@gmail.com

Chemistry of lignin

Abstract. The analysis of the historical development of the chemistry of lignin from the opening of the biopolymer to the present time.

Describes eight periods in the development chemistry lignin and three main stages.

The first period (1838-1874) is associated with the opening of the lignin and the development of a common understanding of it.

In the second period (1875-1899) provided new information on the structure of lignin by releasing coniferyl alcohol and its derivatives, opening reactions detection coniferyl aldehyde.

The third period (1900-1924) - studied the chemical properties of lignin, the knowledge of its structure expands.

The fourth period (1925-1949) studied the biosynthesis of lignin, held spectroscopic study and develop methods of decomposition of lignin to determine its properties and structure.

During the fifth period (1950-1974) with the help of the tracer was set the lignin biosynthetic pathway, we proposed a model the three-dimensional structure of lignin, studied the properties of colloidal solutions of lignin.

In the sixth period (1975-1989) to start searching for the practical application of lignin, are confirmed and refined data on the structure of lignin.

The seventh period (1990-1998) - the focus is on the processing of waste lignin as a pulp and paper industry, plastics are based on lignin.

Continuing now the eighth period (1998 - present) aims to study the properties of materials, plastics based on lignin.

Keywords: lignin; wood; biopolymers; wood chemistry; history of chemistry; spectroscopic studies of wood; composite materials.

REFERENCES

1. Glasser W.D., Northey R.A., Schultz T.P. Lignin: Historical, biological, and material perspectives. Washington, 1999. 2 – 3 p.
2. Daynenko I.P. Utilization of lignin: achievements, problems and prospects / I.P. Daynenko // Chemistry of plant raw materials. 2012 - №1. P. 5.
3. Abe A., Albertsson A.-C., Dusek K., Kausch H.-H., Kobayashi S., Lee K.-S., Leibler L., Long T.E., Manners I., Terentjev E.M., Vicent M., Voit B., Wegner G., Wiesner U. Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites / Advances in Polymer Science. Berlin.2010. C. 2-3.
4. Frémy E. Caractères Distinctifs des Fibres Ligneuses, des Fibres Corticales, et du Tissu Cellulaire que Constitue la Moelle des Arbres // Compt. Rendus. - 1859. - T. 48. - C. 275-279.
5. Frémy E., Payer J.B. Recherches chimiques sur la composition des cellules végétales. - 1859.
6. Koshijima T., Watanabe T. Preparation and Characterization of Lignin-Carbohydrate Complexes // Association Between Lignin and Carbohydrates in Wood and Other Plant Tissues. - Springer Berlin Heidelberg, 2003. - C. 1-59.
7. Watanabe T. <Review Article> Structural Studies on the Covalent Bonds between Lignin and Carbohydrate in Lignin-Carbohydrate Complexes by Selective Oxidation of the Lignin with 2, 3-Dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone. - 1989.
8. L.E. Wise, E.S. Gian. Wood Chemistry. M.: Goslesbumizdat. 1959. 348 pp.
9. Sadtler S.P. Cellulose or wood fibre // Journal of the Franklin Institute. - 1892. - T. 133. - №5. - C. 393-402.
10. Tiemann F., Mendelsohn B. Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheerkreosots // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. - 1875. - T. 8. - №2. - C. 1136-1139.
11. Wiesner J. Note über das Verhalten des Phloroglucius und einerger verwandter Körper zur verholzten Zellmembran. - 1878.
12. Azarov V.I., Burov A.V., A.V. Obolenskaya Wood Chemistry and synthetic polymers / textbook for high schools. SPb.: SPbLTA, 1999. P. 362.
13. Klason P. On sulfitecelluloseafframställningens teori samt om granvedens eteriska olja // Svensk. Kern. Tidkr. - 1897 - 9 T - P. 133.
14. F.E. Browns, D.A. Browns. Chemistry of lignin. M.: Forest Industry, 1964. S. 51 - 52.
15. L.E. Wise, E.S. Gian. Wood Chemistry. M.: Goslesbumizdat. 1959. 399 pp.
16. Grafe V. Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. - 1904. - T. 25. - №9. - C. 987-1029.
17. López M. et al. Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM and N quality assessment // Resources, Conservation and Recycling. - 2010. - T. 55. - №2. - C. 171-181.
18. Klason P. Über Lignin und Lignin-Reaktionen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). - 1920. - T. 53. - №5. - C. 706-711.
19. Heuser E., Winsvold A. Formation of Oxalic Acid from Lignin. - 1921.

20. Heuser E., Herrmann F. Fusion of Lignin, Cellulose and Wood with Caustic Potash // *Cellulosechemie*. - 1924. - T. 5. - C. 1-6.
21. Hagglund E., Bjorkman C.B. Lignin hydrochloride // *Biochem. Z.* - 1924. - T. 147. - C. 74-89.
22. F.E. Browns, D.A. Browns. *Chemistry of lignin*. M.: Forest Industry, 1964. PP. 757.
23. Boyarkin AN Submicroscopical and microscopic structure of plant fibers // *For the new fiber*. - 1934. - №. 5.
24. Hibbert H. Lignin // *Annual Review of Biochemistry*. - 1942. - T. 11. - №1. - C. 183-202.
25. Creighton R.H.J., McCarthy J.L., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds. LIX. Aromatic aldehydes from plant materials // *Journal of the American Chemical Society*. - 1941. - T. 63. - №11. - C. 3049-3052.
26. Creighton R.H.J., Gibbs R.D., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds. lxxv. alkaline nitrobenzene oxidation of plant materials and application to taxonomic classification1 // *Journal of the American Chemical Society*. - 1944. - T. 66. - №1. - C. 32-37.
27. Freudenberg K. Polysaccharides and lignin // *Annual Review of Biochemistry*. - 1939. - T. 8. - №1. - C. 81-112.
28. Freudenberg K., Ploetz T. Über die Verschiedenheit von Cellulase und Lichenase 1. Mitteilung über den enzymatischen Abbau polymerer Kohlenhydrate // *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*. - 1939. - T. 259. - №1-6. - C. 19-27.
29. Manskaya S.M. Oxidase involvement in the formation of lignin // *Dokl. USSR Academy of Sciences*. - 1948. - V. 62. - №3. - PP. 369-372.
30. F.E. Browns, D.A. Browns. *Chemistry of lignin*. M.: Forest Industry, 1964. PP. 759.
31. Siegel S.M. On the biosynthesis of lignins // *Physiologia Plantarum*. - 1953. - T. 6. - №1. - C. 134-139.
32. Fleck L.C., Beckum W.G.V., Ritter G.J. Composition of Coconut Shells2 // *Journal of the American Chemical Society*. - 1937. - T. 59. - №11. - C. 2279-2280.
33. Azarov V.I., Burov A.V., A.V. Obolenskaya *Wood Chemistry and synthetic polymers / textbook for high schools*. Spb.: SPbLTA, 1999. PP. 369.
34. Brauns F.E. Native Lignin1 I. Its Isolation and Methylation // *Journal of the American Chemical Society*. - 1939. - T. 61. - №8. - C. 2120-2127.
35. Freudenberg K. et al. Lignin. XXXIV. Formation of vanillin from spruce lignin // *Ber.* - 1940. - T. 73. - №B. - C. 167-71.
36. Lautsch W., Plankenhorn E., Klink F. Über die bildung des vanillins aus dem holz, dem lignin und der sulfitcelluloseablauge der fichte // *Angewandte Chemie*. - 1940. - T. 53. - №39-40. - C. 450-452.
37. Harris E.E., D'Ianni J., Adkins H. Reaction of hardwood lignin with hydrogen // *Journal of the American Chemical Society*. - 1938. - T. 60. - №6. - C. 1467-1470.
38. Cooke L.M., McCarthy J.L., Hibbert H. Studies on Lignin and Related Compounds. LXI. Hydrogenation of Ethanolysis Fractions from Maple Wood (Part 2) // *Journal of the American Chemical Society*. - 1941. - T. 63. - №11. - C. 3056-3061.

39. Wald W.J., Ritchie P.F., Purves C.B. The Elementary Composition of Lignin in Northern Pine and Black Spruce Woods, and of the Isolated Klason and Periodate Lignins // *Journal of the American Chemical Society*. - 1947. - Т. 69. - №6. - С. 1371-1377.
40. Fengel D., H. Wegener. *Wood. Chemistry, ultrastructure, reaction*. М.: Forest Industry, 1988. - PP. 44.
41. Staudinger H. Über polymerisation // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. - 1920. - Т. 53. - №6. - С. 1073-1085.
42. Erdtman H., Leopold B. Aromatic keto-and hydroxy-polyethers as lignin models. II // *Acta Chem. Scand*. - 1949. - Т. 3. - С. 1358-1378.
43. Brauns F.E., Brauns D.A. *The Chemistry of Lignin: Covering the Literature for the Years 1949-1958*. - Elsevier, 2013.
44. Brown S.A., Neish A.C. Shikimic acid as a precursor in lignin biosynthesis. - 1955.
45. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. I // *Physiologia Plantarum*. - 1957. - Т. 10. - №2. - С. 356-372.
46. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. II // *Physiologia plantarum*. - 1957. - Т. 10. - №4. - С. 621-632.
47. Higuchi T. Biochemical studies of lignin formation. III // *Physiologia Plantarum*. - 1957. - Т. 10. - №4. - С. 633-648.
48. Kratzl K. et al. On the biosynthesis of Gymnospermae and Angiospermae lignins // *Tappi*. - 1960. - Т. 43. - №7. - С. 650-3.
49. Hillis W.E., Carle A. The formation of phenolic substances in *Eucalyptus gigantea* and *Eucalyptus sieberiana* // *Biochemical Journal*. - 1960. - Т. 74. - №. 3. - С. 607.
50. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical studies of ligninsulphonates: I. preparation and properties of fractionated samples // *Canadian Journal of Chemistry*. - 1955. - Т. 33. - №10. - С. 1477-1490.
51. Rezanowich A., Goring D.A.I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel // *Journal of colloid science*. - 1960. - Т. 15. - №5. - С. 452-471.
52. Ramiah M.V., Goring D.A.I. The thermal expansion of cellulose, hemicellulose, and lignin // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. - Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1965. - Т. 11. - №1. - С. 27-48.
53. Szabo A., Goring D.A.I. Degradation of a polymer gel-application to delignification of sprucewood // *Tappi*. - 1968. - Т. 51. - №10. - С. 440-&.
54. Nimz H. Chemistry of potential chromophoric groups in beech lignin // *Tappi Tech Ass Pulp Pap Indus*. - 1973.
55. Nimz H. Beech lignin - proposal of a constitutional scheme // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1974. - Т. 13. - №5. - С. 313-321.
56. Herrick F.W., Hergert H.L. Utilization of chemicals from wood: retrospect and prospect // *The structure, biosynthesis, and degradation of wood*. - Springer US, 1977. - С. 443-515.
57. Adler E. Lignin chemistry - past, present and future // *Wood science and technology*. - 1977. - Т. 11. - №3. - С. 169-218.

58. Sakakibara A. A structural model of softwood lignin // *Wood Science and Technology*. - 1980. - Т. 14. - №2. - С. 89-100.
59. Gierer J., Imsgard F., Noren I. Studies on the degradation of phenolic lignin units of the β -aryl ether type with oxygen in alkaline media // *Acta Chem. Scand. B*. - 1977. - Т. 31. - С. 561-572.
60. Lindström T., Söremark C., Westman L. Lignin gels as a medium in gel permeation chromatography // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1977. - Т. 21. - №11. - С. 2873-2876.
61. Sorvari J. et al. Chemical characterization of wood constituents, especially lignin, in fractions separated from middle lamella and secondary wall of Norway spruce (*Picea abies*) // *Wood Science and Technology*. - 1986. - Т. 20. - №1. - С. 35-51.
62. Pla F., Robert A. Etude des lignines d'extraction par GPC, viscosimétrie et ultracentrifugation: détermination du degré de ramification // *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. - 1984. - Т. 38. - №1. - С. 37-42.
63. Yan J.F. et al. Lignin. 21. Depolymerization by bond cleavage reactions and degelation // *Macromolecules*. - 1984. - Т. 17. - №10. - С. 2137-2142.
64. Pla F., Yan J.F. Branching and functionality of lignin molecules // *Journal of wood chemistry and technology*. - 1984. - Т. 4. - №3. - С. 285-299.
65. Posad M.N. Microbial degradation of organic components of wheat straw UNDER batch process // *Proceedings of the Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR.: Series of biological sciences*. - 1983. - Т. 1. - P. 2.
66. Groisman A.Sh., Pashchenko K.P., Groisman O.G. Study of inhibitory properties of the waste-hydrolysis of yeast production // *Bulletin of the Astrakhan State Technical University*. - 2004. - №4.
67. Mikhailov G.M., Serov N.A. Ways to improve the use of recycled wood raw materials // *Forestry*. - 1988.
68. Saraf V.P. et al. Engineering plastics from lignin. VI. Structure-property relationships of PEG-containing polyurethane networks // *Journal of applied polymer science*. - 1985. - V. 30. - №5. - PP. 2207-2224.
69. Saraf V.P., Glasser W.G., Wilkes G.L. Engineering plastics from lignin. VII. Structure property relationships of poly (butadiene glycol) -containing polyurethane networks // *Journal of applied polymer science*. - 1985. - V. 30. - №9. - PP. 3809-3823.
70. Arbuzov V. composites of lignin substances. M.: Ecology, 1991. 208 pp.
71. Nägele H. et al. ARBOFORM®-a thermoplastic, processable material from lignin and natural fibers // *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. - Springer US, 2002. - PP. 101-119.
72. Green plastic produced from biojoule material BioJoule Technologies Press Release, July 12, 2007.
73. Baker D.A., Gallego N.C., Baker F.S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2012. - Т. 124. - №1. - PP. 227-234.

74. Hope, Alan (April 3, 2013), News in brief: The Bio Safety Council ... "Flanders Today", Page 2, Retrieved April 27, 2013.
75. Abushenko A.V. Lignin. What is the lignin, the origin, production, properties and application of lignin.