

ПОЛУЧЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ АЗОЛИГНИНОВ НА ФЕРМЕНТАТИВНО МОДИФИЦИРОВАННОМ ЛЬНЯНОМ КОТОНИНЕ

В.А. Логинова, А.В. Чешкова, Т.С. Фролова

Вера Анатольевна Логинова, Анна Владимировна Чешкова*, Татьяна Сергеевна Фролова

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: vera.loginova@brenntag.com.ru, a_cheshkova@mail.ru*, frolova.rgs@mail.ru

В настоящей работе оценена возможность использования реакции азосочетания для получения окрашенного котонина льна. Для процесса котонизации применялись щелочустойчивые ферментные препараты Pulpzyme HC и Скаурзим фирмы "Novozymes A/S" (Дания). В качестве азосоставляющей использовали диазоль алый К. Установлено, что ферментативная модификация лигно-углеводного комплекса способствует дезкранированию фенольных гидроксильных групп. В результате реакционная способность льняного волокна по отношению к диазолу алому К повышается. Получены и интерпретированы спектры окрашенных экстрагированных полифенолов льна видимой области (400-700 нм). Показано, что на спектрах экстрактивных ароматических веществ фенольной природы для нативного волокна дают при реакции азосочетания два максимума при 420-440 нм и 500-520 нм. Первый максимум соответствует соединениям, образованным в результате реакции азосочетания с ароматическими веществами, имеющими слабый хромофор. Длинноволновый максимум связан с азолигнинами, где в качестве азосоставляющей выступают ассоциированные и неассоциированные комплексы ароматических полифенолов лигнина. Предполагается, что ферментативный гидролиз нецеллюлозных полисахаридов льна обеспечивает стереодоступность реакционных групп лигнина в структуре лигно-углеводного комплекса льноволокна. Выявлены зависимости функции $K/S - (K/S)_0$ для окрашенных льняных волокон различных способов модификации. Подтверждается эффект дезкранирования лигнина в процессе ферментативной котонизации. Наблюдается существенное увеличение значений функции K/S окраски на котонине по сравнению с нативным коротким льняным волокном. Методом спектрофотометрии доказано, что максимальный эффект цветного окрашивания обеспечивается в случае ферментативной модификации Pulpzyme HC с исключением стадии промывки.

Ключевые слова: льняное волокно, котонин, реакция азосочетания, диазоль алый К, модификация, ферменты, ксиланазы, спектрофотометрия, лигнин, полифенолы, функция K/S

PREPARATION OF DYED AZOLIGNINS ON LINEN COTTONIN MODIFIED BY ENZYMES

V.A. Loginova, A.V. Cheshkova, T.S. Frolova

Vera A. Loginova, Anna V. Cheshkova*, Tatyana S. Frolova

Department of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: vera.loginova@brenntag.com.ru, a_cheshkova@mail.ru*, frolova.rgs@mail.ru

The possibility of using azoreaction for obtaining colored like-cotton flax (cottonin) are evaluated in this article. For the process of disfiling (disfibering, disenchantment) enzymes Pulpzyme HC and Scourzyme L ("Novozymes A/S" (Denmark)) were applied. Diazol scarlet K was used as a diazo component. It is established that the enzymatic modification of ligno-carbohydrate complex promotes opening phenolic hydroxyls. As a result, the reactivity of flax fiber with respect

to diazolum K increases. The spectra of dyed extracted polyphenols of flax were obtained and interpreted for region of 400-700 nm. It was shown that in the spectra of extractive aromatic substances of phenolic nature for the native fiber two maxima at 420-440 nm and 500-520 nm were appeared during the azo coupling reaction. The first maximum corresponds to the compounds formed as a result of the reaction of azo combination with aromatic substances having unexpressed color (chromophore). The long-wave maximum is associated with azo lignins, where the associated and non-associated complexes of aromatic polyphenols of lignin act as the diazocomponent. It is assumed that enzymatic hydrolysis of non-cellulose polysaccharides creates stereo accessibility to the reaction groups of lignin, which is part of the structure of the ligno-carbohydrate complex of flax fiber. The dependence of the function $K/S - (K/S)_0$ for colored flax fibers at different modification methods were obtained and interpreted. The effect of lignin unblocking in after enzymatic cottonization is confirmed. There is a significant increase in the K/S function of colored cottonin in comparison with the results for native short flax fiber. The method of spectrophotometry proved that the maximum effect of color dyeing is provided in the case of the enzymatic modification of Pulpzyme NS if excluded of the washing stage.

Key words: flax fiber, cottonin reaction associate, Diazole scarlet K, modification, enzymes, xylanase, spectrophotometry, lignin, polyphenols, K/S function

Для цитирования:

Логинова В.А., Чешкова А.В., Фролова Т.С. Получение окрашенных азолигнинов на ферментативно модифицированном льняном котонине. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 64–70

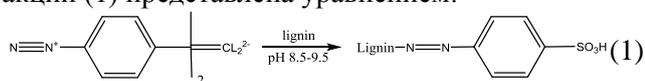
For citation:

Loginova V.A., Cheshkova A.V., Frolova T.S. Preparation of dyed azolignins on linen cotTonin modified by enzymes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 2. P. 64–70

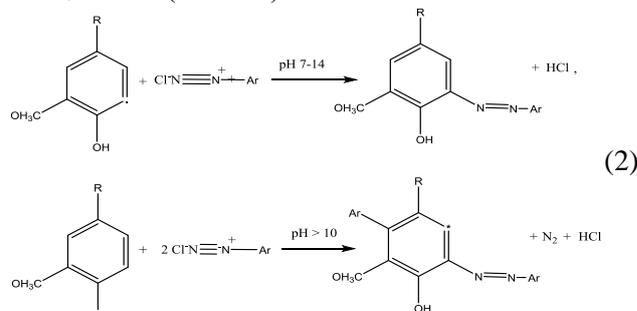
ВВЕДЕНИЕ

Применение лигнина и лигноцеллюлозы, в качестве компонента полимерных композиционных материалов, является интересным и значимым в области расширения сферы применения отходов льнопроизводства и получения новых материалов [1-3]. При переработке короткого льняного волокна в текстильные волокна по технологиям котонизации лигнина, в связи с его особой локализацией в волокне и агрегатным состоянием, сохраняется от 5 до 27%. Полифункциональность лигнина, наличие в нем электронодонорных и электроноакцепторных центров, придают ему амфолитный характер, то есть способность выступать в кислой среде в роли основания, а в основной среде в роли кислоты. Присутствие лигнина в волокне интересно с точки зрения возможности его использования как полимера фенольной природы, способного в слабо щелочной среде участвовать в реакции азосочетания.

Впервые реакции образования азокрасителей с использованием лигнина представлены в работах В.Кустера и Р.Даура, а последователи расширили область исследований [4-8]. Общая схема реакции (1) представлена уравнением:



В.М. Никитин установил, что при сочетании лигнина с солью диазония в щелочной среде происходит замещение в положение 5 ароматического ядра гваяцилпропановой структурной единицы при условии, что фенольный гидроксил не этерифицирован [4]. При этом пропановые боковые цепочки лигнина могут подвергаться арилированию в случае, если в лигнине имеются структурные единицы типа феруловой или *para*-кумаровой кислот и кониферилового альдегида, а также бензольные кольца структурных единиц с α -карбонильными группами и хиноидные фрагменты. Процесс азосочетания может протекать не только по активированному ионизированному фенольным гидроксильным ароматическому кольцу, но и по кетонильной группировке или по двойной связи боковой цепочки (схема 2):



Г. Закис и В. Карливан использовали реакцию сочетания солей диазония с лигнином для доказательства фенольной природы лигнина, а интересующая нас реакция азосочетания наиболее полно изучена в работах А.Ф. Гоготова [5, 6]. Показано, что некоторые модельные соединения веществ лигнина (ванилиновый спирт, ванилиновая кислота, гваякол, гваяцилпропанон, эвгенол, изоэвгенол и феруловая кислота) с разными солями диазония при азосочетании образуют красители. Азогруппа замещает водород бензольного кольца в орто-положении к фенольному гидроксилу.

В качестве компонента, вступающего в реакцию арилирования в льняном волокне, могут выступать различные красящие (флавоноиды) и дубильные вещества (танин, эллагендубильная кислота, кинодубильная кислота, катехудубильные кислоты, маклулин, дубодубильные кислоты), а также фрагменты лигнина, например, *n*-кумаровая, феруловая *o*-кумаровая, коричневая кислоты или ряд спиртов (конифериловый, синаповый) [9].

Однако, проблема эффективного использования ароматических соединений льна для целей окрашивания заключается в том, что фенольные гидроксилы экранированы нецеллюлозными полисахаридами [9-15]. Наличие ковалентных связей с гемицеллюлозами препятствует протеканию реакции. В этой связи особый интерес представляет оценка возможности использования модификации льна ферментами гемицеллюлазной активности (ксилазазами и манназазами) в комплексе с пектиназами [11-17], действующими на нецеллюлозные полисахариды льна. Они не являются ферментами способными вызывать разрушение лигнина, что является ценным для решения задач модификации льняного волокна с повышением доступности полифенолов. В настоящей работе поставлена цель оценить влияние ферментативной котонизации комплексного льноволокна на эффективность деэкранирования ароматических соединений лигнина от нецеллюлозных полисахаридов и на окрашиваемость их путем реакции азосочетания с диазольем алым К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для котонизации трепаного короткого льняного волокна нами использованы эндо-1,4-β-D-ксилазаза (ЕС 3.2.1,8) и эндо-1,4-β-D-манназаза (ЕС 3.2.1,78), называемые, соответственно, ксиланазами и манназазами (препарат Pulprzyme HC) и щелочная пектиназа Скаурзим фирмы АО "Novozymes A/S" (Дания) [9-12]. Ферменты высокоактивны и стабильны при pH 7-11. Концентрация

каждого фермента в растворе для орошения волокна через спрыски до влажности 50% составляла 5 г/л. Ферментативная котонизация и окрашивание диазольем проводились в слабощелочной среде (pH начальная 10,5, pH конечная – 8,5) в течение 6 ч при температуре 20±2 °С. После ферментации в одном из вариантов следует промывка водой (20 °С) на проток в течение 10 с, другой вариант не предусматривал промывки. После ферментативной модификации и промывки производилась сушка при 60 °С до остаточной влажности 8-13% и чесание на машине типа ЧМД 15. В контрольном опыте осуществляли только механические операции чесания.

В качестве азосоставляющей использовали диазоль алый К, являющийся двойной цинковой солью диазосоединения. Экстракцию лигнина производили путем тонкого размельчения 10 мг волокна льна, выдерживали в 5 мл диоксана с закрытой крышкой в течение 12 ч. После центрифугирования к 2,5 мл полученного диоксанового экстракта добавляли 5 мл раствора диазоля алого К (0,1 г красителя, растворенного в 25 мл дистиллированной воды и 5 мл 8 %-го раствора кальцинированной соды, pH 10,5). Измерение оптической плотности осуществляли на спектрофотометре СФ-10, кювета сравнения содержала воду. Обработку спектральных кривых (400-700 нм) и интерполирование данных с интервалом 5 нм выполнили при помощи программных средств Origin 5, а вычисления при помощи программы Microsoft Excell. Контрольный опыт представлял собой раствор диазоля алого К и диоксана [18, 19].

При измерении коэффициентов отражения и спектральных зависимостей для окрашенных волокон льна, после проведения реакции азосочетания, учтены спектральные зависимости образца черной шерстяной ткани (R = 0%) и порошка сульфата бария (R = 100%). Спектральные кривые были преобразованы с использованием программных продуктов Origin 5 и Microsoft Excell в зависимости функции $K/S - (K/S)_0$, которая представляет собой разность функций Кубелки - Мунка для неокрашенного образца K/S и окрашенного волокна $(K/S)_0$ [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе поставлена цель максимального сохранения лигнина в льняном волокне при обеспечении его деэкранирования пектинами и гемицеллюлозами. В качестве объекта исследования использовали трепаное короткое льноволокно, котонин, полученный по ферментативной технологии котонизации, и диоксановые экстракты

лигнина короткого волокна льна различных способов подготовки [11-13].

В процессе ферментативной модификации (котонизации) в результате действия пектиназ и гемицеллюлаз тесная ассоциация с полисахаридными частями клеточной стенки нарушается (рис. 1). Лигноцеллюлозные или лигноуглеводные комплексы с

ксиланами и маннанами, в формировании которых главную роль играют ковалентные связи, распадаются [11-17]. Подтверждением процессов дезкрапирования лигнина является наблюдаемое нами повышение реакционной и сорбционной способности котонина по отношению к диазолям.

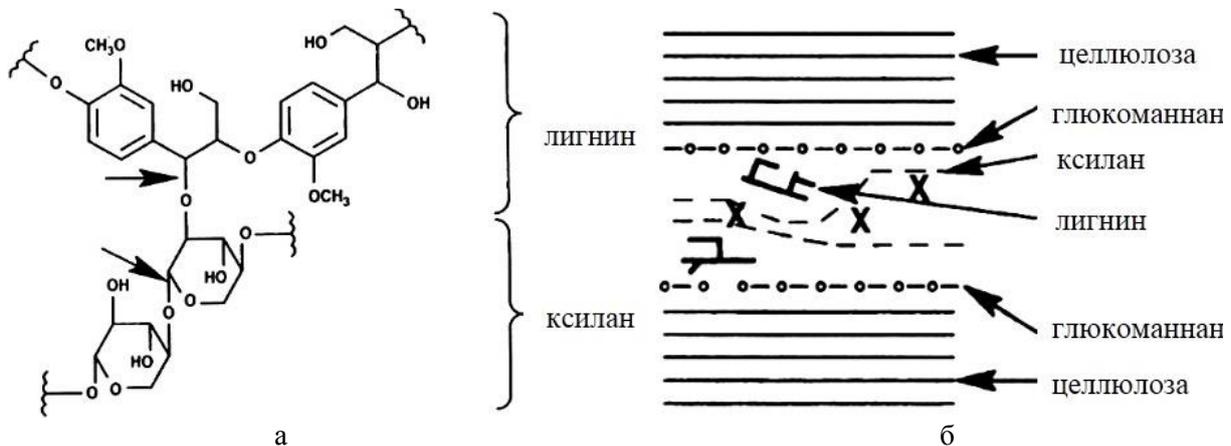


Рис.1. Направления действия ксиланазы при разрушении лигноуглеводного комплекса (а) и (б) механизм действия ксиланазы на адсорбированный ксилан с дезкрапированием макромолекул лигнина
 Fig.1. The direction of action of xylanase during destruction in the lignin- carbohydrate complex (a) and (б) is the mechanism of action of xylanase on adsorbed xylan with the de-shielding of lignin macromolecules

Из представленных спектральных зависимостей (рис. 2) видно, что экстрактивные вещества нативного волокна имеют ярко выраженный максимум при 400 нм. Максимум в области 400-450 нм соответствует соединениям, образованным в результате реакции азосочетания с ароматическими веществами, имеющими слабый хромофор (рис. 2, кр. 2). Это могут быть дубильные и красящие вещества в значительном количестве, содержащиеся в нативном льняном волокне. Более интенсивная окраска не наблюдается, т.е. высокомолекулярные полифенолы не экстрагируются.

Можно видеть, что ферментативная предобработка короткого льняного волокна композицией пектиназ и гемицеллюлаз обеспечивает эффективное высвобождение высокорекреационного лигнина в раствор (рис. 2, кр. 1). Наблюдаемый длинноволновый максимум при 500 нм связан с образованием азолигнинов, где в качестве азосоставляющей выступают ассоциированные и неассоциированные комплексы ароматических полифенолов лигнина. Причем, в отличие от спектров азолигнинов нативного короткого льноволокна, наблюдается значительное повышение характеристического максимума окрашенных комплексов лигнин-диазоль и смещение его в длинноволновую часть спектра с 400 до 500 нм (рис. 2, кр. 1, 2) и 525-530 нм (рис. 2, кр. 3).

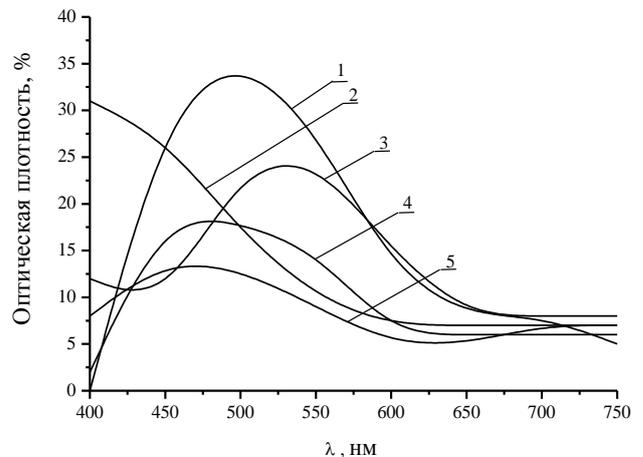


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения растворов, содержащих экстракты ароматических фенолов лигнина льна и продуктов их реакции с диазолом алым К: 1 - маломодульная котонизация Pulpzyme HC и Скаурзим, 2 - нативное короткое льняное волокно № 2, 3 - котонин ферментативно-механического разволокнения по маломодульной технологии с Скаурзим, 4 - котонин, полученный ферментативно-механическим жидкостным способом с промывкой, 5 - льняная отбеленная вата

Fig. 2. Differential absorption spectra of solutions containing extracts of aromatic phenols of flax lignin and their reaction products with diazole red K: 1 - low modulus cottonization of Pulpzyme NS and Scourzyme, 2 - native short flax fiber N. 2, 3 - cottonin of enzymatic and mechanical refluxing according to low modulus technology with Scourzyme, 4 - cottonin, obtained by the enzymatic-mechanical liquid method with washing, 5 - flax bleached cotton wool

Характер ярко выраженного и широкого максимума для окрашенных экстрактивных веществ котонина маломодульной технологии позволяет предполагать, что прореагировавший лигнин, является сложным ароматическим соединением с развитой хромофорной системой. В отличие от нативного льноволокна, остаточный лигнин практически освобожден от ассоциированных ароматических фенолов и дубильных веществ, дающих окрашивание в коротковолновой части спектра. Ферментативная котонизация по жидкостной технологии с промывкой (рис. 2, кр. 4) позволяет получить менее реакционный лигнин, дающий с диазолом окрашенные комплексы со слабо выраженным максимумом при 475 нм. Снижение интенсивности максимума, видимо, связано со снижением содержания лигнина и других ароматических фенолов в волокне в результате их удаления с промывными водами. На спектральной кривой 5 (рис. 2), соответствующей экстрактам льняной отбеленной вате, наблюдается только максимум при 460-470 нм, поскольку концентрация экстрактивных ароматических веществ минимальна.

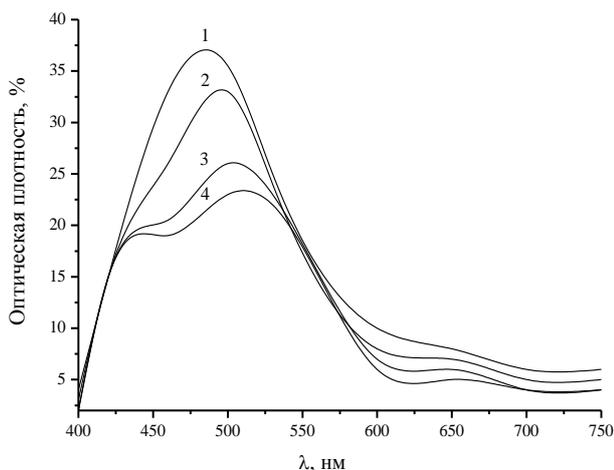


Рис. 3. Влияние длительности ферментативной котонизации на эффективность реакции азосочетания диазола алого К с продуктами диоксановых экстрактов льноволокна (Время выдерживания льняного волокна в ферментном растворе: 1-12 ч., 2-6 ч., 3-2 ч., 4-1 ч.)

Fig. 3. The influence of the processing time of enzymatic cottonization on the reaction efficiency of azo-combination of diazole red K with products of dioxane extracts of flax fiber. (The processing time of flax fiber in the enzyme solution: 1-12 h, 2-6 h, 3-2 h, 4-1 h)

Длительность ферментативной обработки положительно сказывается на образовании высокорекреакционных ароматических веществ (рис. 3, кр. 1-4). В процессе ферментативной модификации льняного волокна происходит разрушение не лигнуглеводных связей между ксиланом и лигнином,

что проявляется ростом оптической плотности, соответствующей окрашенным азолигнинам. Гидролиз нецеллюлозных полисахаридов, котонизация комплексного льноволокна, и, как следствие, декранизация лигнина способствует доступности красителя к полифенолам (рис. 1). Высокая реакционная способность остаточного лигнина, после 12-ти часовой ферментативной модификации, по отношению к диазолу подтверждается полным отсутствием поглощения в коротковолновой части спектра.

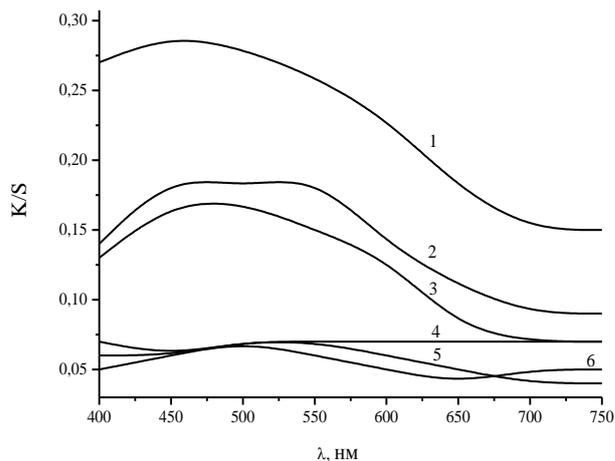


Рис. 4. Спектральные зависимости функции K/S окрашенных волокон: 1 - котонин, полученный по маломодульной технологии ферментативно-механического разволокнения без промывки (композиция пектиназ и гемицеллюлаз), 2 - котонин, полученный по маломодульной технологии ферментативно-механического разволокнения без промывки (щелочная пектиназа), 3 - котонин, полученный по жидкостной технологии ферментативно-механического разволокнения, 4 - механическая котонизация, 5 - льняная отбеленная вата, 6 - нативное короткое льноволоно

Fig. 4. Spectral dependences of the K/S function of colored fibers: 1 - cottonin, obtained by low-modulus technology of enzyme-mechanical process without washing (composition of pectinases and hemicellulase), 2 - cottonin, obtained by low-modulus technology of enzym (alkaline pectinase) atic-mechanical process without washing, 3 - cottonin, obtained by liquid enzymatic- mechanical technology, 4 - mechanical cottonization, 5 - flax bleached cotton wool, 6 - native short flax fiber

Особый интерес представляет реакция азосочетания лигнина и диазола непосредственно на волокне. В процессе ферментной обработки и удаления части адсорбированного ксилана и пектинов раскрывается микрокапиллярная структура целлюлозы, способствуя сорбции диазосоставляющей. Нами были получены спектральные зависимости для волокон льна различной степени подготовки до и после окрашивания диазолом алым К. На основе полученных спектров корреляционная зависимость повышения интенсивности окрашивания от

содержания лигнина в волокне не выявлена. Показано, что величина функции Кубелки-Мунка не пропорциональна концентрации окрашенного соединения в волокнистом материале (рис. 4).

Ранее показано, что несмотря на высокую сорбционную и поглотительную способность целлюлозы льна после отбеливания (19-20 г/г), ее реакционная способность по отношению к диазолу низка [22, 23]. В то же время для образцов котонина льна с поглотительной способностью 16-17 г/г наблюдается максимальное проявление хромофоров азолигнинов. Полученные результаты являются подтверждением вывода о том, что интенсивность окрашивания по реакции азосочетания зависит не столько за счет большего содержания лигнина в волокне, сколько за счет его большей стереодоступности в структуре лигно-углеводного комплекса льноволокна и неконденсированности ароматического ядра фенилпропановой единицы лигнина. Установлено также, что крашение льняного волокна позволяет повысить сорбционную емкость по отношению к Cu^{+2} . Предполагаем, что это обусловлено модификацией лигноцеллюлозы солями диазония с образованием сульфопроизводных (схема 2). Равновесную концентрацию ионов металлов, отделенных от сорбента фильтрованием, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн» с погрешностью 3 [21]. Выявлено, что количество сорбированных ионов Cu^{+2} на окрашенном котонине льна увеличи-

вается по сравнению с неокрашенным, соответственно с $0,63 \pm 0,01$ моль/г до $0,74 \pm 0,01$ моль/кг.

Таким образом, в рамках рассматриваемой задачи оценки возможности крашения на стадии ферментативной котонизации льноволокна, реакции азосочетания будут проходить эффективнее при условии сохранения лигнинного компонента, снижении степени его связывания с полисахаридами волокна и одновременном повышении его стереодоступности.

ВЫВОДЫ

Доказано, что максимальный эффект цветного окрашивания обеспечивается в случае ферментативной модификации короткого льняного волокна Pulpzyme HC с исключением стадии промывки.

Предполагается, что эффективная ферментативная селективная целенаправленная деполимеризация нецеллюлозных полисахаридов без модификации лигнина позволяет обеспечить высокую его сохранность и реакционную способность по отношению к диазолу алому К.

Выявлена возможность использования реакции азосочетания полифенолов лигнина с диазолом алым К для получения окрашенного котонина льна с повышенной сорбционной емкостью по отношению к Cu^{+2} .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №180300221.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тунцев Д.В., Хайруллина М.Р., Гараева И.Ф., Савельев А.С. Технологическая схема получения биопластика на основе лигнина. *Актуал. направл. науч. исслед. XXI века: теория и практика*. 2014. Т. 2. № 5-4 (10-4). С. 192-194. DOI: 10.12737/7136.
2. Логинова В.А., Терешкина Ю.В., Бабченко К.Ю., Чешкова А.В. Новые технологии получения лигноцеллюлозных волокон и материалов на их основе. Сб. трудов Вестник СПб.ГУТИД. 2013. С. 54-59.
3. Логинова А.В., Чешкова А.В., Владимирцева Е.Л., Бабченко К.Ю., Терешкина Ю.В. Композиционные материалы на основе акриловых полимеров и котонина льна. Тез. докл. междунар. конф. Прогресс 2013. Иваново: ИГТА. 2013. С. 205-206.
4. Никитин В.М. Взаимодействие ароматических диазосоединений с лигнином. *ДАН СССР*. 1965. Т. 160. № 2. С. 359-363.
5. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Азопроизводные лигнина. Спектрофотометрический метод анализа неконденсированности лигнина по реакции с солью диазония. *Химия в интересах устойчив. развития*. 1997. № 3. С. 279 - 285.
6. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Применение реакции с солями диазония для исследования лигнина. Азопроизводные лигнина, растительного сырья. Барнаул: Алтайский государственный университет. 2005. Т. 4. С. 5-24.
7. Хабаров Ю.Г. Методы определения лигнинов. *Изв. вузов. Лесной журн.* 2004. № 3. С. 86-102.

REFERENCES

1. Tuntsev D.V., Khairullina M.R., Garayeva I.F., Saveliev A.S. Technological scheme for obtaining bioplastics based on lignin. *Aktual. Napravl. Nauch. Isl. XXI veka: Teor. Prakt.* 2014. V. 2. N 5-4 (10-4). P. 192-194 (in Russian). DOI: 10.12737/7136.
2. Loginova V.A., Tereshkina Yu.V., Babchenko K.Yu., Cheshkova A.V. New technologies for producing lignocellulosic fibers and materials based on them. *Sb. Trudov. Vestn. SPbGUTiD.* 2013. P. 54-59 (in Russian).
3. Loginova A.V., Cheshkova A.V., Vladimirtseva E.L., Babchenko K.Yu., Tereshkina Yu.V. Composite materials based on acrylic polymers and cottonin flax. *Abstract of Int. Conf. Progress 2013. Ivanovo: IGTA.* 2013. P. 205-206 (in Russian).
4. Nikitin V.M. Interaction of aromatic diazo compounds with lignin. *DAN USSR.* 1965. V. 160. N 2. P. 359-363 (in Russian).
5. Gogotov A.F., Luzhanskaya I.M. Azo derivatives of lignin. Spectrophotometric method for the analysis of non-condensation of lignin by reaction with a diazonium salt. *Khim. Interes. Ust. Razv.* 1997. N 3. P. 279 - 285 (in Russian).
6. Gogotov A.F., Luzhanskaya I.M. Application of the reaction with diazonium salts for the study of lignin. chemistry, Luzhanskaya, I.M. Azo derivatives of lignin, plant raw materials. *Barnaul: Altai State University.* 2005. V. 4. P. 5-24 (in Russian).
7. Khabarov Yu.G. Methods for the determination of lignins. *Izv. Vuzov. Lesnoy Zhurn.* 2004. N 3. P. 86-102 (in Russian).
8. Antoine Duval, Heiko Lange, Martin Lawoko, Claudia Crestini. Modification of Kraft Lignin to Expose Diazobenzene

8. **Antoine Duval, Heiko Lange, Martin Lawoko, Claudia Crestini.** Modification of Kraft Lignin to Expose Diazobenzene Groups: Howard pH- and Light-Responsive Biobased Polymers. *Biomacromolecules*. 2015. 16 (9). P. 2979-2989. DOI: 10.1021/ACS.biomac.5b00882.
9. **Кочева Л.С., Броварова О.В., Секушин Н.А., Карманов А.П., Кузьмин Д.В.** Структурно-химическая характеристика недревесных целлюлоз. *Лесной журн.* 2005. № 5. С.86-93.
10. **Kumar A., Gautam A., Dutt D.** Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass in to Industrial Products: An Overview. *Adv. Biosci. Biotechnol.* 2016. V. 7. N 3. P. 149-168. DOI: 10.4236/abb.2016.73014.
11. **Чешкова А.В., Логинова В.А., Буров А.А., Козлов В.А.** Экологичная технология котонизации для получения нетканых материалов и сорбентов. Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тез. Докл. Всерос. н-т к. СПб.: СПбГИ-КиТ. 2015. 93 с.
12. **Буров А.А., Логинова В.А., Чешкова А.В.** Экологические и экономические преимущества ферментативных технологий котонизации отходов льнопроизводства. XIX Всер. конф. молодых ученых-химиков. Нижний Новгород. 2016. С. 207-208.
13. **Cheshkova A., Smirnova E., Zavadskij A.** Enzymatic modification and flax delignification. Proceed. of the V Chine-Russia-Korea Symposium of Chemical Engineering and New Materials Science. September 17-21. 2007. Ivanovo. P. 21-24.
14. **Perez J., Munoz-Dorado J., de la Rubia T., Martinez J.** Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose. Hemicellulose and Lignin: An Overview. *Internat. Microbiol.* 2002. N 5. P. 53-63. DOI: 10.1007/s10123-002-0062-3.
15. **Beckham G.T., Johnson C.W., Karp E.M., Salvachúa D., Vardon D.R.** Opportunities and challenges in biological lignin valorization. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016. N 42. P. 40-53. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.02.030.
16. **Ryan S.E., Nolan K., Thompson R., Gubitz G.M., Savage A.V., Tuohy M.G.** Purification and characterization of a new low molecular weight endoxylanase from *Penicillium capsulata*. *Enzyme Microb. Technol.* 2003. N 33. P. 775-785.
17. **Akin D.E.** Linen Most Useful. Blending of cottonized flax, that is, short, refined flax fibers, with cotton and other fibers offers a potential for nontraditional, flax fibers to impart distinctive properties in textiles. *ISRN Biotechnol.* 2013. P. 1-23. DOI: 10.5402/2013/186534.
18. **Егоров Н.В., Лебедева В.И., Смирнова О.К.** Отделка хлопчатобумажных тканей. Под ред. Б.Н. Мельникова. Иваново: М.: Талка. 2003. 484 с.
19. **Гарцева Л.А.** Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов. Иваново: ИГТА. 2011. 136 с.
20. **Мельников Б.Н., Козлова О.В., Ермилов Е.Г.** Текстильное колорирование. Иваново: Иван гос.хим.-технол. ун-т. 2008. 212 с.
21. **Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Натарева С.В.** Сорбционные свойства льняного волокна, модифицированного плазмой. *Журн. приклад. химии.* 2008. Т. 81. № 7. С. 1096-1100.
22. **Чешкова А.В.** Оценка сорбционной способности лигнообогатенного котонина льна. Чешкова А.В., Логинова В.А., Козлов В.А. Сб. трудов. «Смартекс-2012», Иваново: ИГТА. 2012. С. 95-100.
23. **Чешкова А.В., Логинова А.В., Кувшинова С.А., Буров А.В.** Сорбционные свойства волокнисто-полимерных материалов на основе котонина льна. *Изв. вузов. Технол. легкой пром-ти.* 2016. Т. 32. № 2. С. 55-59.
9. **Kocheva L.S., Brovarova O.V., Sekushin N.A., Karmanov A.P., Kuzmin D.V.** Structural and chemical characteristics of non-wood pulp. *Lesnoy Zhurn.* 2005. N 5. P. 86-93 (in Russian).
10. **Kumar A., Gautam A., Dutt D.** Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass in to Industrial Products: An Overview. *Adv. Biosci. Biotechnol.* 2016. V. 7. N 3. P. 149-168. DOI: 10.4236/abb.2016.73014.
11. **Cheshkova A.V., Loginova V.A., Burov A.A., Kozlov V.A.** Eco-friendly technology for cottonization for producing nonwovens and sorbents. Innovative materials and technologies in design: Proc. Report All Russia Conf. SPb.: SPbGikIT. 2015. 93 p. (in Russian).
12. **Burov A.A., Loginova V.A., Cheshkova A.V.** Ecological and economic benefits of enzymatic technologies for the cottonization of flax production. XIX All-Russian Conference of Young Chemical Scientists. Nizhny Novgorod. 2016. P. 207-208 (in Russian).
13. **Cheshkova A., Smirnova E., Zavadskij A.** Enzymatic modification and flax delignification. Proceed. of the V Chine-Russia-Korea Symposium of Chemical Engineering and New Materials Science. September 17-21. 2007. Ivanovo. P. 21-24.
14. **Perez J., Munoz-Dorado J., de la Rubia T., Martinez J.** Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose. Hemicellulose and Lignin: An Overview. *Internat. Microbiol.* 2002. N 5. P. 53-63. DOI: 10.1007/s10123-002-0062-3.
15. **Beckham G.T., Johnson C.W., Karp E.M., Salvachúa D., Vardon D.R.** Opportunities and challenges in biological lignin valorization. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016. N 42, P. 40-53. DOI: 10.1016/j.copbio.2016.02.030.
16. **Ryan S.E., Nolan K., Thompson R., Gubitz G.M., Savage A.V., Tuohy M.G.** Purification and characterization of a new low molecular weight endoxylanase from *Penicillium capsulata*. *Enzyme Microb. Technol.* 2003. N 33. P. 775-785.
17. **Akin D.E.** Linen Most Useful. Blending of cottonized flax, that is, short, refined flax fibers, with cotton and other fibers offers a potential for nontraditional, flax fibers to impart distinctive properties in textiles. *ISRN Biotechnol.* 2013. P. 1-23. DOI: 10.5402/2013/186534.
18. **Egorov N.V., Lebedeva V.I., Smirnova O.K.** Finishing of cotton fabrics. Ed. by B.N. Melnikov. Ivanovo: publishing house "Talka". 2003. 484 p. (in Russian).
19. **Gartseva L.A.** Laboratory Workshop on Chemical Technology of Textile Materials. L.A. Gartsev. Ivanovo: IGTA. 2011. 136 p. (in Russian).
20. **Melnikov B.N., Kozlova O.V., Ermilov V.G.** Textile coloring. Ivanovo: Ivan Gos.Khim.-Tekhnol. Un-t. 2008. 212 p. (in Russian).
21. **Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Natareyev S.V.** Sorption properties of modified flax fiber. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2008. V. 81. N 7. P. 1096-1100 (in Russian).
22. **Cheshkova A.V., Loginova V.A., Kozlov V.A.** Evaluation of the sorption capacity of ligno-enriched cottonin flax. Cool. works. Smartex 2012. Ivanovo: IGTA. 2012. P. 95-100 (in Russian).
23. **Cheshkova A.V., Loginova A.V., Kuvshinova S.A., Burov A.V.** Sorption properties of fiber-polymer materials based on cotton-linen flax. *Izv. Vuzov. Tekhnol. Legkoiy Prom.* 2016. V. 32. N 2. P. 55-59 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.12.2018
Принята к опубликованию 02.12.2019

Received 25.12.2018
Accepted 02.12.2019