

СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЛИГНИНА В ЛУБЯНОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЧАСТЯХ ЛЬНЯНОГО СТЕБЛЯ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

С.А. Кокшаров, С.В. Алеева, Е.Н. Калинин

Сергей Александрович Кокшаров (ORCID 0000-0002-6944-1459)

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: koksharov_do@mail.ru

Светлана Владимировна Алеева (ORCID 0000-0003-4443-8293)*

Кафедра материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии, Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: svetlana19750710@gmail.com*

Евгений Николаевич Калинин (ORCID 0000-0002-6253-2227)

Кафедра мехатроники и радиоэлектроники, Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: enkalini@gmail.com

Лигнин является вторым по распространенности возобновляемым биополимером, валоризация которого представляет собой актуальную задачу совершенствования технологий глубокой переработки биоресурсов. Повышенный интерес исследователей уделяется поиску перспективных источников лигнина, изучению его структурной организации и тонкой настройке свойств материалов с учетом конкретных областей применения. Цель работы состоит в формировании подходов к количественной оценке химического строения лигнина и его трансформаций в процессе модификации растительного сырья с применением ИК-Фурье спектроскопии и приемов декомпозиции сложных полос. Исследования проведены с использованием льняной костры и пакли, которые являются крупнотоннажным побочным продуктом переработки льна и характеризуются высоким содержанием лигнина. Препараты лигнина выделяли методом последовательной экстракции полисахаридных компонентов из исходных льняных материалов и после проведения трех вариантов модифицирующей щелочной обработки: без добавок, с добавкой бисульфита или гидроксиметилсульфината натрия. Различия в строении препаратов нативного лигнина идентифицированы по интенсивности 25 индивидуальных полос поглощения. Характеристика препаратов модифицированного лигнина проведена по результатам оценки 29 полос для основных видов межатомных связей в полимере. Сопоставлена кинетика структурных превращений в модифицированных образцах и дифференцировано последовательно-параллельное протекание реакций. При бисульфитной обработке реакции гидролиза и сульфирования идут параллельно. Под действием гидроксиметилсульфината натрия протекание гидролитической деструкции, восстановления и сульфирования осуществляется с получасовой задержкой каждой последующей стадии, обеспечивая 4-кратное повышение содержания звеньев в свободной фенольной форме и 5-кратный прирост количества сульфогрупп в сравнении с щелочно-бисульфитной варкой.

Ключевые слова: льняные материалы, лигнин, ИК-спектроскопия, строение, гидролиз, восстановление, сульфирование

Для цитирования:

Кокшаров С.А., Алеева С.В., Калинин Е.Н. Сопоставление строения лигнина в лубяной и древесной частях льняного стебля и его превращений в присутствии серосодержащих восстановителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 90–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7037.

For citation:

Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kalinin E.N. Comparison of the lignin structure from the bast and woody parts of the flax stem and its transformations in the presence of sulfur-containing reducing agents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 90–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7037.

COMPARISON OF THE LIGNIN STRUCTURE FROM THE BAST AND WOODY PARTS OF THE FLAX STEM AND ITS TRANSFORMATIONS IN THE PRESENCE OF SULFUR-CONTAINING REDUCING AGENTS

S.A. Koksharov, S.V. Aleeva, E.N. Kalinin

Sergey A. Koksharov (ORCID 0000-0002-6944-1459)

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: koksharov_do@mail.ru

Svetlana V. Aleeva (ORCID 0000-0003-4443-8293)*

Department of Materials Science, Commodity Science, Certification and Metrology, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: svetlana19750710@gmail.com*

Evgeny N. Kalinin (ORCID 0000-0002-6253-2227)

Department of Mechatronics and Radioelectronics, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: enkalini@gmail.com

Lignin is the second most common renewable natural polymer. The development of methods for its valorization is an actual task of improving biorefinery technologies of plant raw materials. The increased interest of researchers is associated with the search for promising sources of lignin, the study of its structural organization and fine-tuning of material properties taking into account specific applications. The purpose of this work is to form approaches to the quantitative assessment of lignin structure chemical and its transformation in the modification process of plant raw materials using the methods of FT-IR spectroscopy and computer decomposition of complex absorption bands. The studies were carried out using flax shive and tow, which are a large-tonnage by-product of flax processing and are characterized by a high content of lignin. Lignin preparations were isolated by sequential extraction of polysaccharide components from the original linen materials and after three variants of modifying alkaline treatment: without additives, with sodium bisulfite or sodium hydroxymethylsulfinate. Differences in the structure of native lignin preparations were identified by the intensity of 25 individual absorption bands. The characterization of modified lignin preparations was carried out based on the results of the evaluation of 29 bands for the main types of interatomic bonds in the polymer. A comparison of kinetics structural transformations in modified samples was carried out and the sequential-parallel course of reactions was differentiated. Hydrolysis and sulfonation reactions during bisulfite treatment run in parallel. Hydrolysis, reduction and sulfonation reactions under the action of sodium hydroxymethylsulfinate take place with a half-hour delay of each subsequent stage. This treatment provides a 4-fold increase in the content of links in the oxiaril form and a 5-fold increase in the number of sulfogroups compared to alkaline-bisulfite cooking.

Key words: linen materials, lignin, IR spectroscopy, structure, hydrolysis, reduction, sulfonation

Нарастание интереса к изучению строения и локализации лигнина в тканях растений обусловлено развитием технологий биорефайнинга фитосырья и агропромышленных отходов [1-3]. Много-

численные обзоры, например [4-8], посвящены совершенствованию методов валоризации полимера для получения его модифицированных форм и химических веществ, востребованных в разных обла-

стях промышленности и медицины. Большие возможности для тонкой настройки свойств материала с учетом конкретных областей применения достигаются за счет изменения состава и взаимосвязей субъединиц лигнина в зависимости от растительного источника и метода экстракции [9, 10].

Совершенствуются методы модификации лигнина непосредственно в лигноцеллюлозных субстратах, используемых в качестве биополимерных сорбентов и армирующего наполнителя полимерных композитов. Разрабатываемые при этом подходы направлены на управление структурной организацией лигнина для увеличения числа и стереодоступности реакционных группировок, на регулирование межмолекулярных взаимодействий [11-14]. Методы воздействия на межволоконные одревеснения лубоволокнистого наполнителя имеют ключевое значение в решении проблем нестабильного динамического поведения армированных композитов за счет повышения равномерности дробления лубяных пучков и оптимизации межфазного контакта с полимерным связующим [15, 16]. При этом лигнину могут быть приданы уникальные способности участия в адгезионных взаимодействиях [17] и самовосстановления внутренних дефектов в клеточной стенке элементарного волокна, возникающих на стадии механической обработки льняного сырья [18].

К малоисследованным видам сырья относятся побочные продукты переработки лубяных культур. В стебле льна лигнин дислоцирован в древесной части (25-30 мас.%). Высокое содержание лигнина в лубяных пучках корового слоя (до 10 мас.%) характерно для комлевой зоны стебля и связано с одревеснением связующих веществ между элементарными волокнами [19]. Плохое дробление лигнифицированных пучков обуславливает значительные объемы непригодных для прядения волокнистых отходов льнопереработки (пакля). Вместе с отделяемыми частицами древесной костры общий объем отходов в 3 раза превышает выход льняного волокна для текстильной индустрии, что определяет актуальность поиска эффективных путей их валоризации.

В изучении клеточных стенок волокон и ксилемы льна активно используются методы рамановской и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и ГХ-МС-анализа продуктов пиролиза [20-22], которые позволяют осуществлять качественное и количественное исследование биополимеров и их производных. Методы ИК-спектроскопии также находят широкое применение. Однако структура

лигнина отличается большим разнообразием функциональных групп и связей, и получаемые спектры представляют собой сложную суперпозицию с множественными наложениями разных межатомных колебаний. В связи с этим исследователи часто проводят лишь качественный анализ ИК спектров лигноцеллюлозных материалов и лигнина, ограничиваясь выделением областей расположения пиков, связанных с определенными группами и структурными единицами полимера [23]. Переход к количественной интерпретации сложных ИК спектров возможен благодаря применению компьютерных методов декомпозиции составных полос [24, 25]. Ранее [26, 27] показана возможность идентификации индивидуальных пиков для основных межатомных групп лигнина с оценкой протекания последовательно-параллельных превращений под действием борогидрида натрия и редуцирующих продуктов биодеструкции углеводных компонентов льняного волокна.

Цель настоящего исследования состоит в выявлении различий структурной организации лигнина в межволоконных одревеснениях лубяных пучков и в клеточных стенках ксилемы, которая к моменту созревания льна пронизывается сплошным лигниновым каркасом, обеспечивающим механическую прочность всего растения. Результаты исследований важны для обоснования подходов к повышению устойчивости селекционных сортов льна к полеганию [21], а также эффективных режимов сульфирования лигнина при получении продуктов, востребованных в нефтегазовой, химической, металлургической, строительной и др. отраслях промышленности [5, 28].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Лигнин волокнистых пучков (ЛВ) и лигнин древесной части стебля (ЛД) в нативном состоянии получали соответственно из льняной пакли и костры (производитель ООО «Льняная мануфактура Кузьмина», Новосибирская обл.) путем измельчения сырья в двухшнековом экструдере и последовательного растворения полисахаридных компонентов. Гемиллюлозы экстрагировали соляной кислотой (0,5 н; 95 °С; 3 ч), пектин – щавелевой кислотой (0,02 н; 80 °С; 2 ч), целлюлозу – медно-аммиачным раствором (0,1 %; 20 °С; 2 ч).

Образцы модифицированного лигнина получали из льняной костры после проведения трех типовых вариантов ее обработки [29]:

1) анаэробная щелочная варка в растворе на перекипяченной дистиллированной воде, содержа-

щем (г/л): NaOH (5), Na₂CO₃ (5), смачиватель на основе ионогенных и неионогенных ПАВ (1); получаемый продукт – лигнин **Ш**;

2) щелочно-бисульфитная варка в растворе (г/л): NaOH (5), бисульфит натрия NaHSO₃ (1), Na₂SiO₃ (1), смачиватель (0,3); продукт – лигнин **БС**;

3) восстановительная варка в растворе (г/л): гидроксиметилсульфинат натрия HOCH₂SO₂Na (6), NaOH (5), ПАВ (0,5); продукт – лигнин **ГМС**.

Для всех вариантов варочную жидкость термостатировали при 95 °С, длительность варки варьировали от 15 до 90 мин. После промывки до нейтральной реакции образцы лигнина подвергали вакуумной сушке.

Для проведения спектральных исследований образцы лигнина готовили в виде таблеток с KBr в соотношении 1:150. Спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v (Bruker) в режиме на пропускание. Декомпозицию спектров проводили с применением программного приложения Fityk v 0.9.8. Пики индивидуальных колебаний в функциональных группах лигнина идентифицировали по таблицам спектральных данных [30].

Для количественной оценки спектров по показателю относительной оптической плотности полос dD согласно описанию [26] в качестве внутреннего стандарта использовали полосу скелетных колебаний ароматического кольца $\nu_{C-C(Ar)}$ при 1510-1515 см⁻¹ [31]. Величину dD рассчитывали по формуле: $dD = D^x/D^{BC}$, где D^x и D^{BC} – оптическая плотность в максимумах анализируемой полосы и внутреннего стандарта соответственно. Базовую линию строили по точкам максимального пропускания при 740, 1840 и 3950 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК спектров ЛД и ЛВ (рис. 1) осложнен большим количеством и разнообразием межатомных связей в функциональных группах. Большинство полос, выделенных на рис. 1 а, представляют собой сложную суперпозицию поглощения, обусловленного колебаниями в нескольких разновидностях связей. Декомпозиция составных полос позволяет охарактеризовать индивидуальные отклики колебательных процессов в группировках лигнина.

При увеличении масштаба (рис. 1 б) фиксируем отличия в конфигурации полосы внутреннего стандарта: смещение максимума $\nu_{C-C(Ar)}$ с 1515 см⁻¹

на 1510 см⁻¹ при переходе к ЛД, а также расширение в низкочастотную область. Это обусловлено наложением полос 1515 и 1502 см⁻¹, отражающих наличие в ЛД субъединиц гваяцильного (G) и сирингильного (S) типов [32]. На кр. 1 амплитуда составляющей при 1515 см⁻¹ в 2 раза превышает интенсивность пика при 1502 см⁻¹, что характеризует долевое соотношение субъединиц G и S типов в образце ЛД. Полученные результаты согласуются с данными химического анализа [33] о соотношении $S/G \leq 0,5$ для ксилемы льна и о преобладании G типа в срединных пластинках и клеточной стенке волокна.

Выявленный факт не исключает возможность использования результирующей полосы 1510 см⁻¹ в качестве внутреннего стандарта для анализа спектра ЛД, поскольку при определении значений dD нормирование исследуемых полос будет осуществляться также с учетом общего содержания бензольных колец в анализируемом образце. Данный факт обуславливает корректность сопоставления величин dD, рассчитываемых по спектру ЛД, с данными для препарата ЛВ в относительном выражении к полосе 1515 см⁻¹.

Заключение об отсутствии в препарате ЛВ субъединиц в S форме основано на регистрируемой симметричности пика 1515 см⁻¹ на кр. 2 (рис. 1 б). Критерий симметрии положен в основу разложения спектральных кривых на составляющие для индивидуальных колебательных процессов (рис. 1 в, г). Результаты декомпозиции показаны цветными линиями. Значения интенсивности выявленных характеристических полос с указанием функциональных группировок, вида межатомной связи и типа колебаний приведены в табл. 1.

В пиках 1595, 1430 и 1268 см⁻¹ (рис. 1 в) присутствуют обертоны скелетных колебаний $\nu_{C-C(Ar)}$. Их расположение в спектрах модифицированных образцов лигнина относительно полосы внутреннего стандарта и величина dD остаются неизменными. При исследовании влияния различных воздействий на полимер вычленение составляющих указанных обертонов позволяет оценить трансформацию группировок с полосами поглощения, накладывающимися в указанных диапазонах. В частности, расшифровка пика 1430 см⁻¹ позволяет характеризовать эффективность методов демеетоксирования ароматического кольца по полосе δ_{C-OCH_3} при 1426 см⁻¹.

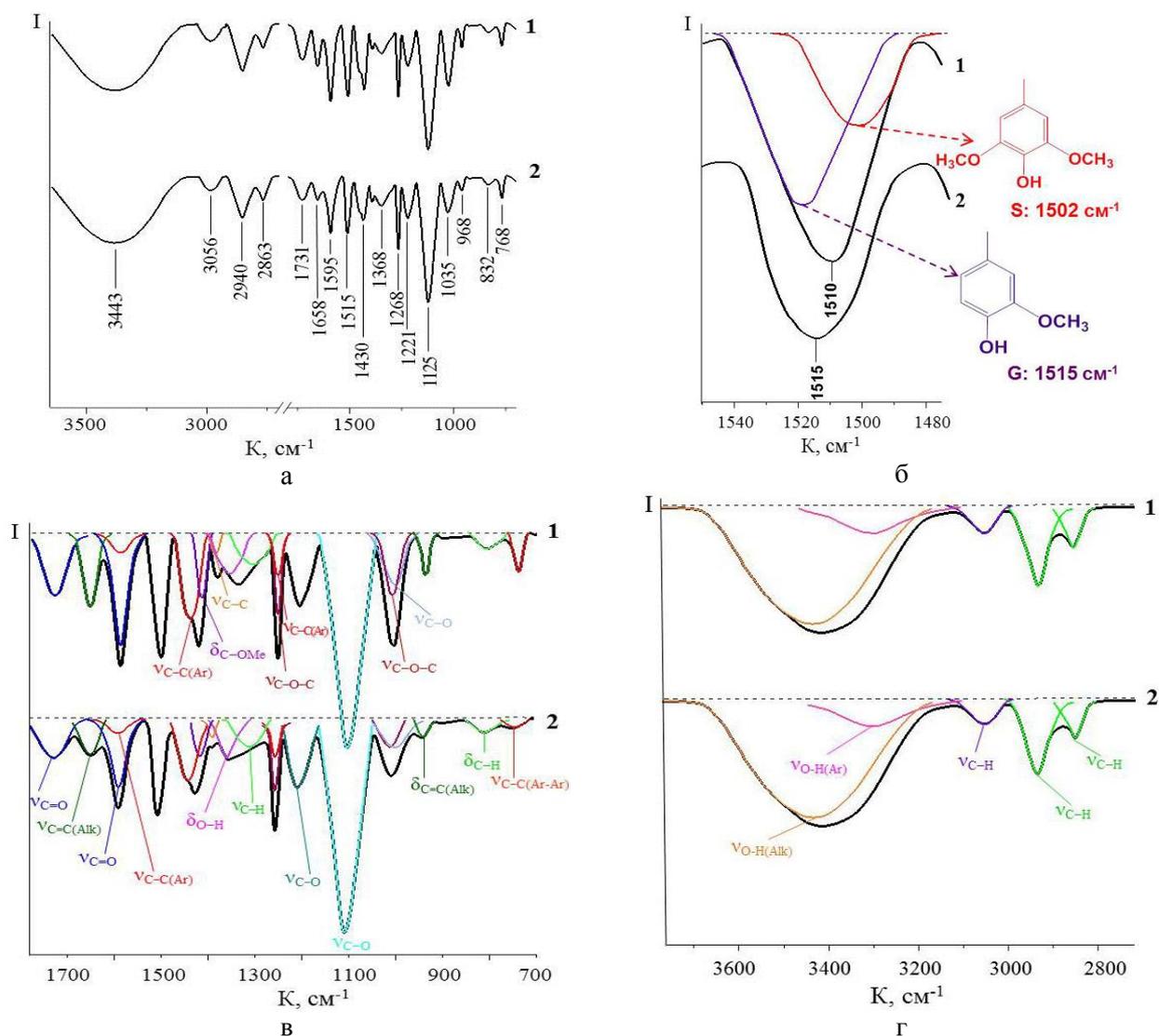


Рис. 1. Общий вид ИК спектров (а) образцов ЛД (1) и ЛВ (2); декомпозиция внутреннего стандарта (б), области «отпечатков пальцев» (в) и высокочастотного участка (г)
 Fig. 1. The general view of the IR spectra (a) and the decomposition of the internal standard band (б), of the "fingerprints" (в) and of the high-frequency after (г): 1- lignin of the woody part of the stem; 2- lignin of the fibrous bundles

Таблица 1
Относительная оптическая плотность (dD) полос поглощения в спектрах лигнина волокнистых пучков (ЛВ) и древесной части стебля (ЛД)
Table 1. Relative optical density (dD) of absorption bands in the lignin spectra of fibrous bundles (ЛВ) and the woody part of the stem (ЛД)

К, см ⁻¹	Группа	Тип колебаний	dD	
			ЛВ	ЛД
1515	Ar	ν _{C-C(G)}	1,0	0,67
1502		ν _{C-C(S)}	–	0,33
1450	Ar	ν _{C-C(Ar)}	0,60	0,60
1426	ArOCH ₃	δ _{C-OMe}	0,34	0,43
1398	Alk-Ar	ν _{C-C}	0,17	0,13
768	Ar-Ar	ν _{C-C}	0,09	0,25
1268	Ar	ν _{C-C(Ar)}	0,37	0,37
1268		Alk-O-Ar	ν _{C-O-C}	0,78

1221	ArOH	ν _{C-O}	0,68	0,49
1368	ArOH	δ _{O-H}	0,35	0,26
1320	ArOH	ν _{C-H}	0,26	0,19
832	ArOH	δ _{C-H}	0,13	0,09
1595	Ar	ν _{C-C(Ar)}	0,12	0,12
1595			R ₂ C=O	ν _{C=O}
1731				0,36
1035	Alk-O-Alk	ν _{C-O-C}	0,29	0,41
1125	R ₂ CHOH	ν _{C-O}	3,86	2,81
1030	RCH ₂ OH	ν _{C-O}	0,26	0,34
1658	Alk	ν _{C=C}	0,36	0,50
968	Alk	δ _{C=C}	0,22	0,27
2940			ν _{C-H}	0,66
2863		0,36		0,27
3056	RHC=O	ν _{C-H}	0,21	0,18
3443	AlkOH ...	ν _{O-H}	1,13	0,82
3295	ArOH ...	ν _{O-H}	0,22	0,16

В составе интегральной полосы 1430 см^{-1} (рис. 1 а) целесообразно контролировать составляющую при 1398 см^{-1} , которая формируется валентными колебаниями $\nu_{\text{C-C}}$ в фенолкетонных структурах **I** (рис. 2). Нарастание данной полосы характеризует возможное протекание нежелательных процессов конденсации, имеющих место, в частности, при обработке в щелочной среде.

Полоса 1398 см^{-1} в совокупности с пиком валентных колебаний $\nu_{\text{C-C}}$ в дифенильных структурах **II** (рис. 2) при 768 см^{-1} характеризует содержание блоков, которые обладают повышенной устойчивостью и поддаются дефрагментации только при сольволизе в присутствии окислителя. Как следует из данных табл. 1, интенсивность поглощения формы **I** в 1,31 раза больше в спектре образца ЛВ, а содержание формы **II** в 2,8 раза выше в образце ЛД.

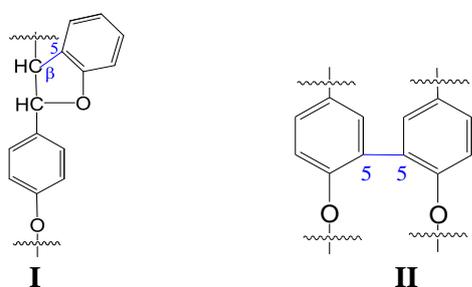


Рис. 2. Трудноразщепляемые формы С-С связей в молекуле лигнина

Fig. 2. Strong forms of C-C bonds in the lignin molecule

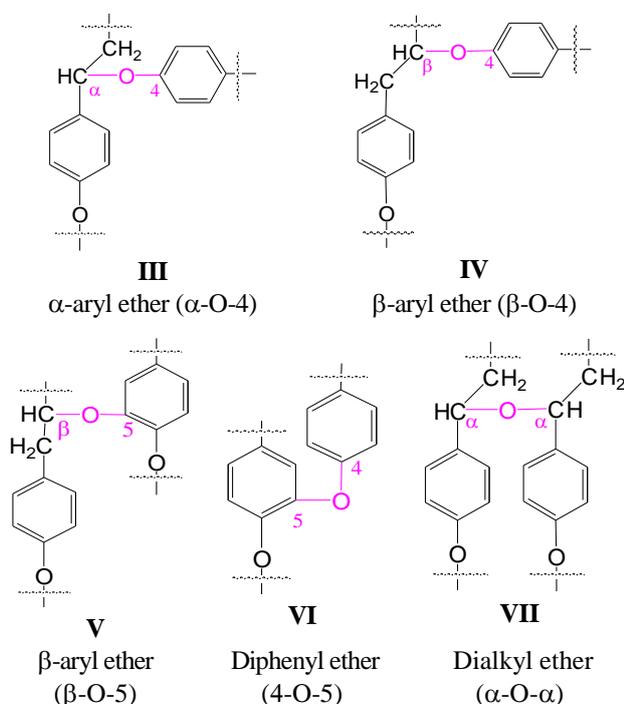


Рис. 3. Разновидности эфирной связи в макромолекуле лигнина

Fig. 3. Varieties of ether bond in the lignin macromolecule

Разложение составной полосы при 1268 см^{-1} позволяет оценить интенсивность валентных колебаний простых эфирных связей между звеньями $\nu_{\text{C-O-C}}$, которые способны подвергаться гидролитической деструкции. Наиболее часто встречающиеся формы эфирной связи между субъединицами в макромолекуле лигнина проиллюстрированы на рис. 3.

Сопоставление доли эфирных мостиков в общем количестве связей между субъединицами полимера можно провести по соотношению величины dD_{1268} полосы $\nu_{\text{C-O-C}}$ к ее сумме с величинами dD_{768} и dD_{1398} (см. табл. 1). Величина относительного показателя для препарата ЛД в 1,31 раза ниже значения для образца ЛВ. Следовательно, деполимеризация лигнина в структуре льняной костры затруднена и обеспечит образование более крупных олигомерных продуктов, стабилизируемых фенолкетонными и дифенильными фрагментами.

Разрыв эфирных связей будет сопровождаться повышением интенсивности полос валентных ($\nu_{\text{C-O}}$ 1221 см^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 1320 см^{-1}) и деформационных ($\delta_{\text{O-H}}$ 1368 см^{-1} и $\delta_{\text{C-H}}$ 832 см^{-1}) колебаний в группировках ArOH, отражая накопление субъединиц в гидроксиарильной форме. При анализе указанной совокупности полос для ЛД нетрудно заметить синхронное понижение уровня показателя dD в 1,35–1,44 раза в сравнении с соответствующими значениями для ЛВ. Полученные результаты свидетельствуют о более высокой степени полимеризации лигнина в древесной части стебля и необходимости более интенсивных способов воздействия для извлечения полимера из структуры льняной костры.

О наличии эфирных сшивок между алкильными радикалами (см. **VII** на рис. 3) можно судить по полосе $\nu_{\text{C-O-C}}$ при 1035 см^{-1} . Ее интенсивность в спектре препарата ЛД в 1,41 раза выше, что является следствием более высокой сшитости структуры лигнина льняной костры. Высота пика будет снижаться при экстракции лигнина в присутствии щелочи или минеральных кислот.

О реакциях с участием вторичных OH-групп или с их образованием можно судить по интенсивности полосы $\nu_{\text{C-O}}$ при 1125 см^{-1} . В нативном ЛД содержание свободных вторичных гидроксильных групп в 1,37 раза ниже. Это отражает повышенное вовлечение функциональных группировок в образование сшивок между субъединицами полимера и о более высокой плотности внутримолекулярных связей, в которых функциональные группировки каждого фенолпропанового звена принимают одновременное участие.

Полоса валентных колебаний ν_{C-O} в первичных гидроксилах при 1030 см^{-1} имеет изначально невысокую интенсивность и может дополнительно понижаться, например, при этерификации в водно-спиртовых растворах, либо в результате реакции элиминирования в присутствии кислот или щелочей. Последнее будет сопровождаться усилением полос валентных ($\nu_{C=C}$ при 1658 см^{-1}) и деформационных ($\delta_{C=C}$ при 968 см^{-1}) колебаний кратной связи. В образце ЛД интенсивность указанных колебаний в ненасыщенных алкильных радикалах выше в 1,39 и 1,23 раза соответственно. Вступая в сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца, двойная связь в углеродном скелете пропановой цепи обеспечивает аукохромное усиление бурых оттенков в окраске полимера.

Аукохромное влияние оказывают также карбонильные группы в составе алкильного фрагмента. Интенсивность поглощения составляющей $\nu_{C=O}$ в составе полосы 1595 см^{-1} и пик карбонильных групп при 1731 см^{-1} в 1,26 и 1,14 раза выше в спектре ЛД, что отражает большее содержание кетогрупп. Повышенная в 1,18 раза интенсивность полосы валентных колебаний ν_{C-H} при 3056 см^{-1} в спектре ЛВ характеризует присутствие альдегидных группировок.

Наличие ненасыщенных связей обуславливает возможность использования методов восста-

новительной деструкции для дефрагментации лигнина с целью повышения его пористости и сорбционной активности [26, 34]. Наиболее восприимчивым к действию восстановителей должен быть лигнин льняной костры. Контроль уменьшения интенсивности перечисленной совокупности полос колебаний в кратных связях вплоть до полного их исчезновения может быть использован для оптимизации воздействия восстановителей.

Широкая полоса в высокочастотной части спектра (рис. 1 г) характеризует участие ОН-групп во внутримолекулярных водородных связях. Ее расшифровка позволяет оценить весомость процессов деполимеризации по изменению амплитуды интегрального пика и соотношения полос поглощения для алкильных (ν_{O-H} 3443 см^{-1}) и фенольных (ν_{O-H} 3295 см^{-1}) гидроксидов. Анализ полосы полезен также для контроля реакций алифатических гидроксидов при осуществлении этилирования без участия фенольной группировки.

Таким образом, результаты анализа ИК спектров нативного лигнина в структуре корового и древесного слоев льняного стебля демонстрируют низкую способность лигнина костры к гидролизу и большую его восприимчивость к действию редуцирующих агентов.

На рис. 4 представлены результаты анализа ИК спектров образцов лигнина костры, подвергнутой модифицирующим обработкам в течение 90 мин.

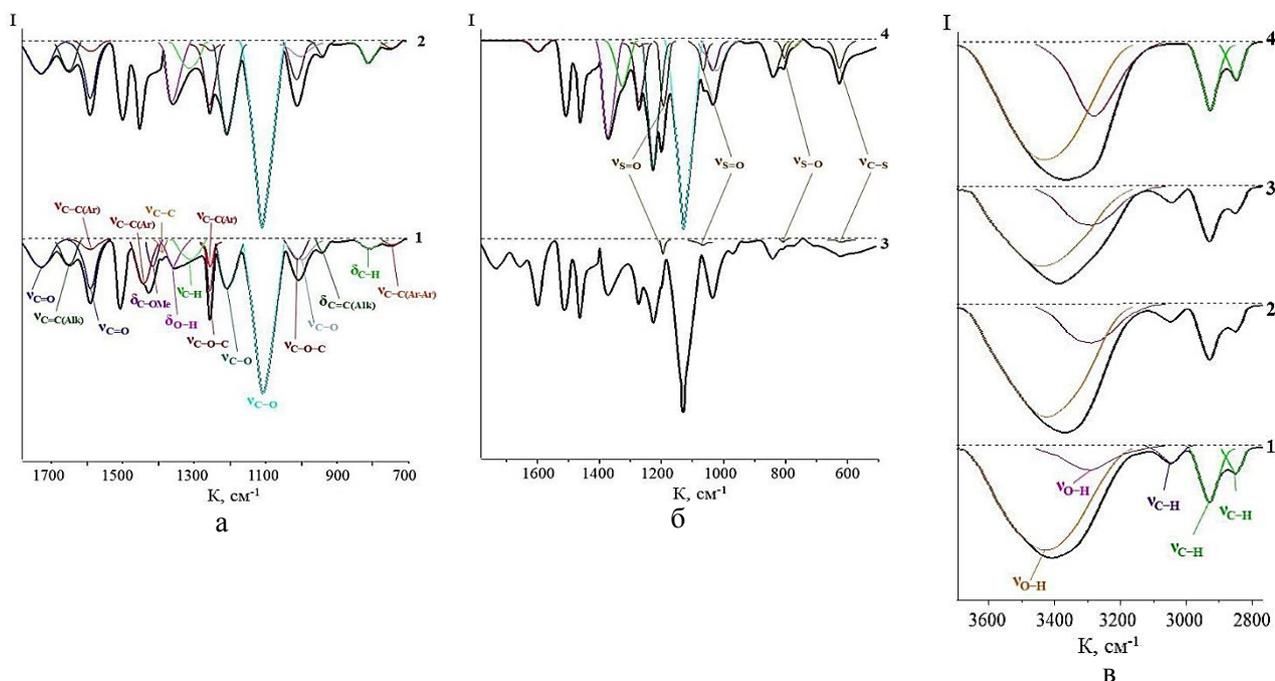
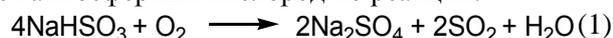


Рис. 4. Изменения ИК спектров ЛД в области «отпечатков пальцев» после щелочной варки (а) и обработки серосодержащими восстановителями (б), а также на высокочастотном участке (в): 1 - нативный ЛД; 2- лигнин Ш; 3- лигнин БС; 4- лигнин ГМС
 Fig. 4. Changes in the IR spectra of LD in the area of "fingerprints" after alkaline cooking (a) and after treatment with sulfur-containing reducing agents (б), as well as in the high-frequency range (в): 1 - native LD; 2- alkaline lignin; 3- lignin BS; 4- lignin HMS

Идентичность хода кр. 1 и кр. 2 на участке 1800-1520 см^{-1} (рис. 4 а), характеризующем валентные колебания группировок с кратными связями в алифатических цепочках, подтверждает, что предварительное удаление из растворителя атмосферного кислорода и дальнейшее проведение щелочной варки без доступа воздуха исключают окисление лигнина под действием O_2 . Поскольку изменений в интенсивности пиков $\text{C}=\text{O}$ групп (1731 и 1595 см^{-1}) на кр. 2 относительно исходного ЛД не происходит, можно обоснованно полагать об отсутствии окислительных превращений и в структуре ароматического кольца.

На данном участке нет отклонений и в спектре лигнина БС (рис. 4 б; кр. 3). Это дает основание полагать, что при проведении процесса в аэробных условиях бисульфит эффективно связывает атмосферный кислород по реакции:



Отсутствие приращения интенсивности полос $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ при 1731 и 1595 см^{-1} свидетельствует о предупреждении окисления алифатических гидроксидов.

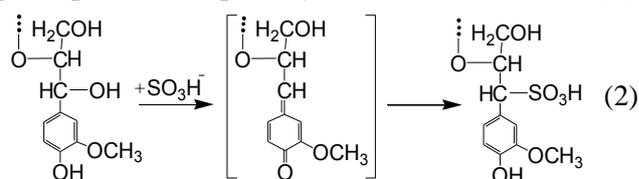
Изменения на участке 1800-1520 см^{-1} для лигнина ГМС (рис. 4 б; кр. 4) аналогичны результату действия борогидрида натрия [26]. Развиваемый в горячем растворе ГМС восстановительный потенциал обеспечивает по истечении 90 мин полное восстановление $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ группировок. Это проявляется в исчезновении полос поглощения 1731 и 1658 см^{-1} , а также в уменьшении интенсивности пика 1595 см^{-1} на долю составляющей $\nu_{\text{C}=\text{O}}$.

В спектре нативного ЛД (рис. 4 а; кр. 1) три пика в интервале 1400-1150 см^{-1} сформированы пятью индивидуальными полосами: $\delta_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ в ароматических гидроксидлах (1368 и 1221 см^{-1}), $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C-C}}$ в бензольном кольце (1320 и 1268 см^{-1}) и $\nu_{\text{C-O-C}}$ в алкил-арильных эфирных связях (1268 см^{-1}). Пик 1035 см^{-1} сформирован наложением интенсивной полосы колебаний эфирной алкил-арильной связи $\nu_{\text{C-O-C}}$ и слабой полосы колебаний $\nu_{\text{C-O}}$ в первичной спиртовой группе при 1030 см^{-1} . Полоса 1125 см^{-1} характеризует колебания $\nu_{\text{C-O}}$ во вторичной спиртовой группе пропанового фрагмента.

Изменения амплитуды вышеуказанных полос на спектре лигнина Ш (рис. 4 а; кр. 2) относительно исходного образца характеризуют протекающие гидролитической деструкции полимера. Снижение величины пиков $\nu_{\text{C-O-C}}$ при 1035 и 1268 см^{-1} в 1,1 и 1,3 раза относительно амплитуды обертона скелетных колебаний в бензольном кольце $\nu_{\text{C-C(Ar)}}$

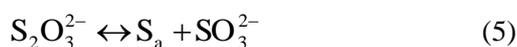
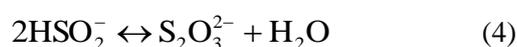
1268 см^{-1} свидетельствует о разрушении простых эфирных связей между фенолпропановыми звеньями лигнина под действием щелочного агента. Симбатно этому наблюдается прирост интенсивности полос $\nu_{\text{C-O}}$ (1125 см^{-1}) и $\delta_{\text{O-H}}$ (1030 см^{-1}) соответственно во вторичной и первичной спиртовых группах пропановых цепей. Нарастающая амплитуда пиков $\nu_{\text{C-O}}$ (1221 см^{-1}), $\delta_{\text{O-H}}$ (1368 см^{-1}), $\nu_{\text{C-H}}$ (1320 см^{-1}) и $\delta_{\text{C-H}}$ (832 см^{-1}) в группировках ArOH отражает накопление в полимере структурных звеньев в гидроксиарильной форме в результате гидролиза эфирных связей.

Сопоставление кр. 2 и 3 (рис. 4 а, б) свидетельствует о наличии идентичных изменений в спектре лигнина БС, обусловленных действием щелочного агента. Вместе с тем, под действием бисульфита в пропановой цепи происходит сульфирование, которое протекает по механизму нуклеофильного замещения у α -атома углерода в звеньях, содержащих свободный фенольный гидроксил, через образование промежуточного хинонметида [3]:

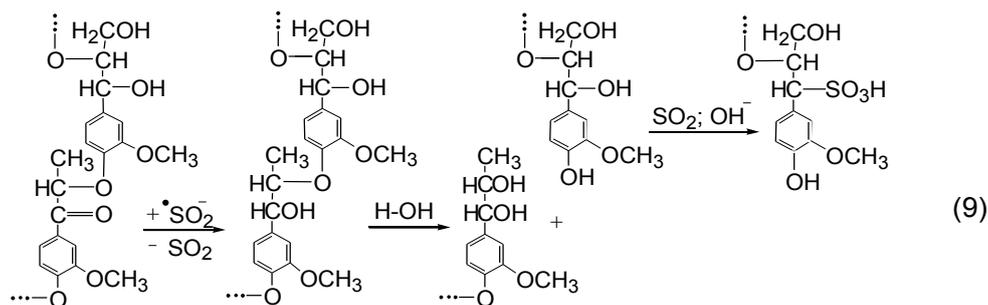


На спектре лигнина БС появляются четыре полосы, соответствующие валентным колебаниям связей в сульфонатах: $\nu_{\text{S=O}}$ (1190 и 1060 см^{-1}), $\nu_{\text{S-O}}$ (800 см^{-1}) и $\nu_{\text{C-S}}$ (620 см^{-1}) [30, 35]. В отличие от спектра лигнина Ш на кр. 3 следует отметить снижение интенсивности полосы вторичного гидроксидла $\nu_{\text{C-O}}$ при 1125 см^{-1} . Это закономерно, поскольку реакция (2) идет преимущественно по гидроксиду в α -положении фенолпропанового звена.

В растворе ГМС реакции с лигнином предшествуют превращения [36]:



Образующийся в результате гомолитического расщепления дитионит-иона (8) ион-радикал $^* \text{SO}_2^-$ вступает во взаимодействие с лигнином:



Анализ спектра лигнина ГМС (рис. 4 б; кр. 4) подтверждает, что восстановление С=О групп дестабилизирует прилегающую эфирную связь и инициирует ее гидролиз по реакции (9). Снижение интенсивности пика $\nu_{\text{C-O-C}}$ (1035 см^{-1}) в спектре лигнина ГМС в 1,2 раза превышает отклонение амплитуды для лигнина Ш. При этом в 2,3-4,3 раза увеличивается амплитуда пиков $\nu_{\text{C-O}}$ (1221 см^{-1}), $\delta_{\text{O-H}}$ (1368 см^{-1}), $\nu_{\text{C-H}}$ (1320 см^{-1}) и $\delta_{\text{C-H}}$ (832 см^{-1}), отражая нарастание содержания звеньев в гидроксиарильной форме.

Сочетание эффектов восстановления карбониллов и разрыва эфирной связи под действием ГМС обеспечивает увеличение числа структурных звеньев, удовлетворяющих условиям протекания реакции сульфирования: наличие спиртовой формы α -углеродного атома в пропановой цепи и фенольного гидроксила в *n*-положении бензольного кольца. Интенсивность полос поглощения сульфогрупп в спектре лигнина ГМС возрастает в 4-5 раз по сравнению с соответствующими пиками в спектре лигнина БС.

Специфику гидролитической деструкции лигнина при модифицирующих обработках дополняет анализ высокочастотного участка спектров (рис. 4 в). В полосе $3100\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ составляющая алифатических гидроксильных расположена в более высокочастотной области (3443 см^{-1}) по сравнению с ArOH (3295 см^{-1}). В исходном спектре (кр. 1) вклад AlkOH в 5 раз превышает амплитуду полосы фенольных гидроксильных. После щелочной варки (кр. 2) пропорция сокращается до 2 раз на фоне общего роста интенсивности поглощения, что отражает существенность превращений, связанных с разрывом эфирной связи.

При сохранении общих тенденций протекания гидролиза в лигнине БС (кр. 3) часть спиртовых гидроксильных сульфировается, что проявляется в снижении интенсивности пика $\nu_{\text{O-H}}$ в группировке AlkOH при 3443 см^{-1} в 1,3 раза по сравнению с амплитудой пика исходного полимера и в 1,5 раза относительно пика на спектре лигнина Ш. В спектре лигнина ГМС составляющая $\nu_{\text{O-H(Alk)}}$ возрастает в

1,22 раза по сравнению с величиной dD для исходного полимера, а полоса $\nu_{\text{O-H(Ar)}}$ усиливается в 3,64 раза, что характеризует глубину деполимеризации лигнина, инициируемой редокс-превращениями карбонильных групп по реакции (9).

Восстановление неперехватываемых связей в лигнине ГМС закономерно сопровождается приростом амплитуды дублетной полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C-H}}$ в метильных и метиленовых группах 2860 и 2940 см^{-1} на кр. 4. Вместе с тем исчезает прилегающая полоса $\nu_{\text{C-H}}$ в альдегидных группировках при 3050 см^{-1} в связи с превращением карбонила в первичный AlkOH .

Применяемый метод декомпозиции ИК спектров позволил вычленивать последовательность и длительность протекания реакций гидролиза, восстановления и сульфирования полимера в условиях модельного эксперимента. Динамику превращений за указанное в табл. 2 время модифицирующего воздействия (τ) целесообразно анализировать с учетом начальных значений dD соответствующих полос для нативного ЛД (см. табл. 1).

Для всех вариантов обработки наиболее активной начальной стадией является атака эфирной связи. Позиция 1 демонстрирует, что гидролиз связей Alk-O-Ar при щелочной и щелочно-бисульфитной варке идет практически с постоянной скоростью с первых минут воздействия: изменение параметра dD составляет более 1% в минуту. При этом за первые 30 мин обеспечивается разрыв С-О-С связей более чем на 30% от общей величины снижения показателя dD в течение полутора часов. Это согласуется с изменениями полос, которые характеризуют нарастание количества гидроксиарильных радикалов (позиции 2-6): прирост достигает 25-38% за первую четверть часа.

Симбатно с образцами Ш и БС в первые 15 мин проходит щелочной гидролиз алкил-арильной связи и при обработке лигнина в растворе ГМС. На втором и третьем временных промежутках интенсивность гидролиза нарастает в 2 раза, достигая максимальной скорости. По истечении 60 мин количество звеньев в гидроксиарильной форме повышается в 3,5-4 раза, практически достигая максимального уровня деструкции полимера.

Таблица 2

Изменение величины dD в спектрах лигнина при варьировании длительности (τ , мин) модифицирующей варки льняной костры

Table 2. The change in the dD value in the lignin IR spectra when varying the duration (τ , min) of the applied variants of the flax shive modifying treatment

№ п/п	Тип колебаний	Группировка	K, см ⁻¹	dD в образцах лигнина при длительности модификации											
				$\tau = 15$ мин			$\tau = 30$ мин			$\tau = 60$ мин			$\tau = 90$ мин		
				Щ	БС	ГМС	Щ	БС	ГМС	Щ	БС	ГМС	Щ	БС	ГМС
1	ν_{C-O-C}	Alk-O-Ar	1268	0,63	0,63	0,63	0,60	0,60	0,51	0,55	0,55	0,42	0,48	0,48	0,40
2	ν_{C-O}	ArOH	1221	0,72	0,72	0,72	0,82	0,83	1,02	1,05	1,05	2,22	1,33	1,33	2,32
3	δ_{O-H}	ArOH	1368	0,45	0,45	0,45	0,48	0,48	0,54	0,62	0,62	1,52	0,78	0,78	1,55
4	ν_{C-H}	ArOH	1320	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,58	0,32	0,33	0,61
5	δ_{C-H}	ArOH	832	0,18	0,18	0,18	0,21	0,21	0,22	0,24	0,24	0,45	0,26	0,26	0,47
6	ν_{O-H}	ArOH ...	3295	0,27	0,27	0,27	0,32	0,32	0,37	0,36	0,36	0,77	0,38	0,38	0,80
7	$\nu_{C=O}$	$R_2C=O$	1731	0,41	0,41	0,35	0,41	0,41	0,15	0,41	0,41	0	0,41	0,41	0
			1595	0,98	0,98	0,87	0,98	0,98	0,34	0,98	0,98	0	0,98	0,98	0
8	ν_{C-H}	$RHC=O$	3056	0,18	0,18	0,15	0,18	0,18	0,06	0,18	0,18	0	0,18	0,18	0
			1030	0,26	0,26	0,29	0,27	0,27	0,35	0,28	0,28	0,37	0,29	0,29	0,38
9	ν_{C-O}	R_2CHOH	1125	4,05	3,77	4,40	4,23	3,66	6,22	4,41	3,48	6,74	4,61	3,18	5,86
			1030	0,26	0,26	0,29	0,27	0,27	0,35	0,28	0,28	0,37	0,29	0,29	0,38
10	ν_{O-H}	AlkOH ...	3443	1,15	1,09	1,16	1,17	1,04	1,79	1,21	0,96	1,54	1,29	0,84	1,38
11	$\nu_{C=C}$	Alk	1658	0,36	0,36	0,30	0,36	0,36	0,12	0,36	0,36	0	0,36	0,36	0
12	$\delta_{C=C}$	Alk	968	0,22	0,22	0,18	0,22	0,22	0,08	0,22	0,22	0	0,22	0,22	0
13	ν_{C-H}	Alk	2940	0,56	0,56	0,64	0,56	0,56	0,69	0,56	0,56	0,75	0,56	0,56	0,75
			2863	0,27	0,27	0,30	0,27	0,27	0,33	0,27	0,27	0,27	0,39	0,27	0,27
14	$\nu_{S=O}$	Alk-SO ₃ H	1060	0	0,02	0	0	0,03	0,03	0	0,06	0,33	0	0,09	0,42
			1190	0	0,03	0	0	0,06	0,08	0	0,13	0,68	0	0,21	0,85
15	ν_{S-O}	Alk-SO ₃ H	800	0	0	0	0	0,02	0,02	0	0,04	0,18	0	0,06	0,30
16	ν_{C-S}	Alk-SO ₃ H	620	0	0,02	0	0	0,03	0,04	0	0,06	0,30	0	0,09	0,38

Очевидно, что ускорение трансформации спектральных полос, объединенных в позициях 1-6, отражает механизм индуцированной деполимеризации лигнина ГМС при восстановлении карбонильных групп (см. позиции 7-13). Позиции 1, 2, 5 и 6 демонстрируют, что превращения, связанные с восстановлением C=O групп под действием ГМС, слабо проявляются в течение первых 15 мин, за 30 мин составляют около 60% и практически завершаются по истечении 1 ч. Одновременно с восстановлением карбониллов происходят преобразования в алкеновых радикалах (позиции 11, 13): за 30 мин обработки изменения dD достигают 60%, а полностью процесс завершается в течение 1 ч.

Важные наблюдения позволяют сделать анализ позиции 9. Для лигнинов Щ и БС содержание первичных гидроксильных групп (1030 см⁻¹) хоть и не на много, но синхронно повышается с увеличением длительности обработки. Для вторичных гидроксильных групп (1125 см⁻¹) отклонения имеют противоположную направленность относительно величины dD для исходного ЛД. Динамика изменений ΔdD_{1125} к уровню немодифицированного полимера в интервале длительности обработки $\tau = 0,25 - 1,5$ ч описывается уравнениями:

$$\text{лигнин Щ} - \Delta dD_{1125} = 0,6782 \cdot \tau - 0,1383 \cdot \tau^2 \quad (10)$$

$$\text{лигнин БС} - \Delta dD_{1125} = -0,3567 \cdot \tau - 0,067 \cdot \tau^2. \quad (11)$$

Зависимость (10) отражает затухающий характер приращений ΔdD_{1125} с усилением влияния квадратичного члена при $\tau > 1$ ч. В уравнении (11) оба члена имеют одинаковые знаки, т.е. dD_{1125} снижается с ускорением во времени. Сравнение абсолютных значений множителей у линейных членов демонстрирует, что начальная скорость сульфирования гидроксильных групп в 2 раза ниже темпов их генерации. Гидролиз полимера способствует ускорению его сульфирования. Однако коэффициенты при квадратичном члене уравнений свидетельствуют, что торможение гидролиза происходит вдвое интенсивнее, в результате чего, по истечении 1,5 ч, темп процессов выравнивается.

Для лигнина ГМС приращение ΔdD_{1125} идет через экстремум:

$$\Delta dD_{1125} = 0,488 + 17,384 \cdot \tau - 16,048 \cdot \tau^2 + 4,416 \cdot \tau^3 \quad (12)$$

Свободный член в уравнении (12) отражает влияние щелочного гидролиза за первые 15 мин, затем начинается резкий рост числа вторичных спиртовых групп в результате восстановления карбониллов. Судя по множителям линейных членов

уравнений (12) и (10), темп восстановительной генерации групп R₂CHOH в 25,6 раза превышает результат щелочного гидролиза без инициирования редокс-превращениями. При τ > 0,5 ч нарастание ΔdD₁₁₂₅ замедляется, а после 45-50 мин скорости образования R₂CHOH и их расходования в реакции сульфирования выравниваются. Далее темпы убыли ΔdD₁₁₂₅ в 240 раз превышают ускорение реакции сульфирования в присутствии бисульфита (см. коэффициенты при квадратичном члене уравнений 11 и 12).

Выявленные закономерности согласуются с данными регистрации сульфогрупп (табл. 2; позиции 14-16). Их идентификация начинается лишь спустя 0,5 ч. Для всей группы полос поглощения в интервале τ = 0,5–1,5 ч наблюдается однотипный характер изменений ΔdD:

$$\begin{cases} \Delta dD_{620} = 1,06 \cdot \tau - 0,36 \cdot \tau^2; \\ \Delta dD_{800} = 0,65 \cdot \tau - 0,22 \cdot \tau^2 \\ \Delta dD_{1060} = 1,23 \cdot \tau - 0,42 \cdot \tau^2; \\ \Delta dD_{1190} = 2,49 \cdot \tau - 0,86 \cdot \tau^2 \end{cases} \quad (13)$$

Наибольший темп нарастания интенсивности пиков наблюдается по истечении 1 ч, когда редокс-превращения в полимере уже завершены. Выход на максимум поглощения сульфогрупп происходит по истечении 1,5 ч.

Таким образом, процесс сульфирования примерно на 30 мин отстает от динамики восстановительных реакций и на 1 ч от образования лигносульфонатов в присутствии бисульфита. Вместе с тем модификация полимера в растворе ГМС обеспечивает 5-кратное повышение содержания сульфогрупп в сравнении с результатом щелочно-бисульфитной варки.

ВЫВОДЫ

На ИК спектрах лигнина выделены 25 индивидуальных полос; по согласующимся изменениям их амплитуды охарактеризовано различие химического состояния полимера в лубяной и древесной частях льняного стебля. Лигнин луба не содержит сиригильных звеньев. В лигнине ксилемы со-

отношение субъединиц гваяцильного и сиригильного типа составляет 2:1. Сопоставление интенсивности полос спиртовых и фенольного гидроксидов свидетельствует о повышенной в 1,4 раза степени полимеризации лигнина костры, наряду с возрастанием в 2,8 раза содержания труднорасщепляемых С-С связей между субъединицами, что затрудняет гидролиз полимера. Вместе с тем повышенное содержание ненасыщенных связей обуславливает большую восприимчивость лигнина костры к действию редуцирующих агентов.

Дифференцированы изменения ИК спектров лигнина в условиях щелочной обработки костры и щелочной варки в присутствии бисульфита и гидроксиметилсульфината натрия (ГМС). Получены зависимости для описания динамики щелочного гидролиза и параллельно протекающего с ним сульфирования в процессе щелочно-бисульфитной обработки. Экспериментально подтвержден факт индуцированной деполимеризации лигнина в растворе ГМС в результате восстановления непредельных связей. Восстановительная обработка в течение 30 мин снижает содержание карбонильных групп в 2,8 раза с полным завершением реакции по истечении часа, что обуславливает 4-кратное повышение количества звеньев в гидроксарильной форме, необходимой для протекания реакции сульфирования. Максимальный уровень трансформации лигнина под действием ГМС достигается по истечении 90 мин и обеспечивает 5-кратное повышение количества сульфогрупп в полимере в сравнении с бисульфитной модификацией.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-43-370007p_a).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by funding from the RFBR (grant No 20-43-370007r_a).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shen X., Wen J.L., Huang C., Ragauskas A.J. // *Front. Energy Res.* 2022. V. 10. 981134. DOI: 10.3389/fenrg.2022.981134.
2. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 4-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.
3. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 107–115. DOI: 106060/ivkkt.20216403.6363.

REFERENCES

1. Shen X., Wen J.L., Huang C., Ragauskas A.J. // *Front. Energy Res.* 2022. V. 10. 981134. DOI: 10.3389/fenrg.2022.981134.
2. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 4–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.
3. Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A. Babayev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64.

4. Argyropoulos S.D., Crestini C., Dahlstrand C., Furusjö E., Gioia C., Jedvert K., Henriksson G., Hultberg C., Lawoko M., Pierrou C., Samec J.S.M., Subbotina E., Wallmo H., Wimby M. // *ChemSusChem*. 2023. e202300492. DOI: 10.1002/cssc.202300492.
5. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е., Козловский И.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 5–122. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
6. Евстигнеев Э.И. // *Химия растит. сырья*. 2022. № 1. С. 11–33. DOI: 10.14258/jcprn.2022019211.
7. Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 9037–9046. DOI: 10.1021/acsschemeng.8b01371.
8. Szalaty T.J., Klapiszewski Li., Jesionowski T. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 301. 112417. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112417.
9. Grossman A., Vermerris W. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019. V. 56. P. 112–120. DOI: 10.1016/j.copbio.2018.10.009.
10. Parit M., Jiang Z. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 165. P. 3180–3197. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.173.
11. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 1. С. 16–25. DOI: 10.31857/S0044185622010028.
12. Кокшаров С.А., Лепилова О.В., Алеева С.В. // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 3. С. 256–268. DOI: 10.31857/S0044185623700316.
13. Логинова В.А., Чешкова А.В., Фролова Т.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 64–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.
14. Lazić B.D., Pejić B.M., Kramar A.D., Vukčević M.M., Mihajlovski K.R., Rusmirović J.D., Kostić M.M. // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 697–709. DOI: 10.1007/s10570-017-1575-4.
15. Camano S., Behary N., Vroman P., Campagne C. // *J. Eng. Fibers Fabr.* 2014. V. 9. N 4. P. 56–68. DOI: 10.1177/155892501400900407.
16. Marcuello C., Chabbert B., Berzin F., Bercu B., Molinari M., Aguié-Béghin V. // *Materials*. 2023. V. 16. N 6. 2440. DOI: 10.3390/ma16062440.
17. Zhao Y., Yue J., Tao L., Liu Y., Shi S.Q., Cai L., Xiao S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 158. P. 1135–1140. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.060.
18. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kalinin E.N., Kornilova N.L. // *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 192. 116088. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116088.
19. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. // *Autex Res. J.* 2015. V. 15. N 3. P. 215–225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003.
20. Blervacq A.-S., Moreau M., Duputié A., Hawkins S. // *Biomolecules*. 2023. V. 13. N 3. 435. DOI: 10.3390/biom13030435.
21. Cao S., Deyholos M.K., Elbaum R., Blervacq A.-S., Moreau M., Duputié A., De Waele I., Duponchel L., Hawkins S. // *Front. Plant Sci.* 2022. V. 13. 976351. DOI: 10.3389/fpls.2022.976351.
- N 3. P. 107–115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
4. Argyropoulos S.D., Crestini C., Dahlstrand C., Furusjö E., Gioia C., Jedvert K., Henriksson G., Hultberg C., Lawoko M., Pierrou C., Samec J.S.M., Subbotina E., Wallmo H., Wimby M. // *ChemSusChem*. 2023. e202300492. DOI: 10.1002/cssc.202300492.
5. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chertvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantiev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zанин А.А., Krivoborodov E.G., Karimov O.H., Flid V.R., Loginova M.E., Kozlovsky I.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 5–122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
6. Evstigneyev E.I. // *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2022. N 1. P. 11–33 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprn.2022019211.
7. Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 9037–9046. DOI: 10.1021/acsschemeng.8b01371.
8. Szalaty T.J., Klapiszewski Li., Jesionowski T. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 301. 112417. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112417.
9. Grossman A., Vermerris W. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019. V. 56. P. 112–120. DOI: 10.1016/j.copbio.2018.10.009.
10. Parit M., Jiang Z. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 165. P. 3180–3197. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.173.
11. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. N 1. P. 13–21. DOI: 10.1134/S2070205122010026.
12. Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. N 3. P. 337–348. DOI: 10.1134/S2070205123700387.
13. Loginova V.A., Cheshkova A.V., Frolova T.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 64–70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.
14. Lazić B.D., Pejić B.M., Kramar A.D., Vukčević M.M., Mihajlovski K.R., Rusmirović J.D., Kostić M.M. // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 697–709. DOI: 10.1007/s10570-017-1575-4.
15. Camano S., Behary N., Vroman P., Campagne C. // *J. Eng. Fibers Fabr.* 2014. V. 9. N 4. P. 56–68. DOI: 10.1177/155892501400900407.
16. Marcuello C., Chabbert B., Berzin F., Bercu B., Molinari M., Aguié-Béghin V. // *Materials*. 2023. V. 16. N 6. 2440. DOI: 10.3390/ma16062440.
17. Zhao Y., Yue J., Tao L., Liu Y., Shi S.Q., Cai L., Xiao S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 158. P. 1135–1140. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.060.
18. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kalinin E.N., Kornilova N.L. // *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 192. 116088. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116088.
19. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. // *Autex Res. J.* 2015. V. 15. N 3. P. 215–225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003.
20. Blervacq A.-S., Moreau M., Duputié A., Hawkins S. // *Biomolecules*. 2023. V. 13. N 3. 435. DOI: 10.3390/biom13030435.

22. Faleva A.V., Pikovskoi I., Pokryshkin S., Chukhchin D.G., Kosyakov D.S. // *Polymers*. 2022. V. 14. 964. DOI: 10.3390/polym14050964.
23. Зун Н.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6767.
24. Сизиков В.С., Лавров А.В. // *Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики*. 2018. Т. 18. № 6. С. 911–931. DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-911-931.
25. Платов Ю.Т., Платова Р.А., Молодкина П.Г. // *Журн. прикл. спект.* 2020. Т. 87. № 6. С. 897–904. DOI: 10.1007/s10812-021-01105-7.
26. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Журн. прикл. спект.* 2020. Т. 87. № 5. С. 694–699. DOI: 10.1007/s10812-020-01069-0.
27. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. // *Журн. прикл. спект.* 2021. Т. 88. № 4. С. 603–610. DOI: 10.1007/s10812-021-01240-1.
28. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 53–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
29. Карпунин И.И., Голуб. И.А., Казакевич П.П. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки. Минск.: Беларуская навука. 2013. 96 с.
30. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. IR Spectroscopy. In: Structure determination of organic compounds. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009. 67 p. DOI: 10.1007/978-3-540-93810-1_7.
31. Деркачева О.Ю., Цыпкин Д.О. // *Журн. прикл. спект.* 2017. Т. 84. № 6. С. 993–999. DOI: 10.1007/s10812-018-0588-6.
32. Афанасьев Н.И., Прокшин Г.Ф., Личутина Т.Ф., Гусаква М.А., Вишнякова А.П., Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. // *Журн. прикл. хим.* 2007. Т. 80. № 10. С. 1695–1698. DOI: 10.1134/S1070427207100254.
33. Day A., Ruel K., Neutelings G., Cr n n D., David H., Hawkins S., Chabbert B. // *Planta*. 2005. V. 222. N 2. P. 234–245. DOI: 10.1007/s00425-005-1537-1.
34. Lepilova O., Spigno G., Aleeva S., Koksharov S. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2017. V. 19. N 1. P. 31–40. DOI: 10.18321/ectj500.
35. Chang X.F., Sun J.S., Xu Z., Zhang F., Wang J., Lv K., Dai Z. // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2019. V. 583. 123979. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123979.
36. Поленов Ю.В., Слизнев В.Н., Лапшина С.Б., Кокшаров С.А., Николаев А.В., Егорова Е.В. // *Журн. общ. хим.* 2006. Т. 76. № 7. С. 1138–1142.
21. Cao S., Deyholos M.K., Elbaum R., Blervacq A.-S., Moreau M., Duputi  A., De Waele I., Duponchel L., Hawkins S. // *Front. Plant Sci*. 2022. V. 13. 976351. DOI: 10.3389/fpls.2022.976351.
22. Faleva A.V., Pikovskoi I., Pokryshkin S., Chukhchin D.G., Kosyakov D.S. // *Polymers*. 2022. V. 14. 964. DOI: 10.3390/polym14050964.
23. Duy N.V., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 75–83 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6767.
24. Sizikov V.S., Lavrov A.V. // *Nauchno-Tekh. Vest. Inform. Tekhnol. Mekhan. Optiki*. 2018. V. 18. N 6. P. 911–931 (in Russian). DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-911-931.
25. Platonov Yu.T., Platova R.A., Molodkina P.G. // *J. Appl. Spectrosc.* 2020. V. 87. N 6. P. 1029–1036. DOI: 10.1007/s10812-021-01105-7.
26. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *J. Appl. Spectr.* 2020. V. 87. N 5. P. 779–783. DOI: 10.1007/s10812-020-01069-0.
27. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. // *J. Appl. Spectr.* 2021. V. 88. N 4. P. 781–788. DOI: 10.1007/s10812-021-01240-1.
28. Chertvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Movsumzade E.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 53–58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
29. Karpunin I.I., Golub. I.A., Kazakevich P.P. Chemistry of flax and advanced technologies for its in-depth processing. Minsk.: Belarusskaya navuka. 2013. 96 p. (in Russian).
30. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. IR Spectroscopy. In: Structure determination of organic compounds. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009. 67 p. DOI: 10.1007/978-3-540-93810-1_7.
31. Derkacheva O.Yu., Tsyppkin D.O. // *J. Appl. Spectr.* 2018. V. 84. N 3. P. 1066–1071. DOI: 10.1007/s10812-018-0588-6.
32. Afanas'ev N.I., Prokshin G.F., Lichutina T.F., Gusakova M.A., Vishnyakova A.P., Sukhov D.A., Derkacheva O.Yu. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 10. P. 1724–1727. DOI: 10.1134/S1070427207100254.
33. Day A., Ruel K., Neutelings G., Cr n n D., David H., Hawkins S., Chabbert B. // *Planta*. 2005. V. 222. N 2. P. 234–245. DOI: 10.1007/s00425-005-1537-1.
34. Lepilova O., Spigno G., Aleeva S., Koksharov S. // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2017. V. 19. N 1. P. 31–40. DOI: 10.18321/ectj500.
35. Chang X.F., Sun J.S., Xu Z., Zhang F., Wang J., Lv K., Dai Z. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2019. V. 583. 123979. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123979.
36. Polenov Yu.V., Sliznev V.V., Lapshina S.B., Nikolaev A.V., Egorova E.V., Koksharov S.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. V. 76. N 7. P. 1090–1094. DOI: 10.1134/S1070363206070141.

Поступила в редакцию 13.12.2023

Принята к опубликованию 04.04.2024

Received 13.12.2023

Accepted 04.04.2024