

DOI: 10.32864/polymmattech-2023-9-4-105-115

УДК 676.084

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ КАК ОСНОВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

М. А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ⁺, С. В. НЕСТЕРОВА

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Несмотря на то, что лигносульфонаты являются предметом исследования технологии производства целлюлозы, которая утрачивает свое ведущее место в общем списке производств волокнистой массы, достижения, связанные с использованием лигносульфонатов, позволяют полностью вовлечь этот продукт в переработку.

Цель работы — анализ современных направлений модифицирования лигносульфонатов с учетом их реакционной способности, обобщение перспектив расширения областей применения лигносульфонатов и их производных.

Маркетинговый прогноз по промышленному использованию лигносульфонатов показывает непрерывно увеличивающийся интерес к этому продукту. Некоторый спад публикаций с исследованиями, связанными с лигносульфонатами, завершился примерно десять лет назад. Так как в основе лигносульфонатов лежит фенолпропановая единица, то наиболее часто в способах модифицирования рассматриваются реакции замещения атомов водорода в ароматическом кольце. Сульфогруппа в лигносульфонатах является достаточно прочно связанной с пропановой цепью и поэтому работ в этом направлении проводится значительно меньше. Еще одним реакционноспособным центром в молекуле лигносульфонатов является фенольный гидроксил, водород которого способен вступать в реакции нуклеофильного замещения. В статье рассмотрена реакционная способность лигносульфонатов в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения: нитрования, нитрозирования, сульфирования, галогенирования, ацилирования, меркурирования, оксиметилирования, азосочетания, карбоксиметилирования, оксипропилирования. Обсуждены экологические последствия применения лигносульфонатов. Приведены многочисленные примеры применения лигносульфонатов по новым направлениям в фармацевтике, производстве ионных жидкостей, суперконденсаторов, синтезе сополимеров, антикоррозионных присадок, пищевой упаковки, антипиренов.

Ключевые слова: лигносульфонаты, электрофильное и нуклеофильное замещение, нитрование, нитрозирование, сульфирование, галогенирование, ацилирование, меркурирование, оксиметилирование, азосочетание, карбоксиметилирование, оксипропилирование, производные лигносульфонатов и их свойства.

ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS OF LIGNOSULFONATES AS THE BASIS FOR PROMISING DIRECTIONS FOR WOOD PROCESSING

M. A. ZILBERGLEIT⁺, S. V. NESTEROVA

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

Despite the fact that lignosulfonates are the subject of research in pulp production technology, which is

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: mazi@list.ru

losing its leading place in the general list of pulp production, advances associated with the use of lignosulfonates make it possible to fully involve this product in processing.

The aim of the work is the analysis of modern directions of lignosulfonates modification taking into account their reactivity, generalisation of perspectives of expansion of application areas of lignosulfonates and their derivatives.

The marketing forecast for the industrial use of lignosulfonates shows a continuously increasing interest in this product. The decline in lignosulfonate-related research publications ended approximately ten years ago. Since lignosulfonates are based on a phenylpropane unit, the modification methods most often involve substitution reactions of hydrogen atoms in the aromatic ring. The sulfonic group in lignosulfonates is quite tightly bound to the propane chain and therefore much less work is being done in this direction. Another reactive center in the lignosulfonate molecule is the phenolic hydroxyl hydrogen, which is capable of undergoing nucleophilic substitution reactions. The article examines the reactivity of lignosulfonates in reactions of electrophilic and nucleophilic substitution: nitration, nitrosation, sulfonation, halogenation, acylation, mercuration, oxymethylation, azo coupling, carboxymethylation, oxypropylation. The environmental consequences of the use of lignosulfonates are discussed. Numerous examples of the use of lignosulfonates in new areas in pharmacy, the production of ionic liquids, supercapacitors, the synthesis of copolymers, anti-corrosion additives, food packaging, and fire retardants are given.

Keywords: lignosulfonates, electrophilic and nucleophilic substitution, nitration, nitrosation, sulfation, halogenation, acylation, mercurisation, oxymethylation, azo-coupling, carboxymethylation, oxypropylation, lignosulfonate derivatives and their properties.

Введение

Производство целлюлозы согласно [1] занимает 1,5% в балансе общего производства целлюлозы. При этом в качестве побочного продукта образуются лигносульфонаты (ЛС) в количестве 436–500 кг на 1 тонну целлюлозы. Это, в основном, частично сульфитированный лигнин, неорганические соли и редуцирующие вещества. Благодаря значительной реакционной способности спрос на ЛС не снижается, и по данным агентства маркетинговых исследований «Mega Research» на период 2015–2025 годы прогнозируется рост их потребления на 25%. Аналогичные данные приводит компания «Transparency Market Research» — по прогнозу на 2016–2024 годы рост в денежном выражении должен составить 691–960,2 млн долларов США. Число публикаций, относящихся к ЛС, по данным «ScienceDirect» претерпели значительные изменения: до 1998 года наблюдался подъем, затем спад примерно до 50–80 публикаций в год и вновь подъем, начиная с 2012 года. В 2020 году уже 350 публикаций.

Имея в своем составе ароматическое ядро, активированное электронодонорными заместителями, в первую очередь гидроксид- и метоксигруппами, ЛС способны вступать в реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу, а также в реакции нуклеофильного замещения по гидроксиду в боковой цепи и по фенольному гидроксиду. Ранние результаты проведения реакций электрофильного и нуклеофильного замещения с различными производными лигнина и модельными соединениями приведены в [2]. С тех пор накоплен новый опыт, относящийся к этому вопросу. Если рассмотреть даже традиционные способы использования ЛС, то можно отметить смещение в сторону использования модифицированных ЛС. Таким образом, вновь воз-

никший интерес к ЛС опять заставил возвратиться к вопросам, связанным с их реакционной способностью, а также позволил определить новые, иногда совершенно неожиданные области его использования. В настоящее время существует разрыв между результатами научных исследований и их использованием при изготовлении товарных продуктов на основе ЛС, что является препятствием к росту рынка продуктов на основе технических ЛС.

Цель работы — анализ современных направлений модифицирования ЛС с учетом их реакционной способности, обобщение перспектив расширения областей применения ЛС и их производных.

Для реализации этой цели предусматривается оценить возможность использования реакционной способности ЛС в химических реакциях различных типов.

Способы модифицирования лигносульфонатов

Оксипротилирование В исследовании [3] повторена работа [4] с той лишь разницей, что в первой использовали ЛС, а во второй — сульфатный лигнин. Реакцию проводили при температуре 180 °С в щелочной среде в течение 60–90 мин. Модифицированные ЛС имели степень пропоксилирования в диапазоне от 19% до 49%. Они сохраняли высокую растворимость в воде и высокую устойчивость при высаливании, в то время как их межфазная активность резко увеличивалась, по сравнению с исходным ЛС. Водные растворы пропоксилированного ЛС характеризуются очень низким межфазным натяжением порядка 10^{-1} – 10^{-2} мН/м. На основании полученных данных авторы рекомендуют рассмотреть пропоксилированные ЛС в процессах добычи нефти.

Оксиметилирование Как следует из [5, 6], данную реакцию следует проводить при 80 °С с использованием 8% раствора гидроксида натрия и 37%

раствора формальдегида. Авторы исследовали реакционную способность ЛС хвойных и лиственных пород (три ЛС из лиственных и три из хвойных пород) и установили, что ЛС аммония хвойных пород наилучшим образом подходит для этой реакции. Работы направлены на повышение реакционной способности ЛС для получения фенол-формальдегидных смол.

Карбоксиметилирование В работах [7, 8] описана процедура карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой в среде изопропилового спирта при температурах 25 °С и 50 °С. Показано, что модифицированные таким образом ЛС используются для предварительной обработки шкур при хромовом дублении. В итоге это обеспечивает высокую термостойкость кожи и увеличивает эффективность использования хромового дубителя.

Прививка акриловой кислоты В работе [9] описана прививка к ЛС акриловой кислоты, инициатор — перекись водорода и реактив Фентона, температура 50 °С и время $t = 2$ ч. Авторы этой работы считают, что прививка идет с участием фенольного гидроксила и отрицают хиноидную природу реакции.

Карбоксилрование Карбоксилированные диоксидом углерода ЛС могут быть получены прямым добавлением диоксида углерода (реакция Кольбе — Шмидта) к соли ЛС или добавлением бикарбоната натрия, который является источником диоксида углерода. В первом способе лигносульфонатную соль обрабатывают сильным основанием (гидроксид натрия), и затем диоксид углерода приводят в контакт со щелочным ЛС при повышенных температурах и давлениях. Давление может составлять от 5 атм до примерно 50 атм, а температура — от 100 °С до 300 °С. После завершения реакции содержимое охлаждают и карбоксилированный ЛС нейтрализуют кислотой. Альтернативный способ карбоксилрования ЛС с диоксидом углерода включает обработку лигносульфонатной соли сильным основанием, таким как гидроксид натрия, а затем — контактирование щелочного ЛС с бикарбонатом натрия при тех же условиях. В этом альтернативном способе бикарбонат натрия выделяет диоксид углерода, который реагирует с лигносульфонатной солью и карбоксилрует ее. После завершения реакции карбоксилированная лигносульфонатная соль нейтрализуется под действием разбавленного раствора кислоты. Присутствие карбоксильных групп подтверждено ИК-спектрами [10]. В дальнейшем к этому методу интерес был потерян, так как окисление воздухом или карбоксиметилирование позволило получать аналогичные результаты более простым путем.

Азосочетание Достаточно редкую для ЛС реакцию азосочетания осуществил А. Ф. Гоготов с соавторами [11], которые провели процесс с диазосульфаниловой кислотой. Имеется еще несколько публикаций на эту тему [12, 13]. Реакции азосочетания пока нашли лишь небольшое практическое применение для решения некоторых задач в химии лигнина.

Гидролиз в щелочной среде Используется обычно для снижения молекулярной массы. В работе [14] описан процесс, который проводили при температуре 116–180 °С для ЛС с общей формулой $C_9H_{11,18}O_{4,94}N_{0,903}S_{0,40}(OCH_3)_{0,73}$. В пределах изученных условий наблюдали небольшое повышение содержания фенольных гидроксильных групп, содержание ароматических протонов возрастало на 20–40%, средневесовая молекулярная масса падала в 1,5–2 раза, среднечисловая молекулярная масса практически не изменялась, соответственно, уменьшалась полидисперсность ЛС. Так как возрастало содержание фенольных гидроксильных групп, то и росла способность такого лигнина участвовать в реакциях образования фенол-формальдегидных смол.

Нитрозирование Хабаров Ю. Г. и сотрудники [15], очевидно, впервые провели нитрозирование ЛС *in situ* солями биогенных металлов (медь, цинк, железо) и показали, что обменная емкость модифицированных ЛС достаточно существенно увеличивается по сравнению с исходным ЛС.

Нитрование Известно, что древесина легко нитруется растворами азотной кислоты при невысоких температурах, начиная с концентрации кислоты 2% и выше. Впервые нитрование ЛС описано в работе [16]. Хабаров Ю. Г. с соавторами провели синтез хелатного соединения путем нитрования ЛС в присутствии солей железа [17, 18].

Сульфирование Сульфирование выполняют с целью повышения степени сульфирования ЛС, что увеличивает его кислотность и растворимость. Сульфированием агентом является 95%-ная серная кислота, температура, как правило, не выше 40 °С. Сульфирование серной кислотой увеличивает содержание органически связанной сульфоновой кислоты в исходном лигниновом соединении до содержания сульфоновой кислоты не менее 1,7 моль на моль лигнина, обеспечивая при этом водорастворимость продукта в широком диапазоне уровней pH, особенно в кислой среде. Такая обработка позволяет повысить содержание сульфогрупп до 4,1 ммоль/г [19].

Хлорирование Хлорирование ЛС приводит к отщеплению сульфогрупп и метоксильных групп в виде метанола и, очевидно, по этой причине серьезного распространения не получило [2]. Тем не менее, последнее упоминание о хлоралкалисульфитолигнине — разжижителе буровых растворов — имеется в источнике [20]. Поиск показал, что данный продукт получен хлорированием сульфитного экстракта, полученного после проведения реакции под давлением с аммиаком [21]. Средний элементный состав соединения составлял: 43–46% С, 3,1–3,5% Н, 25,0–28,8% О, 2,0–2,6% S, 0,9–1,0% N, 15,0–23,0% Cl.

Меркурирование Известно, что фенолы являются одним из наиболее легко меркурирующихся соединений [22]. Механизм реакции — электрофильное замещение. Электрофильный реагент — ион ртути. Пример использования такой реакции приведен в работе [23]. В источнике [24] описано разделение смеси

хлорида ртути и ЛС через полимерную мембрану. Извлечение ртути из ее чистого раствора составляет около 81% за 1 ч при температуре 25 °С. Извлечение ртути и ЛС из их смеси составляет около 50%.

Известны и более редкие виды модифицирования ЛС [25], среди которых гидроксипропилсульфирование, получение эфиров с метанолилфенолом (моногоксибензиловым спиртом), окисление перекисью водорода, сульфометилирование, окисление надуксусной кислотой и сульфометилирование, фенолирование с последующим сульфитированием, реакция взаимодействия ЛС с 4-гидроксиметилфенолом.

Алкилирование Дайлянь Чжуцунци и Цинь Шаньши Ао провели алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса) ЛС диметилацеталем формальдегида (диметоксиметаном) [26]. Этот алкилирующий агент широко известен как вспениватель для пенополиуретанов. Так как диметоксиметан

имеет две одинаковые концевые группы, то одновременно с алкилированием происходит сшивка ЛС по схеме (рис. 1).

Ацилирование Ацилирование ранее рассматривали в химии лигнина только как один из методов анализа. Наличие в ЛС фенольных и гидроксильных групп позволяет провести ацилирование с использованием стандартных методик [27, 28]. В приведенных публикациях полученные ацилированные соединения рассматривают как модифицированные продукты, которые могут найти различное практическое применение.

Аминирование Введение в ЛС аминогруппы представляет несомненный интерес для получения полимера, обладающего основным центром [29]. Реакцию аминирования провели между ЛС, триэтиленetetраамином и глутаровым альдегидом при температурах 60–90 °С в течение 2–5 ч. Схема реакции, предложенная автором, приведена ниже (рис. 2).

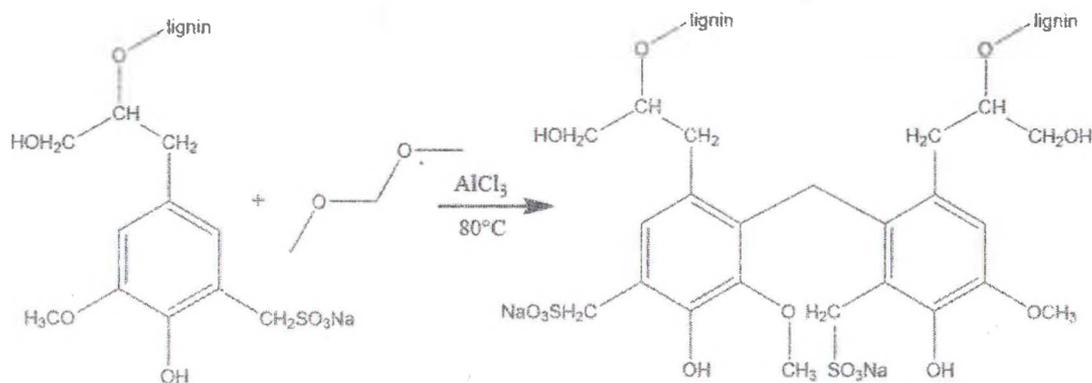


Рисунок 1 — Схема алкилирования ЛС диоксиметаном
Fig. 1 — Scheme for alkylation of lignosulfonate with dioxymethane

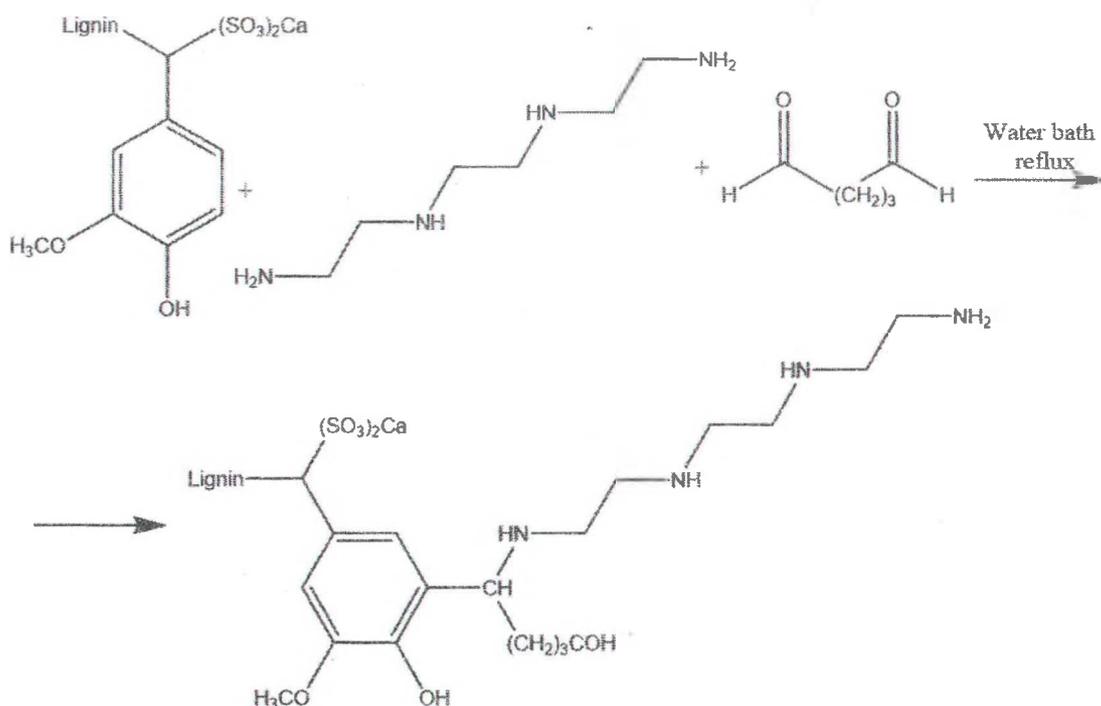


Рисунок 2 — Реакция аминирования ЛС триэтиленetetраамином и глутаровым альдегидом
Fig. 2 — Lignosulfonate amination reaction with triethylenetetraamine and glutaric aldehyde

Новые направления применения лигносульфонатов

Экологические последствия применения ЛС Согласно ГОСТ 12.1.007 ЛС относят к 4 классу опасности, т. е. вещества малоопасные. Российские авторы показали, что присутствие в сточной воде ЛС натрия положительно сказывается на скорости прироста численности рачка *Daphnia cristata* Sars [30]. Так как в некоторых стандартах уменьшение численности дафний является нежелательным показателем, то по этим данным следует признать, что ЛС не токсичны для водной фауны.

В исследовании [31] показано, что ЛС являются совершенно безопасным компонентом в дорожном строительстве. Результаты анализа ЛС кальция в дорожном покрытии показывают, что последний не содержит определяемые количества 2,3,7,8-тетрахлордифеннофурана или 2,3,7,8-тетрахлордифенно-*n*-диоксина. Анализ содержания в ЛС токсичных элементов показал, что барий, кадмий, ртуть, селен и серебро не были обнаружены. Остальные токсичные элементы присутствуют на уровне ниже максимальной концентрации. Аналогичные исследования отрицают острую и хроническую токсичность ЛС при исследовании кожи, глаз, желудка крыс, кроликов и рыб [32].

В другом исследовании сообщается о фитотоксичности трех коммерческих ЛС к садовым культурам, хлопку и табаку [33]. Однако в этой работе также использовали ингредиенты для изготовления пестицидных составов.

ЛС не должны представлять опасности для грунтовых вод. В работе [34] показано, что не ожидается серьезных загрязнений грунтовых вод даже на уровне 50 тонн/акр. Применение обычных 1,3–5,0 тонн/акр при укладке дорог и борьбе с пылью не ведет к серьезным последствиям.

Фармация Во многих случаях фармацевтические свойства медицинских препаратов находятся в непосредственной связи с их окислительно-восстановительными свойствами [35]. В монографии [36] указывают, что «...поскольку лигнин относится к полифункциональным редокс-полимерам, в окислительно-восстановительных взаимодействиях участвуют все реакционно-активные группы органического материала, определяющие их редокс-свойства. Это, в свою очередь, может привести к реализации в гомогенной среде целого ряда химических реакций, протекающих по различным механизмам». Окислительно-восстановительные свойства лигнина обусловлены наличием в нем фенольных гидроксильных групп, которые образуют классическую систему «фенол–хинон». Таким образом, несмотря на то, что интерес к лигнину как к возможному лекарственному средству появился сравнительно недавно, возможность его использования не оспаривается.

В патенте [37] указано, что ЛС обладает высокой активностью в отношении ВИЧ-1 *in vitro*. Механизм действия заключается главным образом в бло-

кировке связывания вируса ВИЧ-1 с клетками-мишенями, тем самым блокируется инфекция. ЛС также оказывает значительное ингибирующее действие на CD4-зависимую и ин-зависимую инфекцию ВИЧ-1. Кроме того, результат экспериментов по слиянию клеток показывает, что ЛС играет роль ингибитора интеграции, опосредованной белком вирусной оболочки ВИЧ-1. Наконец, эксперименты по цитотоксичности показывают, что ЛС не является токсичным для клеток в эффективных противовирусных концентрациях.

Аналогичная активность описана в работах [38–40]. ЛС оказались эффективными против вируса герпеса *HSV-1* и *HSV-2*, причем ингибирование было пропорционально средней молекулярной массе препарата [41]. Авторы отмечают, что сочетание сильно гидрофобной и сильно гидрофильной групп в ЛС делают этот химически модифицированный биополимер интересным для дальнейшей работы.

Показано, что лигносульфоновая кислота является обратимым и неконкурентным ингибитором α-глюкозидазы, что указывает на ее способность связываться как с ферментным, так и с ферментно-субстратным комплексом. Введение глюкозы и лигносульфоновой кислоты приводит к задержке поглощения глюкозы, по сравнению с введением только глюкозы, и снижению концентрации глюкозы в крови. Это предполагает ингибирование переноса глюкозы через кишечник. Авторы предложили использовать лигносульфоновую кислоту в лечении сахарного диабета [42]. Более того, кормление лигносульфоновой кислотой мышей с диабетом подавляло повышение уровня глюкозы в сыворотке, наблюдаемое у необработанных контрольных животных [43].

Авторы патента раскрывают возможность использования ЛС для ингибирования клеточной пролиферации, т. е. разрастания ткани организма путем размножения клеток делением, и ингибирования тромбообразования [44].

Успешное использование модифицированного ЛС (гибрид MgO–SiO₂/ЛС) для сорбции ибупрофена описано в [45].

Ионные жидкости В 2019 году появилось сообщение о достаточно простом способе получения ионных жидкостей с использованием ЛС путем проведения катионного обмена с TrisEG (tris-[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]amine) — температурный переход — минус 13 °С [46]. К сожалению, авторы привели достаточно абстрактные сведения, для какой цели может быть использована такая жидкость.

ЛС применяют в синтезе жидкостей, сильно поляризующихся в присутствии магнитного поля, феррофлюидов на основе магнетита. Нитрозирование позволяет модифицировать ЛС, увеличивая их пептизирующие свойства. Изучено влияние молекулярной массы на динамику формирования магнитной активности феррожидкости. Высокая молекулярная масса ЛС, выше 20 кДа, позволяет получать феррожидкости с самой высокой отно-

сительной магнитной проницаемостью. Наилучшие результаты наблюдали для обычных кислотных сульфитных ЛС [47].

Основа для суперконденсаторов Суперконденсаторы (их также называют электрохимическими конденсаторами, ионисторами, ультраконденсаторами, двухслойными электрохимическими конденсаторами) привлекли к себе пристальное внимание в связи с их большими значениями удельной мощности, длительным сроком службы и быстрым процессом зарядки.

Как известно, двойной электрический слой образуется при контакте твердого вещества с жидкостью. Если в качестве твердого вещества использовать высокодисперсные материалы, то можно получить очень высокие значения площади поверхности контакта, а значит, и площади поверхности двойного электрического слоя. В этом плане ЛС, очевидно, являются самыми дешевыми источниками углерода.

F. Fu с соавторами [48] приводят пример получения из ЛС идеального пористого сорбента путем реакции с использованием нетоксичного оксалата цинка в качестве порообразующего вещества, что позволяет избежать повреждения оборудования и усадку лигнина во время карбонизации. Полученный сорбент имеет большую удельную поверхность, хорошую пористость, и рациональное распределение пор по размерам. Емкость образца составляет 320 Ф/г при 1,0 А/г в трехэлектродной системе, стабильность цикла — остаточная емкость 93,5% после 10000 циклов при 5,0 А/г. Кроме того, при сборке в симметричные суперконденсаторы в телевом электролите ПВА / КОН удельная емкость составляет 274 Ф/г при 0,5 А/г с высокой удельной плотностью энергии (9,75 Вт/кг при 6157,9 Вт/кг). Эти электрохимические характеристики показывают, что готовый продукт должен иметь большие перспективы для устройств хранения энергии.

Возможно успешное проведение прямой карбонизации промышленных отходов ЛС натрия без дополнительного активирующего агента [49]. Приготовленный образец наполнителя в конденсаторе характеризуется достаточно высокой удельной поверхностью $903 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, высоким содержанием кислорода 8,11%, азота — 1,76%. При использовании в качестве электродных материалов для симметричных суперконденсаторов для электролита 7М КОН была получена емкость 247 Ф/г, объемная емкость $240 \text{ Ф} / \text{см}^3$ и поверхностная емкость $27,4 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при плотности тока 0,05 А/г. Показана стабильность после 20000 циклов при двух различных значениях тока. ЛС использовали и для добавки в электролит [50]. ЛС в качестве электролитных добавок увеличивают общую емкость суперконденсатора до 33%. Кроме того, электролит с ЛС характеризуется повышенной способностью работать в тяжелых режимах. Испытания на цикличность подтвердили отсутствие какого-либо значительного влияния добавок ЛС в электролит на долговечность суперконденсатора.

Относительное изменение емкости после 5000 циклов гальваностатического заряда/разряда составило около 4,5% для менее пористого углерода и 4,2% для более пористого углерода, соответственно. Кроме того, исследования, проведенные с тремя электродами, доказали, что добавление ЛС в электролит приводит к развитию обратимой окислительно-восстановительной системы на аноде. Высказано предположение, что, значительная окислительно-восстановительная активность обусловлена группами хинонового типа.

Антипирены Механизм действия антипиренов очень сложен и фактически базируется на различного рода теориях, которые часто противоречат экспериментальному материалу. Поэтому подбор подходящих антипиренов ведется чаще всего «вслепую». Поэтому использование ЛС достаточно случайно, однако, как будет показано ниже, приводит к значительному эффекту.

Древесностружечные плиты (ДСП) из древесной муки, как и другие изделия из древесины, требуют добавления антипиренов для снижения их высокого уровня воспламеняемости. В исследованиях для снижения воспламеняемости плит использовали отходы ЛС кальция в качестве дешевого антипирена [51]. Применение 15% ЛС снижает пиковую теплоотдачу на 25%, совместное применения ЛС и полифосфата аммония дополнительно снижает теплоотдачу ДСП до 40%.

Применение ЛС в композиции с полиамидом в сочетании с фосфинатом алюминия и фосфинатом цинка [52] или пенополиуретаном также подтвердили свойства ЛС как антипирена [53, 54]. Кроме того, в исследованиях отмечено уменьшение количества дыма и окиси углерода.

Производство бумаги Интересные данные по приданию гидрофобности бумажному волокну приведены в работе [55]. При послойном нанесении ЛС и растворов, содержащих Cu^{2+} , гидрофильность бумажной поверхности была полностью потеряна. Угол смачивания изменялся от 0° до $104,8^\circ$.

Краткий обзор использования ЛС в производстве бумаги представлен в [56]. Авторы приводят ряд интересных сведений об улучшении качества бумаги, получаемой из вторичного сырья.

Пищевая упаковка В источнике [57] сообщается о получении и характеристике желатин-лигниновых пленок, которые используются в качестве упаковки для филе лосося. Включение лигнина улучшает качество филе лосося, уменьшая количество карбонильных групп белков, образующихся в мышцах атлантического лосося сразу после обработки под высоким давлением. Более того, включение лигнина снижает окисление липидов на поздних стадиях холодного хранения. Кроме того, исследована способность желатин-лигносульфонатных пленок сохранять филе сардины при охлажденном хранении в сочетании с обработкой под высоким давлением [58]. Включение ЛС усиливало антиоксидантные свойства (удаление радикалов и вос-

становление ионов трехвалентного железа) желатиновых пленок, которые практически не изменялись в течение четырех недель хранения при комнатной температуре. Пленки желатин-лигнин придают стабильность при хранении охлажденных сардин, особенно в сочетании с обработкой под высоким давлением.

В исследовании [59] показано, что совместное применение фермента лакказы и ЛС в картонной пищевой упаковке привело к снижению содержания кислорода в камере для испытаний на воздухопроницаемость. Так, в присутствии картона, покрытого ЛС и лакказой, через 6 дней при 23 °С и 100%-ной относительной влажности содержание кислорода в воздухонепроницаемых камерах снизилось с 1,0% (синтетический газ, состоящий из 99% азота и 1% кислорода) до 0,3%. При этом содержание кислорода оставалось неизменным в контрольных экспериментах без фермента. Одновременно отмечено повышение механических свойств покрытия.

Возможность получения наночастиц углерода рассмотрена в работах [60, 61]. В обоих случаях пиролиз идет со вторым компонентом: хитозаном или акрилонитрилом. Эти исследования, по мнению авторов, открывают возможность многообещающего способа разработки пригодных для промышленного применения углеродных волокон с желаемыми механическими свойствами.

Антикоррозионный реагент Традиционные антикоррозионные реагенты представлены широким рядом соединений, включающих нитриты, молибдаты, хроматы, бензоаты, соли коричной кислоты, алифатические амины и их соли, аминспирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, амины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т. д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т. д.) гетероциклы, тиолы, полисульфиды, тиосемикарбазиды, сульфиды, сульфоксиды, сульфонаты, тиобензамиды, тиокарбаматы, тиомочевины, тиосульфокислоты, тиофены, серосодержащие триазолы и тетразолы, тиоцианаты, меркаптаны, тиофосфаты, пирофосфаты, фосфорамиды, фосфоновые кислоты, фосфонаты, диалкил- и диарилфосфаты). Это никак не укладывается в понятие «зеленая химия», которая направлена на создание химических продуктов и процессов, снижающих или исключаящих использование и образование опасных веществ. В этом случае ингибиторы коррозии должны не только эффективно функционировать, но и снижать воздействие на окружающую среду путем разложения на нетоксичные продукты распада. Одними из перспективных веществ, отвечающих принципам «зеленой химии», являются ЛС, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии [25, 62–64].

Выводы

Накопление в окружающей среде отходов синтетических полимеров ставит перед промышленно-

стью задачи по переходу на продукцию, которая способна подвергаться биоразложению в приемлемые сроки. На наш взгляд, одним из немногих источников продукции, которые отвечают этому требованию, являются многотоннажные отходы целлюлозно-бумажной промышленности — технические ЛС. Таким образом, несмотря на то, что ЛС являются побочным продуктом «умирающего» процесса производства целлюлозы, они позволяют в значительной степени решить проблемы защиты окружающей среды. Объем использования ЛС в традиционных областях, в первую очередь в строительстве, растет. Наличие в ЛС различного рода функциональных групп открывает широкие перспективы для получения модифицированных ЛС, которые обладают широким спектром практически значимых свойств. Намечаются новые пути использования ЛС: фармацевтика, антипирены, сополимеры, антикоррозионные агенты, пищевая упаковка, ионные жидкости, суперконденсаторы

Обозначения

ЛС — лигносульфонат.

Литература

1. ИТС 1-2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона Введ. 2016-07-01. М.: Бюро НДТ, 2015. 479 с.
2. Шорыгина Н. И., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
3. Hornof V., Hombek R. Surface-Active Agents Based on Propoxyated Lignosulfonate // Journal of Applied Polymer Science, 1990, vol. 41, pp. 2392–2398. doi: 10.1002/app.1990.070410939
4. Wu L. C. F., Glasser W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin // Journal of Applied Polymer Science, 1984, vol. 29, is. 4, pp. 1111–1123. doi: 10.1002/app.1984.070290408
5. Alonso M. V., Rodriguez J. J., Oliet M., Rodriguez F., Garcia J., Gilarranz M. A. Characterization and Structural Modification of Ammoniac Lignosulfonate by Methylation // Journal of Applied Polymer Science, 2001, vol. 82, is. 11, pp. 2661–2668. doi: 10.1002/app.2119
6. Дудынов С. В. Теоретические принципы создания разжижителей для цементных систем // RuCEM. RU : интернет-журнал о цементе. 2020 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rucem.ru/statyi/bgtu11.php> (дата обращения: 01.08.2020).
7. Базарнова Н. Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации : автореф. дис. док. хим. наук : 05.21.03. Красноярск, 1999. 40 с.
8. Chursin V. I. Synthesis and Use of Carboxymethylated Lignosulfonates // Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 312–315. doi: 10.1134/S1070427210020242
9. Ye D., Jiang X., Xia C., Liu L., Zhang X. Graft polymers of eucalyptus lignosulfonate calcium with acrylic acid: Synthesis and characterization // Carbohydrate Polymers, 2012, vol. 89, is. 3, pp. 876–882. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.024
10. Patent US 4249606, IPC C09K 8/90. Lignosulfonates carboxylated with carbon dioxide as additives in oil recovery processes involving. / G. Kafoglou. N 91,427; Appl. 05.11.1979; Publ. 10.02.1981.
11. Гоготов А. Ф., Лужанская И. М. Азопроизводные лигнина. Применение реакции с солями диазония для исследования лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. № 4. С. 5–24.
12. Галактионова Ю. А. Применение скрытых диазосоединений для крашения бумажной массы : дис. канд. техн. наук : 05.21.03. Красноярск, 2003. 101 с.

13. Li C., Pan Q., Zhang J., Qin X., Wang Z., Liu L. The Modification of Calcium Lignosulfonate and Its Applications in Cementitious Materials // *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2007, vol. 28, is. 8, pp. 1205–1208. doi: 10.1080/0193269C701669573
14. Mansouri N., Farriol X., Salvadó J. Structural Modification and Characterization of Lignosulfonate by a Reaction in an Alkaline Medium for its Incorporation into Phenolic Resins // *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, is. 4, pp. 3286–3292. doi: 10.1002/app.24744
15. Хабаров Ю. Г., Вешняков В. А., Кузьяков Н. Ю. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал* 2019. № 5. С. 167–187 doi: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167
16. Patent US 4488907, IPC C23F11/00. Process for the preparation of lignosulfonate-based mixtures used in particular as additives of concrete / V. Sarkkinen. N 538,909; Appl. 04.10.1983; Publ. 18.12.1984.
17. Khabarov Yu. G., Veshnyakov V. A., Komarova G., Kuzyakov N. Yu., Chukhchin D. Using Nitrated Lignosulfonates for the Synthesis of a Water-Based Magnetic Fluid // *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 2. doi: 10.1142/S0219581X18500187
18. Khabarov Yu. G., Veshnyakov V. A., Kuzyakov N. Yu., Onokhina N. A. Bioactive Properties of Iron-Nitrolignosulfonate Complexes with a Low Content of Ballast Ions // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019. vol. 263. doi: 10.1088/1755-1315/263/1/012012
19. Patent US 5049661, IPC C08H6/00. Sulfonation of lignins / P. Dilling. N 298.677; Appl. 19.01.1989; Publ. 17.09.1991.
20. Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972. 372 с.
21. Esterka F., Borisek R. Vplyv lignínsulfónového komplexu na koloidné a reologické vlastnosti bentonitickej suspenzie // *Chemické zvesti*, 1956, vol. 10, no. 10, pp. 604–610.
22. Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н. Методы элементорганической химии. Рязань. М.: Наука, 1965. 439 с.
23. Karbowska B., Rebiś T., Milczarek G. Mercury-modified Lignosulfonate-stabilized Gold Nanoparticles as an Alternative Material for Anodic Stripping Voltammetry of Thallium // *Electroanalysis*, 2017, vol. 29, is. 9. doi: 10.1002/elan.201700090
24. Chakrabarty K., Saha P., Ghoshal A. K. Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane // *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 346, is. 1, pp. 37–44. doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.010
25. Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin // *ChemSusChem*, 2017, vol. 10, is. 9, pp. 1861–1877. doi: 10.1002/cssc.201700082
26. Dailian Zhu, Cunqi Qin, Shanshi Ao, Mei Wang, Minghua Wu, Yaohong lu, Kemei Pei, Huangang Ni, Peng Ye. Hypercross-linked functionalized lignosulfonates prepared via Friedel-Crafts alkylation reaction for enhancing Pb(II) removal from aqueous // *Separation Science and Technology*, 2019, vol. 54, is. 17, pp. 2830–2839. doi: 10.1080/01496395.2018.1554686
27. Li L., Hu Y. Preparation and characterization of acetylated lignosulfonate // *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 31, is. 1, pp. 164–169.
28. Yanhua J., Weihong Q., Zongshi L., Lubai C. A Study on the Modified Lignosulfonate from Lignin // *Energy Sources*, 2004, vol. 26, is. 4, pp. 409–414. doi: 10.1080/00908310490281528
29. Wang Y., Zhu L., Wang X., Zheng W., Hao C., Jiang C., Wu J. Synthesis of aminated calcium lignosulfonate and its adsorption properties for azo dyes // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol. 61, pp. 321–330. doi: 10.1016/j.jiec.2017.12.030
30. Сярки М. Т., Калинкина Н. М. Оценка влияния лигносульфоната натрия на состоянии природных и лабораторных популяций ветвистоусых ракообразных // *Биология внутренних вод* 2010 № 4. С. 80–86.
31. Du Plessis J. J. L., Janse van Rensburg L., Jansen van Rensburg L. P. Effectiveness of applying dust suppression palliatives on haul roads // *Journal of the Mine Ventilation Society of South Africa*, 2016, vol. 69, no. 2, pp. 15–19.
32. Adams J. W. Environmental effects of applying lignosulfonate to roads. 1988 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.dustex.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Environmental-Effects-of-Applying-Lignosulphonate-to-Roads.pdf> (дата обращения: 23.12.2022).
33. Gast R., Early J. Phytotoxicity of solvents and emulsifiers used in insecticide formulations // *Agricultural Chemicals*, 1956, vol. 11, is. 4, pp. 42–45, 136–137, 139.
34. Stapanian M., Shea D. Lignosulfonates: Effects on Plant Growth and Survival and Migration Through the Soil Profile // *International Journal of Environmental Studies*, 1986, vol. 27, is. 1-2, pp. 45–56. doi: 10.1080/00207238608710276
35. Хисматуллина Э. Н. Сущность, направление и роль окислительно-восстановительных реакций в биологии и медицине // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 19. С. 35–41.
36. Боголицын К. Г., Резников В. М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 288 с.
37. Patent WO 2012094838 IPC A61K31/185. Use and pharmaceutical composition of lignosulfonates / Z. Wu, Y. Chu, M. Qiu, Q. Wang, H. Song, Y. Sun, H. Jiang. N PCT/CN2011/070730; Appl. 28.01.2011; Publ. 19.07.2012
38. Andrei G., Lisco A., Vanpouille C., Introini A., Balestra E., Oord J., Cihlar T., Perno C.-F., Snoeck R., Margolis L., Balzarini J. Topical tenofovir, a microbicide effective against HIV, inhibits herpes simplex virus-2 replication // *Cell Host Microbe*, 2011, vol. 10, is. 4, pp. 379–389. doi: 10.1016/j.chom.2011.08.015
39. Gordts S. C., Féris G., D'huys T., I. Petrova M., Lebeer S., Snoeck R., Andrei G., Schols D. The Low-Cost Compound Lignosulfonic Acid (LA) Exhibits Broad-Spectrum Anti-HIV and Anti-HSV Activity and Has Potential for Microbicidal Applications // *PLoS ONE*, 2015, vol. 10, is. 7. doi: 10.1371/journal.pone.0131219
40. Qiu M., Wang Q., Chu Y., Yuan Z., Song H., Chen Z., Wu Z. Lignosulfonic acid exhibits broadly anti-HIV-1 activity-potential as a microbicide candidate for the prevention of HIV-1 sexual transmission // *PLoS ONE*, 2012, vol. 7, is. 4. doi: 10.1371/journal.pone.0035906
41. Raghuraman A., Tiwari V., Zhao Q., Shukla D., Debnath A. K., Desai U. R. Viral inhibition studies on sulfated lignin, a chemically modified biopolymer and a potential mimic of heparan sulfate // *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, no. 5, pp. 1759–1763. doi: 10.1021/bm0701651
42. Hasegawa Y., Kadota Y., Hasegawa C., Kawaminami S. Lignosulfonic acid-induced inhibition of intestinal glucose absorption // *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 2015, vol. 61, is. 6, pp. 449–454. doi: 10.3177/jansv.61.449
43. Hasegawa Y., Nakagawa E., Kadota Y., Kawaminami S. Lignosulfonic acid promotes hypertrophy in 3T3-L1 cells without increasing lipid content and increases their 2-deoxyglucose uptake // *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2017, vol. 30, is. 1, pp. 111–118. doi: 10.5713/ajas.16.0253
44. Patent WO 024208. Compositions comprising lignin and methods of making and using the same / H. Alimi. Publ. date 28.03.2002.
45. Ciesielczyk F., Zóltowska-Aksamitowska S., Jankowska K., Zembrzuska J., Zdarta J., Jesionowski T. The role of novel lignosulfonate based sorbent in a sorption mechanism of active pharmaceutical ingredient: batch adsorption tests and interaction study // *Adsorption*, 2019, vol. 25, is. 3, pp. 865–880. doi: 10.1007/s10450-019-00099-1
46. Guterman R., Molinari V., Josef E. Ionic Liquid Lignosulfonate as a Dispersant and Binder for the Preparation of Biocomposite Materials // *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, vol. 58, is. 37, pp. 13044–13050. doi: 10.1002/anie.2019073850
47. Babkin I., Brovko O., Iakovlev M., Khabarov Y. Ferrofluid Synthesis Using Nitrosated Lignosulfonates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, is. 23, pp. 7746–7751 doi: 10.1021/ie400531f
48. Fu F., Yang D., Zhang W., Wang H., Qiu X. Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance supercapacitors // *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 392. doi: 10.1016/j.cej.2019.123721
49. Pang J., Zhang W., Zhang J., Cao G., Han M., Yang Y. Facile and sustainable synthesis of sodium lignosulfonate derived hierarchical porous carbons for supercapacitors with high volumetric energy densities // *Green Chemistry*, 2017, vol. 19, is. 16, pp. 3916–3926 doi: 10.1039/C7GC01434A

50. Lota G., Miłczarek G. The effect of lignosulfonates as electrolyte additives on the electrochemical performance of supercapacitors // *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, is. 5, pp. 470–473. doi: 10.1016/j.elecom.2011.02.023
51. Angelini S., Barrio A., Cerruti P., Scarinzi G., Garcia-Jaca J., Savy D., Piccolo A., Malinconico M. Lignosulfonates as Fire Retardants in Wood Flour-Based Particleboards // *International Journal of Polymer Science*, 2019, vol. 4. doi: 10.1155/2019/6178163
52. Mandlekar N., Cayia A., Rault F., Giraud S., Salatin F., Guan J. Valorization of Industrial Lignin as Biobased Carbon Source in Fire Retardant System for Polyamide II Blends // *Polymers*, 2019, vol. 11, is. 1. doi: 10.3390/polym11010180
53. Lu W., Li Q., Zhang Y., Yu H., Hirose Sh., Hatakeyama H., Matsumoto Y., Jin Zh. Lignosulfonate / APP IFR and its flame retardancy in lignosulfonate-based rigid polyurethane foams // *Journal of Wood Science*, 2018, vol. 64, is. 3. pp. 287–293. doi: 10.1007/s10086-018-1701-4
54. Li P., Liu Ch., Xu Y.-J., Jiang Z.-M., Liu Y., Zhu P. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism // *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 181. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302
55. Fu S., Li H., Liu H., Li X.-Y., Zhan H.-Y. Hydrophobic modification of pulp fiber surface via layer-by-layer self-assembly of lignosulfonates // *Journal of South China University of Technology*, 2010, vol. 38, is. 4, pp. 1–5. doi: 10.3969/j.issn.1000-565X.2010.04.001
56. Komissarenkov A. A., Lukanina T. L. Use of lignosulfonates in newsprint paper production // *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 82, no. 5, pp. 985–990. doi: 10.1134/s1070363212050325
57. Ojagh S. M., Núñez-Flores R., López-Caballero M. E., Montero P., Gómez-Guillén M. C. Lessening of high-pressure-induced changes in Atlantic salmon muscle by the combined use of a fish gelatin-lignin film // *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, is. 2, pp. 595–606. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.08.072
58. Núñez-Flores R., Giménez B., Fernández-Martín F., López-Caballero M. E., Montero P., Gómez-Guillén M. C. Role of lignosulfonate in properties of fish gelatin films // *Food Hydrocolloids*, 2012, vol. 27, is. 1, pp. 60–71. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.08.015
59. Johansson K., Winestrand S., Johansson C., Järnström L., Jönsson L. J. Oxygen-scavenging coatings and films based on lignosulfonates and laccase // *Journal of Biotechnology*, 2012, vol. 161, is. 1, pp. 14–18. doi: 10.1016/j.jbiotec.2012.06.004
60. Xia K., Ouyang Q., Chen Y., Wang X., Qian X., Wang L. Preparation and Characterization of Lignosulfonate-Acrylonitrile Copolymer as a Novel Carbon Fiber Precursor // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, is. 1, pp. 159–168. doi: 10.1021/acsschemeng.5b01442
61. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. Morphological features of aerogels and carbogels based on lignosulfonates // *Holzforchung*, 2017, vol. 71, is. 7–8, pp. 583–590. doi: 10.1515/hf-2016-0142
62. Altwaiq A., Abdel-Rahem R., AlShamaileh E., Al-luaibi S., Khouri S. Sodium lignosulfonate as a friendly-environment corrosion inhibitor for zinc metal in acidic media // *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 10, pp. 10–18.
63. Ouyang X., Qiu X., Lou H., Yang D. Corrosion and Scale Inhibition Properties of Sodium Lignosulfonate and its Potential Application in Recirculating Cooling Water System // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, is. 16, pp. 5716–5721. doi: 10.1021/ie0513189
64. Lin B., Zuo Y. Inhibition of Q235 Carbon Steel by Calcium Lignosulfonate and Sodium Molybdate in Carbonated Concrete Pore Solution // *Molecules*, 2019, vol. 24, is. 3. doi: 10.3390/molecules24030518
- Moscow : Byuro NDT Publ., 2015. 479 p.
2. Shorygina N. N., Reznikov V. M., Elkin V. V. *Reaktivnaya sposobnost' lignina* [Reactivity of lignin] Moscow : Nauka Publ., 1976. 368 p.
3. Hornof V., Hombek R. Surface-Active Agents Based on Propoxylated Lignosulfonate. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 41, pp. 2392–2398. doi: 10.1002/app.1990.070410939
4. Wu L. C. F., Glasser W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, vol. 29, is. 4, pp. 1111–1123. doi: 10.1002/app.1984.070290408
5. Alonso M. V., Rodriguez J. J., Olliet M., Rodriguez F., Garcia J., Gilarranz M. A. Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylolation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 82, is. 11, pp. 2661–2668. doi: 10.1002/app.2119
6. Dudynov S. V. Teoreticheskie printsipy sozdaniya razzhizhiteley dlya tsementnykh sistem [Theoretical principles for the creation of thinners for cement systems] (2020). Available at: <http://www.rucem.ru/statyi/bgtu11.php> (accessed 01.08.2020).
7. Bazarnova N. G. Khimicheskie prevrashcheniya drevesiny v reaktsiyakh O-alkilirovaniya i eterifikatsii. Avtoref. diss. dokt. him. nauk [Chemical transformations of wood in the reactions of O-alkylation and esterification. Dr. chem. sci. diss. abstract]. Krasnoyarsk, 1999. 40 p.
8. Chursin V. I. Synthesis and Use of Carboxymethylated Lignosulfonates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 2, pp. 312–315. doi: 10.1134/S1070427210020242
9. Ye D., Jiang X., Xia C., Liu L., Zhang X. Graft polymers of eucalyptus lignosulfonate calcium with acrylic acid: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 89, is. 3, pp. 876–882. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.04.024
10. Kalfoglou G. Lignosulfonates carboxylated with carbon dioxide as additives in oil recovery processes involving. Patent US, no. 4249606, 1981.
11. Gogotov A. F. Luzhanskaya I. M. Azoproizvodnye lignina. Primenenie reaktsii s solyami diazoniya dlya issledovaniya lignina (obzor) [Azo derivatives of lignin. Application of the reaction with diazonium salts to study lignin (Review)]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2005, no. 4, pp. 5–24.
12. Galaktionova Yu. A. Primenenie skrytykh diazosoedineniy dlya krasheniya bumazhnoy massy. Diss. kand. tehn. nauk [Application of Latent Diazo Compounds for Paper Pulp Dyeing. PhD eng. sci. diss.]. Krasnoyarsk, 2003. 101 p.
13. Li C., Pan Q., Zhang J., Qin X., Wang Z., Liu L. The Modification of Calcium Lignosulfonate and its Applications in Cementitious Materials. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2007, vol. 28, is. 8, pp. 1205–1208. doi: 10.1080/01932690701669573
14. Mansouri N., Farriol X., Salvadó J. Structural Modification and Characterization of Lignosulfonate by a Reaction in an Alkaline Medium for Its Incorporation into Phenolic Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, is. 4, pp. 3286–3292. doi: 10.1002/app.24744
15. Khabarov Yu. G., Veshnyakov V. A., Kuzyakov N. Yu. Poluchenie i primenenie kompleksov lignosulfonovykh kislot s kationami zheleza [Preparation and application of complexes of lignosulfonic acids with iron cations]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Russian forestry journal], 2019, no. 5, pp. 167–187. doi: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167
16. Sarkkinen V. Process for the preparation of lignosulfonate-based mixtures used in particular as additives of concrete. Patent US, no. 4488907, 1984.
17. Khabarov Yu. G., Veshnyakov V. A., Komarova G., Kuzyakov N. Yu., Chukhchin D. Using Nitrated Lignosulfonates for the Synthesis of a Water-Based Magnetic Fluid. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 2. doi: 10.1142/S0219581X18500187
18. Khabarov Yu. G., Veshnyakov V. A., Kuzyakov N. Yu., Onokhina N. A. Bioactive Properties of Iron-Nitrolignosulfonate Complexes with a Low Content of Ballast Ions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 263. doi: 10.1088/1755-1315/263/1/012012
19. Dilling P. Sulfonation of lignins. Patent US, no. 5049661, 1991.

References

1. ITS 1-2015. ITS 1-2015. Informatsionno-tekhnicheskiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam Proizvodstvo tsellyulozy, drevesnoy massy, bumagi, kartona [ITG 1-2015. Information and technical guide to the best available technologies. Production of pulp, wood pulp, paper, cardboard].

20. Kister E. G. *Khimicheskaya obrabotka burovyykh rasvorov* [Chemical treatment of drilling fluids]. Moscow : Nedra Publ., 1972. 372 p.
21. Esterka F., Boríšek R. Vplyv lignínsulfonového komplexu na koloidné a reologické vlastnosti bentonitickej suspenzie. *Chemické zvesti*, 1956, vol. 10, no. 10, pp. 604–610.
22. Makarova L. G., Nesmeyanov A. N. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Rtu'* [Methods of organoelement chemistry. Mercury]. Moscow : Nauka Publ., 1965. 439 p.
23. Karbowska B., Rebiś, T., Miłczarek G. Mercury-modified Lignosulfonate-stabilized Gold Nanoparticles as an Alternative Material for Anodic Stripping Voltammetry of Thallium. *Electroanalysis*, 2017, vol. 29, is. 9. doi: 10.1002/elan.201700090
24. Chakrabarty K., Saha P., Ghoshal A. K. Simultaneous separation of mercury and lignosulfonate from aqueous solution using supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 2010, vol. 346, is. 1, pp. 37–44. doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.010
25. Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem*, 2017, vol. 10, is. 9, pp. 1861–1877. doi: 10.1002/cssc.201700082
26. Dailian Zhu, Cunqi Qin, Shanshi Ao, Mei Wang, Minghua Wu, Yaohong lu, Kemei Pei, Huangang Ni, Peng Ye. Hypercrosslinked functionalized lignosulfonates prepared via Friedel–Crafts alkylation reaction for enhancing Pb(II) removal from aqueous. *Separation Science and Technology*, 2019, vol. 54, is. 17, pp. 2830–2839. doi: 10.1080/01496395.2018.1554686
27. Li L., Hu Y. Preparation and characterization of acetylated lignosulfonate. *Polymeric Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 31, is. 1, pp. 164–169.
28. Yanhua J., Weihong Q., Zongshi L., Lubai C. A Study on the Modified Lignosulfonate from Lignin. *Energy Sources*, 2004, vol. 26, is. 4, pp. 409–414. doi: 10.1080/00908310490281528
29. Wang Y., Zhu L., Wang X., Zheng W., Hao C., Jiang C., Wu J. Synthesis of aminated calcium lignosulfonate and its adsorption properties for azo dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol. 61, pp. 321–330. doi: 10.1016/j.jiec.2017.12.030
30. Syarki M. T., Kalinkina N. M. Otsenka vliyaniya lignosulfonata natriya na sostoyaniye prirodnykh i laboratornykh populatsiy vetvistousykh rakoobraznykh [Evaluation of the effect of sodium lignosulfonates on the state of natural and laboratory populations of crustaceans]. *Biologiya vnutrennikh vod* [Biology of inland waters], 2010, no. 4, pp. 80–86.
31. Du Plessis J. J. L., Janse van Rensburg L., Jansen van Rensburg L. P. Effectiveness of applying dust suppression palliatives on haul roads. *Journal of the Mine Ventilation Society of South Africa*, 2016, vol. 69, no. 2, pp. 15–19.
32. Adams J. W. Environmental effects of applying lignosulfonate to roads (1988). Available at: <https://www.dustex.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Environmental-Effects-of-Appling-Lignosulphonate-to-Roads.pdf> (accessed 23.12.2022).
33. Gast R., Early J. Phytotoxicity of solvents and emulsifiers used in insecticide formulations. *Agricultural Chemicals*. 1956, vol. 11, is. 4, pp. 42–45, 136–137, 139.
34. Stapanian M., Shea D. Lignosulfonates: Effects on Plant Growth and Survival and Migration Through the Soil Profile. *International Journal of Environmental Studies*, 1986, vol. 27, is. 1–2, pp. 45–56. doi: 10.1080/00207238608710276
35. Khismanulina Z. N. Sushchnost', napravlenie i rol' oksiditel'no-vozstanovitel'nykh reaktsiy v biologii i meditsine [Essence, direction and role of redox reactions in biology and medicine]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 19, pp. 35–41.
36. Bogolitsyn K. G., Reznikov V. M. *Khimiya sulfitnykh metodov delignifikatsii drevesiny* [Chemistry of sulfite methods of wood delignification]. Moscow : Ekologiya Publ., 1994. 288 p.
37. Wu Z., Chu Y., Qiu M., Wang Q., Song H., Sun Y., Jiang H. Use and pharmaceutical composition of lignosulfonates. Patent WO, no. 2012094838, 2012.
38. Andrei G., Lisco A., Vanpouille C., Introini A., Balestra E., Oord J., Cihlar T., Pemo C-F., Snoeck R., Margolis L., Balzarini J. Topical tenofovir, a microbicide effective against HIV, inhibits herpes simplex virus-2 replication. *Cell Host Microbe*, 2011, vol. 10, is. 4, pp. 379–389. doi: 10.1016/j.chom.2011.08.015
39. Gordts S. C., Féris G., D'huys T., I. Petrova M., Lebeer S., Snoeck R., Andrei G., Schols D. The Low-Cost Compound Lignosulfonic Acid (LA) Exhibits Broad-Spectrum Anti-HIV and Anti-HSV Activity and Has Potential for Microbicidal Applications. *PLoS ONE*, 2015, vol. 10, is. 7. doi: 10.1371/journal.pone.0131219
40. Qiu M., Wang Q., Chu Y., Yuan Z., Song H., Chen Z., Wu Z. Lignosulfonic acid exhibits broadly anti-HIV-1 activity-potential as a microbicide candidate for the prevention of HIV-1 sexual transmission. *PLoS ONE*, 2012, vol. 7, is. 4. doi: 10.1371/journal.pone.0035906
41. Raghuraman A., Tiwari V., Zhao Q., Shukla D., Debnath A. K., Desai U. R. Viral inhibition studies on sulfated lignin, a chemically modified biopolymer and a potential mimic of heparan sulfate. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, no. 5, pp. 1759–1763. doi: 10.1021/bm0701651
42. Hasegawa Y., Kadota Y., Hasegawa C., Kawaminami S. Lignosulfonic acid-induced inhibition of intestinal glucose absorption. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 2015, vol. 61, is. 6, pp. 449–454. doi: 10.3177/jnsv.61.449
43. Hasegawa Y., Nakagawa E., Kadota Y., Kawaminami S. Lignosulfonic acid promotes hypertrophy in 3T3-L1 cells without increasing lipid content and increases their 2-deoxyglucose uptake. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2017, vol. 30, is. 1, pp. 111–118. doi: 10.5713/ajas.16.0253
44. Alimi H. Compositions comprising lignin and methods of making and using the same. Patent WO, no. 024208, 2002.
45. Ciesielczyk F., Zółtowska-Aksamitowska S., Jankowska K., Zembruska J., Zdzarta J., Jesionowski T. The role of novel lignosulfonate based sorbent in a sorption mechanism of active pharmaceutical ingredient: batch adsorption tests and interaction study. *Adsorption*, 2019, vol. 25, is. 3, pp. 865–880. doi: 10.1007/s10450-019-00099-1
46. Guterman R., Molinari V., Josef E. Ionic Liquid Lignosulfonate as a Dispersant and Binder for the Preparation of Biocomposite Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, vol. 58, is. 37, pp. 13044–13050. doi: 10.1002/anie.2019073850
47. Babkin I., Brovko O., Iakovlev M., Khabarov Y. Ferrofluid Synthesis Using Nitrosated Lignosulfonates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, is. 23, pp. 7746–7751. doi: 10.1021/ie400531f
48. Fu F., Yang D., Zhang W., Wang H., Qiu X. Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 392. doi: 10.1016/j.cej.2019.123721
49. Pang J., Zhang W., Zhang J., Cao G., Han M., Yang Y. Facile and sustainable synthesis of sodium lignosulfonate derived hierarchical porous carbons for supercapacitors with high volumetric energy densities. *Green Chemistry*, 2017, vol. 19, is. 16, pp. 3916–3926. doi: 10.1039/C7GC01434A
50. Lota G., Miłczarek G. The effect of lignosulfonates as electrolyte additives on the electrochemical performance of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, is. 5, pp. 470–473. doi: 10.1016/j.elecom.2011.02.023
51. Angelini S., Barrio A., Ceruti P., Scarinzi G., Garcia-Jaca J., Savy D., Piccolo A., Malinconico M. Lignosulfonates as Fire Retardants in Wood Flour-Based Particleboards. *International Journal of Polymer Science*, 2019, vol. 4. doi: 10.1155/2019/6178163
52. Mandekar N., Cayla A., Rault F., Giraud S., Salaün F., Guan J. Valorization of Industrial Lignin as Biobased Carbon Source in Fire Retardant System for Polyamide 11 Blends. *Polymers*, 2019, vol. 11, is. 1. doi: 10.3390/polym11010180
53. Lu W., Li Q., Zhang Y., Yu H., Hirose Sh., Hatakeyama H., Matsumoto Y., Jin Zh. Lignosulfonate / APP IFR and its flame retardancy in lignosulfonate-based rigid polyurethane foams. *Journal of Wood Science*, 2018, vol. 64, is. 3, pp. 287–293. doi: 10.1007/s10086-018-1701-4
54. Li P., Liu Ch., Xu Y.-J., Jiang Z.-M., Liu Y., Zhu P. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 181. doi: 10.1016/j.polymerdegradstab.2020.109302
55. Fu S., Li H., Liu H., Li X.-Y., Zhan H.-Y. Hydrophobic modification of pulp fiber surface via layer-by-layer self-assembly of lignosulfonates. *Journal of South China University of Technology*, 2010, vol. 38, is. 4, pp. 1–5. doi: 10.3969/j.issn.1000-565X.2010.04.001
56. Komissarenkov A. A., Lukanina T. L. Use of lignosulfonates in

- newsprint paper production. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 82, no. 5, pp. 985–990. doi: 10.1134/si070363212050325
57. Ojagh S. M., Núñez-Flores R., López-Caballero M. E., Montero P., Gómez-Guillén M. C. Lessening of high-pressure-induced changes in Atlantic salmon muscle by the combined use of a fish gelatin-lignin film. *Food Chemistry*, 2011, vol. 125, is. 2, pp. 595–606. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.08.072
58. Núñez-Flores R., Giménez B., Fernández-Martín F., López-Caballero M. E., Montero P., Gómez-Guillén M. C. Role of lignosulphonate in properties of fish gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 2012, vol. 27, is. 1, pp. 60–71. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.08.015
59. Johansson K., Winstrand S., Johansson C., Jarnstrom L., Jons-son L. J. Oxygen-scavenging coatings and films based on ligno-sulfonates and laccase. *Journal of Biotechnology*, 2012, vol. 161, is. 1, pp. 14–18. doi: 10.1016/j.jbiotec.2012.06.004
60. Xia K., Ouyang Q., Chen Y., Wang X., Qian X., Wang L. Preparation and Characterization of Lignosulfonate-Acrylonitrile Copolymer as a Novel Carbon Fiber Precursor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, is. 1, pp. 159–168. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01442
61. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. Morphological features of aerogels and carbogels based on lignosulfonates. *Holzforschung*, 2017, vol. 71, is. 7-8, pp. 583–590. doi: 10.1515/hf-2016-0142
62. Altwaiq A., Abdel-Rahem R., AlShamaileh E., Al-luaibi S., Khouri S. Sodium lignosulfonate as a friendly-environment corrosion inhibitor for zinc metal in acidic media. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 10, pp. 10–18.
63. Ouyang X., Qiu X., Lou H., Yang D. Corrosion and Scale Inhibition Properties of Sodium Lignosulfonate and Its Potential Application in Recirculating Cooling Water System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, is. 16, pp. 5716–5721. doi: 10.1021/ie0513189
64. Lin B., Zuo Y. Inhibition of Q235 Carbon Steel by Calcium Lignosulfonate and Sodium Molybdate in Carbonated Concrete Pore Solution. *Molecules*, 2019, vol. 24, is. 3. doi: 10.3390/molecules24030518

Поступила в редакцию 24.10.2023

© М. А. Зильберштейн, С. В. Нестерова, 2023