

УДК 677.014.223+677.027.625.1  
DOI 10.47367/0021-3497\_2022\_3\_261

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЛЬНЯНОЙ ОСНОВЫ БИОКОМПОЗИТОВ  
ПУТЕМ БИОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ  
ПОЛИУГЛЕВОДОВ И ЛИГНИНА\***

**INCREASING THE STRENGTH OF THE LINEN BASE OF BIOCOSMOSITES  
BY BIOCHEMICAL TRANSFORMATION  
OF POLYCARBOHYDRATES AND LIGNIN**

*S.A. KOKSHAROV, S.V. ALEEVA, E.N. KALININ*

*S.A. KOKSHAROV, S.V. ALEEVA, E.N. KALININ*

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново,  
Ивановский государственный политехнический университет)

(Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo,  
Ivanovo State Polytechnical University)

E-mail: sva@isc-ras.ru

*По данным оценки влияния полимерных компонентов трепаного льна на величину удельного разрывного усилия льняных комплексов показана разнонаправленная роль примесей лигнина. Предложен вариант энзимной обработки суровых полотен для развития поровой структуры волокна перед пропиткой полимерным связующим, который предусматривает использование продуктов ферментации полисахаридов в качестве реагентов для деструкции межволоконных лигниновых одревеснений, ухудшающих прочностные свойства материала. Миграция деполимеризованного лигнина в структуру элементарных волокон обеспечивает повышение в 1,4...1,7 раза разрывной нагрузки ткани при снижении коэффициента вариации показателя в 2...2,7 раза.*

*According to the influence evaluation of scutched flax polymeric components on the value of the specific breaking force of flax complexes, the multidirectional role of lignin impurities is shown. A variant of enzymatic treatment of gray fabrics for the development of fiber pore structure before impregnation with a polymeric binder is proposed,*

\* Отдельные разделы работы выполнены в рамках Государственного задания ИХР РАН (проект № 012012 60484) и при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-43-370007р\_а) с использованием оборудования ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

*which involves the use of polysaccharide fermentation products as reagents for the destruction of interfiber lignin lignifications that degrade the strength properties of the material. The migration of depolymerized lignin into the structure of elementary fibers provides 1.4...1.7 times increase in the breaking load of the tissue while reducing the coefficient of variation of the indicator by 2...2.7 times.*

**Ключевые слова:** льноволокнистые материалы, биомодификация, трансформация лигнина, прочность на разрыв.

**Keywords:** flax fiber materials, biomodification, lignin transformation, tensile strength.

Объем мирового рынка передовых полимерных композитов в 2020 году оценивается в 12,1 млрд. долларов США [1]. Анализ научно-технической литературы свидетельствует о неуклонно возрастающем интересе исследователей к расширению перспектив усовершенствования биополимерных композитных материалов, армированных волокнистыми наполнителями [2...6]. По мнению специалистов, вопрос применения в них волокон природного происхождения в ближайшее столетие будет являться ключевым [7]. Специфика армирования композитов натуральными волокнами и преимущества их промышленного применения в конкретных областях рассмотрены, в частности, в недавних обзорных публикациях [7...10].

В связи с расширением применения льняных армирующих наполнителей в последнее время повышенное внимание уделяется изучению процессов формирования и строения клеточной стенки лубяных волокон во взаимосвязи с их механической прочностью и вязкоупругими свойствами [11...13]. Вместе с тем, проблемы получения качественных биокомпозитов связаны с неоднородностью дробления волокнистого сырья и обилием пороков ("шишек"), которые образуются при переработке лигнифицированных лубяных пучков из комлевой части льняного стебля. Вследствие плохой пропитки связующим они становятся причиной скрытых дефектов композитного материала [14], [15]. При этом присутствие лигнина обеспечивает биокомпозитам многие полезные свойства, такие как антимикробная, антиоксидантная, фотостабилизирующая активность [15]. Для улучше-

ния этих характеристик текстиля из натуральных волокон рекомендуют дополнительное нанесение нанолигнинового покрытия, например, с использованием акрилового связующего [16], [17]. А в процессах объемной модификации полимерных композитов препаратами нанолигнина [18...20] прежде всего отмечают их высокую армирующую способность и повышение механических свойств, сопоставимое с действием минеральных нанонаполнителей.

Задачи настоящего исследования состояли в выявлении корреляций между содержанием лигнина в разных структурных зонах льноволокнистых материалов и их разрывными характеристиками, а также в обосновании приемов целенаправленного воздействия на биополимерную систему субстрата для повышения величины и равномерности прочностных показателей текстильных основ, используемых при создании льносодержащих биокомпозитов.

Разработки базируются на результатах многолетних исследований взаимосвязи между качественными показателями волокнистого сырья, определяющими его перерабатываемость в текстильном производстве, и содержанием биополимеров в лубяных пучках селекционных сортов льна-долгунца с дифференциацией показателей для разных зон льняного стебля [21...23]. Для обеспечения равномерной структуры льняных ровингов, настилов или текстильных полотен целесообразно ослаблять связанность волокон в лубяных пучках. При этом прочность скрепления волокон в исходном сырье обусловлена параметрами его полимерного состава.

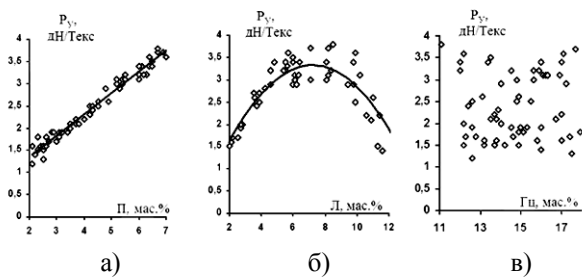


Рис. 1

На рис. 1 приведено сопоставление соответствующих значений удельного разрывного усилия льняных комплексов  $P_y$  и содержания пектинов П (а), лигнина Л (б) и гемицеллюлоз Гц (в) в образцах трепаного волокна. Несмотря на то, что уровень механической прочности волокон определяется совокупным влиянием всех компонентов биополимерной системы, представленные результаты позволяют проследить основ-

$$P_y = 0,1504 + 0,867 \cdot Л - 0,059 \cdot Л^2; R^2 = 0,7963.$$

Нет прямой корреляции между прочностью волокна и количеством гемицеллюлоз (рис. 1-в). Их роль удалось отразить при построении многопараметровой модели, описывающей комплексное влияние содержа-

$$P_y = 29,1085 + 0,0147 \cdot Ц^2 - 0,9098 \cdot Ц + 0,4504 \cdot П - 0,1302 \cdot Л^2 + 0,5126 \cdot Л; R = 0,9982.$$

Представление влияния целлюлозы полиномом 2-й степени оправдано и отражает спад  $P_y$  при снижении количества нецеллюлозных компонентов в инкрустах и межклетниках. Прирост  $P_y$  после экстремума попадает на область  $Ц > 90\%$ , что характерно для состояния элементарных волокон, которые обладают более высокими прочностными показателями в сравнении с комплексным волокном. Из зависимости следует, что при подготовке льняного сырья снижение показателя  $P_y$  достигается за счет уменьшения общего содержания примесей и пропорционально деструкции пектиновых веществ. Линейный и квадратичный члены, отражающие влияние лигнина, уравнивают друг друга при величине  $Л = 4$  мас.%. При более высоких значениях Л проявляется негативное влияние жестко сшитых

ные тенденции изменения свойств материала при варьировании массовой доли полимерных спутников льняной целлюлозы.

Данные рис. 1-а свидетельствуют о наличии линейной корреляции величины  $P_y$  от массовой доли пектинов, являющихся клеящей основой связующих веществ в структуре лубяных пучков и элементарных волокон. Поскольку пектин необходим для скрепления волокон в структуре формируемой пряжи, рекомендуемый уровень его остаточного содержания при подготовке волокна к прядению составляет не менее 1,5 мас.% [25].

Совокупность данных рис. 1-б отражает тенденцию к экстремальному виду зависимости от массовой доли лигнина, которая может быть описана полиномом второй степени с достаточно высоким уровнем коэффициента детерминации  $R^2$ :

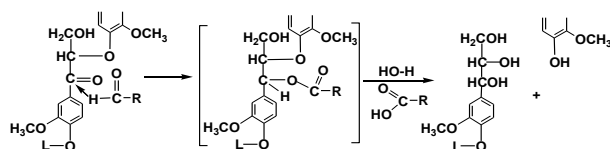
ния полимерных спутников целлюлозы на устойчивость льняных комплексов при растяжении с учетом варьирования массовой доли целлюлозы Ц:

сетчатых структур полимера в межволоконных одревеснениях. Поскольку такие зоны не деформируются при наложении растягивающих усилий, нагрузка концентрируется на соседних участках льняных комплексов, ускоряя их разрушение. При значениях  $Л < 4$  мас.% преимущественную положительную роль играет лигнин клеточной стенки элементарных волокон, взаимодействующий с гемицеллюлозными соединениями с образованием не обладающих жесткостью лигноуглеводных комплексов.

Следовательно, деструкция лигниновых одревеснений при подготовке льняного сырья для текстильных основ композитных материалов может способствовать снижению непродуктивных потерь прочности волокнистого субстрата и улучшению равномерности его пропитки полимерным связую-

щим. При этом целесообразно максимально использовать позитивное влияние лигнина в структуре клеточной стенки элементарного волокна. Компромиссное решение задачи может обеспечить усовершенствование прорывного метода биобработки льняного сырья, который включает регулирующую ферментативную деструкцию полисахаридов, прежде всего, в поверхностном слое инкрустов и в межволоконных прослойках, а также использование продуктов ферментации для инициирования редокс-превращений лигнина [26...28].

Ранее установлено [29], [30], что моносахара, образующиеся при биодеструкции полиуглеводов льна, при нагревании в щелочной среде подвергаются реакции ретроальдольного распада и обеспечивают уровень ОВП, достаточный для восстановления карбонильных групп в макромолекулах лигнина. Реакция сопровождается дестабилизацией и разрывом прилегающей эфирной связи между фенилпропановыми звеньями полимера:



Контролируя размеры глобул применяемых ферментов, можно ограничить зону их действия областью межволоконных образований в сочетании с периферийным воздействием на элементарные волокна без диффузии вглубь клеточной стенки. При этом зонированная генерация восстанавливающих сахаров обеспечит пространственно локализованное протекание редокс-превращений лигнина только в объеме межклеточных одревеснений.

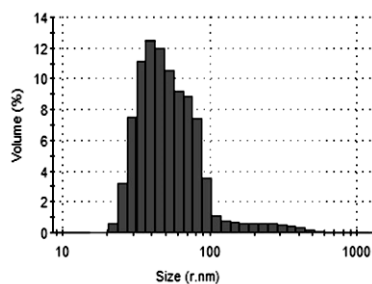


Рис. 2

Эффективность метода проверена при обработке ткани из сурового льноволокна арт. 07103 биопрепаратом, проявляющим преимущественно целлюлазную активность в сочетании с необходимым количеством гемицеллюлаз и пектиназ эндо- и экзогенного действия. Важнейшей характеристикой биопрепарата является размер глобул ферментов в растворе, оценка которого проведена методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS. На рис. 2 представлено распределение по размеру частиц относительного объема дисперсной фазы в гидрозоле биопрепарата. Суммарный объем фракций с размером частиц более 30 нм, неспособных проникать в мезопоровые пространства набухших элементарных волокон, составляет более 85 %, что обеспечивает преимущественное расщепление инкрустов и межклеточных образований связующих веществ, окружающих лигниновые одревеснения лубяных пучков.

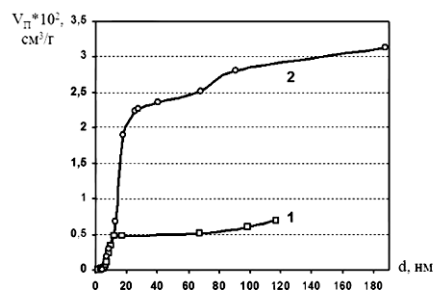


Рис. 3

Основной задачей биоподготовки волокнистого материала является развитие поровой структуры для улучшения его пропитки полимерным связующим. Необходимость модифицирующей обработки иллюстрируют данные рис. 3, на котором показано распределение по диаметру пор  $d$  суммарной величины внутреннего свободного объема  $V_{\Pi}$  в волокне исходной льняной ткани (1) и после ее биомодификации (2). Оценка проведена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e.

Согласно классификации пор, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [31], поровую

систему в исходном волокне (кр. 1) формируют три вида образований: субмикронные поры с поперечными размерами менее 3 нм, мезопоры с диаметром 7...15 нм, а также макропоры пространства с размерами более 90 нм. Согласно современным представлениям о строении клеточной стенки льняного волокна [11...13] поры субмикронного диапазона, объем которых не превышает  $1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г, так же, как и мезопоры ( $V_{II}$  менее  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г) дислоцированы в основном G-слое вторичной клеточной стенки волокна. Данный компонент внутреннего свободного объема малодоступен для проникновения полимерного связующего даже в условиях получения композитного материала методом вакуумной инфузии. Макропоры образуют пустоты в наружном PW-слое первичной клеточной стенки, в котором массовая доля пектиновых веществ и гемицеллюлоз составляет более 60 % [32], [33]. Предельное значение диаметра макропоры образований составляет 117 нм.

Воздействие биокатализаторов обеспечивает формирование дополнительного числа пустот мезопорового диапазона. Суммарный объем мезопор, доступных для связующего, увеличен в 4 раза. При этом воздействие целлюлаз на поверхность волокна обеспечивает эффективное развитие макропоры системы первичной клеточ-

ной стенки. Предельное значение диаметра пор возросло после биомодификации до 187 нм.

В отличие от биообработки льняной ровницы при подготовке к прядению [28], осуществляемой при больших значениях жидкостного модуля для извлечения примесей из материала, модификацию льняной ткани проводили путем пропитки раствором биопрепарата, отжима и выдержки мокроотжатых образцов в закрытых бюксах при 40°C в течение 90 мин для протекания биокатализируемых процессов. Далее образцы обрабатывали в среде насыщенного водяного пара в течение 20 мин. В этих условиях бикарбонат натрия, используемый в качестве потенциального щелочного агента, обеспечивает повышение щелочности до 11 ед. рН, что необходимо для инициирования редокс-превращений лигнина под действием образующихся продуктов деструкции полисахаридов льняного волокна. На рис. 4 приведена схема трансформации фрагмента макромолекулы лигнина при биохимической модификации льняной ткани. Механизм деполимеризации лигнина, иницируемой восстановлением карбонильных групп, подтвержден результатами ИК-спектроскопических исследований [34].

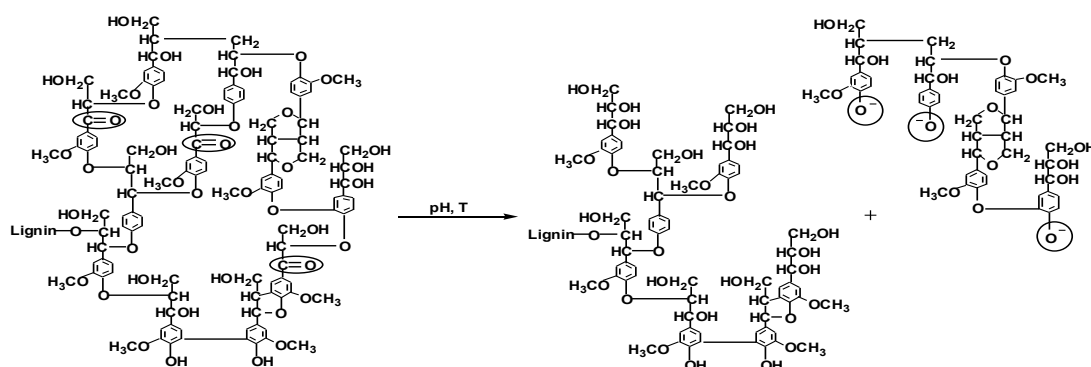


Рис. 4

Подвергающиеся восстановлению карбонильные группы присутствуют в 20% общего числа структурных единиц полимера. В результате разрыва большого количества прилегающих к карбонилам эфирных связей происходит распад лигниновых структур с образованием множества малогаба-

ритных олигомерных фрагментов. Благодаря образованию дополнительных фенольных гидроксидов, ионизирующихся в щелочной среде, олигомерные частицы приобретают растворимость и диффузионную подвижность в растворе, заполняющем капиллярную систему волокна, а также вы-

сокую реакционную способность для взаимодействия, например, со спиртовыми гидроксилами гемицеллюлозных соединений, либо, как вариант, с функциональными группировками вводимых в волокно полимерных дисперсий.

Экспериментально установлено [35], что биомодифицированный лигнин теряет присущую макрочастицам цветность в видимом диапазоне с повышением в 4 раза поглонительной способности в физиологически опасном диапазоне УФ-излучения 200...280 нм. Следовательно, образующиеся наноразмерные продукты деполимеризации лигнина при проникновении в структуру элементарных волокон могут выполнять дополнительные функции армирующего и фотостабилизирующего нанонаполнителя. Предположение подтверждено результатами

оценки постадийного изменения механических свойств льняной ткани в ходе биомодифицирующей обработки и при последующем УФ-облучении, суммированными в таблице.

Первая стадия биообработки без воздействия на лигниновые одревеснения понижает величину разрывной нагрузки на 28...44%. При этом показатель неоднородности прочностных свойств в структуре полотна возрастает в 1,3 раза. Деполимеризация лигнина не только компенсирует ослабление связанности волокон при биодеструкции межклеточных связующих веществ, но и благодаря дополнительному армированию волокна повышает разрывную нагрузку ткани в 1,4...1,7 раза при снижении коэффициента вариации показателя в 2...2,7 раза.

Т а б л и ц а 1

Условия обработки образцов ткани			Разрывная нагрузка, сН		Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	
вид обработки	стадия	длительность, ч	основа	уток	основа	уток
исходная ткань			785	774	21,1	20,9
биомодификация	ферментация	1,5	612	539	27,8	27,5
	запаривание	0,33	869	790	11,5	10,4
УФ-обработка	после ферментации	96	594	471	—	—
	после ферментации	192	533	384	—	—
	после запаривания	96	866	786	—	—
	после запаривания	192	858	767	—	—

Упрочняющую роль деполимеризованного лигнина демонстрируют данные об усилении их фотостабилизирующего влияния. Для оценки адаптирован стандартный метод испытания устойчивости окраски текстильных материалов к свету (ГОСТ 9733.1–91). Обработку образцов осуществляли в аппаратах искусственной погоды АИП-К-16 с ксеноновыми излучателями при интенсивности УФ-излучения 35 Вт/м<sup>2</sup>. Длительность инсоляции составляла 4 и 8 суток.

Проведение УФ-обработки образцов ткани, прошедших только первую стадию биомодификации, вызывает снижение прочности материала в 1,03...1,4 раза. Следовательно, сетчатые структуры лигниновых одревеснений не обладают УФ-поглонительной способностью. При этом после полного цикла биомодификации ткань обладает высокой светостойкостью, и макси-

мальное снижение разрывной нагрузки образцов не превышает 3%.

## В Ы В О Д Ы

1. По результатам экспериментальных исследований получена корреляционная зависимость влияния полимерного состава трепанного льняного волокна на усилие разрыва льняных комплексов, которая отражает негативную роль лигнина в межволоконных одревеснениях лубяных пучков и упрочняющее влияние полимера в структуре клеточной стенки элементарных волокон.

2. Получено подтверждение эффективного развития мезопоровой системы льняного волокна при биохимической модификации полиферментной композицией карбогидраз с размером глобулы ферментов более 30 нм, что необходимо для улучше-

ния пропитки материала полимерным связующим.

3. Деполимеризация лигниновых одревеснений в условиях предложенного режима биохимической модификации льняной ткани обеспечивает повышение величины и равномерности прочностных показателей текстильной основы биокompозитов и их фотостойкости.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kumar V.V., Balaganesan G., Lee J.K.Y. et al. A review of recent advances in nanoengineered polymer composites // *Polymers (Basel)*. – 2019. V. 11. № 4. E644. DOI: 10.3390/polym11040644.

2. Fernandes F.A.O., Alves de Sousa R.J., Pereira A.B. Manufacturing and testing composites based on natural materials // *Procedia Manuf.* – 2017. V. 13. P.227...234. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.09.055

3. Ilyas R.A., Sapuan S.M. The preparation methods and processing of natural fibre bio-polymer composites // *Curr. Org. Synth.* – 2019. V. 16. P. 1068...1070. DOI: 10.2174/157017941608200120105616

4. Fijul Kabir S.M., Mathur K., Seyam A.F.M. Impact resistance and failure mechanism of 3D printed continuous fiber-reinforced cellular composites // *J. Text. Inst.* – 2020. V. 112. N 2. P. 1...15. DOI: 10.1080/00405000.2020.1778223

5. Kovacs G. Elaboration of design and optimization methods for a newly developed CFRP sandwich-like structure validated by experimental measurements and finite element analysis // *Polymers*. – 2021. V. 13. N 24. 4348. DOI: 10.3390/polym13244348

6. Sanjay M.R., Siengchin S., Parameswaranpillai J. et al. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Progress, performance, properties, applications, and future perspectives // *Polym. Compos.* – 2021. V. 42. № 4. P. 1588...1630. DOI: 10.1002/pc.26413

7. Роговина С.З., Прут Э.В., Берлин А.А. Композиционные материалы на основе синтетических полимеров, армированных волокнами природного происхождения // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2019. Т. 61. № 4. С. 291...315. DOI: 10.1134/S2308112019040084

8. Peças P., Carvalho H., Salman H. et al. Natural fibre composites and their applications: A review // *J. Compos. Sci.* – 2018. V. 2. № 4. P. 66...85. DOI: 10.3390/jcs2040066

9. Keya K.N., Kona N.A., Koly F.A. et al. Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages and applications // *Mater. Eng. Res.* – 2019. V.1. № 2. P. 69...87. DOI: 10.25082/MER.2019.02.006

10. Singh P., Singari R.M., Mishra R.S. et al. A review on recent development on polymeric hybrid composite and analysis of their enhanced mechanical performance // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.443

11. Goudenhoft C., Bourmaud A., Baley C. Flax (*Linum usitatissimum* L.) Fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties // *Front Plant Sci.* – 2019. V. 10. № 411. P. 1...23. DOI: 10.3389/fpls.2019.00411

12. Rihouey C., Paynel F., Gorshkova T. et al. Flax fibers: assessing the non-cellulosic polysaccharides and an approach to supramolecular design of the cell wall // *Cellulose*. – 2017. V. 24. P. 1985...2001. DOI: 10.1007/s10570-017-1246-5

13. Richely E., Bourmaud A., Placet V. et al. A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects // *Prog. Mater. Sci.* – 2021. V. 124. № 1. 100851. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100851

14. Алеева С.В., Кокиаров С.А. Влияние химических способов подготовки льняного волокна на свойства формируемой пряжи // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2015, № 6. С.94...98.

15. Кокиаров С.А., Корнилова Н.Л., Никуфорова Е.Н. и др. Научно-техническая интеграция как основа формирования кросс-функциональных инновационных проектов // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2019, № 2. С.202...209.

16. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Pro. Polym. Sci.* – 2014. V. 39. P. 1266...1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004

17. Zimmiewska M., Batog J., Bogacz E. et al. Functionalization of natural fibres textiles by improvement of nanoparticles // *J. Fiber Bioeng. Inform.* – 2012. V. 5. P.321...339. DOI:10.3993/JFBI09201210

18. Juikar S.J., Vigneshwaran N. Microbial production of coconut fiber nanolignin for application onto cotton and linen fabrics to impart multifunctional properties // *Surf. Interfaces*. – 2017. V. 9. P. 147...153. DOI: 10.1016/J.SURFIN.2017.09

19. Zhang Z., Terrasson V., Guénin E. Lignin Nanoparticles and Their Nanocomposites // *Nanomaterials*. – 2021. V. 11. 1336. DOI: 10.3390/nano11051336

20. Acha V. Synthesis of Nanolignin Following Ozonation of Lignocellulosic Biomass // *Nanotechnol. Adv. Mater. Sci.* – 2019, V. 2. N 4. P 1...3. DOI: 10.31038/NAMS.2019244

21. Hussin M., Appaturi J., Poh N. et al. A recent advancement on preparation, characterization and application of nanolignin // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2022. V.200. P. 303...326. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.007

22. Кокиаров С.А., Алеева С.В., Кудряшова Т.А. и др. Свойства льняного волокна селекционного сорта льна-долгунца "А-93" с опытных участков в Тверской и Костромской областях // *Химия растительного сырья*. – 2008, № 3. С. 51...54.

23. Кудряшов А.Ю., Кокиаров С.А., Пашин Е.Л. Влияние селекционного сорта, способа получения и зоны по длине стебля на изменчивость химического состава льняного волокна // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2009, № 5. С. 3...5.

24. Алеева С.В., Кокишаров С.А., Кудряшов А.Ю. и др. Полимерный состав трепаного льняного волокна селекционных сортов льна-долгунца "Зарянка" и "Могилевский-2" // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. Т. 54. № 6. С. 93...96.

25. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning // *Autex Res. J.* – 2015. V. 15. № 3. P. 215...225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003

26. Алеева С.В., Кокишаров С.А. Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов // Российский химический журнал. – 2011. Т. LV. № 3. С. 46...58.

27. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А. Анализ химических превращений лигнина в щелочных растворах моносахаридов // Химия растительного сырья. – 2013, № 1. С. 47...52. DOI: 10.14258/jcprm.1301047

28. Патент RU 2366771. Способ ферментативно-пероксидной подготовки к прядению высоколигнифицированной льняной ровницы / С.А. Кокишаров, С.В. Алеева, О.В. Лепилова // Опубл. 10.09.2009. БИ № 25.

29. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А. Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз // Журнал органической химии. – 2012. Т.48. №1. С. 88...93.

30. Lepilova O., Spigno G., Aleeva S. et al. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // *Eurasian Chemical-Technological Journal.* – 2017. V. 19. №1. P. 31-40. DOI: 10.18321/ectj500

31. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012-08-19. <http://www.iupac.org/>

32. Mellerowicz E.J., Gorshkova T.A. Tensional stress generation in gelatinous fibres: a review and possible mechanism based on cell-wall structure and composition // *J. Exp. Bot.* – 2012. V. 63. P. 551...565. DOI: 10.1093/jxb/err339

33. Andème-Onzighi C., Girault R., His I. et al. Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls // *Protoplasma.* – 2000. V. 213. P.235...245. DOI: 10.1007/BF01282161

34. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. Исследование восстановительной деструкции лигнина методом ИК-спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. Т. 87. № 5. С.694...699.

35. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А. Химические превращения лигнина льняной костры под действием продуктов ферментации полисахаридов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. Т.88. № 4. С. 603...610.

## REFERENCES

1. Kumar V.V., Balaganesan G., Lee J.K.Y. et al. A review of recent advances in nanoengineered polymer composites // *Polymers (Basel).* – 2019. V. 11. № 4. E644. DOI: 10.3390/polym11040644.

2. Fernandes F.A.O., Alves de Sousa R.J., Pereira A.B. Manufacturing and testing composites based on natural materials // *Procedia Manuf.* – 2017. V. 13. P.227...234. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.09.055

3. Ilyas R.A., Sapuan S.M. The preparation methods and processing of natural fibre biopolymer composites // *Curr. Org. Synth.* – 2019. V. 16. P. 1068...1070. DOI: 10.2174/157017941608200120105616

4. Fijul Kabir S.M., Mathur K., Seyam A.F.M. Impact resistance and failure mechanism of 3D printed continuous fiber-reinforced cellular composites // *J. Text. Inst.* – 2020. V. 112. N 2. P. 1...15. DOI: 10.1080/00405000.2020.1778223

5. Kovacs G. Elaboration of design and optimization methods for a newly developed CFRP sandwich-like structure validated by experimental measurements and finite element analysis // *Polymers.* – 2021. V. 13. N 24. 4348. DOI: 10.3390/polym13244348

6. Sanjay M.R., Siengchin S., Parameswaranpillai J. et al. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Progress, performance, properties, applications, and future perspectives // *Polym. Compos.* – 2021. V. 42. №4. P. 1588...1630. DOI: 10.1002/pc.26413

7. Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. Composite materials based on synthetic polymers reinforced with fibers of natural origin // *High-molecular compounds. Ser. A.* – 2019. V. 61. No. 4. S. 291 ... 315. DOI: 10.1134/S2308112019040084

8. Peças P., Carvalho H., Salman H. et al. Natural fibre composites and their applications: A review // *J. Compos. Sci.* – 2018. V. 2. № 4. P. 66...85. DOI: 10.3390/jcs2040066

9. Keya K.N., Kona N.A., Koly F.A. et al. Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages and applications // *Mater. Eng. Res.* – 2019. V.1. № 2. P. 69...87. DOI: 10.25082/MER.2019.02.006

10. Singh P., Singari R.M., Mishra R.S. et al. A review on recent development on polymeric hybrid composite and analysis of their enhanced mechanical performance // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.443

11. Goudenhoofft C., Bourmaud A., Baley C. Flax (*Linum usitatissimum* L.) Fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties // *Front Plant Sci.* – 2019. V. 10. № 411. P. 1...23. DOI: 10.3389/fpls.2019.00411

12. Rihouey C., Paynel F., Gorshkova T. et al. Flax fibers: assessing the non-cellulosic polysaccharides and an approach to supramolecular design of the cell wall // *Cellulose.* – 2017. V. 24. P. 1985...2001. DOI: 10.1007/s10570-017-1246-5

13. Richely E., Bourmaud A., Placet V. et al. A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects // *Prog. Mater. Sci.* – 2021. V. 124. № 1. 100851. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100851

14. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Influence of chemical methods of preparation of flax fiber on the properties of the formed yarn // *Izvestiya Vysshikh*



Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. - 2015, No. 6. P. 94 ... 98.

15. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Nikiforova E.N. and others. Scientific and technical integration as a basis for the formation of cross-functional innovation projects // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* - 2019, No. 2. S.202 ... 209.

16. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Pro. Polym. Sci.* - 2014. V. 39. P. 1266...1290. DOI: 10.1016/j.propolymsci.2013.11.004

17. Zimniewska M., Batog J., Bogacz E. et al. Functionalization of natural fibres textiles by improvement of nanoparticles // *J. Fiber Bioeng. Inform.* - 2012. V. 5. P.321...339. DOI:10.3993/JFBI09201210

18. Juikar S.J., Vigneshwaran N. Microbial production of coconut fiber nanolignin for application onto cotton and linen fabrics to impart multifunctional properties // *Surf. Interfaces.* - 2017. V. 9. P. 147...153. DOI: 10.1016/J.SURFIN.2017.09

19. Zhang Z., Terrasson V., Guénin E. Lignin Nanoparticles and Their Nanocomposites // *Nanomaterials.* - 2021. V. 11. 1336. DOI: 10.3390/nano11051336

20. Acha V. Synthesis of Nanolignin Following Ozonation of Lignocellulosic Biomass // *Nanotechnol. Adv. Mater. Sci.* - 2019, V. 2. N 4. P 1...3. DOI: 10.31038/NAMS.2019244

21. Hussin M., Appaturi J., Poh N. et al. A recent advancement on preparation, characterization and application of nanolignin // *Int. J. Biol. Macromol.* - 2022. V.200. P. 303...326. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.007

22. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kudryashova T.A. et al. Properties of flax fiber of the breeding variety of fiber flax "A-93" from experimental plots in the Tver and Kostroma regions // *Chemistry of vegetable raw materials.* - 2008, No. 3. S. 51 ... 54.

23. Kudryashov A.Yu., Koksharov S.A., Pashin E.L. Influence of the breeding variety, the method of obtaining and the zone along the length of the stem on the variability of the chemical composition of flax fiber // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* - 2009, No.5. S. 3...5.

24. Aleeva S.V., Koksharov S.A., Kudryashov A.Yu. Polymeric composition of ragged flax fiber of breeding varieties of fiber flax "Zaryanka" and "Mogilevsky-2" // *Izv. universities. Chemistry and chem. technology.* - 2011. V. 54. No. 6. S. 93...96.

25. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in

the processes of its preparation for spinning, *Autex Res. J.* - 2015. V. 15. No. 3. P. 215...225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003

26. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoconstruction of linen textile materials // *Russian Chemical Journal.* - 2011. Vol. LV. No. 3. S. 46...58.

27. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Analysis of chemical transformations of lignin in alkaline solutions of monosaccharides // *Chemistry of vegetable raw materials.* - 2013, No. 1. S. 47 ... 52. DOI: 10.14258/jcprm.1301047

28. Patent RU 2366771. Method of enzymatic-peroxide preparation for spinning of highly lignified linen roving / S.A. Kok-balls, S.V. Aleeva, O.V. Lepilova // *Publ. 09/10/2009. BI No. 25.*

29. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Comparison of the reducing ability of aldose solutions // *Journal of Organic Chemistry.* - 2012. V.48. No. 1. C. 88...93.

30. Lepilova O., Spigno G., Aleeva S. et al. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // *Eurasian Chemical-Technological Journal.* - 2017. V. 19. №1. P. 31-40. DOI: 10.18321/ectj500

31. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012-08-19. <http://www.iupac.org/>

32. Mellerowicz E.J., Gorshkova T.A. Tensional stress generation in gelatinous fibres: a review and possible mechanism based on cell-wall structure and composition // *J. Exp. Bot.* - 2012. V. 63. P. 551...565. DOI: 10.1093/jxb/err339

33. Andème-Onzighi C., Girault R., His I. et al. Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls // *Protoplasma.* - 2000. V. 213. P.235...245. DOI: 10.1007/BF01282161

34. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Study of the reductive degradation of lignin by IR spectroscopy // *Journal of Applied Spectroscopy.* - 2020. V. 87. No. 5. P. 694 ... 699.

35. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Chemical transformations of flaxseed lignin under the action of polysaccharide fermentation products // *Journal of Applied Spectroscopy.* - 2021. V.88. No. 4. S. 603...610.

Рекомендована Ученым советом ИХР им. Г.А. Крестова РАН. Поступила 17.03.22.