

УДК 547.992.3:678.048:678.742.2

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В СОСТАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, АНТАГОНИЗМ ЛИГНИНА И ЭКСТРАКТОВ ЛИШАЙНИКОВ

© **Е.В. Воробьева**

*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104,
Гомель, 246028, Республика Беларусь, evorobyova@gsu.by*

В работе экспериментально изучены антиокислительные свойства порошка гидролизного лигнина в составе полиэтиленовых пленок, показана возможность увеличения антиокислительной способности порошка лигнина в составе полимерной матрицы за счет адсорбции на его поверхности соединений с антиокислительными свойствами.

Образцы полиэтиленовых пленок с содержанием лигнина 1–7% масс. получали методом термического прессования. Термоокислительные испытания полимерных пленок проводили при температуре 150 °С. Контроль за процессом окисления проводили методом ИК-спектроскопии, используя для этого полосу поглощения 1720 см⁻¹, относящуюся к карбонильным группам.

Проведены эксперименты по адсорбции на поверхности частиц лигнина аскорбиновой кислоты и резорцина (слабые антиоксиданты). Отмечено увеличение антиокислительных свойств модифицированного лигнина в составе полиэтиленовых пленок.

Модифицирование лигнина экстрактами лишайников *Evernia prunastri*; *Parmelia sulcata*; *Hypogymnia physodes* привели к антагонизму (отрицательный синергизм) антиокислительных свойств в составе полимера: термоокислительная стойкость экспериментальных полимерных пленок оказалась крайне низкой. При этом сами экстракты лишайников *Evernia prunastri*; *Parmelia sulcata*; *Hypogymnia physodes* проявляют высокую антиокислительную активность в составе полиэтиленовых пленок. Изучены МНПВО спектры порошков лигнина и УФ/ВИД спектры экстрактов лишайников до и после взаимного контактирования. Анализ спектров указывает на снижение в лигнине количества кислородсодержащих групп, определяющих его антиокислительную способность.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, антиокислительные свойства, полиэтилен, термоокисление, индукционный период окисления, экстракты лишайников, антагонизм, аддитивный эффект.

Для цитирования: Воробьева Е.В. Особенности проявления антиокислительных свойств гидролизного лигнина в составе полиэтиленовых пленок, антагонизм лигнина и экстрактов лишайников // Химия растительного сырья. 2024. №1. С. 83–94. DOI: 10.14258/jcprm.20240112005.

Введение

Лигнин является одним из основных полимерных компонентов стенок растительных клеток. В отличие от целлюлозы, другого широко распространенного растительного полимера, он гораздо сильнее разветвлен, конденсирован и имеет нерегулярное строение. Биосинтез лигнина в растительных клетках осуществляется через стадии шикимовой, коричной, феруловой кислот и кониферилового спирта [1, 2]. Структура лигнина включает в себя множество различных функциональных групп, основными из которых являются гидроксильные (-ОН), карбоксильные (-СООН), карбонильные (-С=О) и метоксильные (-ОСН₃). Гидроксильные группы лигнина могут быть двух видов: спиртовые (алифатические), которые находятся в пропановой цепи, и фенольные, связанные с бензольным кольцом.

Сложность и нерегулярность строения макромолекул лигнина затрудняет его промышленную переработку, поэтому как отход целлюлозной промышленности он представляет собой определенную экологическую проблему [3, 4], но по тем же причинам лигнин является дешевым и доступным в больших количествах материалом. За последнее десятилетие у исследователей возрос интерес к этому природному полимеру, что заметно по увеличению научных публикаций [5, 6] и защищенных патентов с использованием лигнина [7, 8], направленных на его валоризацию. Перспективным направлением использования лигнина в промышленности является разработка композиционных полимерных материалов: древесно-наполненных

или лигнин-наполненных [9–11]. При этом большой проблемой является низкая совместимость лигнина с пластмассами. Лигнин образует отдельную, несмешивающуюся с полимером фазу [12, 13], что отрицательно отражается на свойствах получаемых композитов, особенно высоконаполненных, поэтому лигнин вводят в полимер в ограниченных количествах, в основном до 10% масс.

При использовании лигнина в качестве добавки к полимерам, он имеет одно преимущество – антиокислительные свойства, проявляемые в основном за счет феноксильных групп, присутствующих в структуре. Его антиокислительные свойства особенно востребованы в композициях с полиолефиновыми матрицами, склонными к быстрому окислению при эксплуатации [14, 15]. В настоящее время ведется активный поиск новых способов увеличения антиокислительной активности лигнина в составе полимерных материалов, например, химическая модификация [11], деполимеризация [16], фракционирование [17] лигнинов. Однако предлагаемые методы значительно увеличивают стоимость лигнина и конечного материала, наполненного им. Увеличение термоокислительной устойчивости лигнин-наполненных композитов можно получить при дополнительном введении веществ, обладающих антиокислительной активностью. Однако на практике при использовании смеси антиоксидантов, как природных, так и синтетических, отмечены случаи не только аддитивного результата изменения свойств, достаточно много примеров синергических и антагонистических взаимодействий антиоксидантов. Синергический эффект смеси антиоксидантов превышает сумму антиокислительного действия отдельных компонентов в материале. Антагонистический эффект, или отрицательный синергизм, означает снижение термоокислительных или антиокислительных свойств системы (материала) при совместном использовании веществ-антиоксидантов, причем совместное действие оказывается менее эффективным, чем влияние каждого компонента в отдельности. Приведем примеры. При введении в полиэтилен промышленного фенольного антиоксиданта ирганокс 1010 и соединений цинка отмечен синергический эффект увеличения термоокислительной стойкости получаемого материала, но при использовании в составе этого же полимера медьсодержащего наполнителя и ирганокса 1010 приводит к антагонизму – термостабильность материала низкая, как у нестабилизированного полиэтилена [18]. В работе [19] описан синергический эффект меди и аскорбиновой кислоты в составе полиэтилена. Много исследований проведено с природными антиокислительными веществами. В научных работах описаны синергические эффекты для смеси катехина и мальвидин-3-глюкозида [20]; эпикатехина и кверцетин-3-β-глюкозида [21]; ресвератрола и некоторых фенольных соединений, в частности катехина, галловой кислоты, кофейной кислоты [22]. Антагонизм отмечен для известных природных антиоксидантов кверцетина и катехина [23]; кверцетина и мирицетина [21], для трехкомпонентной смеси кверцетина, катехина и ресвератрола [24], антагонистический эффект описан для некоторых пар фенолоксидов [25].

Исследователи утверждают, что по антиокислительным свойствам отдельных компонентов полимерной композиции нельзя однозначно предсказать антиокислительные характеристики конечного материала. Во-первых, вероятность антагонистических и синергических эффектов соединений добавок или продуктов их превращений слишком велика, а механизмы этих процессов слишком разнообразны, поэтому в теории они плохо просчитываемы. Во-вторых, на проявление антиокислительных свойств большое влияние оказывают условия, реакционная среда (полярный или неполярный растворитель, расплав полимера). Обнаруженные в ходе экспериментов неаддитивные эффекты взаимодействия антиоксидантов вызывают научный и практический интерес. Если синергические эффекты обнаружены в составе полимерных композитов, то они являются основой для дальнейшей разработки новых материалов с повышенной термоокислительной стойкостью. Антагонистические эффекты не менее важны, на их основе разрабатывают полимерные материалы, способные к быстрой деградации. Знания о антагонистических сочетаниях модификаторов позволяют исключить совместное применение этих компонентов в составах полимерных материалов с длительным периодом эксплуатации.

Цель работы – исследование антиокислительных свойств гидролизованного лигнина (исходного и модифицированного) в составе полиэтиленовых пленок; исследование влияния экстрактов лишайников на проявление антиокислительных свойств лигнина в составе полиэтиленовых пленок.

Объекты, материалы и методы исследований

В исследованиях использовался порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления ПЭНД (ГОСТ 16338-85, марка 277-73), получаемый газофазным методом. В качестве наполнителя в полимерную матрицу добавляли порошок гидролизованного лигнина «Лигносорб» (ТУ ВУ 100050710.122-2009,

производство ОАО «Бобруйский завод биотехнологий», Бобруйск, РБ), в исследованиях использовалась фракция сухого порошка с размером частиц <0.25 мм.

Порошок лигнина модифицировали путем его выдерживания в течение суток в растворах аскорбиновой кислоты (ГОСТ 4815-76); резорцина (ГОСТ 9970-74) с массовой долей растворенных веществ 10% масс. Соотношение порошка лигнина и модифицирующего раствора или экстракта лишайников 1 : 15 (г/мл). После порошок лигнина отделяли от растворов (экстрактов) фильтрованием, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса.

Определение концентрации аскорбиновой кислоты и резорцина проводили титриметрическим методом. Аскорбиновая кислота является двухосновной кислотой с константами кислотности: $K_{a,1}=6.8 \times 10^{-5}$ и $K_{a,2}=2.1 \times 10^{-12}$. Поскольку ее $K_{a,2}$ очень мала, то оттитровывали только один из двух ионов водорода енольных гидроксильных групп, применяя индикатор, изменяющий окраску в щелочной области рН. Выполнение анализа и расчет массовой доли проводили по методике описанной в [26]. Титрование аликвот (10 мл) гидроксидом натрия (0.01 н) проводили в трехкратной повторности с использованием фенолфталеина.

Титрование резорцина проводили броматометрическим методом [27]. К 1 мл раствора резорцина прибавляли 4 мл 0.1 н раствора бромата калия, 0.2 г калия бромид и 4 мл хлороводородной кислоты. Колбу закрывали пробкой, смоченной несколькими каплями раствора калия йодида, и оставляли в темном месте на 10 мин. Затем прибавляли 0.5 г калия йодида, тщательно взбалтывали и оставляли на 5 мин. Выделившийся йод титровали 0.1 н раствором натрия тиосульфата до соломенно-желтого окрашивания. Добавляли 0.5 мл раствора крахмала и 2 мл хлороформа и продолжали титрование при постоянном перемешивании до обесцвечивания. Параллельно проводили контрольный опыт (с водой). 1 мл 0.1 н раствора бромата калия соответствует 0.001835 г резорцина. Каждое титрование проводили в трехкратной повторности, расчет погрешности проводили по стандартным формулам [28].

Сбор лишайников для приготовления экстрактов производился в августе 2022 года на территории сосновой формации лесного фонда Терюховского лесничества (Гомельский район). Собраны следующие виды лишайников:

1) Пармелия бороздчатая – *Parmelia sulcata* (отдел Ascomycota, класс Lecanoromycetes, порядок Lecanorales, семейство Parmeliaceae, род *Parmelia*). Лишайник произрастает на стволах и ветвях лиственных и хвойных деревьев, на обработанной древесине, каменистом субстрате, как правило, предпочитает хорошо освещенные места (рис. 1а).

2) Эверния сливовая, или «дубовый мох» – *Evernia prunastri* (отдел Ascomycota, класс Lecanoromycetes, порядок Lecanorales, семейство Parmeliaceae) (рис. 1б).

3) Гипогимния вздутая – *Hypogymnia physodes* (отдел Ascomycota, класс Lecanoromycetes, порядок Lecanorales, семейство Parmeliaceae, род *Hypogymnia*) (рис. 1в).

Талломы лишайников отделяли от субстрата, высушивали в термощкафах при температуре 30 °С до постоянного веса, измельчали на лабораторной режущей мельнице VLM-6 (28000 об./мин), после чего просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 250 мкм. Экстракцию антиокислительных веществ проводили в течение 7 суток с использованием ацетона, соотношение массы таллома к объему экстрагента составляло 0.5 : 6 (масс./объем., г/мл), введение полученного экстракта в полиэтилен проводили в соотношении 5 : 1 (объем./масс., мл/г).



Рис. 1. Внешний вид лишайников (интернет-ресурсы): *Parmelia sulcata* (а), *Evernia prunastri* (б), *Hypogymnia physodes* (в)

Изготовление экспериментальных образцов полимерных пленок. Точные навески порошков полиэтилена и лигнина (модифицированного и немодифицированного) механически перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. Полученную смесь помещали между плитами пресса и методом термического прессования формировали пленки (температура 150 °С, давление 70–80 кгс/см², продолжительность выдержки в прессе 30 сек). Толщину получаемых полимерных пленок (100 мкм) контролировали микрометром. Окисление образцов полученных полимерных пленок проводили в термошкафах (температура 150 °С) при свободном доступе кислорода воздуха. Предварительно пленки наплавляли на неактивные к окислению (прозрачные в ИК-области спектра) кристаллы KBr.

Термоокислительные испытания. Процесс окисления полимерных пленок контролировали методом ИК-спектроскопии. Для этого пленки доставали из термошкафов, охлаждали, регистрировали их ИК-спектры. Регистрация спектров производилась с помощью Фурье-спектрофотометра Vertex 70 (фирма «Brüker»), математическая обработка спектров осуществлялась с помощью пакета программ OPUS 7.5.

О степени окисления образцов полимерных пленок судили по значениям оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹ (D_{1720}) в их ИК-спектрах [29]. Эта полоса относится к валентным колебаниям карбонильных групп С=О, в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1465 см⁻¹, относящуюся к деформационным колебаниям СН₃-групп. D_{1720} рассчитывали как отношение площади полосы поглощения 1720 см⁻¹ (границы полосы 1840–1675) к площади полосы поглощения 1465 см⁻¹ (границы полосы 1505–1423). На каждом образце материала снимали спектры с пяти разных точек сформированного материала, затем проводили нормирование спектров (с помощью OPUS 7.5).

Термоокислительную стойкость образцов полимерных пленок и, следовательно, антиокислительные свойства вводимых в ее состав компонентов (лигнина, аскорбиновой кислоты, резорцина, модифицированного лигнина) оценивали по продолжительности индукционного периода окисления (ИПО) [30]. Значение ИПО определяли по кривым накопления карбонильных групп ($D_{1720}(t)$) в составе пленок. За окончание ИПО принимали время термоокисления, которое соответствует увеличению показателя D_{1720} от исходных стартовых значений на 0.4–0.5 ед.

Анализ порошка лигнина проводили методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), для снятия спектров использовали приставку для Фурье-спектрофотометра Vertex 70 с элементом KRS-5 ($\varphi=45^\circ$, $n=2.4$, $N=14$).

УФ/ВИД-спектроскопический анализ экстрактов лишайников проводили на спектрофотометре SOLAR PV 1251 С в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Результаты работы и их обсуждение

На рисунке 2 представлены данные термоокислительных испытаний полимерных пленок, наполненных лигнином. Как мы видим, полимерные пленки с полидисперсным порошком гидролизованного лигнина (рис. 2а, кривые 2–5) окисляются медленнее по сравнению с пленками ненаполненного полиэтилена (рис. 2а, кривая 1). Отметим, что антиокислительное влияние лигнина на процесс окисления полимерной пленки выражен слабо: для самого высоконаполненного образца, содержащего 7% масс. лигнина, ИПО составил 8 ч (рис. 2, кривая 5).

На рисунке 2б приведены спектры полиэтиленовых пленок, содержащих лигнин. С ростом концентрации лигнина в полиэтиленовых пленках поглощение ИК-излучения увеличивается в областях 3340–3350 см⁻¹ (валентные колебания гидроксильных групп); 1585–1600 см⁻¹ (валентные колебания С-С связей бензольного кольца). Обе указанные химические структуры являются основными в лигнине, их появление в ИК-спектре является вполне закономерным. Поглощение полосы 1720 см⁻¹ указывает на наличие небольшого количества карбонильных групп в составе лигнина. Так как оценку окисления полиэтилена проводили по полосе 1720 см⁻¹, то стартовые значения для полимерных пленок с лигнином не нулевые, как в чистом полиэтилене, а имеют некоторые стартовые значения, отличающиеся от нулевых.

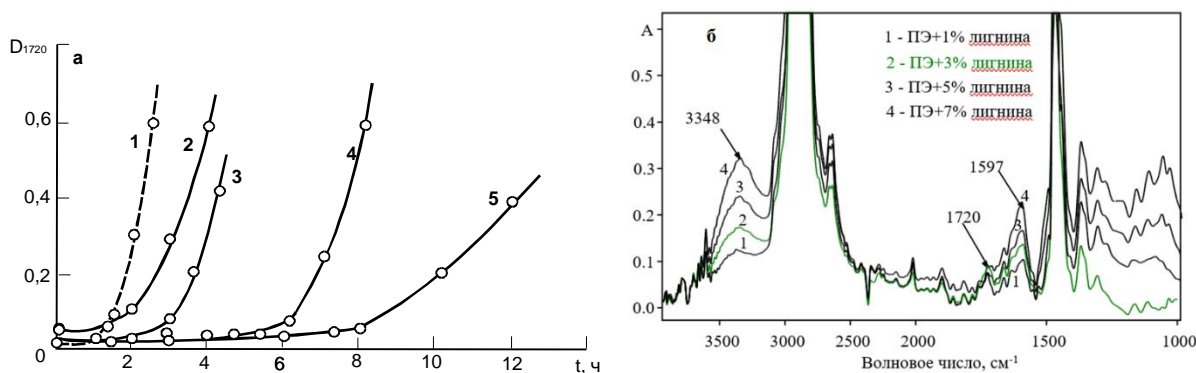


Рис. 2. а – Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0 (кривая 1), 1 (кривая 2), 3 (кривая 3), 5 (кривая 4), 7 (кривая 5) % масс. гидролизованного лигнина, при их термоокислении. Температура термоокисления 150 °C ; б – ИК-спектры поглощения полиэтиленовых пленок, содержащих 1–7% лигнина, в области $4000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$

Повысить термоокислительную стойкость лигнин-наполненного материала можно за счет предварительной модификации лигнина, направленной на увеличение его антиокислительных свойств. Наиболее простой и надежный способ модификации – это адсорбция дополнительного антиокислительного вещества на наполнителе. При распределении модифицированного лигнина в матрице полимера второй адсорбированный компонент распределяется вместе с частицами лигнина, что не изменяет схему процесса изготовления материала.

В модельных экспериментах в качестве дополнительных антиокислительных веществ использовали аскорбиновую кислоту и резорцин. Аскорбиновая кислота проявляет антиокислительные свойства за счет подвижных водородных атомов ендиольной группировки, а резорцин – за счет подвижных атомов водорода гидроксильных групп. Антиокислительные свойства резорцина и аскорбиновой кислоты были испытаны в составе полиэтиленовых пленок, данные представлены на рисунке 3а, б. Как мы видим, 1% масс. этих веществ в составе полимерных пленок приводит к увеличению ИПО до 3 ч, а 5% масс. – до 4,5 ч при использовании резорцина (рис. 3б, кривая 6), при использовании аскорбиновой кислоты – до 7 ч (рис. 3а, кривая 2). Модифицирование лигнина аскорбиновой кислотой и резорцином проводили в 10% растворах этих веществ в течение суток, затем лигнин отделяли от раствора фильтрованием и высушивали до постоянного веса при комнатной температуре.

Проведен титриметрический анализа растворов аскорбиновой кислоты и резорцина до и после процесса адсорбции растворенных веществ лигнином (табл. 1). Полученные данные указывают, что на поверхности частиц лигнина удерживалось примерно 1/4 часть растворенных веществ.

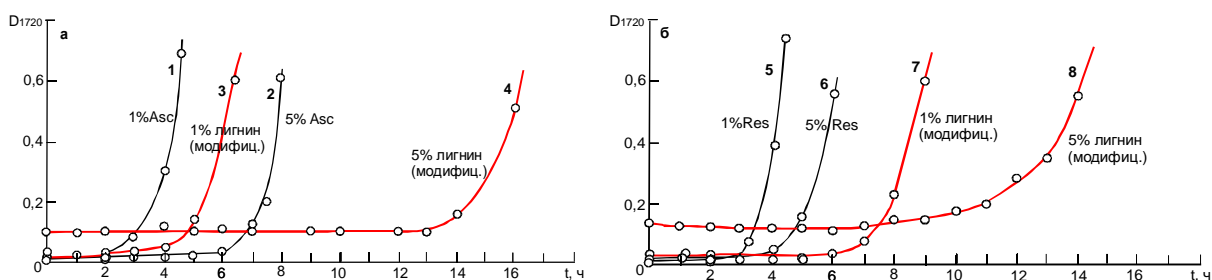


Рис. 3. а – Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 1 (кривая 1); 5 (кривая 2) % аскорбиновой кислоты или 1 (кривая 3); 5 (кривая 4) % лигнина, модифицированного аскорбиновой кислотой, при термоокислении (150 °C); б – Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 1 (кривая 5); 5 (кривая 6) % резорцина или 1 (кривая 7); 5 (кривая 8) % лигнина, модифицированного резорцином, при термоокислении (150 °C)

Таблица 1. Результаты титриметрического анализа модифицирующих растворов аскорбиновой кислоты и резорцина

Показатель	Раствор аскорбиновой кислоты	Раствор резорцина
Концентрация исходная ω_1 , %	10	10
Концентрация растворов после адсорбции на лигнине ω_2 , %	7.69	7.52
Изменение концентрации раствора после добавления лигнина, $\omega_1 - \omega_2$, %	2.3	2.5

В составе полученного модифицированного лигнина аскорбиновая кислота и лигнин составляли всего 4.40 и 4.76% масс. соответственно. Это означает, что при введении модифицированного лигнина в количестве 1%, в конечном материале содержится 0.0440% масс. аскорбиновой кислоты или 0.0475% резорцина; а при введении 5% – 0.2200% аскорбиновой кислоты; 0.2375% резорцина. При этом введение модифицированного лигнина привело ощутимому увеличению термоокислительной стойкости полимера. Так, например, ИПО экспериментальных пленок, содержащих 5% масс. модифицированного лигнина, составляют 12 и 14 ч (рис. 3, кривые 4, 8), что в 2 и 2.3 раза больше, чем ИПО аналогичных пленок с немодифицированным лигнином (рис. 2а, кривая 4). Может возникнуть вопрос: почему такое небольшое количество адсорбированного антиокислительного вещества приводит к заметному увеличению ИПО пленок. Ответом являются результаты исследований, опубликованных в работах [31, 32]. Дело в том, что антиоксидант в составе полимерных пленок находится в двух состояниях: сорбированном и дисперсном. Дисперсную часть антиоксиданта образует его избыточная доля по отношению к порогу сорбции (поглощения) добавки полимером. Только небольшая сорбированная часть антиоксиданта локализована в аморфной зоне полимера и именно она обеспечивает антиокислительную защиту полимера. При введении модифицированного лигнина в полимер антиоксиданты находятся в сорбированном состоянии, поэтому при таких малых дозах антиоксиданта получен максимальный эффект термоокислительной стойкости материала.

На следующем этапе экспериментальной работы были получены ацетоновые экстракты лишайников *Evernia prunastri*; *Parmelia sulcata*; *Hypogymnia physodes* и проведены их испытания на антиокислительные свойства в составе полимера. Фенольные вещества лишайников – депсиды, депсидоны и дибензофураны – хорошо известны своей антиоксидантной активностью. По данным [33] *Parmelia sulcata* содержит: атраниновую кислоту, атранол, α -токоферол, эргостерол, олеиновую, стеариновую, пальмитиновую и линоленовую кислоты, метилгематоммат, оливетол, лихестерол, салазиновую и диварикатовую кислоты. Согласно базе данных Iias.net [34] в талломе *P. sulcata* присутствуют вторичные метаболиты: атранорин, хлоратранорин, консалациновая, салациновая и лобаровая кислоты. Среди метаболитов *Evernia prunastri* выделяют атраниновую и усниновую кислоты, орцинол, метилорселлилат, атранол, арабинит, спарассол, орселлиновая кислота, линолевую, олеиновую, стеариновую, пальмитиновую кислоты, лихестерол, эргостерол и эверновую кислоту [33, 35]. *Hypogymnia physodes* содержит оливетол, атраниновую и оливетоновую кислоты, атранол, эргостерол, лихестерол, олеиновую, стеариновую, пальмитиновую линолевую кислоты, орцинол, α -токоферол, хлоратранол, физодиевые кислоты [36]. При сравнительном анализе (по литературным данным) антиокислительных свойств экстрактов лишайников необходимо рассматривать данные, полученные в одном эксперименте, так как исследователи используют разные способы извлечения метаболитов из лишайников, применяют разные экстрагенты. Но даже данные, полученные одной исследовательской группой, весьма отличаются в зависимости от конкретного показателя, связанного с антиокислительной способностью (табл. 2).

В проведенных нами исследованиях экстракты лишайников при введении в полиэтилен показали увеличение термоокислительной стойкости, данные представлены на рисунке 4а. Значения ИПО экспериментальных пленок с экстрактами *Parmelia sulcata* в среднем составили 8 ч (рис. 4, кривая 2), *Evernia prunastri* – 13 ч (рис. 4, кривая 3), *Hypogymnia physodes* – 16 ч (рис. 4, кривая 8).

Лигнин модифицировали экстрактами лишайников, высушивали при комнатной температуре и вводили в полимер. Результаты термоиспытаний полученных полиэтиленовых пленок представлены на рисунках 4б, в, г. Как мы видим, получен неаддитивный результат: экспериментальные образцы пленок, содержащие модифицированный лигнин, характеризуются очень низкими значениями ИПО, причем эти значения ниже, чем для аналогичных пленок полиэтилена, содержащих немодифицированный лигнин. Модифицирование лигнина экстрактами лишайников *Evernia prunastri*; *Parmelia sulcata*; *Hypogymnia physodes* привели к антагонизму (отрицательный синергизм) их антиокислительных свойств в составе полимера.

На рисунке 5 представлены УФ-спектры экстрактов лишайников, показавших наибольший и наименьший результат антиокислительного действия в полиэтилене (*Hypogymnia physodes*, *Parmelia sulcata*), до и после контакта с лигнином. Оба экстракта до контакта с лигнином имеют высокое поглощение в области 310–420 нм, соответствующей п-π* переходу. Эту широкую полосу характеризуют как сложную составную полосу поглощения, относящуюся к флавонолам и феноксильным радикалам. Так, например, количественную оценку флавонолов проводят по полосе поглощения 360 нм. Фенолы имеют исходное поглощение при 210.5 и 270 нм, но при образовании феноксильного радикала $C_6H_5O\bullet$ происходит батохромный сдвиг полос поглощения в УФ-спектре до 397.2 и 628.1 нм. Большой батохромный сдвиг объясняется легкостью электронных переходов в радикале.

Таблица 2. Сравнение общего содержания фенолов, общего содержания флавоноидов и антиоксидантной активности экстрактов лишайника [37]

Вид лишайника	Общее содержание фенолов, выраженное в эквиваленте галловой кислоты (мг GA/г экстракта)	Общее содержание флавоноидов, выраженное в эквиваленте рутина (мг Ru/г экстракта)	E C50 по радикалу DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразила) (мкг/мл)
<i>Parmelia sulcata</i>	88.25±1.02	44.43±1.22	584.22±1.28
<i>Evernia prunastri</i>	80.73±1.25	27.46±0.78	>1000.00
<i>Hypogymnia physodes</i>	141.59±1.12	20.14±0.81	45.57±1.35

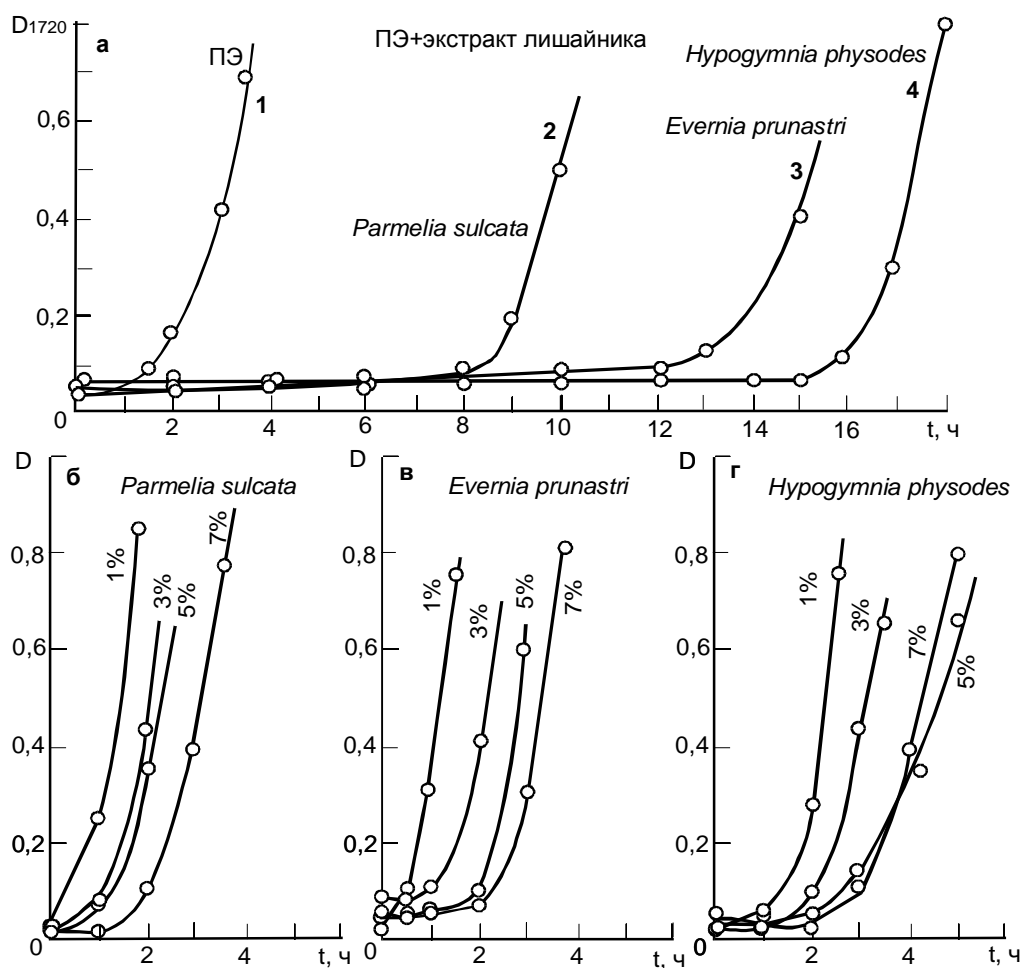


Рис. 4. а – Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} (а) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих экстракты лишайников *Parmelia sulcata* (кривая 2), *Evernia prunastri* (кривая 3), *Hypogymnia physodes* (кривая 4) при термоокислении $150\text{ }^\circ\text{C}$; кривая 1 – полиэтиленовая пленка без добавок; б, в, г – изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 1–7% лигнина, модифицированного в экстрактах *Parmelia sulcata* (б); *Evernia prunastri* (в); *Hypogymnia physodes* (г) при термоокислении $150\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание лигнина (% масс.) указано на кривых

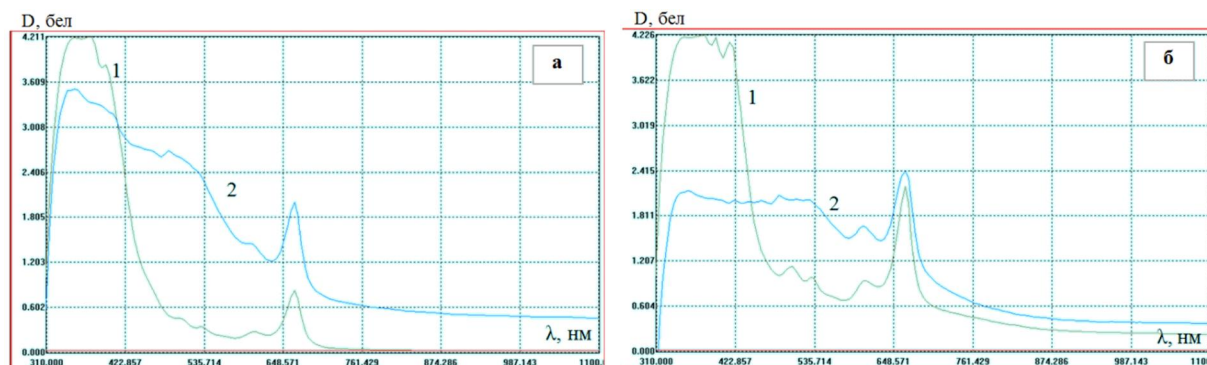


Рис. 5. а – УФ-спектры экстрактов *Hypogymnia physodes* до (1) и после (2) контакта с лигнином; б – УФ-спектры экстрактов *Parmelia sulcata* до (1) и после (2) контакта с лигнином

После контакта с лигнином поглощение в области 310–420 нм уменьшается значительно, в случае экстракта *Parmelia sulcata* – в 2.3 раза (рис. 5б). Уменьшение интенсивности полосы указывает на потери антиокислительных молекул при адсорбции на лигнине. Однако в спектрах экстрактов лишайников после контакта с лигнином отмечено увеличение поглощения в области 500–530 нм (рис. 5а, б), которую относят к хиноидным структурам. Этот факт позволяет сделать вывод, что часть антиокислительных соединений фенольного типа в составе экстрактов окисляются.

В ходе исследований произведен анализ модифицированного лигнина, спектры МНПВО порошков приведены на рисунке 6.

Самым значимым отличием в спектрах МНПВО является отсутствие полосы поглощения 1100 см^{-1} в спектрах лигнина, модифицированного экстрактом лишайника *Hypogymnia physodes* (рис. 6, спектр 3), и появление полосы 1375 см^{-1} в спектрах лигнина, модифицированного *Parmelia sulcata* (спектр 2) *Hypogymnia physodes* (спектр 3). Так как полосу поглощения 1100 см^{-1} относят к валентным колебаниям связи С–О, а полосу 1375 см^{-1} к деформационным колебаниям метильных групп, то можно заключить, что при контактировании с экстрактами лишайника у лигнина уменьшается количество кислородсодержащих групп, определяющих его антиокислительную способность и увеличивается количество реакционноинертных метильных групп. Этот факт объясняет антагонистический эффект лигнина и экстрактов лишайников при модифицировании.

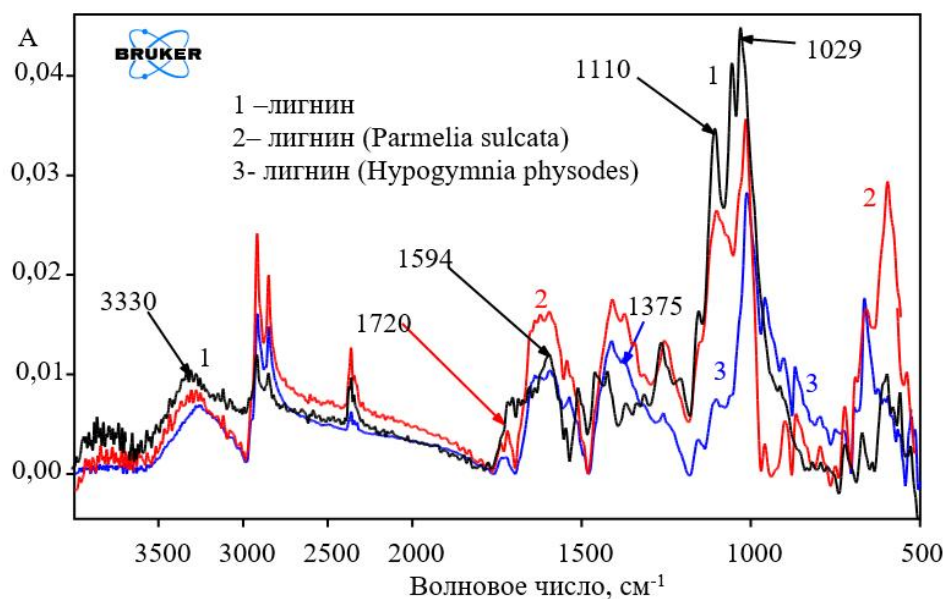


Рис. 6. Спектры МНПВО порошков: исходного лигнина (спектр 1); лигнина, модифицированный экстрактом *Parmelia sulcata* (спектр 2); *Hypogymnia physodes* (спектр 3)

Выводы

1. Гидролизный лигнин при введении в состав полиэтиленовых пленок увеличил термоокислительную стойкость полимера. При наполнении полимерных пленок толщиной 100 мкм лигнином в диапазоне концентраций 1–7% масс. их индукционный период окисления составлял от 2 до 8 ч.

2. При предварительном адсорбционном модифицировании лигнина аскорбиновой кислотой или резорцином отмечено аддитивное увеличение его антиокислительных свойств в составе получаемых полимерных пленок.

3. Показано, что экстракты лишайников *Parmelia sulcata*; *Evernia prunastri*; *Hypogymnia physodes* проявляют высокую антиокислительную активность в составе полиэтиленовых пленок, но их использование в качестве модификаторов лигнина не эффективно. Лигнин и экстракты лишайников в среде полимера проявили антагонизм своего антиокислительного действия. Полимерные пленки, содержащие модифицированный экстрактами лигнин, характеризовались менее продолжительным индукционным периодом окисления, чем аналогичные пленки, содержащие немодифицированный лигнин.

Финансирование

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», задание 2.4.01.04.

Конфликт интересов

Автор данной работы заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), который разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 296 с.
2. Banu J.R. et al. A review on biopolymer production via lignin valorization // *Bioresource technology*. 2019. Vol. 290. Article 121790. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
3. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // *Химия растительного сырья*. 2012. №1. С. 5–20.
4. Цветков М.В., Салганский Е.А. Лигнин: Направления использования и способы утилизации (обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91, №7. С. 988–997.
5. Евстигнеев Э.И. Проблемы валоризации лигнина (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2022. №1. С. 11–33. DOI: 10.14258/jcprgm.2022019211.
6. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Progress in polymer science*. 2014. Vol. 39, no. 7. Pp. 1266–1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
7. Patent 9156951B2 (US). Chemical modification of lignin and lignin derivatives / N. Cao, K. Oden, W.G. Glasser. – 2015.
8. Patent 20150197667A1 (US). Polyester polymers comprising lignin / M.P. Bowman, C.A. Conley, I.G. Schwendeman, M.M. Hibbert. – 2015.
9. Сазанов Ю.Н. Лигнин-полимерные композиты // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2014. №5(341). С. 153–172.
10. Капустина И.Б., Якимцов В.П., Казазян В.И. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11, №3. С. 489–492.
11. Liu W. et al. Sol-gel silica modified recovered lignin particles and its application as blend with HDPE // *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 189. Article 115842. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115842.
12. Chen F. et al. Physical properties of lignin-based polypropylene blends // *Polymer Composites*. 2011. Vol. 32, no. 7. Pp. 1019–1025. DOI: 10.1002/pc.21087.
13. Hu L., Stevanovic T., Rodrigue D. Comparative study of polyethylene composites containing industrial lignins // *Polymers and Polymer Composites*. 2015. Vol. 23, no. 6. Pp. 369–374. DOI: 10.1177/096739111502300602.
14. Gregorova A., Košíková B., Staško A. Radical scavenging capacity of lignin and its effect on processing stabilization of virgin and recycled polypropylene // *Journal of applied polymer science*. 2007. Vol. 106, no. 3. Pp. 1626–1631. DOI: 10.1002/app.26687.
15. Sadeghifar H., Argyropoulos D.S. Correlations of the antioxidant properties of softwood kraft lignin fractions with the thermal stability of its blends with polyethylene // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015. Vol. 3, no. 2. Pp. 349–356. DOI: 10.1021/sc500756n.

16. Kabir A.S. et al. De-polymerization of industrial lignins to improve the thermo-oxidative stability of polyolefins // *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 120. Pp. 238–249. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.04.072.
17. Arshanitsa A. et al. Fractionation of technical lignins as a tool for improvement of their antioxidant properties // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2013. Vol. 103. Pp. 78–85. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.12.023.
18. Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Шаповалов В.М. Эффективность ингибирования полиэтилена при введении в него металлооксидных наполнителей // *Материалы, технологии, инструменты*. 2015. Т. 20, №1. С. 70–77.
19. Vorobyova E.V. Thermal oxidation resistance of polyethylene films containing copper and ascorbic acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94, no. 9. Pp. 1232–1239. DOI: 10.1134/S1070427221090068.
20. Rossetto M. et al. Synergistic antioxidant effect of catechin and malvidin 3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2002. Vol. 408, no. 2. Pp. 239–245. DOI: 10.1016/S0003-9861(02)00561-1.
21. Hidalgo M., Sánchez-Moreno C., de Pascual-Teresa S. Flavonoid–flavonoid interaction and its effect on their antioxidant activity // *Food chemistry*. 2010. Vol. 121, no. 3. Pp. 691–696. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.12.097.
22. Skroza D. et al. Investigation of the potential synergistic effect of resveratrol with other phenolic compounds: A case of binary phenolic mixtures // *Journal of food composition and analysis*. 2015. Vol. 38. Pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.06.013.
23. Turan B. et al. Interactions between quercetin and catechin in a model matrix: Effects on the in vitro antioxidant behaviour // *Food research international*. 2007. Vol. 40, no. 7. Pp. 819–826. DOI: 10.1016/j.foodres.2007.01.01.
24. Pinelo M. et al. Interaction among phenols in food fortification: negative synergism on antioxidant capacity // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. Vol. 52, no. 5. Pp. 1177–1180. DOI: 10.1021/jf0350515.
25. Olszowy M., Dawidowicz A.L., Józwiak-Doleba M. Are mutual interactions between antioxidants the only factors responsible for antagonistic antioxidant effect of their mixtures? Additive and antagonistic antioxidant effects in mixtures of gallic, ferulic and caffeic acids // *European Food Research and Technology*. 2019. Vol. 245, no. 7. Pp. 1473–1485. DOI: 10.1007/s00217-019-03255-7.
26. Мугинова С.В. Методические указания к курсу аналитической химии для студентов 1-го курса факультета фундаментальной медицины МГУ. М., 2007. 81 с.
27. Пассет Б.В., Антипов М.А. Практикум по техническому анализу и контролю в производстве химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. М., 1981. 272 с.
28. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1972. 504 с.
29. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
30. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972. 650 с.
31. Lin D.G., Vorob'eva E.V. Decrease in the Performance of a Phenolic Antioxidant in Preparation of Inhibited Polyethylene Films by Hot Pressing // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, no. 5. Pp. 780–787. DOI: 10.1134/S1070427217050196.
32. Bair H.E. Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films // *Polymer Engineering Science*. 1973. Vol. 13, no. 6. Pp. 435–439. DOI: 10.1002/pen.760130607.
33. Stojanović I., Radulović N., Mitrović T., Stamenković S., Stojanović G. Volatile constituents of selected Parmeliaceae lichens // *J. Serb. Chem. Soc.* 2011. Vol. 76. Pp. 987–994. DOI: 10.2298/JSC101004087S.
34. LIAS metabolites – A Database for the Rapid Identification of Secondary Metabolites of Lichens (ed. Rambold G.). [Электронный ресурс]. URL: liaslight.lias.net/Identification/Navkey/Metabolites.
35. Arup U., Ekman S., Lindblom L., Mattsson J. High performance thin layer chromatography, an improved technique for screening lichen substances // *Lichenologist*. 1993. Vol. 25. Pp. 61–71. DOI: 10.1006/lich.1993.1018.
36. Hauck M., Huneck S. Lichen substances affect metal adsorption in *Hypogymnia physodes* // *J. Chem. Ecol.* 2007. Vol. 33. Pp. 219–223. DOI: 10.1007/s10886-006-9225-6.
37. Mitrović T., Stamenković S., Cvetković V., Tošić S., Stanković M., Radojević I., Stefanović O., Comić L., Dačić D., Curčić M., Marković S. Antioxidant, antimicrobial and antiproliferative activities of five lichen species // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. Pp. 5428–5448. DOI: 10.3390/ijms12085428.

Поступила в редакцию 16 октября 2022 г.

После переработки 23 января 2023 г.

Принята к публикации 29 августа 2023 г.

Vorobyova E.V. FEATURES OF MANIFESTATION OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF HYDROLYSIS LIGNIN IN POLYETHYLENE FILMS, ANTAGONISM OF LIGNIN AND LICHEN EXTRACTS

Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya st., 104, Gomel, 246028, Republic of Belarus,
e-mail: evorobyova@gsu.by

The work experimentally studied the antioxidant properties of hydrolyzed lignin powder in the composition of polyethylene films, showing the possibility of increasing the antioxidant capacity of lignin powder in the polymer matrix due to the adsorption of compounds with antioxidant properties on its surface.

Samples of polyethylene films with a lignin content of 1–7% wt. obtained by thermal pressing. Thermal-oxidative testing of polymer films was carried out at a temperature of 150 °C. Monitoring of the oxidation process was carried out by IR spectroscopy, using the absorption band at 1720 cm⁻¹, which corresponds to carbonyl groups.

Experiments on adsorption of ascorbic acid and resorcinol (weak antioxidants) on the surface of lignin particles were carried out. An increase in the antioxidant properties of modified lignin in the composition of polyethylene films was noted.

Lignin modification with *Evernia prunastri* lichen extracts; *Parmelia sulcata*; *Hypogymnia physodes* led to antagonism (negative synergism) of antioxidant properties in the polymer composition: the thermal-oxidative stability of the experimental polymer films turned out to be extremely low. At the same time, the extracts of the lichens *Evernia prunastri*, *Parmelia sulcata*, *Hypogymnia physodes* themselves exhibit high antioxidant activity in the composition of polyethylene films. The ATR spectra of lignin powders and UV/VIS spectra of lichen extracts were studied before and after mutual contacting. Analysis of the spectra indicates a decrease in the number of oxygen-containing groups of lignin, which determine its antioxidant capacity.

Keywords: hydrolytic lignin, antioxidant properties, polyethylene, thermal oxidation, oxidation induction period, lichen extracts, antagonism, additive effect.

For citing: Vorobyova E.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 1, pp. 83–94. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240112005.

References

1. Grushnikov O.P., Yelkin V.V. *Dostizheniya i problemy khimii lignina*. [Achievements and problems of lignin chemistry]. Moscow, 1973. 296 p. (in Russ.).
2. Banu J.R. et al. *Bioresource technology*, 2019, vol. 290, article 121790. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
3. Deyneko I.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2012, no. 1, pp. 5–20. (in Russ.).
4. Tsvetkov M.V., Salganskiy Ye.A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2018, vol. 91, no. 7, pp. 988–997. (in Russ.).
5. Yevstigneyev E.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 11–33. DOI: 10.14258/jcprm.2022019211. (in Russ.).
6. Laurichesse S., Avérous L. *Progress in polymer science*, 2014, vol. 39, no. 7, pp. 1266–1290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
7. Patent 9156951B2 (US). 2015.
8. Patent 20150197667A1 (US). 2015.
9. Sazanov Yu.N. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal*, 2014, no. 5(341), pp. 153–172. (in Russ.).
10. Kapustina I.B., Yakimov V.P., Kazazyan V.I. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2003, vol. 11, no. 3, pp. 489–492. (in Russ.).
11. Liu W. et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 189, article 115842. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115842.
12. Chen F. et al. *Polymer Composites*, 2011, vol. 32, no. 7, pp. 1019–1025. DOI: 10.1002/pc.21087.
13. Hu L., Stevanovic T., Rodrigue D. *Polymers and Polymer Composites*, 2015, vol. 23, no. 6, pp. 369–374. DOI: 10.1177/096739111502300602.
14. Gregorova A., Košíková B., Staško A. *Journal of applied polymer science*, 2007, vol. 106, no. 3, pp. 1626–1631. DOI: 10.1002/app.26687.
15. Sadeghifar H., Argyropoulos D.S. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, vol. 3, no. 2, pp. 349–356. DOI: 10.1021/sc500756n.
16. Kabir A.S. et al. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 120, pp. 238–249. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.04.072.
17. Arshanitsa A. et al. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, vol. 103, pp. 78–85. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.12.023.
18. Lin D.G., Vorob'yeva Ye.V., Shapovalov V.M. *Materialy, tekhnologii, instrument*, 2015, vol. 20, no. 1, pp. 70–77. (in Russ.).
19. Vorobyova E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2021, vol. 94, no. 9, pp. 1232–1239. DOI: 10.1134/S1070427221090068.
20. Rossetto M. et al. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2002, vol. 408, no. 2, pp. 239–245. DOI: 10.1016/S0003-9861(02)00561-1.
21. Hidalgo M., Sánchez-Moreno C., de Pascual-Teresa S. *Food chemistry*, 2010, vol. 121, no. 3, pp. 691–696. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.12.097.
22. Skroza D. et al. *Journal of food composition and analysis*, 2015, vol. 38, pp. 13–18. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.06.013.
23. Turan B. et al. *Food research international*, 2007, vol. 40, no. 7, pp. 819–826. DOI: 10.1016/j.foodres.2007.01.01.
24. Pinelo M. et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, no. 5, pp. 1177–1180. DOI: 10.1021/jf0350515.
25. Olszowy M., Dawidowicz A.L., Jóźwik-Dolega M. *European Food Research and Technology*, 2019, vol. 245, no. 7, pp. 1473–1485. DOI: 10.1007/s00217-019-03255-7.

26. Muginova S.V. *Metodicheskiye ukazaniya k kursu analiticheskoy khimii dlya studentov 1-go kursa fakul'teta fundamental'noy meditsiny MGU*. [Guidelines for the analytical chemistry course for first-year students of the Faculty of Fundamental Medicine of Moscow State University]. Moscow, 2007, 81 p. (in Russ.).
27. Passet B.V., Antipov M.A. *Praktikum po tekhnicheskomu analizu i kontrolyu v proizvodstve khimiko-farmatsevticheskikh preparatov i antibiotikov*. [Workshop on technical analysis and control in the production of chemical-pharmaceuticals and antibiotics]. Moscow, 1981, 272 p. (in Russ.).
28. Alekseyev V.N. *Kolichestvennyy analiz*. [Quantitative Analysis]. Moscow, 1972, 504 p. (in Russ.).
29. Dekhant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*. [Infrared spectroscopy of polymers]. Moscow, 1976, 472 p. (in Russ.).
30. Foygt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla*. [Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat]. Leningrad, 1972, 650 p. (in Russ.).
31. Lin D.G., Vorob'eva E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 5, pp. 780–787. DOI: 10.1134/S1070427217050196.
32. Bair H.E. *Polymer Engineering Science*, 1973, vol. 13, no. 6, pp. 435–439. DOI: 10.1002/pen.760130607.
33. Stojanović I., Radulović N., Mitrović T., Stamenković S., Stojanović G. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2011, vol. 76, pp. 987–994. DOI: 10.2298/JSC101004087S.
34. LIAS metabolites – A Database for the Rapid Identification of Secondary Metabolites of Lichens (ed. Rambold G.). URL: liaslight.lias.net/Identification/Navikey/Metabolites.
35. Arup U., Ekman S., Lindblom L., Mattsson J. *Lichenologist*, 1993, vol. 25, pp. 61–71. DOI: 10.1006/lich.1993.1018.
36. Hauck M., Huneck S. *J. Chem. Ecol.*, 2007, vol. 33, pp. 219–223. DOI: 10.1007/s10886-006-9225-6.
37. Mitrović T., Stamenković S., Cvetković V., Tošić S., Stanković M., Radojević I., Stefanović O., Comić L., Dačić D., Curčić M., Marković S. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, vol. 12, pp. 5428–5448. DOI: 10.3390/ijms12085428.

Received October 16, 2022

Revised January 23, 2023

Accepted August 29, 2023

Сведения об авторе

Воробьева Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент химии, доцент кафедры химии, evorobyova@gsu.by

Information about author

Vorobyova Elena Valerievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry, evorobyova@gsu.by