

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.992:668.474:678.85

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

Поступила в редакцию 05.06.2018

Received 05.06.2018

Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНА ФОСФОРНО-КАРБАМИДНОЙ СМЕСЬЮ
И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Аннотация. Изучен процесс фосфорилирования лигнина в среде фосфорной кислоты и карбамида, получен продукт, содержащий 1,3–6,8 % фосфора, 0,3–2,3 % азота и имеющий ионообменную емкость от 0,7 до 2,8 мг-экв·г⁻¹ по Na⁺, до 1,8–2,3 мг-экв·г⁻¹ по отношению к Ni²⁺ и 2,6–2,8 мг-экв·г⁻¹ по UO₂²⁺. Продукт термического разложения фосфата лигнина при 500 °С активно сорбирует пары бензола (величина сорбции 0,42–0,52 см³·г⁻¹) и имеет ионообменную емкость по Na⁺ до 2,8 мг-экв·г⁻¹.

Ключевые слова: лигнин, фосфорная кислота, потенциметрическое титрование, ионообменная емкость, активность по бензолу, сорбция Ni²⁺ и UO₂²⁺

Для цитирования. Лунева, Н. К. Модификация лигнина фосфорно-карбамидной смесью и изучение его свойств / Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова, В. В. Шевчук // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 79–85. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

N. K. Luneva, T. I. Ezovitova, V. V. Shevchuk*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***MODIFICATION OF LIGNIN WITH PHOSPHORIC-UREA MIXTURE
AND STUDY OF ITS PROPERTIES**

Abstract. The process of lignin phosphorylation in a medium of phosphoric acid and urea has been studied. The product prepared contains 1.3–6.8 % phosphorus, 0.3–2.3 % nitrogen and has an ion exchange capacity of 0.7 to 2.8 mg-ekv·g⁻¹ of Na⁺, to 1.8–2.3 mg-ekv·g⁻¹ with respect to Ni²⁺ and 2.6–2.8 mg-ekv·g⁻¹ to UO₂²⁺. The product of thermal decomposition of lignin phosphate at 500 °C actively absorbs benzene vapor (sorption value of 0.42–0.52 sm³·g⁻¹) and has a Na⁺ ion exchange capacity of 2.8 mg-ekv·g⁻¹.

Keywords: lignin, phosphoric acid, potentiometric titration, ion exchange capacity, activity of benzene, sorption of Ni²⁺ and UO₂²⁺

For citation. Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V. Modification of lignin with phosphoric-urea mixture and study of its properties. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 79–85 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-79-85>

Введение. Фосфорсодержащие материалы на природной основе представляют большой интерес. Ранее нами изучен процесс этерификации целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты с полифосфатом аммония в среде карбамида. Получены производные целлюлозы, которые имеют высокую ионообменную емкость 2,1–3,9 мг-экв·г⁻¹ и содержат 4,0–6,8 мас.% фосфора [1]. Эти материалы обладают также пониженной горючестью, при выносе из пламени не поддерживают горение, не тлеют и относятся к группе трудновоспламеняемых веществ.

Детально процесс термоокислительного разложения модифицированной целлюлозы и древесины описан в работах [2, 3]. Известно, что древесина почти наполовину состоит из целлюлозы и на 25–52 % в зависимости от природы древесного сырья из лигнина [4]. Растущая промышленность химической переработки древесины приводит к выбросу миллионов тонн лигниносодержащих продуктов. Производство лигнина в качестве побочного продукта в процессе варки целлюлозы при производстве бумаги в мире составляет десятки миллионов тонн. Огромное количество лигнина получается и при гидролизном расщеплении древесной щепы при производстве биоэтанола [5]. Часть лигнина используется для получения топливных гранул с применением смеси древесных опилок, торфа и угольной пыли. Однако теплотворная способность таких

материалов недостаточно высокая и это сдерживает его потребление в качестве топлива. Имеются сведения о том, что лигнин может быть использован в качестве удобрения в сельском хозяйстве, так как содержит активные вещества, повышающие рост зерновых культур, картофеля и др. [4, 5]. Наиболее перспективным направлением использования лигнина признано его глубокая химическая модификация, например окисление азотной кислотой для получения нитрополикарбоновых кислот, используемых для стимулирования роста растений [6, 7]. Изучена также реакция электрохимического фосфорилирования лигнина в неводных апротонных средах. Известны работы, описывающие получение на основе лигнина катионитов и отвердителей эпоксидных смол [8]. Исходя из наличия ОН-групп и реакционной способности фрагментов макромолекулы лигнина, можно предположить, что для введения фосфора могут быть использованы различные методы модификации лигнина, в том числе, например, фосфорилирование. Лучшие результаты были получены при модификации технических лигнинов диметилфосфатом, однако в цитируемых работах процесс осуществляют в среде пиридина, что сдерживает использование способов из-за токсичности используемого углеводорода, поэтому несмотря на достаточно высокую ионообменную емкость получаемых продуктов $\sim 3,0\text{--}4,0 \text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ этот метод не нашел практического использования.

Представляло интерес осуществить процесс введения в структуру лигнина фосфора более простым методом, исключая использование токсичных соединений, обработкой фосфорной кислоты с карбамидом, подобно тому, как осуществляют процесс фосфорилирования целлюлозы. Цель работы – изучение взаимодействия лигнина с фосфорной кислотой и свойств получаемых продуктов.

Экспериментальная часть. Для модификации использовали основной отход Бобруйского республиканского унитарного предприятия «Гидролизный завод» (лигнин гидролизный (ЛГ)). В качестве модификаторов применяли карбамидофосфатные системы, содержащие карбамид и ортофосфорную кислоту при массовом отношении атомов фосфора к азоту 1:2,5 – система А, и карбамид и ортофосфорную кислоту, обогащенную триполифосфорной кислотой на 40 %, при отношении 1:2,7 – система Б. Фосфорилирование осуществляли в ванне из нержавеющей стали. Пропитку производили в плотном мешке при модуле ванны 15, температуре 60 °С, времени пропитки 30 мин. После сушки образцов на воздухе лигнин термообрабатывали при температуре 120–160 °С в течение 10–60 мин. Далее одну половину лигнина каждой партии отмывали горячей водой до отрицательной реакции на фосфор в промывных водах, сушили и подвергали анализу, другую часть анализировали на фосфор без осуществления отмывки.

Анализ на содержание фосфора в образцах проводили путем их мокрого сжигания в хлорной кислоте или смеси серной и азотной кислот с последующим формированием фосфорно-молибденового комплекса и его фотоколориметрирования. Азот определяли методом Кьельдаля. Ионообменную емкость измеряли путем потенциометрического титрования навески лигнина после перевода его в H^+ форму обработкой в HCl (0,05 н.) в течение 12 ч и последующей отмывки дистиллированной водой до нейтральной реакции. Титрование производили методом одной навески в буферном растворе (0,05 н. NaCl) с использованием универсального иономера ЭВ-74 раствором (0,05 н.) гидроксида натрия. Перед титрованием лигнин измельчали до величины частиц не более 100 мкм. Раствор NaOH вливали в раствор с лигнином через одинаковые отрезки времени по секундомеру (после установления равновесия), последующего определения рН, при этом титруемая навеска лигнина постоянно перемешивалась магнитной мешалкой в течение всего периода титрования.

ИК-спектры модифицированного лигнина записывали на спектрофотометре Specord 75 JR в матрице KBr в интервале частот 700–1800 см^{-1} . Термическую устойчивость образцов оценивали с применением дериватографа фирмы MOM (Венгрия). Регистрацию потери массы образцов (навеска 200 мг) производили при нагреве в динамическом режиме в интервале 20–500 °С на воздухе (скорость подъема температуры 20 °С·мин⁻¹). Статическую активность углей по отношению к бензолу, полученных при термическом разложении фосфорсодержащих лигнинов, определяли согласно [9].

Для изучения структуры модифицированного лигнина (МЛ) проводили запись ИК-спектров в области 700 – 3600 см⁻¹. Как показал анализ спектров характер поглощения в этой области сложен. Для МЛ в области 1250–1260 см⁻¹ появляется полоса средней интенсивности, которую, согласно [10], следует отнести к валентным колебаниям Р = О, ее интенсивность с ростом фосфора в образцах увеличивается. А также наблюдается полоса 1030 см⁻¹, которую относят к антисимметричным валентным колебаниям [10–12]. Наличие указанных полос поглощения, относящихся к колебаниям фосфорсодержащих фрагментов остатков фосфорной кислоты, свидетельствует о протекании химической модификации лигнина.

В табл. 1 представлены режимы осуществления модификации ЛГ, состав и свойства полученных продуктов.

Таблица 1. Режимы осуществления модификации ЛГ, содержание фосфора и азота, ионообменная емкость полученных продуктов

Table 1. Modification modes of hydrolytic lignin, phosphorus and nitrogen content and ion exchange capacity of the resulting products

Номер образца	Массовое соотношение фосфора к азоту	Условия модификации		Содержание, мас.%		Ионообменная емкость (Na ⁺), мг-экв·г ⁻¹
		температура, °С	время, мин	Р	N	
1	Система А 1:2,5	120	10	1,3	0,3	0,7
2			40	1,6	0,5	0,8
3			60	1,8	0,6	0,8
4		140	10	2,1	0,7	0,8
5			40	2,5	0,9	0,9
6			60	3,1	1,0	0,9
7		160	10	2,4	0,7	0,9
8			40	4,0	0,9	1,6
9			60	5,0	1,1	1,8
10	Система Б 1:2,7	120	40	2,3	0,8	0,8
11		140	10	3,0	1,1	1,1
12			40	4,5	1,3	2,0
13			60	5,1	1,7	2,2
14		160	10	4,4	2,0	2,2
15			40	5,2	2,2	2,4
16	60		6,8	2,3	2,8	

Как видно из полученных данных, эффективность фосфорилирования ЛГ зависит от состава модификатора, температуры и продолжительности этерификации. Рост температуры и продолжительности термообработки пропитанного лигнина приводит к симбатному увеличению доли фосфора и ионообменной емкости. Увеличение соотношения фосфора к азоту от 2,5 до 2,7 в составах модификатора при прочих одинаковых условиях фосфорилирования приводит к росту содержания фосфора в полимере и его ионообменной емкости.

Применение для модификации ЛГ фосфорной кислоты, обогащенной конденсированными фосфатами (система Б), и использование этерифицирующей среды с большим содержанием азота увеличивает долю фосфора в лигнине в 1,3–1,8 раза и приводит к росту величины ионообменной емкости в 1,5–2,4 раза. Оптимальными режимами получения МЛ следует считать 140–160 °С, продолжительность 40–60 мин при соотношении Р:N, равном 1:2,7. Для выбранных условий получения содержание фосфора в образцах МЛ изменяется от 4,5 до 6,8 мас.%, азота – 1,3–2,3, ионообменная емкость – 2,0–2,8 мг-экв·г⁻¹. Увеличение температуры обработки выше 160 °С приводит к термической деградации лигнина. При снижении температуры и продолжительности фосфорилирования наблюдается падение содержания фосфора и ионообменной емкости.

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования МЛ. Потенциометрические кривые титрования полученных продуктов характеризуются двумя скачками при рН 4,5 и 7,5. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что при температуре 140 °С и времени

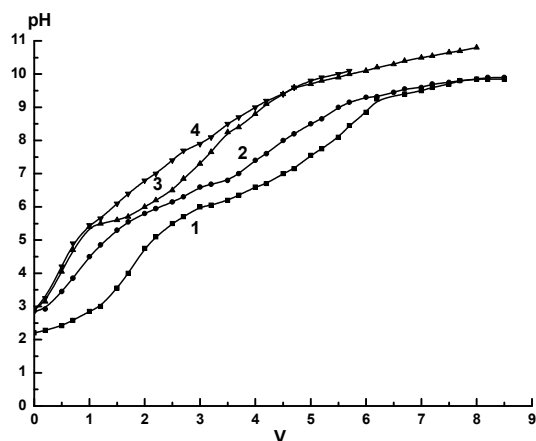


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования образцов МЛ. V – объем гидроксида натрия (0,05 н.), израсходованный на титрование образцов, мл; pH – кислотность среды: 1 – образец № 16, 2 – соответственно образцы № 15, 12 и 8

Fig. 1. Potentiometric titration curves of the modified lignin samples. V – the volume of sodium hydroxide (0,05 n) used for titration on samples, ml; pH – medium acidity: 1 – sample № 16, 2 – 4 – samples № 15, 12 and 8, respectively

термообработки 40–60 мин формируются иониты с участием реакционно-активных групп ЛГ (первичных спиртовых групп) и одним протоном ортофосфорной кислоты, т. е. в состав лигнина вместе с остатками кислоты вводятся две ионообменные группы. Использование для этерификации ЛГ более высокой температуры создает условия для ускоренной конденсации фосфорной кислоты в пиро- и/или триполифосфорную кислоту, при этом цепь из $(P-O-P)_n$, где $n \geq 2$, может быть введена путем присоединения через взаимодействие с одной группой OH лигнина, либо двумя соседними.

В табл. 2 приведена сорбционная характеристика образцов фосфорсодержащего лигнина. Сорбцию осуществляли в статических режимах в течение трех суток из 0,05 н. ацетатных растворов Ca^{2+} , Ni^{2+} и UO_2^{2+} .

В соответствии с полученными данными (табл. 2) наибольшей емкостью по отношению к ионам Ca^{2+} , Ni^{2+} и UO_2^{2+} обладает ЛГ, фосфорилирование которого производили с использованием этерифицирующей смеси системы Б при температуре 160 °С и продолжительности обработки 40 мин.

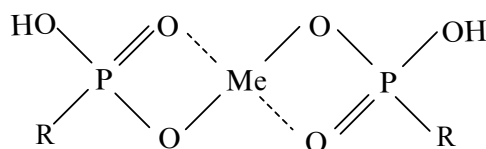
Т а б л и ц а 2. Сорбционная характеристика фосфорсодержащего лигнина

Table 2. Sorption characteristics of the phosphorus-containing lignin

Номер образца	Статическая ионообменная емкость, мг-экв·г ⁻¹		
	Ca^{2+}	Ni^{2+}	UO_2^{2+}
9	1,0	1,4	2,5
13	1,1	1,8	2,6
14	1,8	2,3	2,6
15	2,0	2,3	2,8

П р и м е ч а н и е. Нумерация образцов здесь и далее в таблицах согласно табл. 1.

Нами сделано предположение, что фосфаты ЛГ образуют хелатные комплексы с катионами металлов:



Именно образованием хелатных комплексов фосфата ЛГ с катионами никеля и уранила можно объяснить высокую ионообменную емкость испытуемого сорбента к ионам двухвалентных металлов UO_2^{2+} и Ni^{2+} . Термогравиметрические кривые образцов ЛГ и МЛ (для примера образца № 16, табл. 1) представлены на рис. 2.

Несмотря на общность качественной картины термогравиметрических кривых, 7 стадий терморазложения в условиях нагрева образцов исходного и фосфорсодержащих лигнинов выявлены значительные количественные различия в температурных интервалах проявления отдельных стадий. Так, основной процесс, протекающий с максимальной скоростью потери массы для ЛГ, наблюдается при 105 °С (скорость потери массы 0,55 мг·град⁻¹), для МЛ этот процесс проявляется

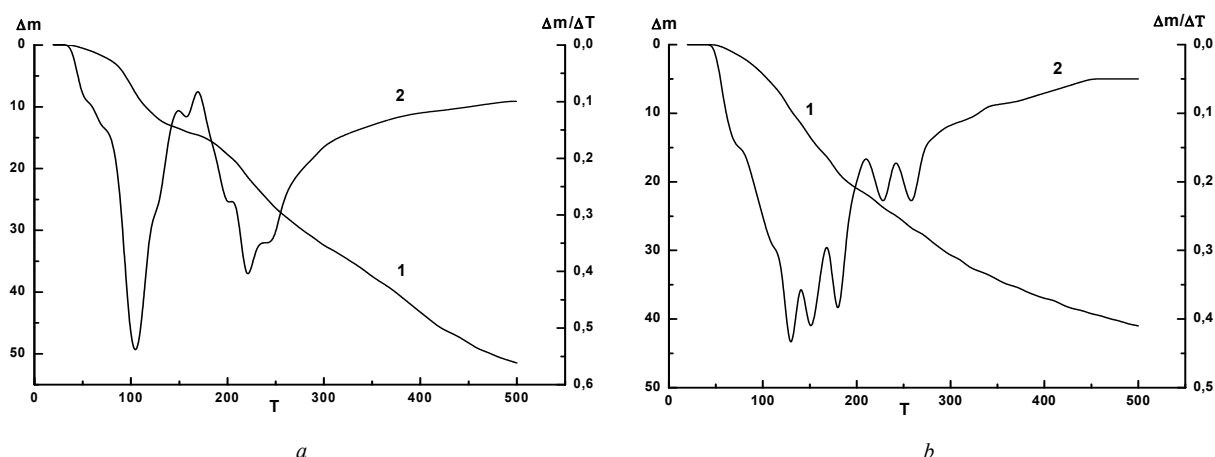


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения в интегральной (1) и дифференциальной (2) формах записи образцов ЛГ (а) и МЛ (образец № 16, b); Δm – потеря массы, %; T – температура, °C; $\Delta m/\Delta T$ – скорость потери массы, мг·град⁻¹
 Fig. 2. Integral (1) and differential (2) thermal gravimetric analysis curves of hydrolyzed lignin sample (a) and modified lignin (sample № 16, b); Δm – weight loss, %; T – temperature, °C; $\Delta m/\Delta T$ – weight loss rate, mg·degree⁻¹

при более высокой температуре 130 °C, а скорость его протекания несколько ниже – 0,45 мг·град⁻¹, что может указывать на формирование при модификации ОН-групп лигнина продукта, термическая стабильность которого несколько выше.

В работе авторов коллектива из Санкт-Петербурга [13] приведены результаты работ рижской школы Г. Э. Домбург и В. Н. Сергеевой, которые проследили за изменением состава и структуры ЛГ при кислотной и щелочной варке в области нагрева 20–500 °C в инертной среде. Было отмечено, что в жестких условиях при нагреве (значительная концентрация Н⁺ или ОН⁻ ионов) создаются условия преодоления стерических затруднений и обеспечиваются возможности сближения макромолекул ЛГ в необходимую пространственную ориентацию функциональных групп (карбонильных, гидроксильных, в том числе фенольных гидроксидов) различных структурных единиц одной и той же макромолекулы, в результате чего образуются новые углерод-углеродные связи.

Область температур 160–180 °C характеризуется протеканием двух процессов со скоростью потери массы у МЛ – 0,41 и 0,37 мг·град⁻¹, у ЛГ – 0,15 и 0,3 мг·град⁻¹. Два остальных пика у МЛ наблюдаются при 220 и 260 °C, оба процесса протекают с одной и той же величиной скорости 0,25 мг·град⁻¹. Аналогичные процессы, выявляемые у ЛГ при тех же температурах 220 и 260 °C, имеют большие скорости протекания 0,45 и 0,35 мг·град⁻¹ соответственно. Отличаются и выходы углеродных остатков, полученные при 500 °C. Так, для МЛ величина остатка равна 60,0 мас.%, для ЛГ – 48,0 мас.%. Эти изменения могут быть объяснены введением фосфорсодержащих структур в ЛГ с формированием термически более устойчивых материалов.

В табл. 3 приведена характеристика процесса термического разложения фосфорсодержащего лигнина.

Таблица 3. Характеристика процесса термического разложения фосфорсодержащих лигнинов

Table 3. Characteristics of the of phosphorylated lignins thermal decomposition process

Номер образца	Этерифицирующая система	Содержание, мас.%		Процесс, протекающий с максимальной скоростью		Выход угля при 500 °C, мас.%	Активность по бензолу, см ³ ·г ⁻¹	Ионообменная емкость (Na ⁺), мг-экв·г ⁻¹
		P	N	температура, °C	скорость потери массы, мг·град ⁻¹			
ЛГ	–	–	–	105	0,55	48,05	0,21	–
8	A	4,0	0,9	125	0,53	55,0	0,42	1,6
12	Б	4,5	1,3	127	0,52	58,0	0,48	2,0
16	Б	6,8	2,3	130	0,5	60,0	0,52	2,8

Изучение сорбционных свойств конечного продукта разложения фосфатов лигнина (углеродного остатка) показало, что фосфорсодержащие угольные остатки активно сорбируют бензол и обладают ионообменной емкостью. В процессе нагрева фосфата лигнина формируется пористый сорбент с емкостью по бензолу $0,42\text{--}0,52\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, ионообменной емкостью – $1,6\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$.

Заключение. Изучен процесс фосфорилирования гидролизного лигнина в среде фосфорной кислоты и карбамида в интервале температур $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что продукт модификации содержит $1,3\text{--}6,8\%$ фосфора, $0,3\text{--}2,3\%$ азота и имеет ионообменную емкость $0,7\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по Na^+ , $1,8\text{--}2,3\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по Ni^{2+} и $2,6\text{--}2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ по UO_2^{2+} . Материал, полученный с использованием ортофосфорной кислоты, полифосфата аммония и карбамида, термически обработанный на воздухе при $500\text{ }^\circ\text{C}$, активно сорбирует пары бензола (емкость $0,52\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и имеет ионообменную емкость $2,8\text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$.

Список использованных источников

1. Лунева, Н. К. Фосфорилирование целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты и полифосфата аммония в среде карбамида / Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 10. – С. 1512–1520.
2. Лунева, Н. К. Получение и изучение свойств фосфатов целлюлозы / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская, Т. И. Езовитова // ЖПХ. 2007. – Т. 80, № 11. С. 1899–1903.
3. Лунева, Н. К. Этерификация целлюлозы разной структурной неоднородности ортофосфорной кислотой / Н. К. Лунева, Е. А. Тельпук, А. В. Онуфрейчук // ЖПХ. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1818–1825.
4. Физическая химия лигнина: монография / К. Г. Боголицын [и др.]; под ред. К. Г. Боголицына и В. В. Лунина. – М.: Академкнига, 2010. – 489 с.
5. Пути решения проблемы лигниновых отходов: прошлое, настоящее и будущее / С. М. Крутов [и др.] // Экологическая химия. – 2014. – Т. 23, № 3. – С. 145–158.
6. Способ модификации лигнина: пат. 2524343 Российская Федерация; МПК 51 С 07 G 1/00, С 08 Н 7/00 / Хабаров Ю. Г., Лахманов Д. Е. – Оpubл. 27.07.2014.
7. Галочкин, А. И. Сульфолкилированные лигноуглеводные материалы 1. Сульфометилирование древесины березы / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, Н. В. Ильина // Химия раст. сырья. – 2001. – № 1. – С. 59–68.
8. Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов / О. В. Попова [и др.] // Изв. ВУЗов. Сер.: Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 163–168.
9. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation / L. L. Vasiliev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – № 32. – P. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>
10. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.
11. Карманов, А. П. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений / А. П. Карманов, О. Ю. Деркачева // Химия раст. сырья. – 2012. – № 1. С. – 61–70.
12. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии / С. С. Хвиюзов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9–1. – С. 87–90.
13. Особенности термохимических превращений гидролизного лигнина / Ю. Н. Сазанов [и др.] // ЖПХ. – 2010. Т. 83, № 9. – С. 1509–1516.

References

1. Luneva N. K., Ezovitova T. I. Cellulose Phosphorylation with a Mixture of Orthophosphoric Acid and Ammonium Polyphosphate in Urea Medium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 10, pp. 1558–1565. <https://doi.org/10.1134/s1070427214100243>
2. Luneva N. K., Petrovskaya L. I., Ezovitova T. I. Synthesis and Properties of Cellulose Phosphates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1923–1927. <https://doi.org/10.1134/s1070427207110298>
3. Luneva N. K., Tel'puk E. A., Onufreichuk A. V. Esterification with Orthophosphoric Acid of Cellulose Samples with Different Extents of Structural Heterogeneity. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1726–1731. <https://doi.org/10.1134/s107042721211016x>
4. Bogolitsyn K. G., Lunin V. V., Kosyakov D. S., Karmanov A. P., Skrebets T. E., Popova N. R., Malkov A. V., Gorbova N. S., Pryakhin A. N., Shkaev A. N., Ivanchenko N. L. *Physical chemistry of lignin*. Moscow, Akademkniga Publ., 2010. 489 p. (in Russian).
5. Krutov S. M., Voznyakovskii A. P., Gribkov I. V., Shugalei I. V. Ways to solve the problem of lignin waste: Past, Present and Future. *Ehkologicheskaya himiya* [The environmental chemistry], 2014, vol. 23, no. 3, pp. 145–158 (in Russian).
6. Habarov Yu. G., Lahmanov D. E. *A method of modifying the lignin*. Patent no. 2524343 RU, 2014 (in Russian).
7. Galochkin A. I., Ananina I. V., Ilina N. V. Sulfoalkylated lignouglevodnyh materials 1. Sulfite methylation birch. *Khimiya rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2001, no. 1, pp. 59–68 (in Russian).
8. Popova O. V., Aleksandrov A. A., Danchenko I. E., Soyev V. G. The synthesis of phosphorus-containing lignins and their use for the production of new materials. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Seriya «Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya» = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2002, vol. 45, no. 6, pp. 163–168 (in Russian).

9. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishkinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, no. 32, pp. 5015–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.029>

10. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*. Moscow, Technosphere Publ., 2013. 696 p. (in Russian).

11. Karmanov A. P., Derkacheva O. Yu. Application of FTIR spectroscopy for the research of lignins herbaceous plants. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2012, no. 1, pp. 61–70 (in Russian).

12. Khviuzov S. S., Bogolitsyn K. G., Gusakova M. A., Zubov I. N. Estimation of lignin content in wood by FTIR spectroscopy. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 2015, no. 9–1, pp. 87–90 (in Russian).

13. Sazanov Y. N., Popova E. N., Sumerskii I. V., Mokeev M. V., Kulikova E. M., Litvinova L. S., Kever E. E., Krutov S. M., Gribanov A. V. Features of thermo-chemical transformations of hydrolytic lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 9, pp. 1607–1614. <https://doi.org/10.1134/s1070427210090193>

Информация об авторах

Лунева Нина Клавдиевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Езовитова Татьяна Ильинична – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом минеральных удобрений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Information about the authors

Nina K. Luneva – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Tatiana I. Ezovitova – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.ezovitova@gmail.com

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Mineral Fertilizers, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru