

Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская,
Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова

**СТРУКТУРА
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК · УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА

Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская,
Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ**

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2005

УДК 541.183:634.0.864

Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. **Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов**. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. ISBN 5-7691-1638-2.

Представлены новые данные о топологической структуре и конформационных свойствах лигносульфонатов, позволяющие охарактеризовать основные направления трансформации макромолекул в процессе сульфитной делигнификации.

Разработан адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей адсорбентов и изучены донорно-акцепторные свойства лигносульфонатов. Дана характеристика взаимодействий лигносульфонатов натрия с бинарными растворителями на основе политермического изучения термодинамических и гидродинамических свойств растворов в широком диапазоне концентраций.

Рассматривается механизм формирования адсорбционных слоев лигносульфонатов, приводятся результаты исследования диспергирующего (стабилизирующего) действия лигносульфонатов в гетерогенных системах. Обсуждается разработанный авторами научный подход к оценке, прогнозированию и регулированию поверхностно-активных свойств лигносульфонатов.

Ответственный редактор
кандидат химических наук **О.С. Бровка**

Рецензенты:
доктор химических наук **А.П. Карманов**
доктор химических наук **К.Г. Боголицын**

ISBN 5-7691-1638-2

А $\frac{\text{ППП-05} - 65(05) - 188}{8\text{П}6(03)1998}$ ПВ-2005

© Авторы, 2005 г.
© УрО РАН, 2005 г.

ВВЕДЕНИЕ

Древесное вещество, включающее два термодинамически несовместимых компонента – углеводы различной химической структуры и степени полимеризации и лигнин, представляет собой уникальный природный объект для исследования организации биополимеров на надмолекулярном и топологическом уровнях. Современные представления о строении древесины как сложной полимерной композиции базируются на фундаментальных работах К. Фрейденберга [1–3], А. Фрей-Висслинга [4, 5], А. Уордропа [6], Х. Мейера [7], Р. Престона [8], П. П. Эриньша [9, 10], Д. Фенгела [11], Д. А. И. Горинга [12–17], Дж. Стоуна и А. Скалана [18, 19]. По степени изученности надмолекулярной организации, структуры и свойств отдельных компонентов древесины целлюлоза и гемицеллюлозы значительно превосходят лигнинную составляющую. Это обусловлено сложностью объекта вследствие неупорядоченности его химической структуры *in situ*, а также отсутствием неразрушающих методов выделения лигнина из древесной матрицы. Тем не менее к середине 1990-х гг. накоплен серьезный научный материал по химии лигнина и его производных, который значительно расширил границы представлений о данном биополимере. Наиболее существенные результаты достигнуты в области исследований биосинтеза лигнина [2, 3, 20–27], изучения его реакций и составления схемы строения усредненного фрагмента молекулы [28–50], выявления структурной организации макромолекул посредством применения современных методов исследования [51–70].

Наиболее сложной для изучения и понимания проблемой в химии лигнина является его полимерная природа. Это связано с тем, что ни один из применяемых на сегодняшний день в исследовательской практике методов “мягкого” выделения лигнина не позволяет получить достаточно репрезентативное количество малоизмененного препарата, так как выход извлекаемого материала не превышает 40–60 % от лигнина в древесине. Нет сомнения в том, что дегидрополимеры – биосинтетические аналоги лигнина, однако различие условий синтеза *in situ* и *in vitro* ограничивает данное сходство. Следовательно, задача изучения макромолекулярной структуры лигнина сводится к выбору способа выделения препарата из древесины,

оценке степени конверсии структуры в процессе выделения и “экстраполяции” полученных результатов на “невозмущенное” физико-химическими воздействиями состояние объекта.

В этом смысле одним из наиболее перспективных препаратов лигнина являются лигносульфонаты (ЛС). По мнению Д. Глинни, “теоретически лигносульфонаты представляют идеальный тип производных лигнина для выяснения его макромолекулярной структуры. Сульфирование представляет собой реакцию, при которой гидролизуются лишь немногие из первоначальных лигнин-лигнинных связей, а степень протекания реакций образования вторичных связей невелика. Кроме того, высокомолекулярные лигносульфонаты легко растворяются в воде и, следовательно, могут быть охарактеризованы с помощью таких методов, как светорассеяние и вискозиметрия” [71, С. 420]. Структура ЛС в растворах активно изучалась в 1960–1980-х гг. многими исследователями, среди которых наибольший вклад внес Д.А.И. Горинг, предложивший модель гидрогеля – не свободнопротекаемого, но ограниченно набухающего клубка – сульфированного по поверхности фрагмента бесконечной сетки лигнина *in situ* [12, 72–76]. Последующие работы либо подтверждали [77–81], либо модифицировали гипотезу Горинга, но не реализовывали возможности современного теоретического аппарата, принятого в физикохимии полимеров, как было сделано для других препаратов лигнина и дегидрополимеров [51–60].

Отличительной особенностью лигносульфонатов является способность растворяться в воде, а также адсорбироваться на межфазовых границах. Благодаря поверхностной активности ЛС находят применение в промышленности в качестве добавок, регулирующих свойства дисперсных систем. Как правило, для оптимизации процессов, протекающих на границах раздела фаз, необходимо разработать научный подход к поверхностным явлениям, т.е. выявить структуру и механизм формирования адсорбционных слоев поверхностно-активного вещества (ПАВ). Ранее для лигносульфонатов изучение поверхностной активности сводилось к установлению взаимосвязи между функциональным и полимолекулярным составом, с одной стороны, и диспергирующей, стабилизирующей способностью, с другой [12, 73, 79, 93–114].

На основе анализа литературных данных, теоретических предположений и экспериментальных результатов развиты теоретические представления о структуре лигносульфонатов в растворах и на границах раздела фаз.

Исследование свойств разбавленных растворов полимеров является основой для изучения конформации макромолекул. В свою

очередь конформация изолированных макромолекул несет в себе информацию об их “внутреннем устройстве”, свойствах, структуре полимера на надмолекулярном уровне [115, 116].

Адсорбция полимеров, в частности лигносульфонатов, лежит в основе многих технологических процессов. Как известно, характеристики макромолекул в объеме раствора и на межфазовых границах значительно различаются. При этом сведения о структуре адсорбционных слоев позволяют прогнозировать эффективность применения полимеров в качестве поверхностно-активных добавок при регулировании реологических характеристик дисперсных систем. Важность подобных исследований для ЛС обусловлена тем, что одним из основных направлений их использования в промышленности является реализация поверхностно-активных свойств.

Трансформация структуры лигносульфонатов в целях перевода последних из клеточной стенки в раствор – суть процесса делигнификации. Представления об основных закономерностях изменения макромолекулярной структуры ЛС в течение варки являются основой для совершенствования сульфитной и разработки новых экологически малоопасных технологий делигнификации на базе общих представлений о процессе деградации лигнина. Кроме того, изучение трансформации структуры ЛС как при делигнификации, так и в результате физико-химических воздействий в комплексе с оценкой поверхностно-активных свойств позволяет выявить направления модифицирования, обеспечивающие приобретение требуемых свойств данными соединениями.

Таким образом, цель работы – развитие теоретических представлений о структуре лигносульфонатов в растворах, на границах раздела фаз и разработка на этой основе научного подхода для оценки, прогнозирования и регулирования поверхностно-активных свойств технических лигносульфонатов.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Изучение лигносульфонатов представляется важным с точки зрения фундаментальной проблемы химии и использования технических лигнинов, теории делигнификации, особенностей поведения полиэлектролитов в растворах. В течение последних 40–50 лет предметом многочисленных исследований являлись гидродинамические свойства, функциональный и молекулярно-массовый состав ЛС. Согласно сложившимся представлениям, ЛС могут быть охарактеризованы следующими признаками.

– Водорастворимые производные природного полимера лигнина, содержащие метоксильные (12–15 %), фенольные (2–3 %) и алифатические гидроксильные (7–9 %), карбонильные (3–4 %) и сульфоксильные (12–14 %) функциональные группы.

– Параметр полидисперсности Шульца для ЛС может достигать 30.

– Предположительно ЛС содержат осаждаемую высокомолекулярную фракцию (ВМФ) коллоидных размеров и неосаждаемую низкомолекулярную фракцию (НМФ).

– Молекулы ЛС в растворах могут образовывать ассоциаты.

– ЛС имеют полиэлектролитную природу и для подавления полиэлектролитного набухания; эксперименты следует проводить в растворах низкомолекулярных электролитов.

– В отсутствие полиэлектролитных эффектов концентрационная зависимость молекулярной массы (ММ), коэффициентов седиментации и диффузии, приведенной вязкости практически отсутствует.

– Вода – хороший растворитель для ЛС, а раствор NaCl в воде с концентрацией 1,0 моль/л – Θ -растворитель.

– Общепринятой моделью ЛС в водных растворах является микроргель – ограниченно набухающий несвободнопротекаемый клубок с плотной трехмерной сеткой в ядре и рыхлой сеткой на периферии; предложены также сферическая, эллипсоидальная и дисковая конформации.

1.1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Один из ключевых моментов при исследовании гидродинамических свойств лигносульфонатов – установление природы высокомолекулярной фракции, которая проявляется в виде нечетко разделенного пика на бимодальных [130, 131, 137, 152] или мультимодальных [162] хроматограммах. Существующие гипотезы характеризуют фракцию как молекулы ЛС с большой молекулярной массой [72, 74, 77, 78, 83, 93, 129, 135, 136, 139, 140, 151], не полностью растворимые в воде коллоидные частицы [141], крупные фрагменты сетки лигнина, диффундирующие в раствор на конечной стадии делигнификации [142], ассоциаты молекул коллоидной природы [143, 144]. Однако все указанные гипотезы недостаточно экспериментально обоснованы, что вызывает осложнения при оценке гидродинамических характеристик, молекулярно-массового распределения (ММР), формы молекул ЛС в растворах. Исследование поведения молекул ЛС в растворах целесообразно начать с акцентированного изучения ВМФ методами гель-проникающей хроматографии и лазерной корреляционной спектроскопии [88, 89].

Гель-хроматограммы (рис. 1, 2) показывают, что ЛС полидисперсны, и пределов фракционирования гелей для всех хроматографических систем не хватает для качественного разделения, так как образец выходит из колонки при коэффициентах распределения $K_d < 0$ и $K_d > 1$. Кривые ММР имеют бимодальный вид, причем массовая доля высокомолекулярного пика достаточно велика и составляет 20–60 % от всего образца.

Как и следовало ожидать, замена водного элюента на буферный раствор приводит к подавлению полиэлектролитного набухания ЛС, в результате чего площадь на хроматограмме, соответствующая выходу ВМФ, значительно уменьшается (см. рис. 1, кривые 1, 2). Повышение селективности колонки по отношению к крупным молекулам путем замены геля G-75 на G-200 или смесь гелей G-75 : G-100 : G-200 смещает хроматограмму в низкомолекулярную область, однако часть образца по-прежнему выходит за пределы эксклюзии (см. рис. 2). Таким об-

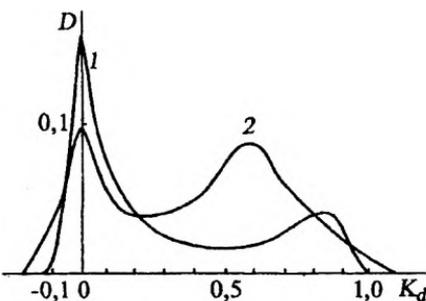


Рис. 1. Гель-хроматограммы ЛС Na в воде (1) и водно-солевом буфере 0,1 моль NaCl/л (2) (Сефадекс G-75)

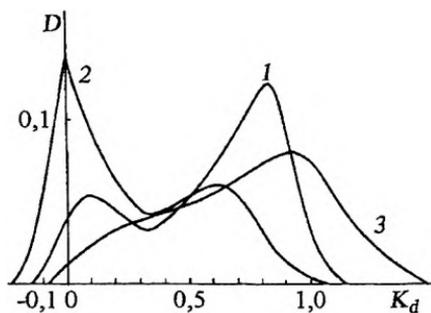


Рис. 2. Гель-хроматограммы ЛС Na в водно-солевом буфере: Сефадекс G-75 (1) и G-200 (2); в ДМСО Сефадекс LH-60 (3)

разом, хроматографические эксперименты подтверждают присутствие ВМФ в образце ЛС. Однако ни Сефадекс G-200, ни Сефадекс CL-65 [151] не дают удовлетворительного разрешения высокомолекулярной части.

Для изучения природы высокомолекулярной фракции ЛС целесообразно обратиться к методу динамического светорассеяния, который позволяет получать информацию о распределении частиц по коэффициентам диффузии и гидродинамическим радиусам в диапазоне 1–2000 нм [123]. Известно, что данный метод высокочувствителен, не требует предварительной калибровки, позволяет измерять трансляционную диффузию частиц и анализировать растворы полимеров с концентрацией от $\sim 0,05$ г/л. Необходимо учитывать, что в ЛКС измеряются Z -средние размеры частиц, однако при необходимости возможен переход в среднемассовое (M -) и среднечисловое (N -) распределение.

Распределение по гидродинамическим радиусам для ЛС укладывается в диапазон 1,0–200,0 нм, имеет бимодальный вид, причем обе фракции в свою очередь полидисперсны (рис. 3, а). Размеры молекул низкомолекулярной фракции изменяются в пределах 1,0–10,0 нм, высокомолекулярной 30,0–100,0 нм. В отличие от вклада в рассеивающую способность системы массовая доля ВМФ в образце значительно меньше, что наглядно проявляется при сравнении гистограмм, в Z - и M - усреднениях (см. рис. 3, а, б). Согласно полученным данным, на долю НМФ приходится 94 %, а доля ВМФ не превышает 6 %. То, что количество крупных частиц в водном растворе очень мало, косвенно указывает на их ассоциативную природу [155].

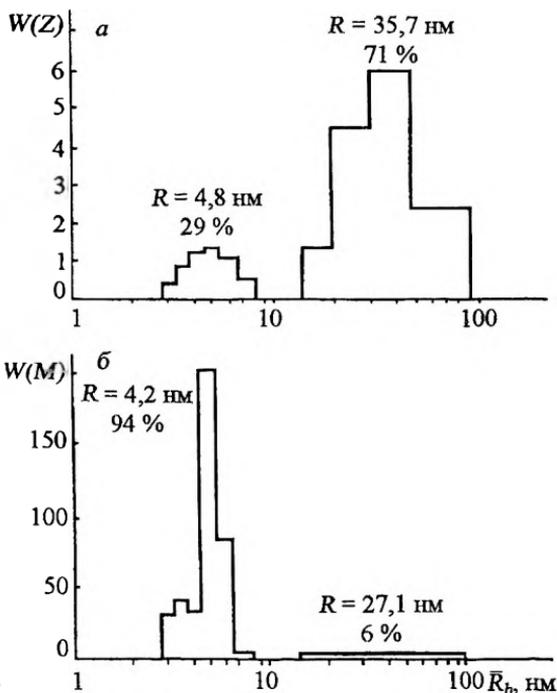
Известно, что степень ассоциации полимерных молекул зависит от концентрации, температуры раствора и качества растворителя. Поэтому доказательством присутствия ассоциатов в растворах лигносульфонатов может служить увеличение гидродинамических радиусов ВМФ с возрастанием концентрации, снижением температуры и растворяющей способности среды [156, 157] в том случае, если термодинамическая гибкость и коэффициент набухания макромолекул при этом изменяется незначительно.

Рис. 3. Гистограммы распределения ЛС по гидродинамическим радиусам в Z - (а) и M - (б) усреднениях при концентрации 5 г/л

Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов для ВМФ (рис. 4) в воде имеет вид, аналогичный зависимостям приведенной вязкости ЛС в воде [72]. Резкое увеличение размера молекул при разбавлении вызвано полиэлектролитным набуханием. Зависимость R_h от содержания ЛС в буферном растворе с ионной силой 1,0 моль/л практически отсутствует (см. рис. 4). В органическом растворителе (ДМСО)

наблюдается незначительное увеличение размеров с возрастанием концентрации раствора. Полученные зависимости имеют различный вид и не позволяют однозначно подтвердить существование ассоциативных взаимодействий в растворах ЛС. Однако сравнение экстраполированных на нулевую концентрацию радиусов (для воды экстраполяцию проводили по участку 5,0–10,0 г/л) показывает, что значения R_h значительно различаются и составляют в H_2O 55 нм, в буфере 83 нм, в ДМСО 32 нм. Измеренные радиусы превосходят размеры “сухих” глобул ЛС (диаметр 6,4 нм), определенные Горингом [72] из электронных микрофотографий. Так как увеличение радиусов молекул в растворах за счет сольватации в 10–20 раз маловероятно, причиной подобного эффекта, скорее всего, являются межмолекулярные взаимодействия с образованием ассоциатов.

Можно предположить, что водородные связи играют заметную роль в образовании ассоциатов ЛС, поскольку их размеры в воде и водно-солевом буфере превышают аналогичные размеры в ДМСО. Тем не менее вклад гидрофобных взаимодействий также значителен и обуславливает увеличение размеров ассоциатов в водно-солевых растворах NaCl по сравнению с таковыми в воде.



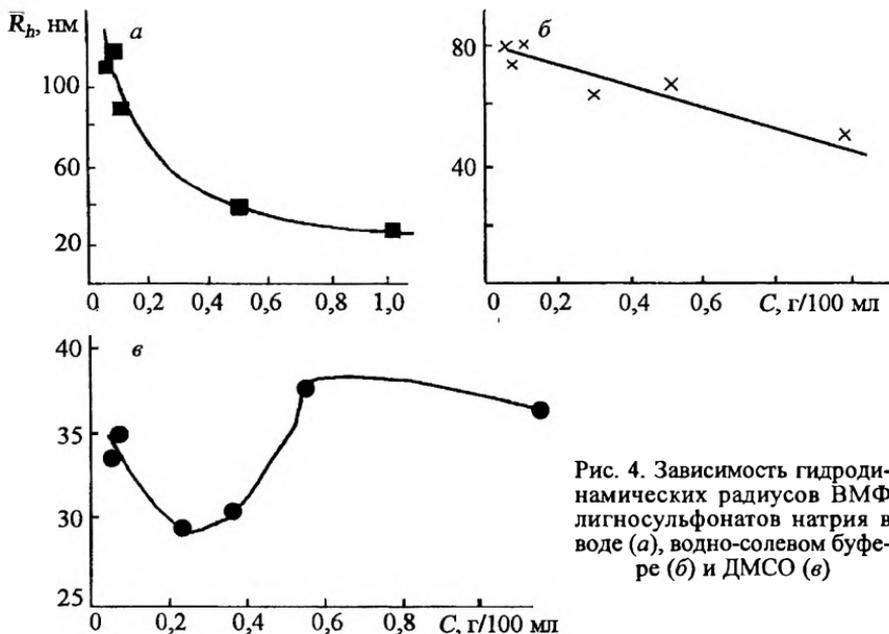
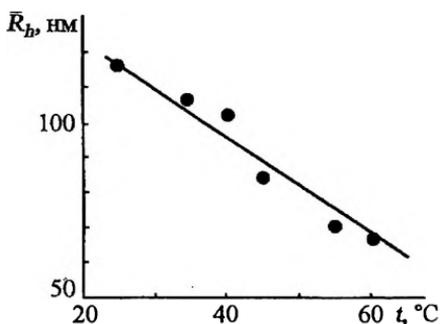


Рис. 4. Зависимость гидродинамических радиусов ВМФ лигносульфонатов натрия в воде (а), водно-солевом буфере (б) и ДМСО (в)

Влияние температуры на гидродинамические радиусы ВМФ ЛС иллюстрируется на рис. 5, согласно которому размеры частиц с ростом температуры чисто водного раствора уменьшаются. В температурном интервале 20...60 °С зависимость практически прямолинейная, и значения R_h снижаются примерно в 2 раза. Установленный характер температурной зависимости подтверждает ассоциативную природу ВМФ [90].

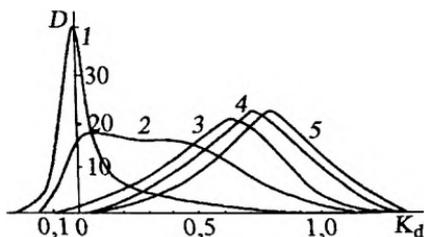
Дополнительная информация об ассоциативных комплексах может быть получена при исследовании фракций лигносульфонатов.



Если межмолекулярные взаимодействия имеют место, то следует ожидать появления крупных частиц в растворах НМФ. Для проверки данного предположения исследованы распределения по размерам молекул фракций ЛС

Рис. 5. Зависимость гидродинамических радиусов ВМФ лигносульфонатов натрия при концентрациях 5 г/л от температуры

Рис. 6. Гель-хроматограммы фракций ЛС натрия (1–6) в водно-солевом буфере (G-100 : G-75 = 1:1)



методами ГПХ и ЛКС. Представленные на рис. 6 хроматограммы не обнаруживают ВМФ в образцах 3–5. В то же время гистограммы распределения по ГДР

для этих же образцов свидетельствуют о присутствии частиц с гидродинамическими радиусами 30,0–150,0 нм (рис. 7), соответствующих размерам ассоциатов. Появление крупных частиц в растворах НМФ подтверждает тезис об ассоциативных взаимодействиях молекул ЛС. Следует подчеркнуть, что средние гидродинамические радиусы ассоциативных комплексов различаются. Так, для фракции 1 R_{hac} составляет 151,0 нм и его вклад (s) в рассеивающую способность равен 5 %, для фракции 2 $R_{hac} = 60,0$ нм и $s = 18$ %, для фракции 3 $R_{hac} = 55,0$ нм и $s = 41$ %, для фракции 4 $R_{hac} = 44,0$ нм и $s = 69$ %, для фракции 5 $R_{hac} = 29$ нм и $s = 76$ %. Увеличение вклада крупных частиц в рассеивающую способность коррелирует с данными об уменьшении размера индивидуальных молекул при переходе от высокомолекулярных к низкомолекулярным фракциям.

Представляет интерес сравнение отношений радиусов высокомолекулярных и низкомолекулярных частиц. Оказалось, что для всех проанализированных фракций R_{hac}/R_h приблизительно одинаково и равняется 14–18. По-видимому, такое совпадение не случайно и может служить фактором “кооперативности” ассоциатов ЛС.

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов приводят к образованию ассоциатов молекул, гидродинамический радиус которых составляет 30–200 нм, а массовая доля не превышает 4–6 %. Повышение температуры раствора вызывает разрушение ассоциатов, наиболее заметное при 40...60 °С, вследствие чего их размеры уменьшаются приблизительно в 2 раза. Размер ассоциатов ЛС зависит от растворителя. Склонность к образованию ассоциатов у ЛС в буферном растворе 1 моль/л NaCl выше, чем в воде и ДМСО.

1.2. ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В РАСТВОРАХ

Проведенное в предыдущем разделе обсуждение экспериментальных данных, базирующихся главным образом на результатах, полученных методом динамического светорассеяния, позволило сделать важный вывод об ассоциативной природе высокомолекулярной фрак-

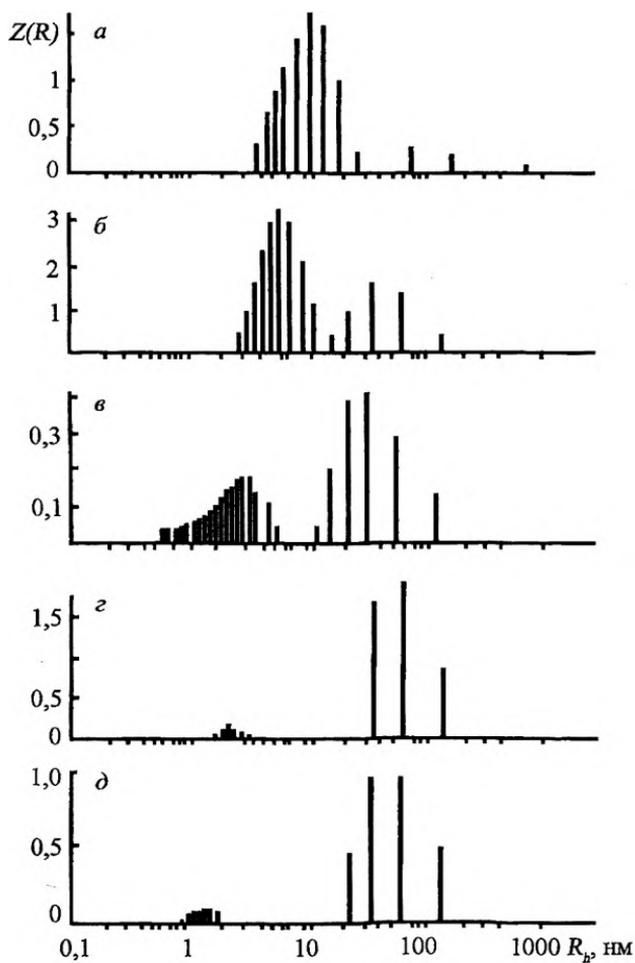


Рис. 7. Гистограммы распределения по гидродинамическим радиусам фракции 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*), 5 (*д*) ЛС натрия в водно-солевом буфере при концентрации 5 г/л

ции, с учетом которого в дальнейшем целесообразно рассмотреть гидродинамические свойства молекул лигносульфонатов. Несмотря на то что в литературе имеется обширный материал по данному вопросу, возможности лазерной корреляционной спектроскопии наряду с уточненной интерпретацией традиционных методов исследований будут способствовать получению новых знаний об изучаемом объекте.

Исследователи, работающие с растворами лигносульфонатов, эмпирически установили, что для получения воспроизводимых результатов необходимо выдерживать раствор в течение суток с момента приготовления. Однако экспериментальных данных о скорости гидратации ЛС не существует.

Известно, что в твердом состоянии молекулы полимера представляют собой взаимопроникающие сильно переплетенные статистические клубки, которые удерживаются дисперсионными и индукционными силами диполь-дипольного взаимодействия и водородными связями, действующими как внутри-, так и межмолекулярно [154]. Для преодоления этих сил и установления взаимодействия полимер-растворитель требуется достаточно продолжительное время. За счет проникновения растворителя внутрь клубка объем гидратированной молекулы увеличивается по сравнению с “сухой” частицей.

Исследования кинетики процесса растворения ЛС имеют важное значение для получения достоверных экспериментальных данных, что в общем случае возможно только при равновесном состоянии системы. Зависимость величины гидродинамических радиусов молекул ЛС от времени хранения раствора (рис. 8, а) показывает, что размер молекул во времени уменьшается, причем это изменение наиболее хорошо проявляется на стартовых временных интервалах. В разбавленных растворах максимальная депрессия ГДР молекул составляет 4,5–5,0 нм, в концентрированных – 1,0–1,5 нм. Значения R_h , близкие к статическим, достигаются через 4–6 сут с момента приготовления раствора. Интересно отметить, что равновесные значения ГДР ассоциатов также устанавливаются через 4–6 сут, однако вид зависимости $R_{hac} = f(t)$ обратный по отношению к молекулам ЛС (рис. 8, б). Увеличение размеров крупных частиц лигносульфонатов особенно заметно в разбавленных растворах, где изменение R_h составляет примерно 40 нм, и менее выражено при концентрациях порядка 5–10 г/л. Выявленные закономерности позволяют предложить механизм поведения молекул ЛС в процессе растворения. Благодаря присутствию гидрофильных сульфогрупп ЛС в воде быстро гидратируются с образованием раствора. Растворенные молекулы в результате межмолекулярных взаимодействий ассоциируют в растворе. Причем склонность к необратимой ассоциации проявля-

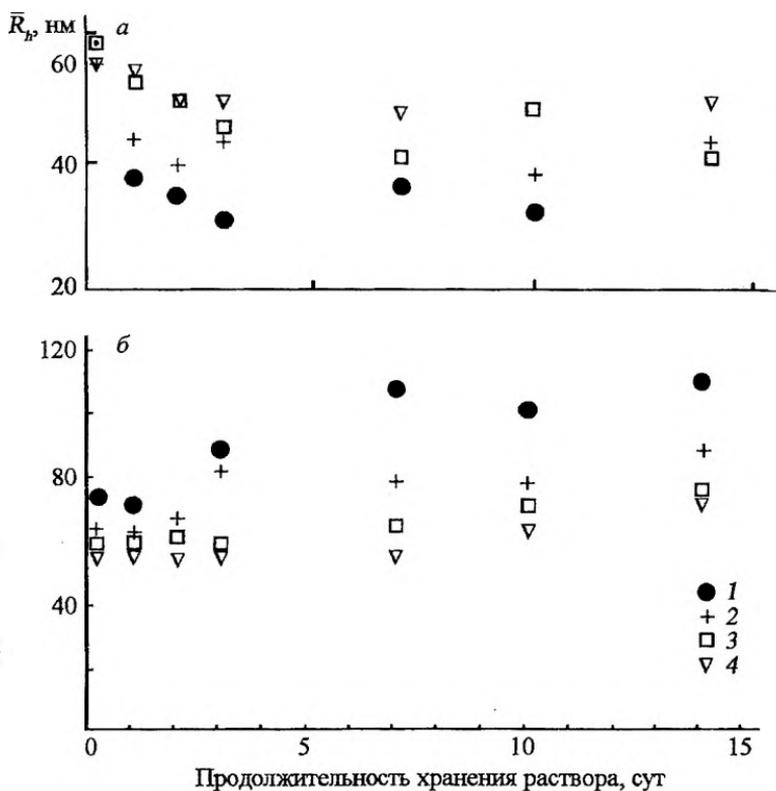


Рис. 8. Кинетические зависимости гидродинамических радиусов молекул (а) и ассоциатов (б) ЛС, г/л: 1—0,5; 2—1,0; 3—5,0; 4—10,0

ют в первую очередь несущие меньший заряд молекулы с большей ММ, что и приводит к постепенному снижению радиусов молекул во времени и, наоборот, возрастанию ГДР ассоциатов в разбавленных растворах. В этом смысле не случайно совпадение временного интервала, в течение которого происходят обсуждаемые процессы для молекул и ассоциатов. Таким образом, время, необходимое для установления равновесия ассоциация—диссоциация в водных растворах ЛС, составляет 4–6 дней.

Подобное поведение молекул лигносульфонатов в растворе приводит к тому, что появляется семейство различающихся концентрационных зависимостей (рис. 9, а). Анализ полученных результатов позволяет отметить два основных момента. Во-первых, увеличение радиуса молекул при разбавлении, вызванное полиэлектролитным на-

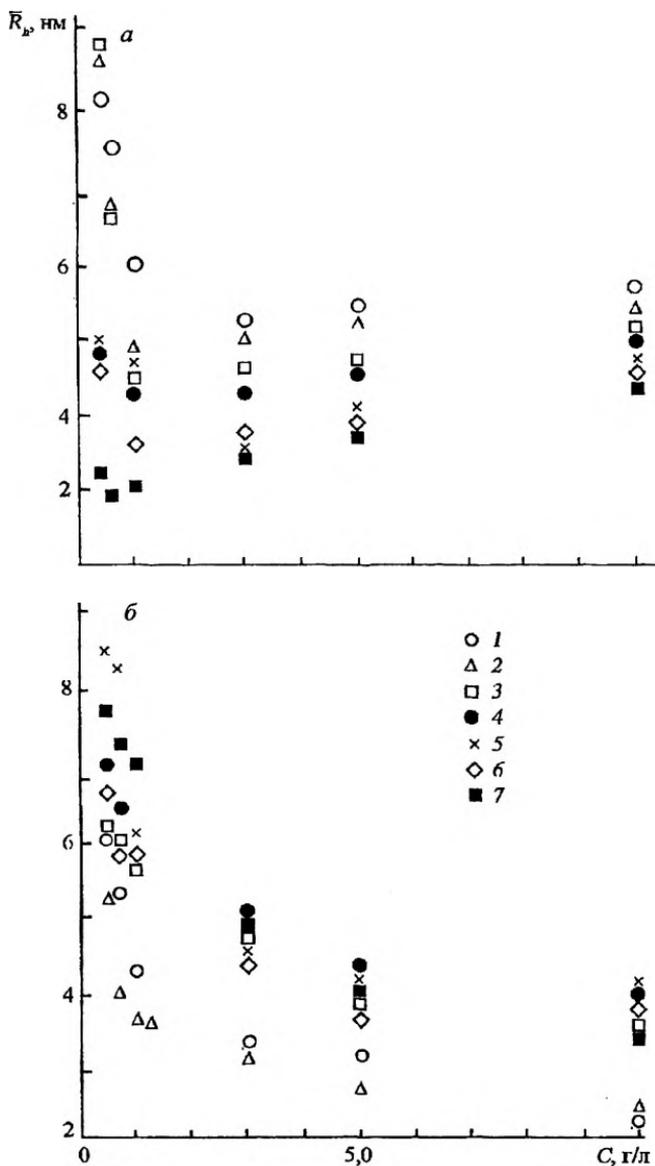


Рис. 9. Зависимости гидродинамических радиусов от концентрации молекул (а) и ассоциатов (б) ЛС:

1 - 1-й день; 2 - 2-й; 3 - 3-й; 4 - 4-й; 5 - 8-й; 6 - 11-й; 7 - 15-й

буханием, со временем уменьшается и в растворе, выдержанном 15 сут, практически отсутствует. Во-вторых, в интервале концентраций 1,0–10,0 г/л радиусы молекул ЛС прямолинейно возрастают, причем угол наклона прямых увеличивается пропорционально времени хранения.

Каждая из полученных концентрационных зависимостей характеризует систему в конкретный момент. Необходимо отметить, что в растворе лигносульфонатов присутствуют как индивидуальные молекулы, экстраполированные на нулевую концентрацию, размер которых составляет 5,3 нм (1-й день), так и молекулы с $R_h = 4,9$ нм (2-й), 4,4 (3-й), 4,0 (4-й), 3,1 (8-й), 3,0 (11-й), 2,9 (15-й). Преимущественно более крупные молекулы ассоциируют между собой в первые 4–6 дней, в результате чего средний гидродинамический радиус ЛС снижается на 50–60 %.

Очевидно, что система лигносульфонат – вода лабильна и в обсуждении следует учитывать как можно более широкий временной диапазон. В то же время во избежание возможных ошибок при анализе различных образцов в качестве сравнимых условий можно рекомендовать 6–8-суточный срок хранения, поскольку в этом случае отклонения в показаниях R_h не превышают +0,1 нм.

В связи с тем, что ГДР частиц вычисляется по уравнению Стокса–Эйнштейна

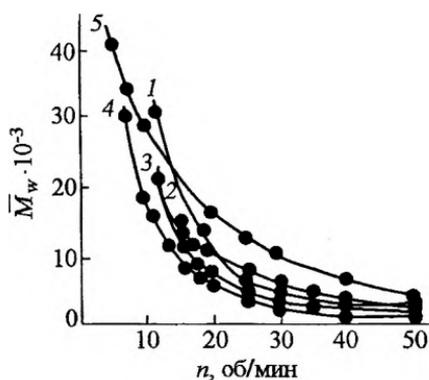
$$D_t = \frac{KT}{6\pi\eta_0 R_h}, \quad (1)$$

где D_t – коэффициент трансляционной диффузии; K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; η_0 – вязкость растворителя; R_h – гидродинамический радиус, полученные концентрационные зависимости можно рассматривать как функцию $D = f(C)$ с обратным знаком.

Отклонение от идеальности растворов полимеров при увеличении концентрации приводит к изменению коэффициента диффузии, которое обусловлено как термодинамическими, так и гидродинамическими факторами [121]. В растворителях, лучших, чем θ -растворитель, коэффициенты диффузии увеличиваются с ростом концентрации, если гидродинамическое сопротивление перемещающейся частицы не зависит от присутствия других частиц [157]. Взаимодействие гидродинамических возмущений, вызываемых движением близко расположенных в растворе частиц, приводит к возрастанию коэффициента трения и, значит, уменьшает D . Так как коэффициенты диффузии ЛС, согласно (7) и рис. 9, а, снижаются при увеличении концентрации раствора, гидродинамическая составляющая опреде-

Рис. 10. Зависимость кажущихся молекулярных масс ЛС от скорости вращения ротора ультрацентрифуги при концентрациях в воде (1–4) и буферном растворе 0,1 моль/л NaCl (5), г/л:

1–4,0; 2–5,0; 3–7,0; 4–10; 5–10



ляет характер диффузии молекул ЛС, склонных к межмолекулярному взаимодействию.

Наряду с гидродинамическими радиусами и коэффициентами диффузии важными характеристиками полимеров являются коэффициент седиментации, вязкость и ММ. Седиментационный анализ на ультрацентрифуге широко применяется в исследовательской практике полимеров как независимый способ определения ММ, позволяющий одновременно получить информацию о коэффициенте седиментации [82]. Применительно к ЛС ультрацентрифугирование используется в вариантах седиментационного равновесия в короткой ячейке [74] и приближения к седиментационному равновесию [132].

Методическое обоснование применимости метода Арчибальда для анализа ЛС выполнено О.М. Соколовым [124]. В работах [74, 124] показано, что концентрационная зависимость кажущейся молекулярной массы ЛС, определенной на одной скорости, в интервале 0,2–1,0 % практически отсутствует. В то же время зависимость кажущейся молекулярной массы ЛС (M_x) от скорости вращения ротора ультрацентрифуги имеет выраженный характер, особенно для высокомолекулярной фракции, и описывается уравнением полинома первой степени

$$M_x = M_{n \rightarrow 0} - k n, \quad (2)$$

где $M_{n \rightarrow 0}$ — молекулярная масса при нулевой скорости; k — постоянная; n — скорость вращения ротора.

Однако при определении молекулярной массы ЛС установлено, что зависимость $M_x = f(n)$ действительно существует, но не аппроксимируется уравнением прямой. Вид функции $M_x = f(n)$ для всех исследованных концентраций имеет экспоненциальный характер (рис. 10). Это может быть вызвано полидисперсностью образца, отклонением раствора от идеальности, полиэлектролитным набуханием, разветвленностью макромолекул. Наиболее простым для экспериментальной проверки является набухание молекул, которое по-

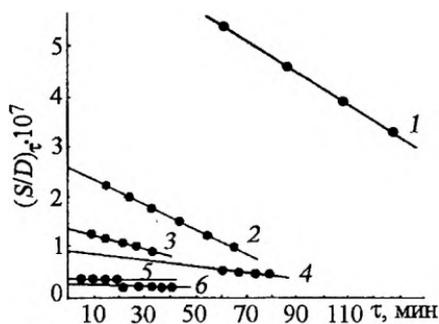


Рис. 11. Зависимость S/D от времени при $n = 12\,000$ об/мин (1), $20\,000$ (2), $25\,000$ (3), $35\,000$ (4), $40\,000$ (5), $50\,000$ (6)

давляется при добавлении в раствор ЛС низкомолекулярного электролита. Кривая 5 на рис. 10 соответствует зависимости $M = f(n)$ этого же образца ЛС в буфере и имеет близкий к кривым 1–4 вид. Следовательно, поли-

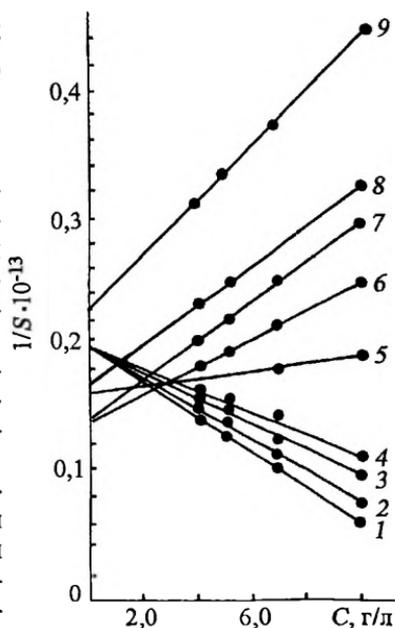
электролитное набухание не представляет собой фактор, определяющий экспоненциальный характер скоростной зависимости.

Д.И.А. Горинг [153] зависимость скорости седиментации технических лигнинов от скорости вращения ротора ультрацентрифуги объяснил их широкой полидисперсностью. Учитывая сложный характер скоростных зависимостей, целесообразно убедиться в правильности методического подхода путем проверки выполнения основного условия метода Арчибальда – $S/D = \text{const}$ во времени для каждой из анализируемых скоростей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что отношение S/D не изменяется в течение эксперимента только при n , превышающих $30\,000$ об/мин (рис. 11), т. е. метод Арчибальда не позволяет достоверно измерять M и S полидисперсных лигносульфонатов в слабом центробежном поле. Необходимо отметить, что при исследовании фракционированных ЛС в каждом отдельном случае требуется установление своего скоростного интервала, удовлетворяющего условиям метода неустановившегося равновесия [91].

Приведенное обсуждение уточняет ранее обнаруженное условие достоверного определения молекулярной массы лигнина в зависимости от выбранной скорости вращения [124], и в качестве критерия предлагается применять условие независимости S/D от продолжительности эксперимента.

Как и следовало ожидать, зависимости коэффициентов седиментации от концентрации лигносульфонатов в растворах, определенные при различных скоростях вращения ротора, изменяются в широких пределах (рис. 12). Функции $1/S = f(C)$ можно разделить на две группы. Рассчитанные для $n = 12\,000 - 20\,000$ об/мин значения K_s имеют отрицательный знак. Для гибкоцепных макромолекул отрицательные значения K_s – следствие полного проникновения гауссовых клубков друг в друга при образовании агрегатов [120]. В связи с этим седиментирующие в чисто водном растворе на низкоскоростном участке ча-

Рис. 12. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации при $n = 12\ 000$ об/мин (1), 16 000 (2), 18 000 (3), 20 000 (4), 25 000 (5), 30 000 (6), 35 000 (7), 40 000 (8), 50 000 (9)



стицы являются либо надмолекулярными образованиями ЛС, аналогичными взаимопроникающим гауссовым клубкам, либо хаотически разветвленными макромолекулами с сильно сжатой структурой.

При скорости вращения ротора ультрацентрифуги выше 25 000 об/мин начинают осаждаться молекулы лигносульфонатов в порядке снижения ММ.

Таким образом, растворение лигносульфонатов в воде сопровождается двумя кинетически различающимися стадиями: быстрой гидратацией молекул с образованием раствора и медленным (6–8 сут) установлением равновесия ассоциация–диссоциация. Склонность к ассоциации проявляют преимущественно молекулы ЛС с большой молекулярной массой и низкой степенью сульфирования. Гидродинамические радиусы ЛС в невозмущенном состоянии изменяются от 4,9 нм в 1-й день растворения до 2,9 нм в 15-й день. При определении молекулярной массы лигносульфонатов на ультрацентрифуге методом Арчибалда необходимо контролировать выполнение условия $S/D = \text{const}$ во времени. Седиментация полидисперсных ЛС в центробежном поле включает осаждение надмолекулярных образований и хаотически разветвленных макромолекул при скорости вращения ротора ультрацентрифуги до 25 000 об/мин и осаждение слаборазветвленных молекул в интервале скоростей 30 000–50 000 об/мин.

1.3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Изучение растворов полиэлектролитов природного происхождения осложняется их широкой полидисперсностью, гетерогенностью химического состава и способностью к набуханию. Такие внешние факторы, как рН, ионная сила раствора, температура и состав раст-

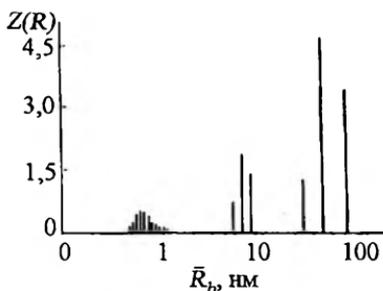
ворителя, оказывают влияние на процесс сольватации лигносульфонатов, размер и конформацию молекул. Подобные исследования необходимы не только для разработки достоверных представлений о поведении ЛС в растворе, но и для прогнозирования трансформации молекул в процессах их переработки и применения.

Эффекты, создаваемые взаимодействием заряженных функциональных групп в растворах ЛС, приводят в первую очередь к набуханию молекулы. Поэтому изменение конформации молекул лигносульфонатов, вызванное взаимным отталкиванием фиксированных зарядов, является основным вопросом при исследовании ЛС. Полиэлектrolитное набухание изменяет размеры молекулярного клубка и, следовательно, может быть обнаружено при изучении гидродинамических характеристик ЛС. Действительно, экспериментальное подтверждение полиэлектролитной природы ЛС было впервые получено методами вискозиметрии и светорассеяния [72, 84]. Впоследствии представления о полиэлектролитном поведении ЛС в растворах развивались на основе хроматографических и диффузионных экспериментов [77, 81, 137, 145–147]. Если влияние ионной силы раствора, вида противоиона в указанных работах достаточно детально изучено, то экспериментальные данные о зависимости гидродинамических свойств ЛС от температуры, рН-среды, степени ионизации сульфогрупп ограничены. Кроме того, опубликованные данные касаются обсуждения фракционированных образцов, что в случае ЛС не всегда оправданно.

В предыдущем разделе показано, что гидродинамический радиус молекул и приведенная вязкость лигносульфонатов в воде при разбавлении увеличиваются, что затрудняет аппроксимацию концентрационных зависимостей. Для устранения неопределенностей при интерпретации экспериментальных данных необходимо экранировать заряды полииона путем добавления низкомолекулярных солей, в результате чего набухание клубка, вызванное взаимным отталкиванием фиксированных на цепи зарядов, уменьшается. Считается, что полиэлектролитное набухание ЛС подавляется при концентрации соли 0,1 моль/л [137, 138, 145].

Исследование гидродинамических размеров молекул ЛС в растворах NaCl разной концентрации (0,001–1,000 моль/л) выявило ряд особенностей. Если распределение молекул лигносульфонатов по радиусам в воде и в растворах NaCl при концентрации ЛС 0,5 г/л имеет бимодальный вид, то при добавке хлорида натрия в раствор, содержащий 5,0 г/л этих соединений, на гистограммах появляется третья мода (рис. 13). Размеры крупных частиц по порядку величины соответствуют фракции ассоциатов (табл. 1). Изменения в распределениях сводятся к разделению пика собственно молекул ЛС, причем

Рис. 13. Гистограмма распределения по гидродинамическим радиусам ЛС ($C = 5,0$ г/л) в растворе 0,1 моль NaCl/л



обнаруживается ранее не проявлявшаяся фракция с $R_h = 1,0$ нм, размер которой находится на нижнем пределе чувствительности метода. В то же время средний радиус второго пика возрастает по сравнению с R_h молекул ЛС в воде. Таким образом, вместо ожидаемого уменьшения гидродинамических радиусов наблюдается перераспределение размеров молекул ЛС.

Данный характер распределения частиц по размерам осложняет и без того непростую задачу интерпретации экспериментальных данных. По-видимому, сжатие молекул лигносульфонатов в солевых растворах приводит к появлению настолько большого числа частиц с ГДР порядка 1,0 нм, что они начинают вносить вклад в рассеяние света на фоне более крупных молекул. Пересчет данных результатов из Z -среднего распределение в W -среднее подтвердил данное утверждение. Массовая доля молекул с $R_h \sim 1,0$ нм в растворах NaCl составила до 99 %.

Наиболее сложной задачей в приводимом обсуждении является идентификация частиц с радиусами 5,0–8,0 нм: с одной стороны, их нельзя отнести к молекулам ЛС, так как их размер превосходит средний размер молекул в воде – 4,5 нм, с другой – по размерам они не соответствуют ассоциатам. Вероятно, в солевых растворах с содержанием ЛС 5,0 г/л реализуются условия, в которых происходит подавление полиэлектролитного набухания, и в то же время за счет

Таблица 1

Гидродинамические радиусы ЛС ($C = 5,0$ г/л) в растворах NaCl

| Гидродинамический радиус, нм | Концентрация NaCl, моль/л | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0,001 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 1,0 |
| $R_{нас}$ | 52,0 | 37,7 | 35,8 | 30,5 | 31,0 | 36,8 | 38,1 | 45,9 |
| R_{h_1} | 4,5 | 7,8 | 5,9 | 5,2 | 4,9 | 5,1 | 7,0 | 9,2 |
| R_{h_2} | - | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 1,9 |
| $R_{h_{cp}}$ | - | 5,3 | 4,5 | 4,5 | 4,6 | 4,6 | 6,4 | 8,0 |

* $R_{h_{cp}}$ рассчитано с учетом вклада молекул с радиусами R_{h_1} и R_{h_2} в рассеивающую способность системы.

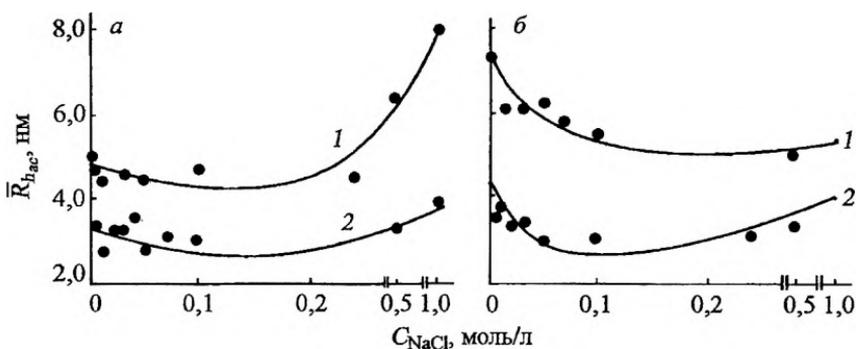
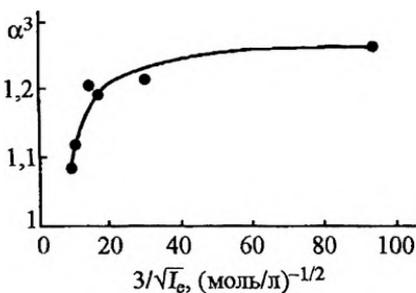


Рис. 14. Зависимость гидродинамических радиусов молекул (а) и ассоциатов (б) ЛС от добавки NaCl при концентрации ЛС в растворе 0,5 (1) и 5,0 г/л (2)

ухудшения качества растворителя изменяется динамическое поведение, приводящее к появлению средней моды. Поскольку для солевых растворов ЛС при концентрации последних 0,5 г/л аналогичных эффектов не обнаружено, то можно говорить о влиянии отношения (λ) концентрации полимера (C_p) к концентрации добавленной соли (C_s) на рассеивающую способность растворов ЛС. Появление “неидентифицированных структур” при измерении динамического светорассеяния в определенном интервале параметра λ для многих изученных полиэлектролитов связывают с образованием экстраординарной фазы, имеющей интерполимерную природу [158].

Составной частью обсуждения экспериментальных результатов для полиэлектролитов являются оценка степени набухания молекул (α^3) лигносульфонатов и ее зависимость от ионной силы раствора (I_e). Ранее показано, что теории полиэлектролитного набухания Флори и Остерхелда, а также Германса и Овербека неудовлетворительно описывают изменение степени набухания молекул от ионной силы для высокомолекулярных фракций ЛС [72]. В то же время величина параметра $\alpha^3 = [\eta]_{I_e} / [\eta]_{1 \text{ моль/л NaCl}}$ достигала порядка 10 в растворах с низкой ионной силой. Известно, что α^3 можно определить из отношения радиусов инерции в конкретных и θ -условиях, а следовательно, и из отношения гидродинамических радиусов [120]. Расчет α^3 из экспериментов ЛКС позволяет оценить параметр набухания для молекул и ассоциатов ЛС отдельно (рис. 14). По аналогии с [72] размеры молекул и ассоциатов в 1 моль/л NaCl можно принять за R_h в θ -условиях. В случае ассоциатов расчет α^3 не вызывает осложнений и полученные результаты в координатах $\alpha^3 = f(3\sqrt{I_e})$ представлены на рис. 15. Отклонение зависимости от прямой свидетельствует о

Рис. 15. Зависимость степени набухания ассоциатов ЛС от ионной силы раствора



меньшем набухании частиц при разбавлении, чем это предсказывает теория Германса и Овербека. Численное значение α^3 в отличие от полученных Горингом не превышает 1,5. По-видимому, данные факты следует признать закономерными, так как электростатические взаимодействия в молекулах и ассоциатах реализуются на различных уровнях.

Для молекул лигносульфонатов помимо практически полного отсутствия разницы размеров в воде и водно-солевом растворе R_h в 1 моль/л NaCl, принятом нами за θ -растворитель, больше по сравнению с R_h ЛС в растворах со слабой ионной силой (см. рис. 14). В этом случае $\alpha^3 < 1$ и теряет физический смысл. Таким образом, при высоких концентрациях соли и ЛС, т. е. в условиях режима, при котором

следует измерять характеристики цепей полиэлектролитов, наблюдаются незначительное (с 3,4 нм до ~2,8 нм) сжатие молекул при концентрации добавленной соли 0,001–0,100 моль/л и увеличение гидродинамических радиусов до ~3,9 нм в интервале 0,1–1,0 моль/л NaCl. В области кроссовера $C_{DC} = 5,0$ г/л и низкой концентрации добавленной соли преобладающий размер молекул составляет примерно 1,0 нм, что в 4,5 раза меньше, чем в воде (4,5 нм). Однако при ионной силе 1,0 моль/л ГДР данной фракции увеличивается в 2 раза по сравнению с растворами при $I_e = 0,001–0,500$.

Подробнее следует обсудить разницу в степени набухания молекул ЛС методами вискозиметрии и динамического светорассеяния. Из экспериментов Горинга [72] следует, что степень набухания молекул ЛС близка к 10, тогда как из измерений гидродинамических радиусов эта величина не превышает 1,3–1,5 и для молекул, и для ассоциатов. Если предположить, что сжатие молекул при добавлении соли приводит к уменьшению $R_h < 1,0$ нм и такие частицы становятся “невидимыми”, особенно в разбавленных растворах, тогда это может стать причиной расхождения экспериментальных данных. Вместе с тем Горинг наблюдал сжатие высокомолекулярной фракции, радиус инерции которой составлял ~40 нм, а по данным ЛКС, степень набухания ее также невелика, хотя в таком случае чувствительность метода обеспечивает точность измерений. Кроме того, исследования Гупта и Маккарти [137] показывают, что вязкостный радиус молекул ЛС в воде составляет 6,3 нм, а в 1 моль/л NaCl 3,7 нм и α^3 соответственно не

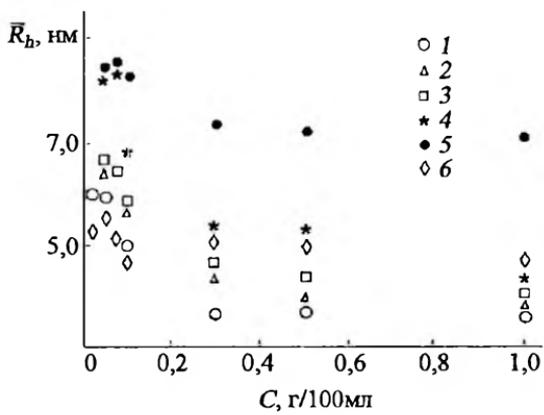


Рис. 16. Концентрационные зависимости гидродинамических радиусов молекул ЛСК (1) и ЛСК, оттитрованных до pH 3,0 (2); 4,5 (3); 6,0 (4); 7,5 (5) и 9,0 (6)

превышает 2. По-видимому, влияние на градиент скорости, анизотропию гидродинамического взаимодействия и внутреннюю вязкость растворов ЛС низкомолекулярных электро-

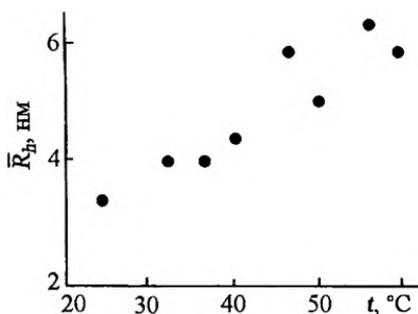
литов имеет сложный характер, который приводит к тому, что изменение размеров молекул не является единственным фактором, определяющим величину $[\eta]$.

Ранее установлено, что лигносульфонаты в растворе диссоциируют не более чем на 60 % [80, 81, 99]. Низкая степень ионизации ЛС обуславливает способность лигносульфоновых кислот к ионному обмену. Для получения ЛС с разной степенью замещения H^+ на Na^+ в сульфогруппах образец оттитровывали 0,1 нм NaOH до pH 9,0. Полная нейтрализация сульфогрупп достигалась при pH 7,0. Соответственно ЛС, оттитрованные до pH 3,0, 4,5, 6,0 и 7,5, имели 72, 88, 96 и 100 % сульфогрупп в солевой форме. Строго говоря, термин степень замещения в случае ЛС некорректен, так как Na^+ не связан с сульфогруппой, а располагается вокруг полииона [159].

Концентрационные зависимости гидродинамических радиусов молекул ЛС с разной степенью замещения представлены на рис. 16. Кривая 1 характеризует изменение R_h ЛСК при разбавлении. Радиус молекул ЛСК в разбавленных растворах увеличивается. Замещение H^+ на Na^+ приводит к росту радиусов в интервале 0,5–10,0 г/л. Максимальные размеры молекул достигаются в точке нейтрализации ЛСК. Введение избытка OH^- (pH 9,0) вызывает сжатие молекулы.

Температурная зависимость R_h для раствора ЛС с концентрацией 0,5 г/л, т. е. в условиях, близких к невозмущенному состоянию молекул, свидетельствует о монотонном возрастании размеров молекул с 3,0 до 6,0 нм при увеличении температуры от 20 до 60 °C (рис. 17). Так как вода является хорошим растворителем для ЛС, по-видимому, изменение невозмущенных размеров ЛС при повышении температуры связано с изменением потенциальной энергии вращения вокруг основных связей [120].

Рис. 17. Зависимость гидродинамических радиусов молекул ЛС ($C = 0,5$ г/л) от температуры



Из проведенного обсуждения можно заключить, что гидродинамические радиусы молекул ЛС зависят от параметра λ , характеризующего отношение концентрации полиионов к концентрации добавленной соли. В разбавленных растворах ЛС не наблюдается значительного сжатия молекул при введении низкомолекулярного электролита (0,001–0,100 моль/л NaCl). Размеры молекул ЛС и ассоциатов в солевых растворах снижаются приблизительно на 30 %. Увеличение радиусов молекул ЛС при повышении температуры обусловлено эффектом близкодействия.

1.4. ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

В связи с противоречивостью экспериментальных данных по свойствам лигносульфонатов в растворах [72–74, 76, 79–81, 83, 85–87, 137, 138, 147–150] вопрос о конформации их молекул является дискуссионным. Общепринятая модель микрогеля для ЛС [72, 73] имеет ряд ограничений и во многих случаях не подтверждается. Параметры, характеризующие гибкость и топологию макромолекул ЛС, в отличие от лигнинов, выделенных в мягких условиях [54–56, 160–163], мало исследованы.

Известно, что введение сульфогрупп в молекулу лигнина приводит к появлению новых физико-химических свойств. В частности, конформация молекул, т. е. форма и размеры, которые принимают макромолекулы ЛС в растворе, меняются в зависимости от растворителя, ионной силы раствора, pH, температуры среды. Дополнительным фактором, осложняющим исследование ЛС, является изменение степени сульфирования, которое определяется отношением S/OCH_3 в зависимости от молекулярной массы. Таким образом, оценка конформации и гидродинамики молекул ЛС достаточно трудна как в экспериментальном плане, так и при интерпретации результатов исследований.

Объектами исследования служили семь фракций ЛС, полученных препаративной ГПХ на Сефадексе G-75, характеристика которых представлена в табл. 2. Согласно [72–74, 130–136], а также результатам, обсужденным ранее, при ионной силе 0,1 моль/л полиэлектролитные

Таблица 2

Гидродинамические и молекулярные характеристики ЛС в водно-солевом буферном растворе
(0,10 моль/л NaCl+0,14 моль/л $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +0,07 моль/л KH_2PO_4) рН 6,85

| № фракции | Степень сульфирования S/OCH_3 | M_w | K_d | $\left(\frac{M_w}{M_n}\right)^{-1}$ | $\frac{dn}{dc}$ | R_b , нм | $D_0 \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$ | $[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$ | A_{22} , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{г}^{-2}$ | α^2 | R_g , нм | $6R_g \cdot 10^{12}$, см |
|-----------|---|--------|-------|-------------------------------------|-----------------|------------|---|-----------------------------------|---|------------|------------|---------------------------|
| 1 | 0,42 | 82 000 | 0,12 | 0,8 | 0,200 | 21,0 | 0,10 | 5,4 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | 1,008 | 16,5 | 16,40 |
| 2 | 0,59 | 38 000 | 0,27 | 0,7 | 0,204 | 16,2 | 0,13 | 4,7 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 1,023 | 12,7 | 9,76 |
| 3 | 0,75 | 23 000 | 0,47 | 0,8 | 0,220 | 14,0 | 0,15 | 4,1 | $6,1 \cdot 10^{-4}$ | 1,048 | 11,0 | 7,29 |
| 4 | 0,85 | 14 000 | 0,71 | 0,6 | 0,220 | 10,6 | 0,20 | 3,8 | $7,0 \cdot 10^{-4}$ | 1,047 | 8,3 | 4,18 |
| 5 | 0,90 | 12 000 | 0,80 | 0,8 | 0,220 | 10,3 | 0,21 | 3,7 | $7,7 \cdot 10^{-4}$ | 1,042 | 8,1 | 3,59 |
| 6 | 0,94 | 8000 | 0,70 | 0,4 | 0,239 | 9,0 | 0,24 | 3,2 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 1,043 | 7,1 | 3,00 |
| 7 | 0,96 | 6000 | 0,84 | 0,6 | 0,250 | 7,9 | 0,27 | 3,0 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 1,042 | 6,2 | 2,32 |

Рис. 18. Зависимости $\lg [\eta]$ (1) и $\lg D_0$ (2) от $\lg M_w$ для ЛС в водно-солевом буфере pH 6,85

эффекты в растворах ЛС скомпенсированы. Поэтому при рассмотрении экспериментальных данных принималось, что поведение ЛС в растворе аналогично незаряженным полимерам.

Зависимости характеристической вязкости и коэффициента диффузии от молекулярной массы в билогарифмических координатах аппроксимируются уравнениями Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = 4,37 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,22}, \quad \rho = 0,97; \quad (3)$$

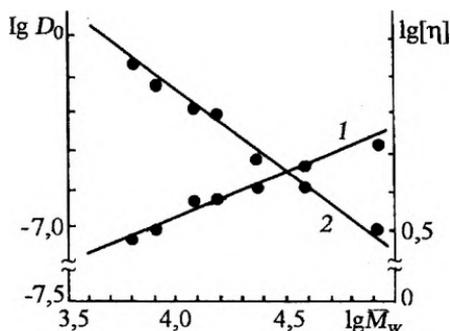
$$D_0 = 9,33 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0,44}, \quad \rho = 0,99. \quad (4)$$

Прямолинейность данных зависимостей (рис. 18) указывает на соблюдение принципа масштабной инвариантности, т. е. исследуемые фракции ЛС являются полимергомологами. Значения степенных коэффициентов $a = 0,22$ в уравнении (3) и $b = -0,44$ в уравнении (4) свидетельствуют о том, что поведение молекул ЛС отличается от гауссова непротекаемого клубка. Особенности гидродинамического поведения ЛС – слабая зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы, более низкие по сравнению с теоретическими для линейных гауссовых цепей значения гидродинамических инвариантов Цветкова–Кленина $2,5 \cdot 10^{-10}$ и Флори–Манделькерна $2,3 \cdot 10^{-6}$ – позволяют говорить о разветвленности их макромолекул.

Определенные из экспериментов по светорассеянию значения $A_2 > 0$ (табл. 3). Таким образом, водно-солевой буфер является хорошим растворителем для фракций лигносульфонатов. Однако качество растворителя при увеличении молекулярной массы ЛС ухудшается вследствие снижения степени сульфирования.

Для определения невозмущенных объемными взаимодействиями размеров молекул лигносульфонатов необходимо определить коэффициент набухания $\alpha^2 = R_h^2/R_g^2$. Воспользовавшись предложенным Флори соотношением, связывающим M , $(R_h^2)^{1/2}$, A_2 и α [115]:

$$A_2 = 3,9 \cdot 10^{23} \frac{(R_h^2)^{3/2}}{M^2} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right], \quad (5)$$



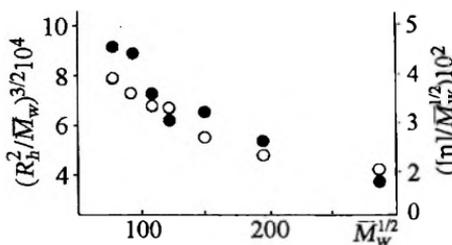


Рис. 19. Зависимости величин $(R_h^2/M_w)^{3/2}$ (1) и $([\eta]/M_w^{1/2})^{3/2}$ (2) от $M_w^{1/2}$ для фракций ЛС

рассчитали значения α для каждой из анализируемых фракций. Низкие значения $\alpha^2 \leq 1,05$ свидетельствуют о том, что молекулы ЛС в солевом растворе

практически не изменяют свой размер вследствие объемных эффектов близкого действия.

Невозмущенные размеры молекул могут быть получены также из зависимостей $(R_h^2/M)^{3/2} = f(M^{1/2})$, $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ в области $M \rightarrow 0$. Выполненные построения (рис. 19) показывают, что в отличие от линейных гибкоцепных полимеров зависимости не прямолинейны, а стремятся к возрастанию в области низких молекулярных масс. Аналогичный вид кривых получен ранее для лигнинов при оценке невозмущенных размеров молекул по вязкости разбавленных растворов с использованием уравнений Штокмайера–Фиксмана, Флори–Фокса и Богданецки [55, 160, 163]. Экстраполяция прямолинейного участка в области больших молекулярных масс к нулю позволяет определить невозмущенные размеры линейного полимера непосредственно по R_h^2 или по уравнению $[\eta] = K_g \cdot M^{1/2}$. Тогда по отношению квадратов радиусов инерции разветвленного и линейного полимеров легко рассчитать параметр разветвленности $g = R_{\text{раз}}^2 / R_{\text{лин}}^2$. Аналогичное отношение характеристических вязкостей дает параметр разветвленности $G = [\eta]_{\text{раз}} / [\eta]_{\text{лин}}$. В общем случае связь между g и G дается уравнением $G \sim g^{\epsilon_1}$, где ϵ_1 – коэффициент, зависящий от морфологии и статистической жесткости полимерной цепи.

Представленные в табл. 3 результаты определения параметров разветвленности g и G позволяют говорить, что молекулы лигносульфонатов с массой больше 10 000 разветвленные. Разветвленность ЛС увеличивается с ростом молекулярной массы.

Параллельные измерения g и G факторов разветвленности для фракций лигносульфонатов дают возможность установить величину показателя степени ϵ_1 в уравнении $G \sim g^{\epsilon_1}$ [164]. Зависимость $\lg G = f(\lg g)$ достаточно хорошо укладывается на прямую с углом наклона ϵ_1 , равным 1,35 (рис. 20). Полученное значение ϵ_1 для ЛС входит в диапазон 0,7–1,5, характерный для хаотически разветвленных полимеров.

Расчет параметров длинноцепной разветвленности: числа узлов ветвления (n) и плотности разветвленности ($\rho_{\text{разв}}$), как предложено в

Параметры длинноцепной разветвленности ЛС

| № фракции | Вязкометрические данные | | | | | | | | | | Данные светорассеяния | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------|-----|-------|---------------------|-------|-----------------|-------|-------|---|-----------------------|-------|-----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|
| | G | g | n | | n/100 _{вс} | | R _{вс} | | g | n | n/100 _{вс} | | R _{вс} | | 3-К | 3-К | 3-К | 3-К | К-Г-Б | К-Г-Б |
| | | | 3-К | К-Г-Б | 3-К | К-Г-Б | 3-К | К-Г-Б | | | 3-К | К-Г-Б | 3-К | К-Г-Б | | | | | | |
| 1 | 0,61 | 0,69 | 5 | 7 | 1,3 | 1,8 | 0,013 | 0,018 | 0,60 | 9 | 2,4 | 1,8 | 0,024 | 0,018 | | | | | | |
| 2 | 0,76 | 0,82 | 3 | 1 | 1,7 | 0,5 | 0,017 | 0,006 | 0,75 | 4 | 2,2 | 1,1 | 0,022 | 0,011 | | | | | | |
| 3 | 0,82 | 0,87 | 2 | 1 | 1,8 | 0,9 | 0,018 | 0,009 | 0,79 | 3 | 2,7 | 1,8 | 0,027 | 0,018 | | | | | | |
| 4 | 0,98 | 0,99 | 1 | 1 | 1,5 | 1,5 | 0,015 | 0,015 | 0,83 | 2 | 1 | 1,5 | 0,029 | 0,015 | | | | | | |
| 5 | ~1,00 | ~1,00 | - | - | - | - | - | - | 0,91 | 1 | 1,7 | 1,7 | 0,017 | 0,017 | | | | | | |
| 6 | ~1,00 | ~1,00 | - | - | - | - | - | - | ~1,00 | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 7 | ~1,00 | ~1,00 | - | - | - | - | - | - | ~1,00 | - | - | - | - | - | | | | | | |

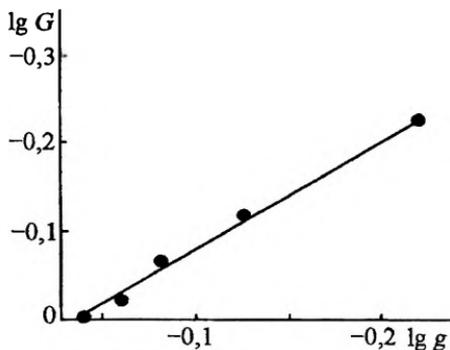


Рис. 20. Зависимость $\lg G$ от $\lg g$ для фракций ЛС

[55], проведен на базе модели хаотически разветвленной макромолекулы со статистическим распределением трифункциональных узлов ветвления Зимма–Килба [118] и модели Когана–Гандельсмана–Будтова [119], учитывающей кинетический характер формирования

структуры хаотически разветвленных макромолекул.

Параметр α , который количественно характеризует закономерность изменения длины ветвей с порядковым номером поколения в модели Когана–Гандельсмана–Будтова, определяли согласно [55]. Значение α для лигносульфонатов составило 0,61 для вискозиметрических данных и 0,52 для данных по светорассеянию.

Параметры длинноцепной разветвленности, полученные из вискозиметрических результатов и экспериментов по динамическому светорассеянию, имеют хорошую сходимость (см. табл. 3). Теория [119] дает в целом для ЛС более низкие значения параметров разветвленности, чем модель Зимма–Килба [118]. Данный вывод согласуется с результатами, ранее опубликованными для диоксанлигнина [53].

В конце 1980-х – начале 1990-х гг. получило развитие новое направление в исследовании структурной организации молекул лигнина на основе скейлингового подхода [51–53]. Согласно современным представлениям, малоизмененные препараты лигнина и дегидрополимеры, полученные по методу одноразового добавления субстрата (bulk-структура ДГП), относят к универсальному классу диффузионно-лимитированной агрегации типа частица – кластер (DLA P-C1) [52, 53, 56]. Дегидрополимеры, синтезированные в условиях многократной добавки субстрата (end-wise-структура ДГП), имеют фрактальную размерность, характерную для модели кластер-кластерной агрегации и случайных блужданий без самопересечений [53]. Фрактальная размерность ЛС отличается от аналогичных величин выделенных лигнинов, что, по мнению авторов [51], является следствием превращений структуры лигнина *in situ* в процессе делигнификации.

Расчеты, выполненные на основе экспериментальных результатов, обсуждаемых в данном разделе, показали, что независимо от способа определения фрактальная размерность d_f ЛС практически совпадает для различных выбранных зависимостей и составляет в

Фрактальная размерность d_f ЛС

| Вид зависимости, принятой для расчета | Метод определения экспериментальных величин | Фрактальная размерность d_f |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| $\frac{1}{d_f} = b $ | Лазерная корреляционная спектроскопия | $2,27 \pm 0,12$ |
| $\frac{1}{d_f} = \frac{a+1}{3}$ | Вискозиметрия | $2,46 \pm 0,08$ |
| $M_w \sim R_g^d$ (рис. 21) | Седиментация – лазерная корреляционная спектроскопия | $2,60 \pm 0,21$ |
| $g \sim M_w^{3/d-1,5}$ (рис. 22) | Лазерная корреляционная спектроскопия – седиментация | $2,42 \pm 0,32$ |

среднем $2,44 \pm 0,18$ (табл. 4). Таким образом, ЛС так же, как препараты выделенных лигнинов, попадают в универсальный класс диффузионно-лимитированной агрегации типа частица – кластер, разработанной Витгенем и Сандером. Поведение ЛС в растворах отличается от такового линейных макромолекул в любой из известных конформаций, поскольку d_f имеет дробное значение.

Количественную оценку термодинамической гибкости цепей лигносульфонатов можно получить по значениям длины сегмента Куна (A) и числу входящих в него мономерных звеньев (S). Основными характеристиками макромолекулы являются также длина цепи (L), число сегментов Куна в молекуле (N) и гидродинамический поперечник (d).

Известно, что для описания конформационных свойств гибкоцепных полимеров с линейными макромолекулами применяется, как правило, модель свободно-сочлененной цепи Куна. Конформационные характеристики жесткоцепных полимеров и олигомеров описываются моделью червеобразной или персистентной цепи Кратки–Порода. Так

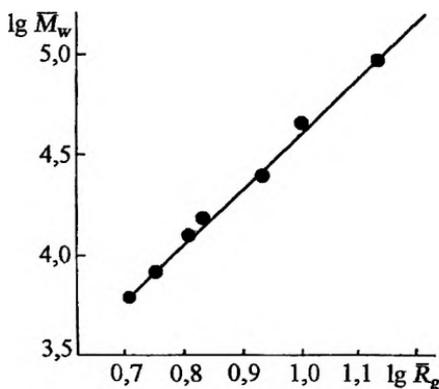


Рис. 21. Билогарифмическая зависимость молекулярной массы от радиуса инерции молекул ЛС

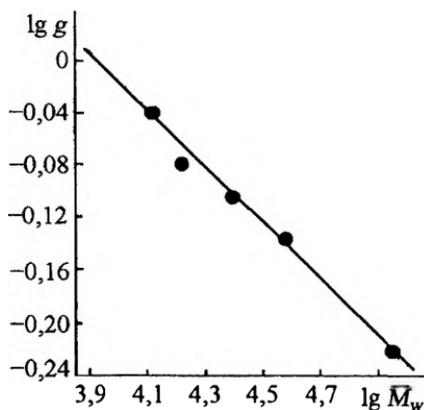


Рис. 22. Билогарифмическая зависимость фактора разветвленности от молекулярной массы ЛС

как экспериментальные данные о равновесной гибкости макромолекул лигнина ограничены [53, 54], оценку термодинамической гибкости и определение конформационного состояния макромолекул ЛС целесообразно провести по двум указанным выше моделям.

Модель свободносочлененной цепи предполагает пропорциональность $6 R_g^2 = h^2 = LA$, где R_g^2 – среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы, h^2 – средний квадрат расстояния между концами цепи. Длина сегмента Куна может быть определена из экспериментальных значений R_g^2 или h^2 и L . Контурная длина цепи в свою очередь равна отношению ММ к массе единицы длины цепи M_w/M_L . Следовательно, при измеренных R_g^2 задача сводится к определению M_L .

Современные положения теории изолированной цепной молекулы в рамках различных гидродинамических моделей определяют взаимосвязь между молекулярными параметрами цепи и коэффициентами поступательного и вращательного трения. Например, как правило, в области малых ММ наблюдается характерная для стержнеобразных частиц пропорциональность между $D_o M$ и $\lg M$, которая описывается соотношением [120]:

$$D_o \eta_s M = \alpha_1 (\lg M - \beta_1), \quad (6)$$

где η_s – вязкость растворителя; α_1, β_1 – численные коэффициенты.

Зависимость $D_o \eta_s M = f(\lg M)$ для лигносульфонатов (рис. 23) действительно имеет прямолинейный участок в низкомолекулярной области, наклон которого равен $\alpha_1 = KT/3\pi \cdot M/L \cdot 2,3$. Рассчитанное по α_1 значение $M_L = M/L$ равняется $38,2 \cdot 10^8$ см⁻¹. Гидродинамический диаметр макромолекулы составляет $65,8 \cdot 10^{-8}$ см.

В терминах модели сфероцилиндра, справедливой для жесткоцепных полимеров в любой из возможных конформаций [117], соотношение между коэффициентом диффузии и ММ дается уравнением

$$MD/RT = M_L/3\pi \eta_s N_a^{2,3} (\lg M - \lg M_L d + 0,165), \quad (7)$$

Рис. 23. Зависимость величины $D_0\eta_s M_w$ от $\lg M_w$ для фракций ЛС

где η_s — вязкость растворителя; d — гидродинамический диаметр макромолекулы; R , T , N_a имеют обычный смысл.

На рис. 24 представлена зависимость $M_w D_0 / RT = f(\lg M_w)$. Наклон прямолинейного участка в области малых молекулярных масс равен $2,3M_L / 3\pi\eta_s N_a$. Расчетное значение M_L составило $36,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Среднее из двух полученных из (6) и (7) значений $M_L = 37,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ принято для расчета контурной длины молекул ЛС. Для расчета параметров равновесной гибкости макромолекул ЛС в модели червеобразной цепи применялось выражение [115, 120]:

$$6R^2 = LA - A^2/2(1 - e^{-2LA}), \quad (8)$$

справедливое для всего диапазона жесткости цепей от палочек до гибких гауссовых клубков.

Расчетные данные длины сегмента Куна, выполненные в рамках моделей свободносочлененной (МССЦ) и персистентной цепей (МПЦ) показывают, что при снижении ММ фракции ЛС наблюдается увеличение значений A (табл. 5). Изменение сегмента Куна противоречит выводу о масштабной инвариантности анализируемых образцов, который ранее подтвержден рядом различных соотношений. Следовательно, можно говорить о том, что конформационные характеристики ЛС не подчиняются статистическим теориям Куна и Кратки — Порода, разработанным для линейных цепных макромолекул. Очевидно, что специфика топологической структуры и присутствие сульфогрупп в молекулах обуславливают отклонение конформационных свойств ЛС от существующих статистических моделей.

Для учета вклада разветвленности при определении размеров и конформационных характеристик идеальных раз-

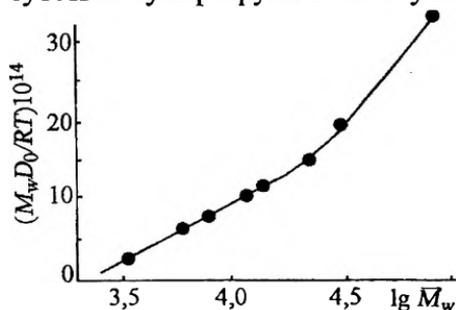
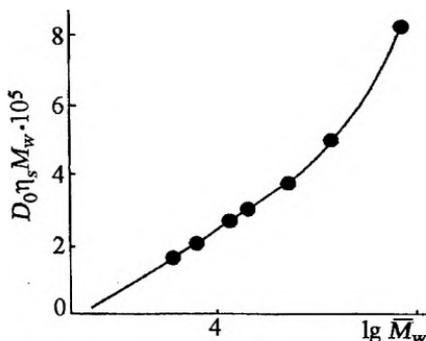


Рис. 24. Зависимость величины $M_w D_0 / RT$ от $\lg M_w$ для фракционированных ЛС

Конформационные характеристики ЛС

| № фракции | $L \cdot 10^6$, см | $A \cdot 10^8$, см | | | N | S |
|-----------|---------------------|---------------------|-------|-------------------------------|------|-----|
| | | МССЦ | МПЦ | МССЦ с учетом разветвленности | | |
| 1 | 22,0 | 74,5 | 74,6 | 124,3 | 17,7 | 3,3 |
| 2 | 10,2 | 95,7 | 97,2 | 127,6 | 8,0 | 3,4 |
| 3 | 6,2 | 107,5 | 110,0 | 128,8 | 4,8 | 3,4 |
| 4 | 4,0 | 104,5 | 113,8 | 125,5 | 3,2 | 3,4 |
| 5 | 3,2 | 112,2 | 129,8 | 123,3 | 2,6 | 3,3 |
| 6 | 2,1 | 142,8 | 172,0 | 142,8 | 1,5 | 3,8 |
| 7 | 1,6 | 143,7 | 201,6 | 143,7 | 1,1 | 3,8 |

ветвленных макромолекул предложено следующее выражение [116]:

$$R_g^2 = g LA/6, \quad (9)$$

где g – параметр разветвленности.

Результаты расчета сегмента Куна по уравнению (9) показывают, что для фракций лигносульфонатов с ММ больше 10 000 значение A , в пределах ошибки, остается постоянным и составляет $\sim 126 \cdot 10^{-8}$ см (см. табл. 5). Степень полимеризации сегмента при этом 3,4. Ранее установлено, что фракции лигносульфонатов с ММ 8000 и 6000 не содержат в молекулах ветвей, сопоставимых с длиной макромолекулы, т. е. отсутствует длинноцепная разветвленность (см. табл. 3). В то же время нельзя исключить короткоцепной разветвленности низкомолекулярных ЛС. Если последнее верно, то следствие такой разветвленности – увеличение термодинамической жесткости макромолекул [120], что и подтверждается незначительным повышением A и S для фракций № 6 и 7 (см. табл. 5). Согласно общепринятой классификации, полимеры с сегментом Куна, превышающим $100 \cdot 10^{-8}$ см, являются жесткоцепными и, следовательно, лигносульфонаты по параметру термодинамической гибкости A относятся к жесткоцепным полимерам. Кроме того, необходимо принимать во внимание тот факт, что проведенные расчеты основаны на модели гибкоцепной молекулы, но с учетом разветвленности ЛС. По-видимому, основная цепь в молекулах ЛС характеризуется значительно более высокой гибкостью, но боковые цепи и сульфогруппы приводят к ограничению размера сегментов, пространственная ориентация которых взаимно независима.

Таким образом, поведение лигносульфонатов в растворе при давлении полиэлектролитных эффектов характеризуется низкими значениями характеристической вязкости и степенных коэффициентов в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка. Водно-солевой буферный раствор pH 6,85 ($I_s = 0,1$ моль/л) является хорошим растворителем для ЛС, однако изменение размеров молекул за счет объемных эффектов невелико ($\alpha^2 \leq 1,05$). Лигносульфонаты с ММ больше 10 000 представляют собой хаотически разветвленные цепи с числом трифункциональных узлов ветвления до шести на молекулу и плотностью разветвленности до 0,35. Конформационные параметры молекул ЛС типичны для жесткоцепных полимеров, что обусловлено разветвленностью и присутствием заряженных групп. Макромолекулы ЛС являются фрактальными кластерами с дробной размерностью $2,44 \pm 0,18$, что соответствует универсальному классу диффузионно-лимитированной агрегации типа частица – кластер Виттена–Сандера и, таким образом, не подчиняются статистике пространственно сшитых сетчатых структур.

1.5. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

С точки зрения прогнозирования потребительских свойств лигносульфонатов безусловный интерес представляет изучение трансформации макромолекулярной структуры этих соединений в процессе делигнификации. Кроме того, изучение гидродинамических параметров молекул ЛС, диффундирующих в варочный раствор на последовательных стадиях сульфитной варки, позволит углубить представления о физико-химической модели процесса. Многолетний опыт исследований выявил основные технологические [125, 128, 165–174], химические [30, 31, 37–40, 71, 126, 127, 175–184, 186], топохимические [71, 75, 185–195] и кинетические [31, 37, 38, 40, 71, 125, 126, 179, 180, 197–202] закономерности сульфитной варки. Механизм растворения лигнина при сульфитной делигнификации описывают с позиций гидролитической гипотезы деструкцией лигноуглеводных и простых эфирных связей [31, 37, 38, 40, 167, 179, 180, 183, 184, 203, 218], в коллоидно-химической гипотезе – пептизацией и гидрофилизацией сульфированных по поверхности частичек лигнина *in situ* [126, 167, 204–207], в терминах теории Флори–Штокмайера – переходом геля в золь в результате случайного разрушения трифункционального полимера – лигнина [197–201].

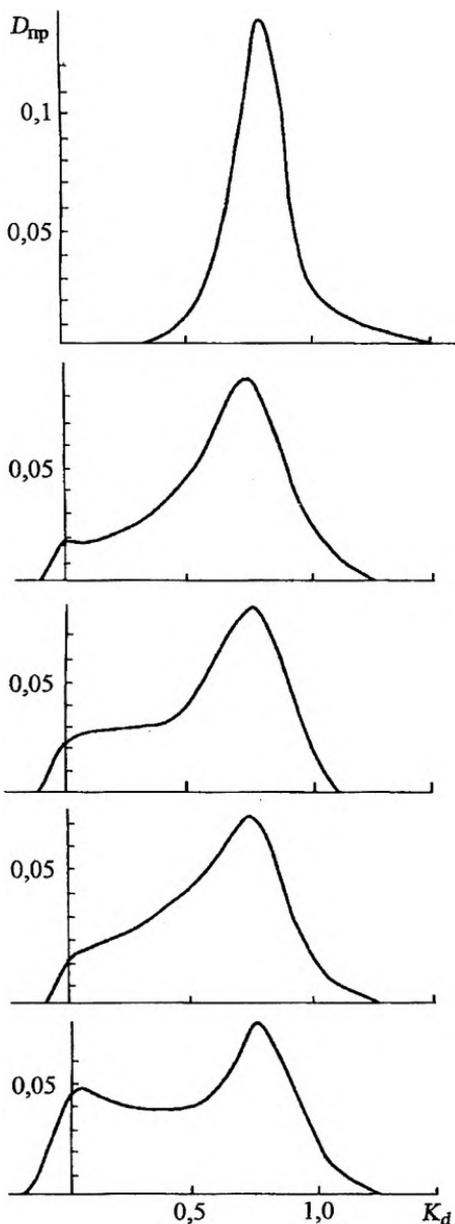


Рис. 25. Гель-хроматограммы ЛС, отобранных на последовательных стадиях делигнификации

Традиционным методом изучения делигнификации является отбор древесного остатка и варочного раствора на последовательных стадиях процесса.

Хроматографические данные, полученные для щелоков лабораторных варок, подтверждают имеющийся в литературе вывод о том, что лигносульфонаты, диффундирующие из клеточной стенки в раствор на последовательных стадиях делигнификации, имеют различное молекулярно-массовое распределение (рис. 25). С увеличением длительности варки наблюдается рост доли “высокомолекулярного” пика.

Гистограммы распределения молекул ЛС по размерам также подтверждают широкую полидисперсность образцов (рис. 26). В отличие от хроматографических данных высокомолекулярная фракция ЛС фиксируется не только в образцах, отобранных на заключительных стадиях варки, но и в щелоках, соответствующих окончанию стадии пропитки.

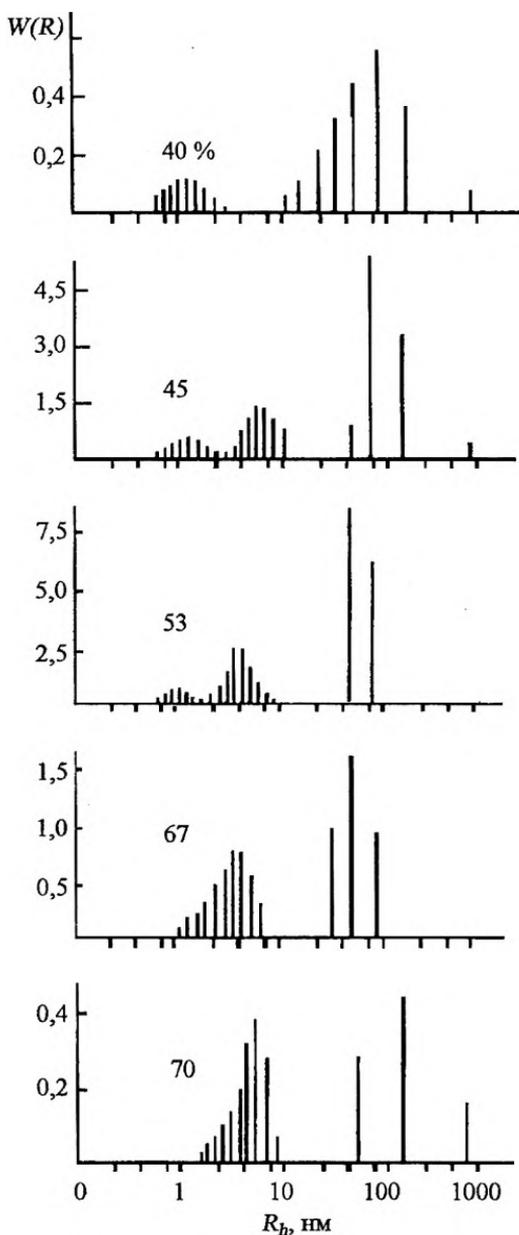
То, что на начальной стадии делигнификации в раствор диффундируют крупные фрагменты лигносульфонатов, противоречит общепринятому мнению, согласно которому условия, необходимые для перехода в раст-

Рис. 26. Гистограммы распределения молекул ЛС по гидродинамическим радиусам.

Нумерация соответствует табл. 15.

вор высокомолекулярной фракции, достигаются в конце варки при достаточно развитой капиллярно-пористой структуре [9, 75, 185, 191, 193–201]. Связь между пористостью и размерами диффундирующих в раствор молекул лигнина представляется логичной и подтверждена экспериментально [12, 208]. Следовательно, причиной появления высокомолекулярной фракции ЛС в растворе на ранних стадиях делигнификации может быть образование ассоциатов молекул. Поэтому обсуждение экспериментальных данных ЛКС целесообразно провести по низкомолекулярной составляющей на гистограммах.

Гистограммы распределения молекул по гидродинамическим радиусам в зависимости от их рассеивающей способности свидетельствуют об изменении размеров и полидисперсности ЛС, диффундирующих из клеточной стенки в раствор в процессе делигнификации. Радиусы молекул лигносульфонатов в щелоче, отобранном через 2 ч



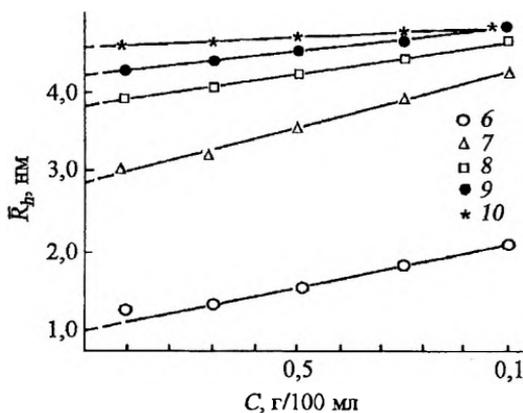


Рис. 27. Зависимости гидродинамических радиусов от концентрации молекул ЛС, выделенных на последовательных стадиях делигнификации

30 мин с начала варки, изменяются от 0,6 до 2,7 нм, через 4 ч от 0,6 до 6,0 нм, через 5 ч 45 мин от 0,7 до 6,0, через 6 ч от 0,8 до 7,3, через 7 ч от 0,8 до 8,5 нм. Снижение концентрации ЛС в растворе приводит к уменьшению радиусов

молекул, выраженному более заметно у щелоков с ранних стадий делигнификации (рис. 27, нумерация соответствует табл. 15).

Изменение размеров молекул в процессе делигнификации иллюстрируется зависимостями среднемассовой молекулярной массы (рис. 28) и z -средних гидродинамических радиусов от выхода древесного остатка и количества удаленного лигнина (рис. 29). Снижение выхода древесного остатка сопровождается увеличением M_w и R_h , причём экспериментальные точки, полученные в различных условиях (варианты 1–3 соответствуют различным температурно-временным графикам сульфитной варки), достаточно хорошо укладываются на одну кривую. Зависимости указанных параметров от количества удаленного лигнина показывают, что диффундирующие в раствор лигносульфонаты подразделяются на три группы. На начальной стадии процесса делигнификации в раствор переходят фракции ЛС с относительно низкой молекулярной массой и относительно малыми радиусами, значения которых при увеличении количества удаленного лигнина от 0 до 10 % резко возрастают. Массовая доля данной фракции составляет 10 % от лигнина в древесине. Среднемассовая молекулярная масса и Z -средний гидродинамический размер основной части растворенных лигносульфонатов, соответствующих участку от 10 до 80 % удаленного лигнина, увеличиваются незначительно. Углубление делигнификации после удаления 80 % лигнина вплоть до 96 % приводит к диффузии в раствор третьей группы ЛС, которая вновь отличается более выраженным ростом функции.

Информацию о разветвленности полимеров можно получить путем сравнения отношения R_h/M_w , которое зависит только от структуры цепи, но не от растворителя или температуры [122, 209]. С увеличением степени разветвленности отношение R_h/M_w уменьшается, так как

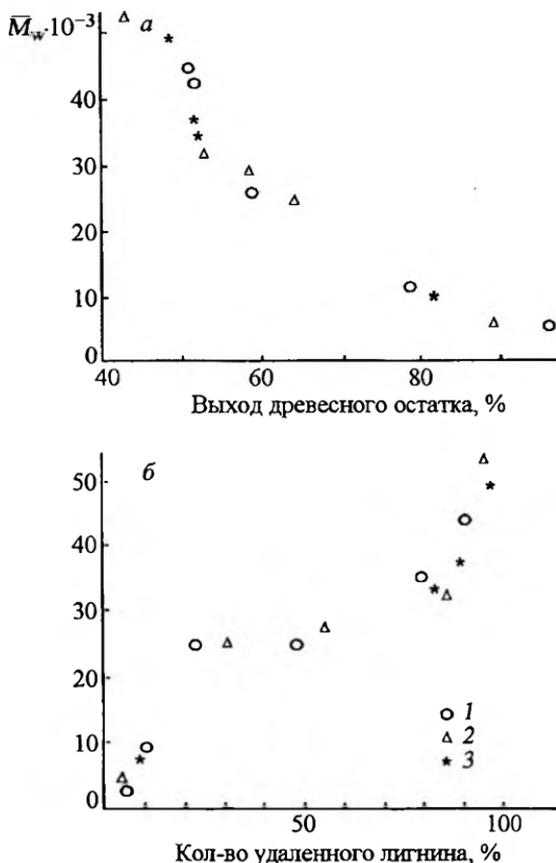
Рис. 28. Зависимость молекулярной массы ЛС, отобранных на последовательных стадиях делигнификации, от выхода древесного остатка (а) и количества удаленного лигнина (б)

размеры макромолекулы одной и той же ММ тем меньше, чем больше разветвленность. Сравнение анализируемых образцов ЛС между собой по отношению R_h/M_w (рис. 30) показывает, что с понижением выхода древесного остатка и соответственно с увеличением количества удаленного лигнина разветвленность молекул ЛС увеличивается. Наименьшую и близкую разветвленность имеют молекулы ЛС, входящие в первые 10 % удаленного лигнина. Углубление процесса делигнификации приводит к диффузии в раствор все более и более разветвленных молекул.

Основная часть молекул, выделенных на участке от 20 до 80 %, имеет близкую разветвленность, после чего, как и в случае M_w и R_h , рассматриваемое отношение вновь уменьшается. По абсолютной величине отношение R_h/M_w снижается более чем в 2 раза для образцов, отобранных на начальных и конечных стадиях варки.

Полученные экспериментальные данные можно трактовать исходя из следующих соображений. Известно, что в разветвленной макромолекуле прочность химической связи в точке ветвления меньше, чем в основной цепи [120]. Тогда при физико-химическом воздействии макромолекула разрушается с отделением ветвей от основ, которые, как правило, обладают различной растворимостью.

Рассмотрение процесса делигнификации на молекулярном уровне [197–201] предполагает деградацию разветвленного полимера лиг-



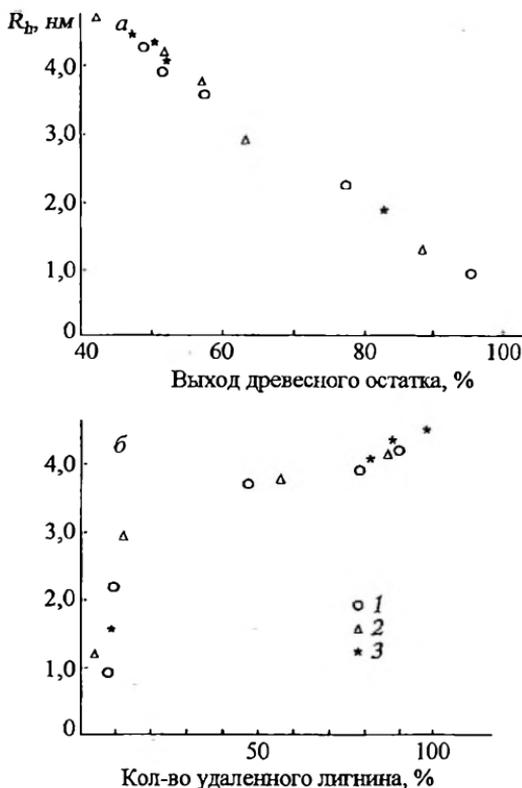


Рис. 29. Зависимость гидродинамических радиусов ЛС, отобранных на последовательных стадиях делигнификации, от выхода древесного остатка (а) и количества удаленного лигнина (б)

нина по простым эфирным связям. Болкер и Бреннер [198] особую роль отводят бензил-эфирным связям α -0-4, сопряженным со свободным фенольным гидроксилом. Согласно бруттоформуле Фрейденберга [21], из 18 фенилпропановых единиц только две имеют подобные структуры и их массовая доля составляет 0,09. Известно, что лигнин *in situ* наиболее легко сульфатируется в α -положение боковой цепи в структурах со свободной гидроксильной группой. Тогда реакцию сульфитолиза на начальных стадиях делигнификации можно рассматривать как

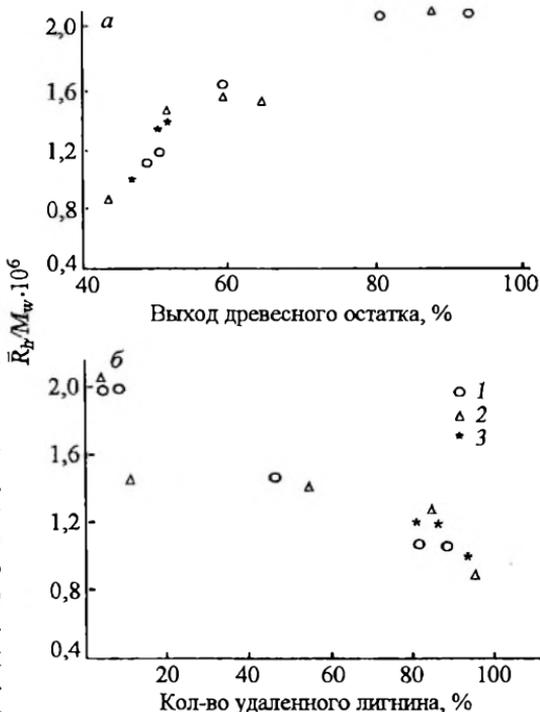
деструкцию макромолекулы по узлам ветвления с отделением ветвей от первичной цепи. Данное предположение подтверждается совпадением количества структурных элементов (0,09 мас. частей) и удаленного лигнина (0,1 мас. частей) с низкими значениями молекулярной массы, гидродинамических радиусов и параметра разветвленности. В дальнейшем процесс делигнификации сопровождается растворением макромолекул, разветвленность которых снижена за счет отделения части ветвей от основы. По-видимому, даже на заключительных стадиях варки в раствор переходят молекулы с измененной топологической структурой по сравнению со структурой лигнина *in situ*, так как вплоть до 95 % удаленного лигнина наблюдается снижение отношения R_h/M_w [92].

Экспериментальные значения молекулярной массы и гидродинамических радиусов ЛС, содержащихся в сульфитных щелоках, позволили рассчитать фрактальную размерность полимеров по за-

Рис. 30. Зависимость отношения R_h/M_w ЛС, отобранных на последовательных стадиях делигнификации (варианты 1–3 соответствуют различным температурно-временным графикам сульфитной варки), от выхода древесного остатка (а) и количества удаленного лигнина (б)

висимости $M_w \sim R_g^d$. Оказалось, что проанализированные образцы не укладываются на прямую в билогарифмических координатах (рис. 31). В то же время аналогично зависимостям M_w , R_h , R_h/M_w можно выделить три участка, соответствующие количеству удаленного лигнина до $\sim 10\%$, от 10 до $\sim 80\%$ и выше 80% . Делигнификация древесины на начальном этапе сопровождается переходом в варочный раствор ЛС, фрактальная размерность d_f которых составляет $1,35 \pm 0,17$. Удаление остаточных 20% лигнина приводит к диффузии в раствор ЛС с фрактальной размерностью d_f близкой к 3. На участке от ~ 10 до 80% d_f принимает промежуточные значения. Отсюда следует, что скейлинговый параметр первых удаляемых $\sim 10\%$ лигнина соответствует модели линейных полимеров, а остаточных 20% – сетчатых или хаотически разветвленных полимеров, плотность структуры которых приближается к микрогелевой сетке.

Полученные результаты обосновывают вывод о том, что процесс делигнификации начинается с отделения ветвей от основ разветвленной макромолекулы лигнина *in situ* с переходом в раствор фрагментов, имеющих близкую к линейной структуре. Наличие промежуточного участка, включающего до 70% лигнина от его первоначального содержания в древесине, свидетельствует о трансформации макромолекулярной структуры лигнина *in situ* при выделении в жестких условиях путем химической деструкции по узлам ветвления. То, что фрактальная размерность ЛС, которые переходят в раствор после удаления $\sim 80\%$ лиг-



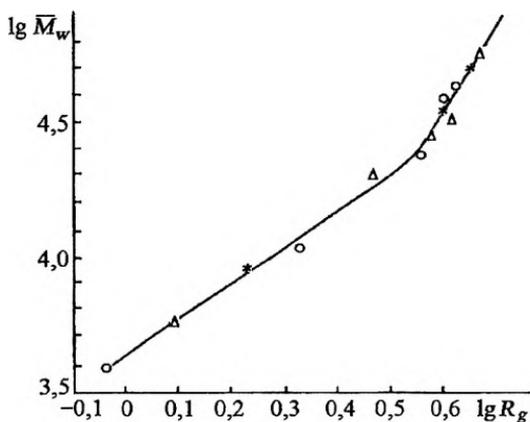


Рис. 31. Билогарифмическая зависимость молекулярной массы от радиуса инерции молекул

ция из древесины, близка к 3, свидетельствует о сшитости фрактальных кластеров лигнина. Так как скейлинговый параметр d_f bulk-дегидрополимера составляет в среднем 2,6 [51–53], можно предположить, что образование ЛС с фрактальной размерностью ~ 3 является следствием реакций редкой сшивки в твердой фазе, предложенной В. М. Резниковым [37, 38], а не образованием пространственно сшитой структуры лигнина *in situ* в процессе лигнификации [12, 72–75].

Таким образом, начальная стадия сульфитной делигнификации сопровождается переходом в раствор низкомолекулярных практически неразветвленных фрагментов лигносульфонатов, образующихся в результате деструкции макромолекулярной структуры лигнина *in situ* по узлам ветвления, и их количество составляет 10 % от лигнина в древесине. На основной стадии процесса в раствор диффундируют до 70 % ЛС, имеющих близкие значения молекулярной массы, гидродинамических радиусов, степени полидисперсности и разветвленности. Лигносульфонаты с заключительной стадии делигнификации – 20 % от лигнина в древесине – имеют наибольшие величины молекулярных параметров, степени разветвленности и близкую к сшитой структуре макромолекул, образующуюся в результате реакций редкой сшивки в твердой фазе.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

2.1. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лигносульфонаты являются водорастворимыми производными лигнина. Широта применения ЛС [21, 210] требует знания их донорно-акцепторных свойств. Твердофазные (порошкообразные) технические (ЛСТ) и фракционированные по молекулярной массе лигносульфонаты (ЛСФ) обладают достаточно развитой и однородной по химической природе поверхностью. Это послужило одним из необходимых условий для исследования природы их поверхностей адсорбционным методом с участием молекулярных тест-адсорбатов (типичных доноров, акцепторов протонов или электронов). Знание донорно-акцепторных свойств ЛС позволяет более обоснованно судить о механизме действия, а следовательно, и более целенаправленно менять их свойства в соответствии с конкретными задачами [211].

В исследовании природы твердых поверхностей и неподвижных жидких фаз широко используются методы молекулярных тестов (зондов). Как правило, в качестве тестов выбирают молекулы растворителей с надежно найденными физико-химическими константами. В координационной теории растворителей [212–215] растворители условно делят на донорные (ДПЭ – донор пары электронов) и акцепторные (АПЭ – акцептор пары электронов) в зависимости от доминирующего в молекуле реакционного центра. При этом учитывается, что в молекулах растворителя одновременно присутствуют нуклеофильные и электрофильные центры, которые могут вступать в реакции в зависимости от свойств взаимодействующих с ними частиц.

В ДПЭ-растворителях реакционными центрами являются π -доноры электронов, обладающие одной или несколькими несвязанными парами электронов. Нуклеофильные центры обычно сосредоточиваются на *O*-, *N*- и *S*-атомах. К группе ДПЭ-растворителей отно-

сятся вода, спирты, эфиры, кетоны, амины, тиоэфиры и др. Эта группа имеет большую склонность к взаимодействию с центрами координационно-ненасыщенного характера, способными к присоединению нуклеофильных частиц.

Группу АПЭ-растворителей составляют протонные растворители. Объединяет их атом водорода, обеспечивающий возможность образования водородных мостиков с основными электроотрицательными центрами. Протонные растворители обладают свойством АПЭ.

Растворяющая и сольватирующая способности растворителя – результат действия различных типов межмолекулярных взаимодействий: электростатическое взаимодействие постоянных и индуцированных диполей, дисперсионные взаимодействия, а для протонных растворителей – водородные связи. Для оценки координирующих свойств растворителей Гутманом [215] получены эмпирические характеристики – донорные числа DN как мера донорной способности и акцепторные числа AN как мера акцепторной способности растворителя. Числа DN определены калориметрическим методом по энтальпии реакции взаимодействия с сильным электрофилом – пентахлоридом сурьмы в разбавленном растворе 1,2-дихлорэтана. Числа AN определены по энергии химического сдвига ядерного магнитного резонанса атомов ^{31}P в их реакции с сильным нуклеофилом триэтилфосфиноксидом $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. Поскольку каждый из растворителей в зависимости от свойств системы может проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства, то их поведение характеризуют парой чисел DN и AN [213, 214].

В качестве молекулярных тестов как индикаторов на электро- и нуклеофильные центры поверхности порошкообразных лигносульфонатов выбраны четыре органических растворителя с заметно различающимися значениями DN и AN (табл. 6): диэтиловый эфир (*det*) – преимущественно донор электронов и этанол (*et*) – преимущественно донор протонов, нитрометан (*nm*) – преимущественно акцептор электронов и пиридин (*py*) – преимущественно акцептор протонов, а пятый – метилэтилкетон (*mk*) – индикатор на ориентационные взаимодействия. Аналогичные растворители за исключением диэтилового эфира (вместо которого используется бензол) применяют в известном методе констант Роршнайдера – МакРейнольдса [216, 217], широко используемом в газовой хроматографии для оценки избирательности и полярности неподвижных фаз [218–221].

Для оценки полярности неподвижной фазы выделена дисперсионная составляющая (неспецифические взаимодействия компонентов адсорбционного слоя) как характеристика, непосредственно связанная с электронной поляризуемостью (α) молекул адсорбата. Началь-

Таблица 6

Результаты газохроматографического определения теплот адсорбции, кДж/моль

| Адсорбат | Адсорбент | | | | | | | | | | Физические константы | | |
|-----------------|-----------|-------------------|------|------|------|------|------------------|------------------|------------------|---------------|----------------------|-------|--|
| | ЛСН | ЛСNH ₄ | ЛСК | ЛСNa | ЛСLi | ЛСТ | ЛСФ ₁ | ЛСФ ₂ | ЛСФ ₃ | α, A^2 | DN | AN | |
| Пентан | 13,0 | 11,7 | 12,2 | 11,1 | 10,1 | 13,6 | 11,6 | 11,8 | 12,7 | 10,0 | | | |
| Гексан | 14,3 | 12,9 | 13,4 | 12,2 | 10,9 | 14,7 | 12,4 | 12,9 | 13,9 | 11,9 | | | |
| Гептан | 15,7 | 14,1 | 14,7 | 13,4 | 12,0 | 15,9 | 13,1 | 13,9 | 15,1 | 13,7 | | | |
| Бензол | 38,1 | 25,4 | 25,5 | 29,8 | 36,8 | 41,9 | 37,4 | 38,7 | 38,5 | 10,4 | 0,1 | 8,2 | |
| Диэтиловый эфир | 34,2 | 23,7 | 23,0 | 25,4 | 33,6 | 38,8 | 31,1 | 33,4 | 34,5 | 10,0 | 19,2 | 3,9 | |
| Этанол | 44,2 | 28,1 | 29,9 | 36,0 | 45,8 | 43,3 | 38,0 | 40,3 | 42,5 | 5,6 | 23,5 | 37,11 | |
| Метилэтилкетон | 31,5 | 21,7 | 22,8 | 28,0 | 31,2 | 33,4 | 29,9 | 33,2 | 34,1 | 6,9 | 19,0 | 10,9 | |
| Нитрометан | 43,7 | 27,8 | 32,2 | 33,9 | 42,7 | 43,4 | 40,5 | 42,3 | 45,2 | 7,2 | 2,7 | 20,5 | |
| Пиридин | 40,9 | 28,5 | 30,8 | 35,9 | 43,2 | 40,3 | 36,8 | 40,0 | 42,6 | 11,1 | 33,1 | 14,2 | |

ные изостерические теплоты адсорбции полярных (диэтиловый эфир, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин) и неполярных (пентан, гексан, гептан) молекул сравнивали при известной для каждого полярного адсорбата электронной поляризуемости. Для этого строили зависимости энтальпий адсорбции молекул парафиновых углеводородов на исследуемых поверхностях не от числа углеродных атомов в парафиновых углеводородах (как это принято в литературе), а от значений статической электронной поляризуемости этих молекул.

В отличие от [216, 217] в настоящей работе использована классификация межмолекулярных взаимодействий, предложенная Киселевым [222]:

$$q^{ns} = q_0^{ns} + ka, \quad (10)$$

где q^{ns} – начальная дифференциальная изостерическая теплота адсорбции; q_0^{ns} – то же, отнесенное к нулевой поляризуемости; k – инкремент теплоты адсорбции неспецифических (дисперсионных) взаимодействий q^{ns} на единицу поляризуемости. Индекс “ ns ” относится к парафиновому углеводороду и означает “неспецифические взаимодействия”.

Таким образом, получая начальные дифференциальные изостерические теплоты адсорбции q каждого полярного молекулярного теста на твердой поверхности исследуемого образца на зависимости $q_0^{ns}(\alpha)$ по (10) при значении, равном значению α полярного молекулярного теста, например этанола, находили неспецифическую начальную дифференциальную теплоту адсорбции теперь уже гипотетического парафинового углеводорода. Далее простым вычитанием q^{ns} гипотетического углеводорода из q полярного адсорбата находили специфическую составляющую начальной дифференциальной теплоты адсорбции q^s полярного адсорбата.

В методе констант Роршнайдера – МакРейнольдса вводится понятие полярности неподвижной жидкой фазы, которая используется в газожидкостной хроматографии в качестве активного разделяющего агента для смесей летучих компонентов. При этом полярности дают более десятка определений [218–220]. Будем придерживаться следующих определений и классификаций:

– полярность – термодинамическая характеристика подвижных и неподвижных фаз;

– количественной мерой полярности является потенциальная энергия межчастичных взаимодействий, от которой зависят термодинамические параметры: мольная энергия Гиббса и мольная энтальпия;

– полярность среды определяется суммой энергий взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных моментов и энергии переноса (перераспределения) заряда между звеньями молекул;

– неспецифические межчастичные взаимодействия определяются только дисперсионной составляющей энергии и непосредственно связаны с поляризуемостью молекул и их фрагментов;

– специфические межчастичные взаимодействия складываются из энергии, вызванной электростатическим ориентационным, электростатическим индукционным (частично) и донорно-акцепторным вкладами, а также водородной связью;

– “полярность” и “специфичность” – понятия идентичные.

Отсюда следует, что наиболее объективной характеристикой полярности твердой и жидкой неподвижной фаз могут служить специфическая мольная энергия адсорбции (растворения) Гиббса и специфическая мольная энтальпия адсорбции (растворения) полярных молекул веществ с соответствующими физико-химическими константами. Для характеристики активных центров твердой поверхности ЛС выбраны начальные дифференциальные теплоты адсорбции молекулярных тестов и при этом акцентировано внимание на донорно-акцепторных свойствах поверхности.

При вычитании из экспериментально получаемой теплоты адсорбции молекулярного теста ее дисперсионной составляющей как бы “ужесточается” само понятие “специфическая теплота адсорбции”, и тем самым с наилучшим приближением оценивается сумма энергий взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных моментов молекул в адсорбционном слое и энергии переноса (перераспределения) заряда между звеньями молекул адсорбата и поверхности, которые и определяют специфичность последней.

Таким образом, из метода Роршайндера – МакРейнольдса нами взята идея использования набора молекулярных тестов с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами. При этом в расчетах электронодонорной и электроноакцепторной способностях поверхностей бензол был заменен на диэтиловый эфир вследствие низких значений чисел DN и AN первого.

Анализ данных [216–221] показывает, что в методе констант Роршайндера – МакРейнольдса количественной характеристикой полярности неподвижной фазы служит разность индексов удерживания молекулярного теста и n -углеводорода [223], пропорциональная стандартной мольной энергии растворения Гиббса:

$$\Delta I = I_x - I_s = b[(\Delta G_x - \Delta G_c) / \Delta G_{\text{CH}_2} - (\Delta G_x^s - \Delta G_c^s) / \Delta G_{\text{CH}_2}^s], \quad (11)$$

где I_x и I_s – индексы Ковача [223] для исследуемой и стандартной неполярной (сквалан) неподвижных фаз соответственно; b – коэффициент избирательности полярной неподвижной фазы (для полярной фазы его принимают равным 100, для неполярной – 0); ΔG_x^s и ΔG_c^s – изменение стандартной мольной энергии растворения Гиббса молекулярного теста и n -углеводорода в исследуемой неподвижной фазе соответственно; ΔG_x^s и ΔG_c^s – то же, но в фазе сравнения; $\Delta G_{\text{CH}_2}^s$ и $\Delta G_{\text{CH}_2}^s$ – инкременты стандартной мольной энергии растворения Гиббса метиленовой группировки на исследуемой фазе и фазе сравнения.

В нашем варианте метода, близком к методу констант Роршнайдера – МакРейнольдса, при исследовании свойств твердой поверхности исключены неполярная фаза сравнения и набор стандартных парафиновых углеводородов, а главное, устранена неопределенность по поляризуемости полярного молекулярного теста и соответственно ему выбираемого n -углеводорода “реального” с тем же числом углеродных атомов, что и тест. Эту неопределенность можно проследить на одном из примеров молекул с одинаковым числом углеродных атомов: бензоле, циклогексане и n -гексане, у которых поляризуемость равна соответственно 10,4, 10,9 и 11,9 Å³.

Вычитая теплоту адсорбции гипотетического n -углеводорода, чья поляризуемость строго соответствует таковой молекулярного теста, из экспериментально найденной начальной теплоты адсорбции и получая специфическую теплоту адсорбции q^s , упрощаем метод [216, 217] и устраняем его основные недостатки.

Величины q_{def}^s , q_{er}^s , q_{mk}^s , q_{nm}^s , q_{py}^s представляют полярность по отдельно выбранным тест-адсорбатам и указывают одновременно на возможность преимущественного образования с ними и поверхностью π -комплексов, водородной связи с электронодонорными группами, ориентационного взаимодействия и водородной связи с протонодонорными группами.

Для определения q^s брали i – полярный молекулярный тест i и три молекулы парафиновых углеводородов (пентан, гексан, гептан) для получения зависимости (10). Используя полный набор молекулярных адсорбатов (пять полярных и три неполярных), получали информацию о природе поверхности исследуемых объектов, включая полярность по отдельным типам межмолекулярного взаимодействия и степени специфичности или неспецифичности поверхности. Затем эти сведения были расширены путем дополнительного привлечения эмпирических значений донорных и акцепторных чисел молекулярных тестов DN и AN как количественной меры их донорной и акцепторной способностей [215].

По значениям донорно-акцепторных чисел (см. табл. 6) видно, что, выбирая для эксперимента пару молекулярных тестов, например нитрометан и диэтиловый эфир, можно оценить по π -взаимодействиям степени электрофильности (электроноакцепторную способность) α_{AN} и нуклеофильности (электронодонорную способность) α_{DN} исследуемой поверхности:

$$\alpha_{AN} = q_{det}^s / (q_{nm}^s + q_{det}^s), \quad (12)$$

$$\alpha_{DN} = 1 - \alpha_{AN}. \quad (13)$$

Здесь q_{det}^s и q_{nm}^s – специфические теплоты адсорбции по диэтиловому эфиру и нитрометану соответственно.

Аналогично, взяв пару пиридин – этанол, через сродство поверхности к протону оценим степени электрофильности (протонодонорную способность) α_{DP} и нуклеофильности (протоноакцепторную способность) α_{AP} поверхности:

$$\alpha_{DP} = q_{py}^s / (q_{et}^s + q_{py}^s), \quad (14)$$

$$\alpha_{AP} = 1 - \alpha_{DP}. \quad (15)$$

Здесь индекс “P” означает, что оценка степеней электронуклеофильности производится через сродство к протону.

Очевидно, что в формулах (12)–(17) рассчитываемые через экспериментально определяемые специфические теплоты адсорбции степени электронуклеофильности дают качественную оценку донорно-акцепторных свойств исследуемых поверхностей, так как каждый из выбранных молекулярных адсорбатов является преимущественно донором или акцептором электронов или протонов, т. е. в зависимости от объекта взаимодействия может выполнять в различной мере функцию донора или акцептора. Количественной же мерой, например, электроноакцепторной и электронодонорной способности самих молекулярных адсорбатов (растворителей), как указывалось ранее, являются значения чисел AN и DN (см. табл. 6). Поэтому, вводя соответствующие поправочные коэффициенты перед дифференциальными специфическими теплотами адсорбции, находят степени электроно- и протоноакцепторной способностей поверхности:

$$\alpha_{AN}^* = 0,83q_{det}^s / (0,12q_{nm}^s + 0,83q_{det}^s), \quad (16)$$

$$\alpha_{AP}^* = 0,39q_{et}^s / (0,39q_{et}^s + 0,70q_{py}^s), \quad (17)$$

где коэффициенты при q_i^s в формулах (16), (17) найдены из выражения $DN_i / (DN_i + AN_i)$ (по данным табл. 1). В (16) и (17) α_{AN}^* и α_{AP}^* несут ту же смысловую нагрузку, что и в формулах (12) и (14), с тем лишь отличием, что в (16), (17) они могут служить количественной оценкой для электроно- и протонаакцепторной способностей исследуемой поверхности.

Исследованы порошкообразные разделенные на узкие молекулярные фракции лигносульфонаты и технические лигносульфонаты. Объекты исследования были поделены на две серии: ЛС различного катионного (серия А) и молекулярно-массового (серия В) составов. Подробная методика получения и квалификации фракционированных по молекулярной массе и переведенных в различные катионные формы образцов ЛС приведена в [224]. Газохроматографические измерения проводили на хроматографе "Цвет-100" с детектором по теплопроводности в тефлоновой U-образной колонке длиной 20 см и диаметром 0,3 см. Газом-носителем служил гелий. Порошкообразные образцы ЛС с удельной поверхностью от 2,7 до 3,4 м²/г (по азоту) и размерами частиц 0,030–0,045 мм предварительно прогревали в токе гелия в течение ~14 ч при 60 °С. Хроматограммы молекулярных тестов на ЛС снимали в изотермическом режиме при 30, 40, 50 и 60 °С. Воспроизводимость хроматографических пиков адсорбатов получали путем ввода адсорбата микрошприцем непосредственно на входе в тефлоновую колонку с адсорбентом. Из проявительных хроматограмм получали изотермы адсорбции выбранных тест-адсорбатов (точность измерения величин адсорбции составляла 0,01 мкмоль/г). Теория и методика получения изотерм адсорбции из хроматограмм приведена в [225].

Параллельно для проверки достоверности получаемых таким способом изотерм адсорбции на образце ЛСФ, для пяти полярных органических адсорбатов были сняты изотермы адсорбции вакуумно-статическим методом. При этом установлено, что в области монослойного заполнения поверхности ЛС результаты обоих методов совпадают. Только для пиридина в области полислойной адсорбции расхождения в величинах адсорбции достигали 20 %. Это было учтено при дозировке тест-адсорбатов в хроматографическом режиме и при обработке изотерм адсорбции, т. е. принималась во внимание только часть изотермы в области монослойного заполнения поверхности. Далее из температурной зависимости величин адсорбции тест-адсорбатов получали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции, включая начальные дифференциальные теплоты адсорб-

ции [225]. Другой способ получения дифференциальных теплот адсорбции по одной изотерме адсорбции обосновывается в работе [226] и частично используется в исследовании при адсорбции углеводов на поверхности ЛСФ₁. Сущность метода [226] состоит в том, что, используя уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, например корректную в предельных случаях изотерму [227]

$$a = a_m C_x / [(1 + C_x)(1 - x)^{1/2}], \quad (18)$$

начальную теплоту адсорбции q_0 находят из соотношения [227]

$$C = p_n / p_{ж} [\exp(q_0 / RT) - 1], \quad (19)$$

а дифференциальную теплоту адсорбции q при любом значении x – по уравнению изотермы [226], полученной на основе (19):

$$q = q_0 / [1 + (x + Cx_2) / 2(1 - x)]. \quad (20)$$

В (18)–(20) a и a_m – величина адсорбции и емкость монослоя соответственно, C – константа адсорбционного равновесия, $x = p/p_m$ – относительное давление, p_n и $p_{ж}$ – плотность адсорбата в состоянии насыщенного пара и жидкости соответственно, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Получаемые в (19), (20) q_0 и q являются “чистыми” дифференциальными теплотами. Для получения калориметрических теплот адсорбции к q_0 и q добавляют теплоту конденсации L соответствующего адсорбата [226]. В нашей работе по рассматриваемой методике использовались q_0 , однако в подобных исследованиях допускается выбор значений q при степени заполнения поверхности, равной, например, 0,5, т. е. половине монослоя (условный стандарт).

Точность определения дифференциальных теплот адсорбции молекулярных тест-адсорбатов на поверхности лигносульфонатов по обоим методикам составляла 0,1 кДж/моль. В табл. 6 приведены результаты газохроматографического определения теплот адсорбции девяти молекулярных тестов на поверхности образцов ЛС серии А и В. Здесь же представлены значения поляризуемости (α) и донорных (DN) и акцепторных (AN) чисел тест-адсорбатов. Зависимость теплот неспецифических взаимодействий q^{ns} по n -пентану, n -гексану, n -гептану от α для ЛС серий А и В имеет вид

$$q^{ns} = a + b\alpha. \quad (21)$$

Значения коэффициентов a и b приведены в табл. 7.

Значения коэффициентов уравнения (21) для ЛС серий А и В

| ЛС | <i>a</i> | <i>b</i> | ЛС | <i>a</i> | <i>b</i> |
|-------------------|----------|----------|------------------|----------|----------|
| Серия А | | | Серия В | | |
| ЛСН | 5,2 | 0,77 | ЛСТ | 7,2 | 0,64 |
| ЛСLi | 4,9 | 0,52 | ЛСФ ₁ | 7,4 | 0,42 |
| ЛСNa | 5,0 | 0,63 | ЛСФ ₂ | 6,2 | 0,56 |
| ЛСК | 5,1 | 0,70 | ЛСФ ₃ | 5,8 | 0,68 |
| ЛСNH ₄ | 5,0 | 0,64 | | | |

Примечание. ЛСН, ЛСLi, ЛСNa, ЛСК, ЛСNH₄ получены по методике [224] (в Н-, Li-, Na-, K-, NH₄-формах соответственно); ЛСФ₁, ЛСФ₂, ЛСФ₃ – фракционированные по ММ лигносульфонаты [224] со средней ММ (M_w), равной 24000, 32500, 57000 соответственно.

Специфические теплоты адсорбции q^s можно получить путем вычитания неспецифических теплот q^{ns} гипотетических углеводородов, найденных на линейных зависимостях $q^{ns}(\alpha)$ в сериях А и В, из экспериментальной величины q (см. табл. 6) при соответствующих для каждого молекулярного теста поляризуемостях. Оценка степеней электро- и нуклеофильности поверхности ЛС проведена по формулам (12)–(17).

Исходя из строения макромолекул лигносульфонатов [21] можно предположить, что специфическая адсорбция простых органических молекул на поверхности ЛС и адсорбция самих водорастворимых макромолекул ЛС на других поверхностях возможны преимущественно за счет полифункциональных группировок ЛС (метоксильных, карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и сульфогрупп), а также активности катионов в их составе. Неспецифическую адсорбцию обуславливает в основном углеродный скелет макромолекулы ЛС.

Из рис. 32 следует, что для лигносульфонатов серии А наблюдается явная корреляция q^s с $(DN + AN)/2$ для группы тест-адсорбатов, отмеченных на рис. 32, А линиями 1–4 по метилэтилкетону, пиридину и этанолу. Кроме того, прослеживается корреляция и в группе бензол, пиридин, этанол (линии 1'–4'). Подобная закономерность наблюдается и для ЛС серии В.

К сожалению, ограниченность выбора тест-адсорбатов в рассматриваемом методе не позволяет проследить корреляцию для возможной группы реагентов, в состав которой вошли бы бензол и нитрометан. Несмотря на это из наблюдаемых корреляций следует, что отдельные группы адсорбентов имеют схожую природу поверхнос-

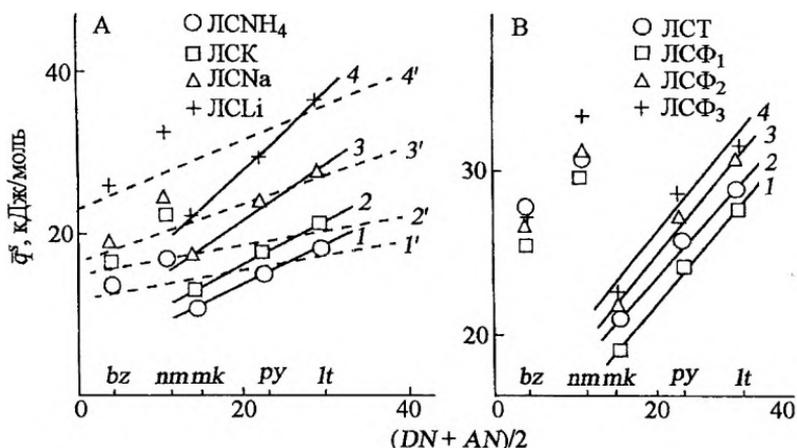


Рис. 32. Корреляция специфических дифференциальных теплот адсорбции (q^s) и полусуммы донорных (DN) и акцепторных (AN) чисел молекулярных тестов на ЛС серий А и В

ти, а специфические теплоты адсорбции выбранных полярных тест-адсорбатов на данных поверхностях ЛС находятся в функциональной связи с энергетическими характеристиками самих адсорбатов, в частности с их донорными и акцепторными числами.

Конкретно о специфичности (полярности) и неспецифичности (неполярности) ЛС можно судить по зависимостям на рис. 33. Для лигносульфонатов различного катионного состава (рис. 33, а) характерно то, что с увеличением электронной полярности ионов (то же, что и с увеличением радиуса ионов) относительная полярность \bar{q}^s/\bar{q} (\bar{q}^s и \bar{q} – усредненные значения q^s и q соответственно – специфических и экспериментально измеренных дифференциальных теплот адсорбции) заметно уменьшается, но в свою очередь в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ наблюдается увеличение доли вандерваальсовых (неспецифических) взаимодействий. Рост ММ фракционированных образцов в ряду ЛСФ $_1$, ЛСФ $_2$, ЛСФ $_3$ (рис. 33, б) ведет к небольшому увеличению относительной полярности и значительному усилению вандерваальсовых взаимодействий (согласно (10), по данным линейных зависимостей q^{ns} от α для образцов ЛС серий А и В), что, видимо, связано с изменением общего содержания фенилпропановых звеньев в макромолекулах ЛСФ в процессе их фракционирования [224].

Мы установили, по какому из выбранных молекулярных тестов наиболее достоверно можно судить об общей полярности исследуемых лигносульфонатов. Для этого были найдены коэффициенты кор-

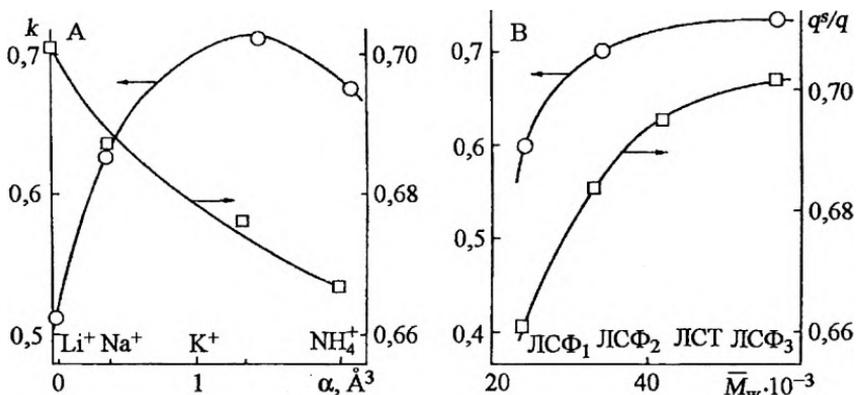


Рис. 33. Зависимости относительной полярности (\bar{q}^s/\bar{q}^-), инкремента теплот неспецифических взаимодействий (k) от электронной поляризуемости (α) ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , NH и молекулярной массы (\bar{M}_w) ЛС серий А и В

реляции между q^s и q^s/q^- . Для ЛС серии А коэффициенты корреляции по пиридину составили 0,97, тогда как для нитрометана – 0,89, бензола – 0,84, этанола – 0,83, метилэтилкетона – 0,72, т. е. в исследуемом ряду ЛС значительный вклад в общую полярность поверхности водородная связь с протонодонорными группами, поскольку пиридин (основание) будет взаимодействовать преимущественно с катионами, входящими в состав ЛС. Из обсуждаемых зависимостей следует предположение, что полярность ЛС обусловлена природой катиона.

О наличии и соотношении электро- и нуклеофильных центров на поверхности исследуемых лигносульфонатов можно судить по данным табл. 8, в которой приведены оценки степеней электрофильности по q^s двух (диэтиловый эфир, нитрометан и этанол, пиридин) адсорбатов. На поверхности всех рассматриваемых образцов ЛС развиты как электрофильные, так и нуклеофильные центры, но преимущественно первые. Оценки по уравнениям (12)–(15), в которых не были учтены значения донорно-акцепторных чисел адсорбатов, дают более низкие степени электрофильности ЛС по сравнению с полученными с помощью молекулярных тест-адсорбатов, для которых сделана поправка на их индивидуальные особенности (формулы (16) и (17)). Очевидно, предпочтение следует отдать расчетам степеней электро- и нуклеофильности поверхности по формулам (16), (17), позволяющим наиболее дифференцированно оценивать соответствующие вклады межчастичных взаимодействий.

Мы также провели расчеты суммарных вкладов, определяемых π -связями, водородными связями с электроно- и протонодонорными

Сравнительная оценка электрофильных свойств поверхности ЛС различного катионного и фракционного составов с участием π -связей (12), (14) и водородных связей (16), (17)

| α | ЛСН | ЛСNH ₄ | ЛСК | ЛСNa | ЛСLi | ЛСТ | ЛСФ ₁ | ЛСФ ₂ | ЛСФ ₃ |
|--------------------------|------|-------------------|------|------|------|------|------------------|------------------|------------------|
| С участием π -связей | | | | | | | | | |
| α_{AN} | 0,40 | 0,40 | 0,37 | 0,36 | 0,41 | 0,44 | 0,39 | 0,40 | 0,39 |
| α^*_{AN} | 0,82 | 0,82 | 0,75 | 0,80 | 0,80 | 0,87 | 0,81 | 0,83 | 0,82 |
| С участием Н-связей | | | | | | | | | |
| α_{AP} | 0,44 | 0,46 | 0,46 | 0,47 | 0,46 | 0,48 | 0,47 | 0,47 | 0,47 |
| α^*_{AP} | 0,58 | 0,61 | 0,53 | 0,62 | 0,61 | 0,62 | 0,61 | 0,61 | 0,53 |

группами и ориентационными взаимодействиями, в общую полярность исследуемых поверхностей ЛС. Установлена следующая закономерность: в ряду ЛСН, ЛСNH₄, ЛСК, ЛСNa, ЛСLi наблюдаются уменьшение долевого вклада π -связей от 0,40 до 0,36 и, соответственно, увеличение доли водородных связей от 0,45 до 0,47 и связей, обусловленных ориентационными взаимодействиями, от 0,15 до 0,17; в ряду ЛСФ₁, ЛСФ₂, ЛСФ₃ – незначительное уменьшение от 0,41 до 0,40 долей π -связей и увеличение доли Н-связей от 0,43 до 0,44 и практическая неизменность долевого вклада ориентационных взаимодействий – 0,16. Относительно невысокие изменения долевого вклада, обусловленных водородными связями и ориентационными взаимодействиями, в рассматриваемых типах взаимодействий указывают лишь на то, что модификация или фракционирование по молекулярной массе ЛС существенно не изменяют величины каждого вклада. Однако довольно заметное изменение долевого вклада, вызываемого π -связями при переводе ЛС в различные катионные формы, может служить дополнительным подтверждением того, что полярность ЛС характеризуется преимущественно типом катиона в сульфонатной группировке ЛС [228].

Таким образом, изучение донорно-акцепторных свойств ЛС различного катионного и молекулярно-массового составов модифицированным методом констант Роршайндера – МакРейнольдса показало, что на их поверхностях развиты как электро-, так и нуклеофильные центры (преимущественно первые). Соотношение средней энергии дисперсионных взаимодействий на всех исследуемых поверхностях ЛС и средней энергии специфических взаимодействий

составляет $\sim 1:3$, а отношение средних значений энергии π -, H-связей и ориентационных взаимодействий, обуславливающих полярность поверхности, $\sim 2,5:4,0:1$. Перевод ЛС в различные катионные формы и фракционирование по молекулярной массе приводят к закономерным изменениям донорно-акцепторных свойств поверхности ЛС, включая изменения в характере дисперсионных взаимодействий. Отсюда следует ряд тонких свойств этих соединений, как способность сильно ассоциировать в водных растворах и при этом проявлять достаточно высокую поверхностную активность, диспергировать очень разные по природе суспензии, разрушать и стабилизировать эмульсии и т. д. Исследованные зависимости относительной полярности, а также степени электрофильности поверхности от электронной поляризуемости катионных группировок в составе ЛС и ММ могут быть полезны для эффективного практического применения этого класса соединений.

2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Природу растворителя для полимера можно изменять, варьируя состав, рН раствора, его температуру. Последняя будет оказывать влияние не только на конформацию полимера в растворе, но и на термодинамическое качество растворителя [234].

Авторы работы [229] указывали на существенную роль изменений структуры воды в энергетических свойствах водных растворов и связанную с этим специфику поведения водных растворов по сравнению с неводными системами. Существует также представление о структурной температуре, которое относится к случаям разрыхления или упорядочения первичной структуры воды введенными в нее ионами, что приводит растворитель в состояния, отвечающие повышенным или пониженным температурам.

Исследование влияния физической и структурной температур на термохимические и гидродинамические свойства водных растворов лигносульфонатов натрия позволяет прояснить роль изменений структуры растворителя при формировании физико-химических свойств растворов природных полиэлектролитов.

Для водных растворов простых электролитов характерно следующее: с повышением температуры ΔH_m должны становиться более отрицательными, т. е. эффект растворения регистрируется как более экзотермичный. В случае электролитов, растворяющихся с поглощением тепла, ΔH_m с повышением температуры должны становить-

ся менее эндотермичными. Происходит это вследствие одновременной реализации нескольких процессов [229].

При нагревании раствора

– снижается энергетическая и координационная гидратация, что должно сделать ΔH_m менее экзотермичной;

– уменьшается энергия, затрачиваемая на разрушение первичной структуры воды при образовании гидратных комплексов, так как вода уже частично “предразрушена” действием температуры, этот фактор должен делать ΔH_m более экзотермичной;

– в концентрированных растворах подъем температуры должен уменьшить экзотермические эффекты, обусловленные для некоторых электролитов ионной ассоциацией.

В результате можно сделать вывод, что характерные для водных растворов низкомолекулярных электролитов отрицательные температурные коэффициенты ΔH_m могут быть в основном объяснены только тем, что уменьшение количества энергии, затрачиваемой на извлечение молекул воды из ее первичной структуры для включения их в гидратные сферы ионов, с ростом температуры доминирует над увеличением эндотермичности, связанным с уменьшением экзотермических членов суммарного эффекта.

Сравнивая водные растворы низкомолекулярных электролитов с таковыми полиэлектролитов, можно ожидать, что в дополнение к перечисленным выше температурным эффектам изменение температуры будет существенно сказываться на размерах макромолекул в растворе, причем в общем случае характер этого влияния будет определяться возможностью конформационных переходов и степенью набухания макромолекулы [230]. Конформационные изменения ЛС в водных растворах при варьировании температуры определяются их полиэлектролитной природой и топологической структурой. У полиэлектролитов все звенья цепи взаимодействуют обычными некулоновскими силами типа вандерваальсовых, кроме того, за счет присутствия заряженных звеньев заметную роль играет кулоновское взаимодействие. Соотношение этих сил определяет конформацию полиэлектролита в растворе. Качество водного растворителя для звеньев биополимеров определяется их полярностью. Лигносальфонаты содержат как полярные, т. е. гидрофильные группы, которые хорошо взаимодействуют с водой, так и неполярные гидрофобные фрагменты. Соотношение гидрофильных и липофильных групп оценивается гидрофильно-липофильным балансом [231].

Указанные обстоятельства влияют на характер объемных взаимодействий в подобных системах [116]. Во многих случаях термодинамическая выгода возникновения агрегатов гидрофобных

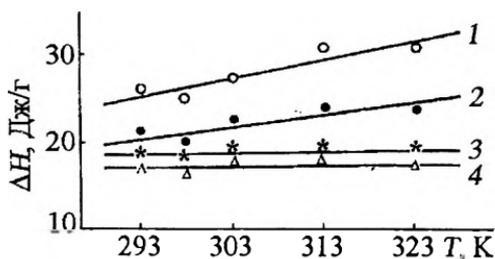


Рис. 34. Зависимости удельных энтальпий растворения ЛС натрия от температуры при различных концентрациях, г/1000 г растворителя:

1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20

частиц оказывается основным фактором стабилизации структуры макромолекулы. Этот эффект в литературе

называют “гидрофобным взаимодействием”.

Важная особенность гидрофобных взаимодействий определяется их зависимостью от температуры. Внедрение неполярных частиц в воду существенно уменьшает свободу флуктуаций сетки водородных связей, т. е. уменьшает энтропию воды. Этот энтропийный вклад может оказаться очень существенным. Поэтому энергия гидрофобного взаимодействия во многих случаях растет с температурой.

Проанализируем теперь с этих позиций температурные зависимости термодинамических и гидродинамических характеристик водных растворов лигносульфонатов. Удельные энтальпии растворения ЛС в воде были определены в температурном интервале 293...323 К (рис. 34).

Как отмечалось выше, для низкомолекулярных электролитов с возрастанием температуры теплота растворения становится более экзотермичной. Здесь же наблюдается диаметрально противоположная картина — рост температуры приводит к увеличению эндотермичности. При нагревании раствора полиэлектролита происходит растормаживание вращений и колебаний боковых групп в цепи. Таким образом, существенно изменяется энергия вандерваальсовых взаимодействий, растут силы отталкивания одноименно заряженных групп, должно происходить небольшое увеличение объема макромолекулы [116].

Все это и может служить причиной роста эндосоставляющей общего эффекта растворения с температурой. Однако с ростом температуры усиливаются и гидрофобные взаимодействия (возрастание экзосоставляющей). Особенно заметен этот эффект при увеличении концентрации раствора.

Для интерпретации результатов, полученных методом калориметрии, были выполнены вискозиметрические исследования водных растворов лигносульфонатов в том же интервале концентраций и температур.

Вязкость считается интегральной характеристикой структурообразования в полимерных системах. Рис. 35 иллюстрирует довольно резкое снижение абсолютных значений динамической вязкости водных растворов ЛС с повышением температуры. Обычно это связы-

Рис. 35. Зависимость абсолютной динамической вязкости водных растворов ЛС от температуры при концентрациях, г/1000 г растворителя:

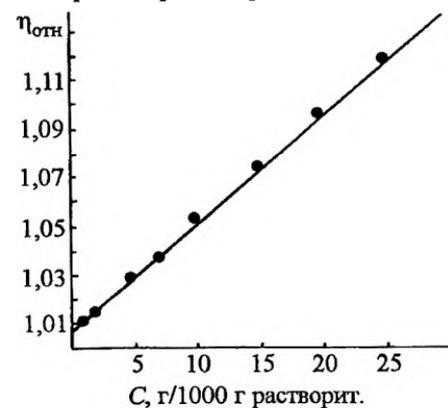
1 – 5, 2 – 10, 3 – 25

вают с изменением структуры жидкости под влиянием теплового движения, а также с улучшением качества растворителя, вызванным ростом температуры [156].

Измерения вязкости водных растворов лигносульфонатов проводили двумя способами. В первом случае водный раствор ЛС термостатировали в вискозиметре Оствальда в течение 30 мин и далее фиксировали время истечения. В табл. 9 обобщены результаты расчетов относительной и приведенной вязкостей водных растворов ЛС при варьировании концентраций и температур. На рис. 36 и 37 приведены соответственно концентрационные зависимости относительной и приведенной вязкостей при $T = 323$ К.

Характер изотерм при других температурах подобен, во всем изученном температурном интервале выявлено наличие полиэлектролитного эффекта, который проявляется в возрастании приведенной вязкости с разбавлением (см. рис. 37). При данном способе измерений отмечена независимость приведенной вязкости от температуры.

Большое значение для интерпретации температурных зависимостей вискозиметрических характеристик может иметь исследование их температурной обратимости или необратимости. С этой целью водные растворы ЛС различных концентраций сначала последовательно



нагревали от 20 до 50 °С, а затем охлаждали с фиксацией времени истечения раствора.

Установлено, что во всем изученном температурном интервале наблюдается температурная обратимость вискозиметрических данных, что может свидетельствовать об отсутствии долгоживущих агрегатов частиц.

Рис. 36. Зависимость относительной вязкости водных растворов ЛС при температуре 323 К от концентрации

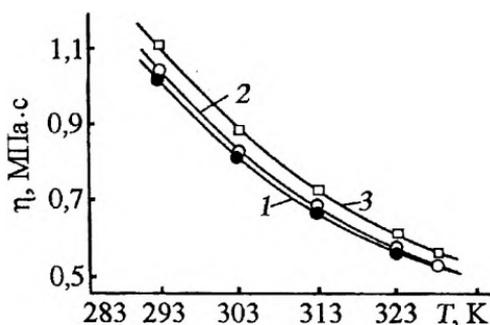


Таблица 9

**Вискозиметрические характеристики водных растворов ЛС
при варьировании концентраций и температур**

| Концентрация, г/1000 г растворителя | Температура, °С | Относительная вязкость, Потн | Приведенная вязкость, 1000 г растворителя/г, Ппр·10 ³ |
|---|-----------------|---------------------------------|---|
| 1 | 20 | 1,0099 ± 0,0002 | 9,91 ± 0,20 |
| | 25 | 1,0099 ± 0,0003 | 9,88 ± 0,31 |
| | 30 | 1,0108 ± 0,0003 | 10,75 ± 0,29 |
| | 40 | 1,0106 ± 0,0004 | 10,55 ± 0,35 |
| | 50 | 1,0105 ± 0,0006 | 10,53 ± 0,56 |
| 2 | 20 | 1,0142 ± 0,0004 | 7,07 ± 0,20 |
| | 25 | 1,0146 ± 0,0002 | 7,32 ± 0,10 |
| | 30 | 1,0154 ± 0,0005 | 7,71 ± 0,23 |
| | 40 | 1,0146 ± 0,0004 | 7,30 ± 0,20 |
| | 50 | 1,0141 ± 0,0008 | 7,03 ± 0,38 |
| 5 | 20 | 1,0302 ± 0,0003 | 6,04 ± 0,06 |
| | 25 | 1,0292 ± 0,0003 | 5,84 ± 0,05 |
| | 30 | 1,0290 ± 0,0004 | 5,80 ± 0,08 |
| | 40 | 1,0290 ± 0,0003 | 5,79 ± 0,07 |
| | 50 | 1,0288 ± 0,0012 | 5,75 ± 0,25 |
| 7 | 20 | 1,0363 ± 0,0002 | 5,19 ± 0,03 |
| | 25 | 1,0376 ± 0,0003 | 5,37 ± 0,05 |
| | 30 | 1,0376 ± 0,0004 | 5,37 ± 0,06 |
| | 40 | 1,0359 ± 0,0004 | 5,13 ± 0,05 |
| | 50 | 1,0357 ± 0,0008 | 5,10 ± 0,11 |
| 10 | 20 | 1,0512 ± 0,0002 | 5,12 ± 0,02 |
| | 25 | 1,0497 ± 0,0002 | 4,97 ± 0,02 |
| | 30 | 1,0496 ± 0,0002 | 4,96 ± 0,02 |
| | 40 | 1,0502 ± 0,0004 | 5,02 ± 0,04 |
| | 50 | 1,0516 ± 0,0010 | 5,16 ± 0,10 |
| 15 | 20 | 1,0717 ± 0,0002 | 4,78 ± 0,02 |
| | 25 | 1,0718 ± 0,0004 | 4,78 ± 0,02 |
| | 30 | 1,0718 ± 0,0003 | 4,79 ± 0,02 |
| | 40 | 1,0717 ± 0,0005 | 4,78 ± 0,03 |
| | 50 | 1,0731 ± 0,0008 | 4,87 ± 0,05 |
| 20 | 20 | 1,0911 ± 0,0002 | 4,55 ± 0,01 |
| | 25 | 1,0927 ± 0,0002 | 4,63 ± 0,01 |
| | 30 | 1,0929 ± 0,0002 | 4,64 ± 0,01 |
| | 40 | 1,0929 ± 0,0003 | 4,64 ± 0,02 |
| | 50 | 1,0949 ± 0,0010 | 4,74 ± 0,08 |

| Концентрация, г/1000 г растворителя | Температура, °С | Относительная вязкость, Плоть | Приведенная вязкость, 1000 г растворителя/г, $\eta_{пр} \cdot 10^3$ |
|---|-----------------|----------------------------------|--|
| 25 | 20 | 1,1157 ± 0,0003 | 4,62 ± 0,01 |
| | 25 | 1,1155 ± 0,0002 | 4,62 ± 0,06 |
| | 30 | 1,1148 ± 0,0004 | 4,59 ± 0,01 |
| | 40 | 1,1147 ± 0,0004 | 4,59 ± 0,01 |
| | 50 | 1,1149 ± 0,0010 | 4,60 ± 0,04 |

Известно, что характеристическая вязкость может быть чувствительна к агрегации [232]. Если время жизни агрегата молекул велико и асимметрия формы агрегата превышает асимметрию макромолекулы, то агрегация должна сопровождаться увеличением $[\eta]$. Если же время жизни агрегата невелико и степень агрегации зависит от концентрации (уменьшается по мере разбавления раствора), то величина $[\eta]$ приближается к значению, характеризующему отдельную молекулу. Гидродинамическое поведение водных растворов ЛС определяется присутствием двух групп частиц, по-разному изменяющих свои размеры с температурой.

Вискозиметрические данные, представленные на рис. 38, подтверждают, что обнаруженное термохимически изменение энергетики взаимодействий с возрастанием температуры, заключающееся в росте эндосоставляющей, может быть связано с набуханием макромолекулы. При концентрациях до 10 г/1000 г растворителя наблюдается увеличение приведенной вязкости с ростом температуры. Это говорит о том, что в изучаемом температурном интервале нет скачкообразного изменения размеров макромолекул, характерного для конформационных переходов, происходит только их постепенное увеличение.

Результаты вискозиметрических исследований хорошо согласуются с данными лазерной корреляционной спектроскопии для водных растворов лигносульфонатов, которые обсуждались выше. При увеличении концентрации ЛС в растворе нарастание гидрофобных взаимодействий с ростом температуры компенсирует эф-

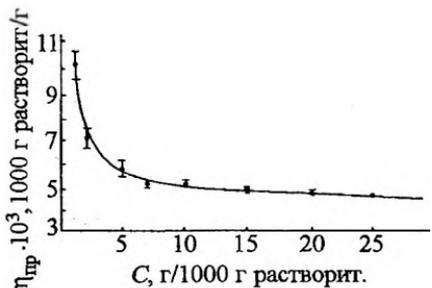


Рис. 37. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ЛС при температуре 323 К от концентрации

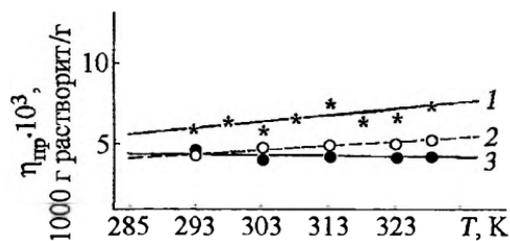


Рис. 38. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ЛС натрия от температуры при концентрациях, г/1000 г растворителя: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 25

факт набухания. Таким образом, при небольших концентрациях ЛС в растворе на-

блюдается незначительное увеличение значений приведенной вязкости с повышением температур, при увеличении концентрации полиэлектролита температурная зависимость $\eta_{уд}/c$ отсутствует. Для неводных растворов лигнина характерно то, что вязкость уменьшается с повышением температуры [230]. Это лишнее раз свидетельствует в пользу принципиальной разницы в поведении водных и неводных растворов препаратов лигнина.

Полученные результаты позволяют утверждать, что значительных изменений конформации лигносульфонатов в изученном температурном интервале не происходит, с ростом температуры наблюдается улучшение качества растворителя, которое проявляется в увеличении степени набухания полиэлектролита и уменьшении структурированности раствора.

Известно, что роль так называемой структурной температуры могут играть предварительно введенные ионы [229], которые разрыхляют и упорядочивают структуру воды, что приводит растворитель в состояния, отвечающие повышенным или пониженным температурам. Следствием этого должно быть заметное влияние присутствия ионов ранее растворенной соли на теплоту растворения соединения, растворенного в таком готовом растворе. При этом характер и размеры данного влияния будут зависеть от величины обобщенного момента z/r_i находящихся в растворе ионов и от их конфигурации. Ионы с большим обобщенным моментом и благоприятной в смысле внедрения в структуру воды конфигурацией должны увеличивать пространственное упорядоченное расположение молекул воды; напротив, ионы с малыми значениями z/r_i и неблагоприятной конфигурацией должны дей-

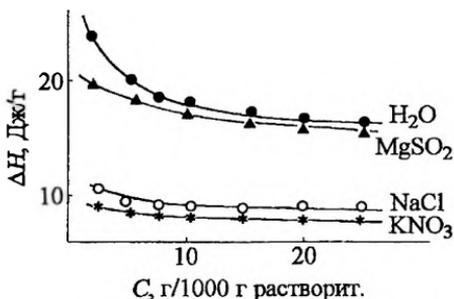
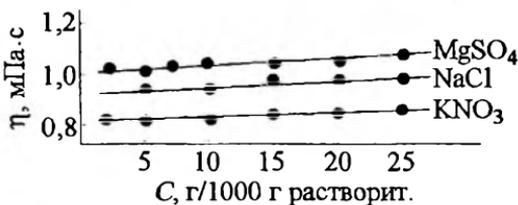


Рис. 39. Удельные энтальпии растворения ЛС в водных растворах электролитов при 298 К

Рис. 40. Зависимости абсолютной динамической вязкости водно-солевых растворов ЛС при 298 К (ионная сила водно-солевого растворителя $I = 1$) от концентрации



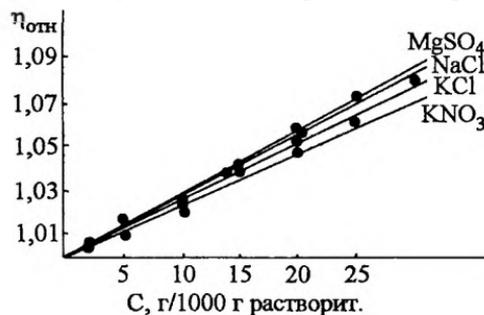
ствовать на воду разрыхляюще. Присутствие в растворе ионов первого типа будет, как правило, делать ΔH_m растворяемого соединения менее экзотермичным, а присутствие ионов-разрушителей – более экзотермичным.

Были изучены термохимические и гидродинамические свойства водных растворов лигносульфонатов натрия с добавками следующих низкомолекулярных электролитов: $MgSO_4$, $NaCl$ и KNO_3 . При этом принималось во внимание, что KNO_3 является разрушителем структуры воды, $MgSO_4$ – структурообразователем, а природа $NaCl$ считается промежуточной [229].

На рис. 39 приведены теплоты растворения ЛС в водно-солевых растворах. Как следует из графиков, эндотермичность растворения ЛС снижается с ростом разрушающего воздействия предварительно введенного электролита в структуру воды (самые низкие значения характерны для раствора KNO_3) [233].

Следует отметить, что изотерма растворения в воде без добавления соли лежит выше остальных. Это объясняется тем, что введенный низкомолекулярный электролит воздействует не только на структуру воды, но и на состояние полиэлектролита в растворе (экранируются кулоновские взаимодействия, усиливается гидрофобный эффект), что приводит к уменьшению набухания, т.е. происходит снижение эндотермического растворения по сравнению с бессолевым раствором.

Термохимические данные были подтверждены результатами вискозиметрических измерений, которые приведены на рис. 40–42. Оче-



видно, что изменения в структуре воды, вызванные добавлением солей различной природы, должны больше отразиться на значениях абсолютной динамической вязкости, что и демонстрирует рис. 40.

Рис. 41. Зависимости относительной вязкости водно-солевых растворов ЛС при 298 К и $I = 1$ от концентрации

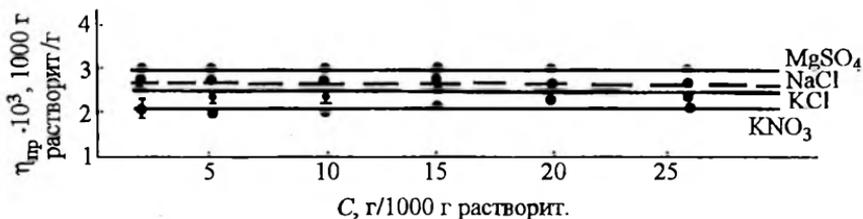


Рис. 42. Зависимости приведенной вязкости водно-солевых растворов ЛС при 289К и $I = 1$ от концентрации

Для относительной и приведенной вязкостей водно-солевых растворов ЛС (см. рис. 41 и 42) характерна меньшая разница значений при варьировании природы добавленного низкомолекулярного электролита, однако выявленная тенденция снижения этих величин с ростом разрушающего воздействия предварительно введенных ионов на структуру воды сохраняется.

Таким образом, в температурном интервале 293...323 К значительных изменений конформации полиэлектролита не происходит. Увеличение температуры сопровождается улучшением качества растворителя, которое проявляется в изменении степени набухания макромолекул и уменьшении структурированности раствора.

Изменение структуры жидкой воды, которая определяется природой и концентрацией растворенного вещества, влияет на формирование физико-химических свойств в системе ЛС натрия – вода – электролит. При добавлении соли – структурообразователя воды ($MgSO_4$) – наблюдается рост абсолютной и характеристической вязкостей, а также положительных значений энтальпий растворения ЛС. Введение электролита разрушителя (KNO_3) сопровождается противоположными эффектами.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНИНА

Дифильное строение молекул лигносульфонатов, содержащих наряду с иогенными функциональными группами незаряженные полимерные цепи, обуславливает их поверхностную активность. Поверхностно-активные свойства в значительной степени определяют основные направления использования ЛС в промышленности. Современные представления о поведении ЛС на межфазовых границах базируются на следующих положениях.

– Лигносульфонаты способны понижать поверхностное натяжение воды. Поверхностное натяжение водных растворов ЛС зависит от условий делигнификации, концентрации и температуры раствора, ММ, содержания сульфо- и карбоксильных групп, природы и валентности катиона, а также условий биохимической переработки сульфитных щелоков.

– Лигносульфонаты способны более чем на 50 % понижать межфазовое натяжение на границе жидкость–жидкость и, таким образом, эмульгировать системы типа вода–масло.

– Адсорбция лигносульфонатов из растворов на твердой поверхности протекает по механизмам, основывающимся на вандерваальсовых притяжениях, водородных связях и ионном обмене [93, 97, 235, 236]. Алифатические гидроксильные и карбоксильные группы являются донорами электронов, фенольные гидроксилы ответственны за образование водородных связей, сульфогруппы участвуют в образовании двойного электрического слоя [97, 235]. Существует прямая зависимость адсорбционной способности ЛС на границе жидкость–твердое тело от молекулярной массы и содержания функциональных групп [97–100, 235–239].

– Механизм диспергирующего действия ЛС в гетерогенных системах рассматривается с позиций теории защитного коллоида, совместного действия двух факторов – электрокинетической стабилизации по Фервею и Овербеку и стерической стабилизации по Ребиндеру, теории агрегативной устойчивости ДЛФО. Диспергирующий и

стабилизирующий эффект ЛС зависят от молекулярно-массового распределения, рН среды, температуры и присутствия низкомолекулярных электролитов, природы катиона, технологии делигнификации и биохимической переработки щелоков.

3.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР–ВОЗДУХ

Сложность функционального и компонентного составов лигносульфонатов, их широкое молекулярно-массовое распределение создает трудности в интерпретации механизма процессов, протекающих на межфазовых границах с участием этих соединений. Обычно механизм действия ЛС на границах раздела фаз оценивается по косвенным характеристикам диспергирующей и стабилизирующей способностей [73, 79, 101, 103–108, 110–113, 240, 241], в то время как их основным свойством является возможность понижать свободную поверхностную энергию на межфазовой границе [100, 224, 243–250]. Причина недостаточного внимания к этой характеристике ЛС – разногласия, возникающие при оценке поверхностной активности ЛС из-за измерения неравновесных значений поверхностного натяжения полустатическими методами [94, 114, 242]. Только применение статических методов позволяет получить равновесные значения поверхностного натяжения, по которым можно судить о процессах формирования адсорбционных слоев ЛС. Из-за важности измерения статических значений поверхностного натяжения в данном разделе основное внимание сосредоточено на кинетике адсорбции ЛС из растворов на границе жидкость–газ.

Исследования проведены на шести фракциях лигносульфонатов натрия с ММ: 8000, 21 000, 25 000, 33 500, 53 000 и 58 000. Содержание органически связанной серы в образцах составило соответственно, %: 7,7; 7,4; 7,3; 6,5; 5,3 и 5,2.

Задача интерпретации механизма адсорбции ПАВ может быть решена посредством обсуждения основных параметров сформированного поверхностного слоя и кинетических закономерностей адсорбционного процесса. Учитывая полиэлектролитную природу ЛС, можно предположить, что адсорбция этих соединений из растворов будет иметь сложный характер, проявляющийся прежде всего в длительности установления адсорбционного равновесия и многообразии конформационных состояний макромолекул в поверхностном слое. Поэтому при исследовании поверхностно-активных свойств ЛС лимитирующим условием является время формирования поверхности, обе-

Рис. 43. Кинетические зависимости поверхностного натяжения нефракционированных ЛС, г/л: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 3,0, 5 – 5,0, 6 – 10,0, 7 – 30,0, 8 – 50,0

спечивающее достижение равновесных значений поверхностного натяжения. Снятие временных зависимостей σ для ЛС позволило установить, что формирование поверхности заканчивается через 5–20 ч в зависимости от концентрации раствора (рис. 43).

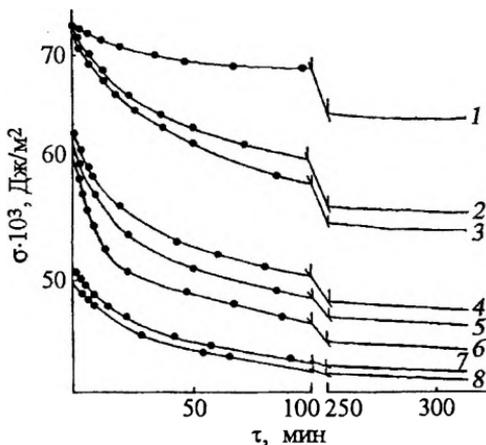
Для полимерных ПАВ длительность формирования адсорбционного слоя объясняется медленной диффузией молекул к границе раздела фаз, релаксационными процессами, протекающими на поверхности, а также совместным действием обоих факторов. При этом время релаксации поверхностного натяжения увеличивается с ростом концентрации до определенного предела, что указывает на диффузионно-контролируемый механизм адсорбции полимеров только в разбавленных растворах.

Установление равновесных значений σ при более высоких концентрациях высокомолекулярных ПАВ лимитируется релаксационными процессами перестройки макромолекул в поверхностном слое [251–253]. Справедливость подобных утверждений для лигносульфонатов может быть проверена путем анализа полученных экспериментальных данных в координатах известного уравнения Лэнгмюра–Шейфера, описывающего диффузионно-лимитируемый процесс адсорбции [254]:

$$\Gamma(\tau) = 2C(D\tau/\pi)^{1/2}, \quad (22)$$

где $\Gamma(\tau)$ – величина адсорбции в момент времени τ , кмоль/м²; C – концентрация полимера в растворе, кмоль/м³; D – коэффициент диффузии адсорбционного процесса, см²/с; π – двумерное давление, Дж/м².

В координатах $\Gamma/C = f(\tau^{1/2})$ уравнение (22) в случае диффузионно-контролируемой адсорбции дает прямую. Зависимости $\Gamma/C = f(\tau^{1/2})$ для фракции лигносульфонатов с ММ 33 500 показывают, что прямолинейность функции сохраняется только на стартовых временных интервалах формирования поверхностного слоя (рис. 44), после чего экспериментальные значения отклоняются от прямой. Длительность



диффузионно-контролируемой стадии снижается при увеличении концентрации ЛС в растворе и, следовательно, зависит от степени заполнения адсорбционного слоя.

Действительно, представление этих же значений в координатах $\pi = f(\tau^{1/2})$ показывает, что для всех концентраций ЛС зависимости начинают отклоняться от прямой при достижении одного и того же значения π , равного $7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (рис. 45).

Сравнение между собой зависимостей $\Gamma/C = f(\tau^{1/2})$ лигносульфонатов с разной ММ позволяет говорить о том, что более высокомолекулярные и гидрофобные ЛС диффундируют в поверхностный слой быстрее, чем низкомолекулярные (рис. 46). Поэтому при адсорбции нефракционированных ЛС в первую очередь сорбируются высокомолекулярные фракции, а затем фракции в порядке уменьшения ММ.

Экспериментальные зависимости $\sigma = f(\tau)$ стали основой для разработки упрощенной модели кинетики адсорбции, дающей представление об энергетике и межмолекулярных взаимодействиях в поверхностном слое [255, 256].

В лэнгмюровской модели молекулярной адсорбции (Γ) скорость адсорбции определяется алгебраической суммой скоростей прямого и обратного процессов [251]:

$$\frac{d\theta_\tau}{d\tau} = K_a(\theta_p - \theta_\tau) - K_g\theta_\tau, \quad (23)$$

где $\theta_\tau = \frac{\Gamma_\tau}{\Gamma_m}$, $\theta_p = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_m}$ – доля молекул, адсорбированных на поверхности в момент τ и в равновесных условиях соответственно; K_a , K_g – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно.

В интегральном виде, через соответствующие величины поверхностного натяжения, уравнение (2) примет вид

$$\sigma = (\sigma_0 - \sigma_p) \exp[-(K_a + K_g)\tau] + \sigma_p, \quad (24)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (воды); σ , σ_p – поверхностное натяжение в момент τ и равновесное значение соответственно.

Сумма скоростей адсорбции и десорбции обратно пропорциональна времени адсорбции в предположении о физическом характере процесса. В свою очередь время адсорбции (τ) связано с теплотой адсорбции (Q) уравнением Френкеля [257]:

$$t = t_0 e^{(Q/RT)}, \quad (25)$$

Рис. 44. Зависимость Γ/C от $\tau^{1/2}$ для фракции лигносульфонатов M_w 33 500 при концентрациях, кмоль/м³:

1 - $0,15 \cdot 10^{-4}$, 2 - $0,9 \cdot 10^{-4}$, 3 - $1,5 \cdot 10^{-4}$, 4 - $9,0 \cdot 10^{-4}$

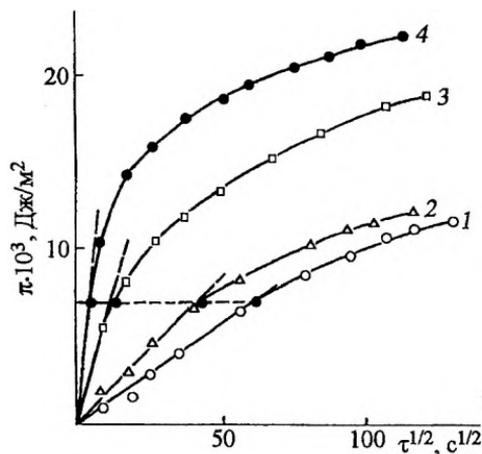
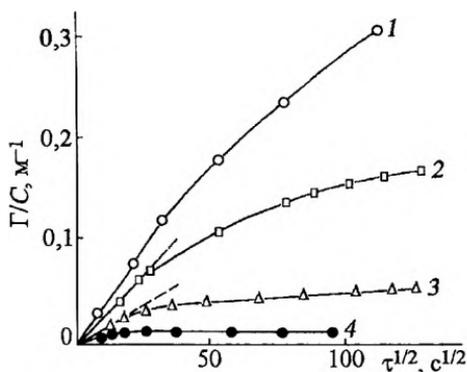


Рис. 45. Зависимости поверхностного давления от $\tau^{1/2}$ для фракции лигносульфонатов M_w 33 500 при концентрациях, кмоль/м³:

1 - $0,15 \cdot 10^{-4}$, 2 - $0,3 \cdot 10^{-4}$, 3 - $1,5 \cdot 10^{-4}$, 4 - $3,0 \cdot 10^{-4}$

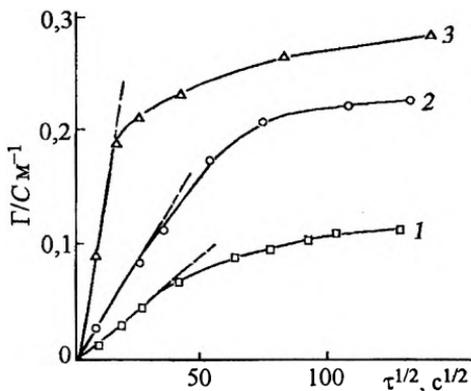


Рис. 46. Зависимость Γ/C от $\tau^{1/2}$ для фракции лигносульфонатов M_w 25 000 (1), 33 500 (2), 58 000 (3) при концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³

где t_0 – время одного молекулярного колебания; R , T имеют обычный смысл.

Экспериментальные зависимости $\sigma = f(\tau)$ для растворов ЛС при малых степенях заполнения адсорбционных слоев аппроксимируются уравнением

$$\sigma = \alpha e^{(-\beta\tau)} + \gamma, \quad (26)$$

а в заполненном слое формулой (табл. 10):

$$\sigma = \alpha e^{-\beta\tau^n} + \gamma. \quad (27)$$

Физический смысл коэффициентов α , β , γ , n в уравнениях (26) и (27) можно установить при их сравнении с выражением (24). Предэкспоненциальный множитель $\alpha = \sigma_0 - \sigma_p$ численно равен поверхностному давлению (π); величина, обратная сумме констант скоростей адсорбции и десорбции и коэффициенту β , представляет собой время адсорбции, т. е. время, в течение которого молекула ПАВ находится в адсорбционном слое; $\gamma = \sigma_p$ – равновесное значение поверхностного натяжения. В результате модельных экспериментов установлено, что n является коэффициентом аккомодации, т. е. учитывает взаимодействие адсорбат – адсорбат в пограничном слое [258].

Из уравнений (24)–(26) следует, что экспериментально определенные значения коэффициента β^{-1} могут наглядно иллюстрировать тенденцию изменения теплоты адсорбции по мере заполнения межфазного слоя (рис. 47). В случае лэнгмюровского характера адсорбции, не учитывающего взаимодействия в поверхностном слое, времена и соответствующие им теплоты адсорбции либо незначительно растут, либо остаются величиной постоянной. Снижение β^{-1} по мере заполнения межфазовой границы и наличие флуктуаций в области больших

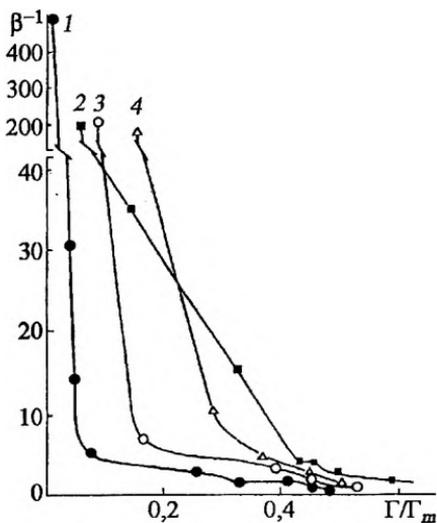


Рис. 47. Зависимость коэффициента β^{-1} от степени заполнения адсорбционного слоя для нефракционированного ЛС (1) и фракций с M_w 25 000 (2), 33 500 (3), 58 000 (4)

Уравнения релаксации поверхностного натяжения водных растворов ЛС

| Образец | Уравнения аппроксимации | | |
|-----------------------------|--|--|--|
| | 0,1 г/л | 0,5 г/л | 1,0 г/л |
| Нефракционированные образцы | $\sigma_t = 11,4 \cdot e^{-0,005t} + 61,4$ | $\sigma_t = 15,3 \cdot e^{-0,028t^{0,9}} + 57,1$ | $\sigma_t = 21,9 e^{-0,066t^{0,6}} + 51,2$ |
| | $\sigma_t = 1,0 \cdot e^{-0,002t} + 71,3$ | $\sigma_t = 5,6 \cdot e^{-0,076t^{0,7}} + 66,7$ | $\sigma_t = 8,9 e^{-0,172t^{0,4}} + 63,2$ |
| | $\sigma_t = 6,7 \cdot e^{-0,007t} + 65,7$ | $\sigma_t = 13,2 \cdot e^{-0,036t^{0,7}} + 58,9$ | $\sigma_t = 14,2 e^{-0,109t^{0,5}} + 57,9$ |
| | $\sigma_t = 9,7 \cdot e^{-0,005t} + 66,4$ | $\sigma_t = 13,4 e^{-0,093t^{0,7}} + 58,5$ | $\sigma_t = 17,2 e^{-0,299t^{0,4}} + 55,5$ |
| Образец | Уравнения аппроксимации | | |
| | 5,0 г/л | 10,0 г/л | 30,0 г/л |
| Нефракционированные образцы | $\sigma_t = 27,2 e^{-0,276t^{0,4}} + 44,6$ | $\sigma_t = 29,7 e^{-0,483t^{0,3}} + 41,8$ | $\sigma_t = 33,4 e^{-0,917t^{0,2}} + 39,7$ |
| | $\sigma_t = 16,4 e^{-0,656t^{0,3}} + 48,2$ | $\sigma_t = 23,0 e^{-0,612t^{0,3}} + 48,2$ | $\sigma_t = 28,1 e^{-1,276t^{0,2}} + 43,9$ |
| | $\sigma_t = 19,7 e^{-0,245t^{0,4}} + 51,9$ | $\sigma_t = 22,2 e^{-0,542t^{0,3}} + 49,3$ | $\sigma_t = 25,9 e^{-0,832t^{0,3}} + 45,6$ |
| | $\sigma_t = 20,1 e^{-0,768t^{0,3}} + 50,5$ | $\sigma_t = 22,0 e^{-0,768t^{0,3}} + 49,4$ | $\sigma_t = 25,2 e^{-1,010t^{0,2}} + 46,9$ |

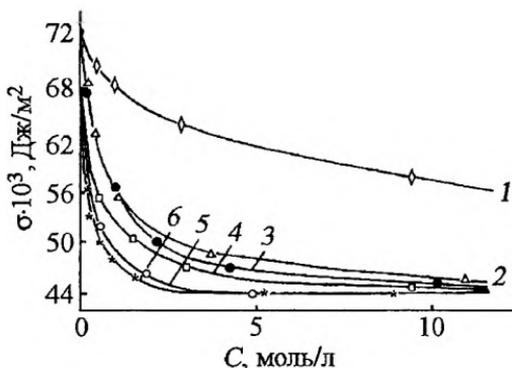


Рис. 48. Изотермы поверхностного натяжения фракционированных ЛС с M_w 8000 (1), 21 000 (2), 25 000 (3), 33 500 (4), 53 000 (5), 58 000 (6)

(рис. 48), измеренные в условиях, близких к статическим, подтверждают то, что с увеличением молекулярной массы поверхностная активность ЛС возрастает. В условиях сформировавшегося поверхностного слоя депрессия поверхностного натяжения для фракций с молекулярной массой 33 500, 53 000 и 58 000 практически одинакова. Уменьшение ММ фракций сопровождается заметным снижением максимальной депрессии поверхностного натяжения.

Фракционированные лигносульфонаты характеризуются одновременным изменением молекулярной массы и содержания органически связанной серы. Эти показатели оказывают непосредственное влияние на поверхностную активность ЛС, поэтому для оценки вклада каждого из них экспериментальные данные по величине максимальной адсорбции на границе раздела жидкость – газ представлены в пространственных координатах (рис. 49). Зависимости $\Gamma_m = f(M_w)$, $\Gamma_m = f(S_{орг})$ и $\Gamma_m = f(M_w, S_{орг})$ свидетельствуют об увеличении адсорбции с ростом ММ и снижением содержания серы во фракциях. Анализ плоской траектории кривой, полученной в пространственных координатах, позволяет выделить два основных момента. В низкомолекулярной области определяющее влияние на адсорбционную способность ЛС оказывает увеличение ММ при практически неизмен-

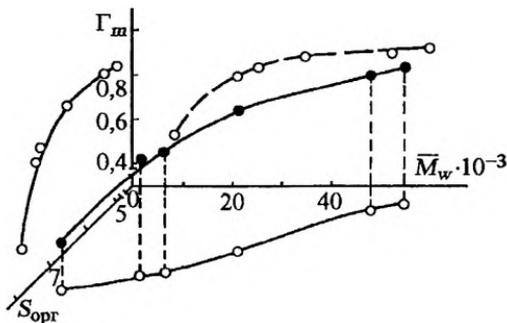
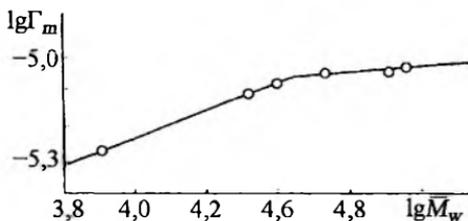


Рис. 49. Зависимость максимальной адсорбции от ММ и содержания органически связанной серы во фракциях ЛС

Рис. 50. Билогарифмическая зависимость максимальной адсорбции на границе жидкость–газ от молекулярной массы фракций ЛС



ном содержании органически связанной серы. В области средних ММ величины адсорбции увеличиваются за счет снижения содержания серы в образцах.

При достижении массовой доли серы в образце 5 % и ММ 50 000–60 000 величина максимальной адсорбции стабилизируется. Таким образом, плоская траектория кривой в пространственных координатах позволяет не только выделить вклад каждой из двух переменных – ММ и содержания органически связанной серы, но и предсказать молекулярные характеристики ЛС, обеспечивающие максимальную поверхностную активность.

Отличительной особенностью адсорбции полимеров является многообразие адсорбционных состояний, обусловленное характером взаимодействий типа полимер – полимер, полимер – растворитель, полимер – поверхность раздела и гибкостью цепи [259, 260]. Наиболее типичные состояния соответствуют вертикальному и горизонтальному распределениям молекул относительно адсорбирующей поверхности, а также различным вариантам петлевой адсорбции [261]. Для определения структуры молекул в поверхностном слое применяют уравнение, связывающее величину максимальной адсорбции с ММ фракций: $\Gamma_m = KM_w^\alpha$, где K , α – константы. Последняя связана с конформацией полимерной молекулы на межфазовой границе [261]. При $\alpha = 1$ молекулы присоединяются в одной точке и располагаются вертикально. Если адсорбированная молекула имеет форму статистического клубка, то $\alpha = 1/2$. В том случае, когда все полимерные сегменты расположены на поверхности раздела, $\alpha = 0$. Значения $0 < \alpha < 1/2$ соответствуют петлеобразной конформации молекул [259].

Билогарифмическая зависимость Γ_m от M_w для фракционированных ЛС не укладывается на прямую и может быть разделена на два участка (рис. 50). Участок в интервале ММ 8000–30 000 имеет наклон, соответствующий значению $\alpha = 0,25$. Для участка в области M_w 30 000–60 000 коэффициент α снижается до 0,1. На основании полученных результатов можно заключить, что молекулы фракционированных ЛС адсорбируются на поверхности жидкость–газ с образованием петель. При этом более разветвленные высокомолекулярные фракции имеют ориентацию ближе к горизонтальной.

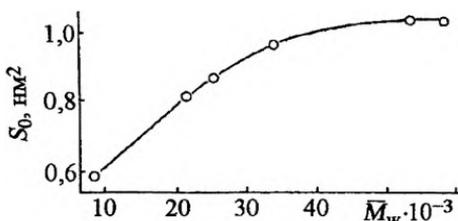


Рис. 51. Зависимость площади, занимаемой молекулами в заполненном монослое, от молекулярной массы ЛС

Правильность данных результатов подтверждается характером изменения площадей, занимаемых молекулами фракционированных ЛС в поверхностном слое (рис. 51), так как значения посадочных площадок на молекулу увеличиваются с возрастанием ММ до 30 000, а затем практически не изменяются.

На основании полученных результатов и их сравнения с литературными данными по площади, приходящейся на фенилпропановую единицу в поверхностном слое – 0,24 нм² [262], с незначительными допущениями можно утверждать, что макромолекулы лигносульфонатов, адсорбированные на границе жидкость – газ, ориентированы в водную фазу 2–4 мономерными звеньями и имеют петлеобразную конформацию.

Решеточная теория адсорбции полиэлектролитов [263] предполагает, что адсорбция происходит слоями. То, что адсорбция фракционированных лигносульфонатов также не во всем диапазоне концентраций укладывается в модель мономолекулярной адсорбции, подтверждается отклонением от прямолинейности изотерм в координатах $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 52). Полученные результаты позволяют предположить, что по мере заполнения адсорбционного слоя молекулами исследуемых ЛС протекают сложные энергетические изменения, приводящие к образованию покрытий по типу конденсированных пленок.

Изменение состояния пленок в процессе формирования поверхности может быть рассмотрено при представлении результатов адсорбции в координатах адсорбция – поверхностное давление (рис. 53). Полное

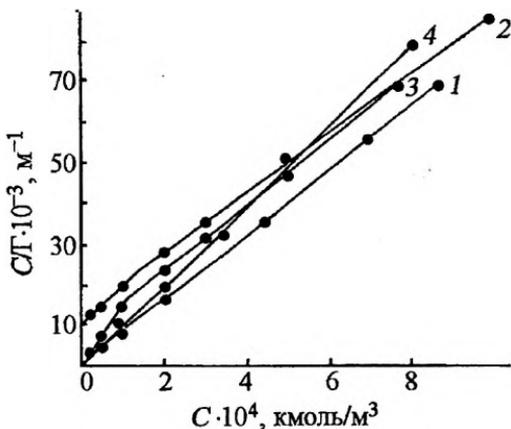
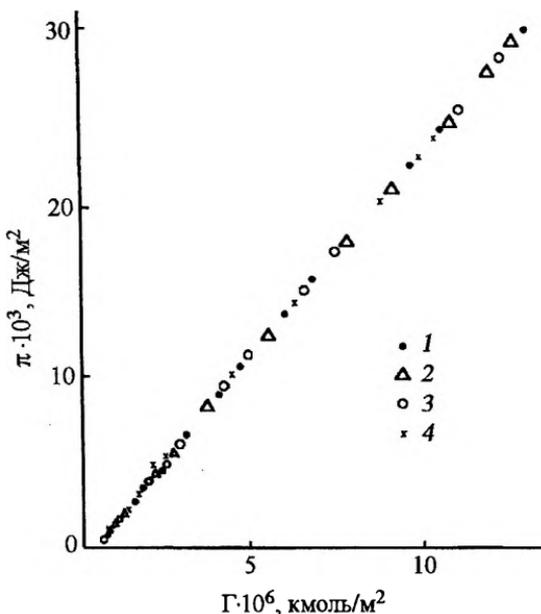


Рис. 52. Изотермы адсорбции ЛС на границе жидкость–газ в координатах уравнения Лэнгмюра: 1 – нефракционированный ЛС, 2 – фракция с $M_w = 25\ 000$, 3 – фракция с $M_w = 33\ 500$, 4 – фракция с $M_w = 58\ 000$

Рис. 53. Зависимость поверхностного давления от величины адсорбции для нефракционированного ЛС (1) и фракций с молекулярной массой 25 000 (2), 33 500 (3), 58 000 (4)

совпадение изотерм четырех анализируемых образцов свидетельствует об одинаковой структурной организации их поверхностных пленок. Прямолинейность изотерм вплоть до значений $\pi = 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² позволяет говорить об отсутствии коллапса пленки.

Комплексное изучение основных характеристик межфазовых слоев фракционированных лигносульфонатов на границе жидкость – газ и кинетических закономерностей процесса позволило выявить ряд особенностей адсорбционного поведения этих соединений, к которым в первую очередь следует отнести длительность формирования поверхности, отклонение от модели мономолекулярной адсорбции. Молекулы ЛС, адсорбированные на границе раздела жидкость – газ, имеют конформацию типа петля – последовательность сегментов.



3.2. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА АДсорБЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР – ВОЗДУХ

Обработка экспериментальных данных по равновесной адсорбции фракционированных поверхностно-активных лигносульфонатов-ионитов из водных растворов с помощью уравнений Лэнгмюра [274], Фольмера [265], Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма [266, 267], Хилла де Бура [268] показала, что адсорбцию этих ПАВ на границе раствор–воздух лучше других, но все же приближенно, описывает изотерма [268]. Известные уравнения диффузионной кинетики [269–273] требуют дополнительного уточнения, так как они получены с теми же ограничениями, что и выражения, приведенные в работах [264–268].

Известно, что изотерма Хилла де Бура получена для двухмерной адсорбционной фазы на основе уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(\pi + \alpha/\omega)(\omega - b) = RT \quad (28)$$

и уравнения Гиббса для адсорбции из идеального газа

$$d\pi = RT\Gamma \ln P. \quad (29)$$

Здесь π – двухмерное давление; ω – средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое; α – константа двухмерного притяжения адсорбат–адсорбат; b – константа отталкивания молекул адсорбата, равная площади молекулы в плотном адсорбционном слое; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Γ – величина адсорбции; P – давление адсорбата в трехмерном газе (для разбавленных растворов можно поставить концентрацию c). Как видно из выражения (29), изотерма, приведенная в работе [268], как, впрочем, и изотермы, полученные в [264–267], с известными оговорками может быть применена только для растворов неионогенных ПАВ. Для ионогенных ПАВ в уравнение Гиббса (29) необходимо ввести поправку на образование ионов в результате диссоциации молекул ПАВ в растворе [274, 275].

Вопрос учета диссоциации ПАВ в растворе в уравнении Гиббса находится в состоянии дискуссии. Авторы данной работы склоняются к мнению [275], что в уравнении Гиббса для полностью продиссоциированного электролита 1–1 при малых концентрациях (область Генри) вводится поправка в виде коэффициента, равного двум:

$$d\pi = 2RT\Gamma \ln c. \quad (30)$$

Для реальных ассоциированных растворов в формуле (30) следует ввести поправку на связывание противоионов ассоциированными комплексами. Понятие “степень связывания противоионов ассоциатами” непосредственно вытекает из условия, определяющего заряд адсорбционного комплекса:

$$q = e(n_i z_i + n_j z_j), \quad (31)$$

где n_i и n_j – числа агрегации поверхностно-активных ионов и противоионов соответственно, z_i и z_j – их валентность, e – элементарный заряд.

Если ввести степень связывания противоионов заряженным комплексом

$$\beta = n_i/n_j \quad (32)$$

$$n_j = \beta n_p \quad (33)$$

то получим

$$q = n_i e(z_i + \beta z_j). \quad (34)$$

Из выражения (34) с учетом различия в знаках валентностей поверхностно-активного иона и противоиона следует, что при $\beta = 0$ заряд адсорбционного комплекса максимален и определяется зарядом поверхностно-активного иона ez и числом агрегации этого сорта ионов n_i . При $\beta = 1$ заряд адсорбционного комплекса будет полностью скомпенсирован ($q = 0$) суммарным зарядом противоионов.

Для электролита, у которого валентности поверхностно-активного иона и противоиона по абсолютной величине равны $z_i = |-z_j|$, условие (34) примет вид

$$q = enz_i(1 - \beta). \quad (35)$$

Отметим, что за степень связывания противоионов в литературе нередко принимается константа k_g [274], определяемая из линейной логарифмической зависимости поверхностной активности [276–278] от концентрации противоионов в растворе ПАВ, а также ионоселективным [279] или другими методами [275]. Исходя из условия сохранения заряда ассоциата для ионных ПАВ (электролита 1–1) константа β может быть выражена через изотонический коэффициент $i_s = 2/(1 + \beta)$ [280].

Уравнение Гиббса для реальных растворов с учетом поправки на связывание противоионов адсорбционными комплексами должно иметь вид

$$\Gamma = -(1/i_s RT) d\sigma/d \ln c, \quad (36)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ. Соответственно уравнение (30) принимает вид

$$d\pi = i_s RT d \ln c. \quad (37)$$

При $\beta = 0$ выражение (37) переходит в формулу (30), а (36) – в следующее:

$$\Gamma = -(1/2RT) d\sigma/d \ln c. \quad (38)$$

Иными словами, получаются выражения, пригодные для разбавленных растворов полностью продиссоциированных ПАВ.

При $\beta = 1$ уравнение (37) переходит в формулу (29), а соотношение (36) – в формулу

$$\Gamma = (1/RT)d\sigma/d \ln c, \quad (39)$$

т. е. возникают уравнения для неионных ПАВ.

Введем безразмерную величину – степень заполнения поверхности $\theta = \Gamma/\Gamma_m$, так что $\omega = 1/\Gamma$, $\omega_m = 1/\Gamma_m$, а Γ_m и ω_m соответственно адсорбция и площадь, приходящаяся на молекулу в насыщенном монослое, используя уравнение состояния (28) в виде

$$\pi = (RT/b)\theta/(1 - \theta) - \alpha\theta^2/b^2 \quad (40)$$

и выражение (37), после соответствующих преобразований приходим к новому уравнению изотермы адсорбции для растворов ионогенных ПАВ:

$$p^i \equiv c^i = \theta/k_1(1 - \theta)\exp([\theta/(1 - \theta) - 2a/RTb]) \quad (41)$$

либо

$$c = [\theta/k_1(1 - \theta)\exp(\theta/(1 - \theta) - k_2\theta)]^{1/i_s}, \quad (42)$$

где k_1 и k_2 – константы взаимодействий адсорбат–поверхность, адсорбат–адсорбат соответственно.

После логарифмирования выражение (42) примет вид

$$i_s \ln c = -\ln k_1 + \ln \theta/(1 - \theta) + \theta/(1 - \theta) - k_2\theta, \quad (43)$$

удобный для определения k_1 и k_2 из экспериментальной изотермы адсорбции по графику зависимости $i_s \ln c - \ln \theta/(1 - \theta) - \theta/(1 - \theta)$ от θ .

Обратимся к уравнению диффузионной кинетики адсорбции ПАВ для идеальных растворов, известному как уравнение Уорда и Тордаи [269], и запишем его для динамической адсорбции Γ неионогенных ПАВ:

$$\Gamma_t = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} \int_0^t c(0, \tau)/(t - \tau)^{1/2} dt, \quad (44)$$

где c_0 – равновесная концентрация ионов ПАВ в объеме; $c(0, \tau)$ – концентрация ионов ПАВ в приповерхностном слое; t – время существования поверхности; τ – переменная интегрирования; D – коэффициент диффузии.

Решая совместно уравнения (42) и (44) [270], получаем новое выражение, описывающее диффузионную кинетику адсорбции ионогенных ПАВ на границе раствор–воздух

$$\Gamma_t = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} k_1^{-1/2} \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)] \times \exp(\theta/(1-\theta) - k_2\theta)^{1/2} / (t-\tau)^{1/2}\} dt \quad (45)$$

или

$$D = \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1/2} \int_0^t \{[\theta/(1-\theta)] \times \exp(\theta/(1-\theta) - k_2\theta)^{1/2} / (t-\tau)^{1/2} d\tau\}^2 \right\}. \quad (46)$$

При $\beta = 0$ выражения (45) и (46) переходят в уравнения, пригодные для разбавленных растворов ионогенных ПАВ в отсутствие неорганического электролита:

$$\Gamma_t 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} - (D/\pi k_1)^{1/2} \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta) - k_2\theta)] / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau; \quad (47)$$

$$D = \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1/2} \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \times \exp(\theta/(1-\theta) - k_2\theta)] / (t-\tau)^{1/2} d\tau\}^2 \right\}. \quad (48)$$

При $\beta = 1$ выражения (45) и (46) переходят в уравнения, пригодные для растворов неионогенных ПАВ и растворов ионогенных ПАВ с избытком концентрации противоионов:

$$\Gamma = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2} - (D/\pi)^{1/2} k_1^{-1} \times \int_0^t \{[\theta/(1-\theta) \exp(\theta/(1-\theta) - k_2)] / (t-\tau)^{1/2}\} d\tau; \quad (49)$$

$$D = \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1} \int_0^t \{ [\theta / (1 - \theta)] \times \right. \\ \left. \times \exp(\theta / (1 - \theta) - k_2 \theta) / (t - \tau)^{1/2} d\tau \}^2 \right\}. \quad (50)$$

В адсорбционных процессах, где взаимодействиями адсорбат–адсорбат можно пренебречь ($k_2 = 0$), уравнения (41) и (42) переходят в изотерму Фольмера [265]:

$$c = \{ [\theta / k_1 (1 - \theta)] \exp[\theta / (1 - \theta)] \}^{1/i}. \quad (51)$$

Следовательно, выражение (45) для ионогенных ПАВ в отсутствие неорганического электролита примет вид

$$\Gamma_t = 2c_0 (Dt / \pi)^{1/2} - (D - \pi)^{1/2} k_1^{1/i} \times \\ \times \int_0^t \{ [\theta / (1 - \theta)] \exp(\theta / (1 - \theta))^{1/i} / (t - \tau)^{1/2} \} d\tau, \quad (52)$$

а для ПАВ и растворов ионогенных ПАВ с избытком неорганического электролита запишется так:

$$\Gamma_t = 2c_0 (dt / \pi)^{1/2} - (D / \pi)^{1/2} k_1^{-1} \times \int_0^t \{ [\theta / (1 - \theta)] \exp(\theta / (1 - \theta)) / (t - \tau)^{1/2} \} d\tau. \quad (53)$$

Соответственно уравнение (46) приведет к следующим:

$$D = \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1/2} \int_0^t \{ [\theta / (1 - \theta)] \times \right. \\ \left. \times \exp(\theta / (1 - \theta)) - k_2 \theta / (t - \tau)^{1/2} d\tau \}^2 \right\}; \quad (54)$$

$$D = \pi \Gamma_t^2 / \left\{ 2c_0 t^{1/2} - k_1^{-1} \int_0^t \{ [\theta / (1 - \theta)] \times \exp(\theta / (1 - \theta)) / (t - \tau)^{1/2} d\tau \}^2 \right\}. \quad (55)$$

Таблица 11

**Гидродинамические, молекулярные характеристики
и параметры разветвленности ЛС**

| Фракция | S/OCH ₃ | M _w · 10 ⁻³ | M _w /M _n - 1 | D ₀ · 10 ⁻⁶ , см/с | R _n , нм | G* | g** |
|---------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|---------------------|------|------|
| 1 | 0,94 | 8 | 0,4 | 0,24 | 9,0 | 1,0 | 1,0 |
| 2 | 0,61 | 41 | 0,7 | 0,14 | 17,5 | 0,72 | 0,83 |
| 3 | 0,53 | 55 | 0,8 | 0,13 | 18,2 | 0,69 | 0,75 |
| 4 | 0,47 | 66 | 0,8 | 0,12 | 19,0 | 0,67 | 0,71 |

*G = $[h]_{\text{разв}}/[h]_{\text{лин}}$ – соотношение характеристических вязкостей разветвленных и линейных молекул.

**g = $R_{\text{разв}}/R_{\text{лин}}$ – соотношение радиусов инерции разветвленных и линейных молекул.

Оценку коэффициентов диффузии на основе приведенных уравнений для ионных ПАВ можно провести в такой последовательности: получить экспериментальную временную зависимость величин адсорбции исследуемых ПАВ; по уравнению (43) из равновесных величин адсорбции определить константы k_1 и k_2 , предварительно найдя величину максимальной адсорбции и θ , а также константу β (для определения i_1) из экспериментальной логарифмической зависимости критической концентрации насыщения адсорбционного слоя от концентрации противоиона, вносимого в раствор индифферентным электролитом (например NaCl); по соответствующим уравнениям провести расчеты коэффициентов диффузии.

Объектом исследования в нашей работе служили фракционированные по ММ лигносульфонаты, для которых методом лазерно-корреляционной спектроскопии [18] в водно-солевом буферном растворе (0,10 моль/л NaCl + 0,14 моль/л Na₂HPO₄ · 12H₂O + 0,07 моль/л KH₂PO₄) pH 6,85 оценены коэффициенты трансляционной диффузии D_0 и эффективные гидродинамические радиусы R_n . Для них определена также степень сульфирования S/OCH₃ [281] и по данным вискозиметрии и светорассеяния найдены параметры длинноцепной разветвленности лигносульфонатов G и g соответственно (табл. 11).

Поверхностное натяжение водных растворов лигносульфонатов измеряли при 20 °С методом Вильгельми с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ Дж/м². На рис. 54 представлены зависимости $\sigma(t)$ для водных растворов ЛС. На основе экспериментальных данных по кинетике поверхностного натяжения по уравнениям (44), (46), (50), (52) рассчитаны коэффициенты диффузии.

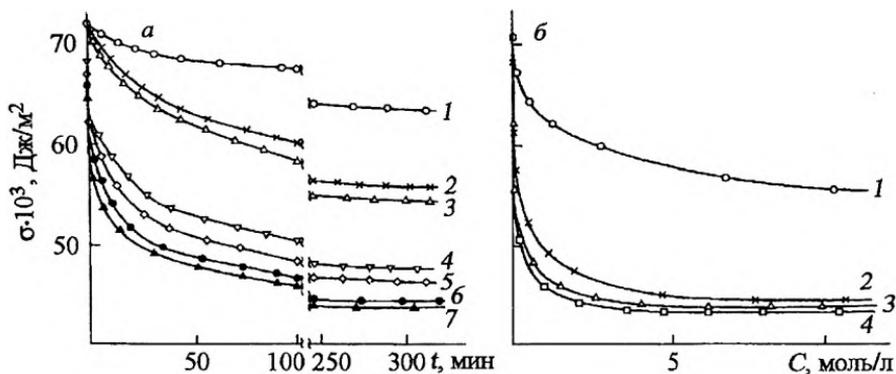


Рис. 54. Кинетические (а) и равновесные концентрационные (б) зависимости поверхностного натяжения σ водных растворов ЛС при 298 К:
 а - $M_w = 41 \cdot 10^3$, C , моль/л: 1 - 0,05, 2 - 0,30, 3 - 0,60, 4 - 1,15, 5 - 1,65, 6 - 2,20 и 7 - 4,35; б - $M_w \cdot 10^3$:
 1 - 8, 2 - 41, 3 - 55 и 4 - 66

Степень связывания противоионов β , входящая в выражения (42), (46), (54) для лигносульфонатов определена из логарифмической зависимости критической концентрации насыщения адсорбционного слоя и поверхностной активности от концентрации противоиона, вносимого в раствор хлоридом натрия. Величина β составила 0,3. Эта константа использована в расчетах констант адсорбции k_1 и k_2 и коэффициентов диффузии по соответствующим уравнениям.

На рис. 55 показаны логарифмические зависимости коэффициентов диффузии лигносульфонатов от времени формирования адсорбционного слоя. Видно, что в приближении Хилла де Бура с учетом электростатической составляющей (46) и в том же приближении без учета электростатических взаимодействий (50) с увеличением времени коэффициенты диффузии уже в первые секунды уменьшаются на несколько порядков по сравнению с коэффициентами диффузии (см. табл. 11), определенными в экспериментальном методе лазерно-корреляционной спектроскопии [281], в котором межчастичные и электростатические взаимодействия не учитываются, а сам процесс исследования отнесен к объемной фазе раствора.

Зависимость коэффициента диффузии от ММ соблюдается практически во всем временном интервале после "возмущения" поверхности; чем выше поверхностная активность молекулы, т. е. чем больше ее ММ, тем ниже коэффициент диффузии. Однако более крупные молекулы лигносульфонатов испытывают и значительно более заметное торможение (см. рис. 55, кривые 2-4) по сравнению с ЛС, молекулярная масса которых составляет $\sim 8 \cdot 10^3$.

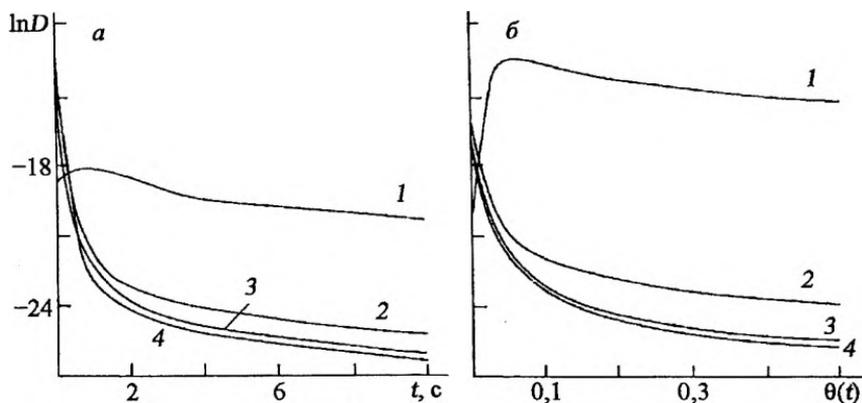


Рис. 55. Зависимости коэффициентов диффузии D ЛС от времени формирования t адсорбционного слоя в приближении Хилла де Бура по уравнению (46) (а), по (50) (б):
 $M_w \cdot 10^3$: 1 - 8, 2 - 41, 3 - 65 и 4 - 66

На рис. 56 приведены зависимости коэффициентов диффузии ионных молекул ПАВ от степени заполнения адсорбционного слоя. Особенность исследуемого ионита состоит в том, что и в идеальном приближении Уорда-Тордаи и в приближении, в котором учтены нормальное межчастичное взаимодействие k_1 , дальнедействующая составляющая дисперсионных взаимодействий k_2 и составляющая электростатических взаимодействий i_s , величина D имеет общую тен-

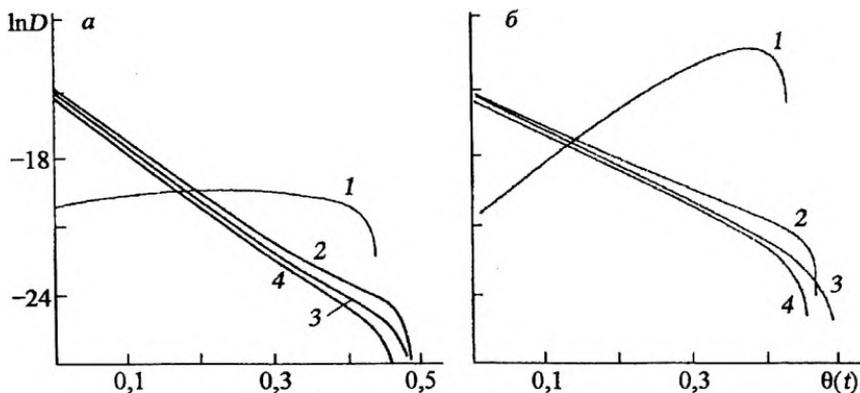


Рис. 56. Зависимости величин коэффициентов диффузии $D(t)$ ЛС от степени заполнения $\theta(t)$ адсорбционного слоя в приближении Хилла де Бура по уравнению (46) (а), по уравнению (50) (б).
 $M_w \cdot 10^3$: 1 - 8, 2 - 41, 3 - 55 и 4 - 66

денцию к уменьшению с заполнением адсорбционного слоя, что вполне логично и объясняется способностью рассматриваемых соединений образовывать в объеме растворов, а тем более на их поверхности, ассоциированные комплексы.

Наблюдаемые расхождения в абсолютных величинах коэффициентов диффузии и в характере изменения D при изменении t и θ для фракции лигносульфонатов с $M_w = 8000$ и для более высокомолекулярных фракций могут быть обусловлены различиями в топологической структуре и степени сульфирования исследуемых образцов ЛС. Согласно полученным данным (см. табл. 11), степень сульфирования S/OCH_2 фракций ЛС с $M_w = (48-53) \cdot 10^3$ в ~ 2 раза ниже, чем у фракции с $M_w \sim 8 \cdot 10^3$. Значения параметров разветвленности $g = R_{\text{разв}}/R_{\text{глин}}$ и $G = [\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{глин}}$ указывают на то, что молекулы ЛС с $M > 10^4$ разветвленные, а в низкомолекулярных фракциях они по своей структуре приближаются к линейным. Это закономерно сказывается на расчетных значениях коэффициентов диффузии [283].

В заключение отметим, что рассматриваемые зависимости D от t и θ не только показывают изменение коэффициента диффузии от размеров и конформации исследуемых ионных ПАВ, но и, что самое важное, позволяют установить, при каких концентрациях и степенях заполнения поверхности диффузия перестает лимитировать адсорбцию. В нашем случае чем выше концентрация лигносульфонатов в растворе, тем при более высоких степенях заполнения и большей ММ лигносульфонатов диффузия перестает контролировать адсорбционный процесс.

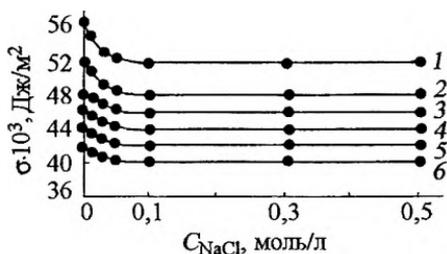
3.3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Известно, что характер заполнения адсорбционных слоев определяется, с одной стороны, химической структурой молекул ПАВ, а с другой – внешними факторами [251, 257, 284]. Многие технологические процессы с применением ЛС протекают с изменением температуры, рН среды и в присутствии солевых добавок. Для более точного прогнозирования эффективности действия ЛС в межфазовых процессах необходимо детализировать адсорбционные характеристики ЛС при изменяющихся внешних условиях.

Исследования проведены на технических ЛС от варки целлюлозы на натриевом основании Архангельского ЦБК. Ионную силу растворов ЛС изменяли добавкой хлорида натрия; рН поддерживали путем добавления 1 н серной кислоты и 1 н гидроксида натрия; темпе-

Рис. 57. Зависимость поверхностного натяжения растворов ЛС от концентрации NaCl, г/л:

1 - 0,5, 2 - 1,0, 3 - 2,0, 4 - 5,0, 5 - 10,0, 6 - 30,0



ратурные зависимости снимали в термостатированной кювете.

Как известно, лигносульфонаты являются полиэлектролитами.

Согласно теории Хесселинка [261], специфичность адсорбционного поведения полиэлектролитов проявляется в резком возрастании адсорбции и постепенном изменении доли адсорбированных сегментов при высоких степенях покрытия поверхности. Величина адсорбции полиэлектролитов увеличивается с возрастанием концентрации низкомолекулярных солей в растворе и снижается при повышении степени диссоциации.

Как и следовало ожидать, поверхностное натяжение водно-солевых растворов лигносульфонатов снижается при введении NaCl для всех исследованных концентраций (рис. 57). Наиболее заметное снижение поверхностного натяжения наблюдается при добавке хлорида натрия в количестве до 0,1 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации соли вплоть до 0,5 моль/л не оказывает заметного влияния на свободную поверхностную энергию системы. Таким образом, введение в водный раствор ЛС хлорида натрия в количестве 0,1 моль/л обеспечивает компенсацию свободных зарядов на молекулах, что хорошо согласуется с данными разных исследователей [137, 138, 284, 285].

Ранее было показано, что в результате агрегации адсорбированных молекул ЛС на границе раздела жидкость-газ возникают полимолекулярные слои. Образование двойного электрического слоя на молекуле лигносульфонатов в растворах, содержащих низкомолекулярные соли, вызывает отталкивание одноименно заряженных молекул и препятствует их ассоциации. В этом случае представляет интерес оценка возможности изменения характера заполнения адсорбционного слоя.

Изотермы адсорбции в координатах Лэнгмюра как в воде, так и в растворах NaCl отклоняются от прямолинейности (рис. 58), и, следовательно, добавки простой соли не изменяют структуру поверхностного слоя лигносульфонатов на границе жидкость - газ. Для более углубленной проверки данного утверждения целесообразно дополнительно рассмотреть состояние поверхностного слоя в разбавленных водно-солевых растворах с применением подхода, принятого в теории для газообразных пленок [115-124, 224, 243-247, 256, 286-294].

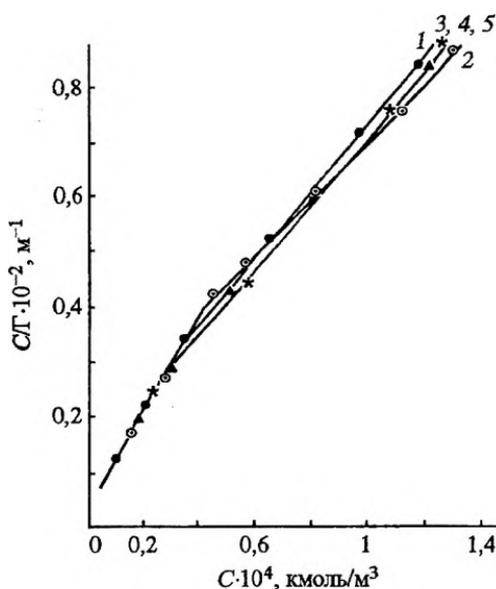


Рис. 58. Изотермы адсорбции лигносульфонатов в координатах уравнения Лэнгмюра: 1 – H_2O , 2 – 0,01 моль/л NaCl, 3 – 0,03 моль/л NaCl, 4 – 0,05 моль/л NaCl, 5 – 0,1 моль/л NaCl

Расчет площадей, приходящихся на молекулу в заполненном монослое (S_0), выполненный на основе уравнения состояния поверхностного слоя в разбавленных растворах $\pi S_m = KT$, где π – поверхностное давление, K – константа Больцмана, T – температура, показал, что величина посадочной площадки молекул ЛС снижается с 0,53 до 0,3 нм² при добавлении NaCl в количестве до 0,1 моль/л (рис. 59). При этом

вид зависимостей $\pi S_m = f(\pi)$ (рис. 60) характерен для реальных газообразных пленок, которые отклоняются от функции $\pi S_m \sim 4$ за счет межмолекулярных взаимодействий и неучета собственной площади молекул [295]. Количественную характеристику межмолекулярных взаимодействий и собственной площади молекул можно получить из уравнения Фольмера $\pi S_m = \beta KT + b\pi$ по коэффициентам β и b соответственно. Константа $\beta \leq 1$ характеризует межмолекулярные взаимодействия и отличается от единицы тем больше, чем они сильнее. В нашем случае можно говорить об ассоциации молекул ЛС в поверхностном слое, так как β значительно отличается от единицы (табл. 12). Добавка NaCl снижает, но не устра-

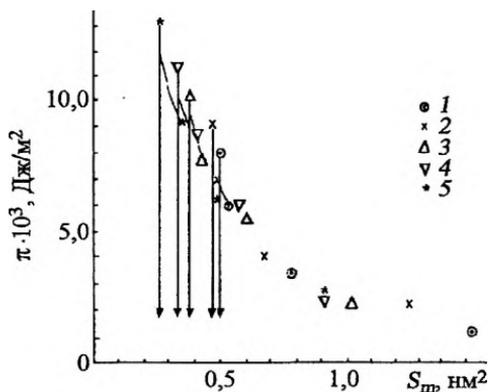


Рис. 59. Зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой молекулами ЛС в адсорбционном слое:

1 – H_2O , 2 – 0,01 моль/л NaCl, 3 – 0,03 моль/л NaCl, 4 – 0,05 моль/л NaCl, 5 – 0,1 моль/л NaCl

Параметры адсорбционных слоев ЛС в растворах хлорида натрия

| Добавка NaCl, моль/л | $S_m, \text{нм}^2$ | β | $V, \text{нм}^2$ |
|----------------------|--------------------|---------|------------------|
| 0,00 | 0,53 | 0,50 | 0,20 |
| 0,01 | 0,51 | 0,51 | 0,20 |
| 0,03 | 0,39 | 0,53 | 0,18 |
| 0,05 | 0,36 | 0,58 | 0,15 |
| 0,10 | 0,30 | 0,63 | 0,11 |
| 0,30 | 0,30 | 0,63 | 0,11 |
| 0,50 | 0,30 | 0,63 | 0,11 |

няет межмолекулярные взаимодействия в адсорбционных слоях ЛС. Как и следовало ожидать, введение в раствор низкомолекулярного электролита приводит к снижению площади собственно молекул ЛС на границе раздела фаз.

Изменение рН-среды при применении лигносульфонатов может быть значительным, однако влияние этого показателя на поверхностную активность ЛС, несмотря на очевидную актуальность, ранее практически не рассматривалось.

Результаты измерения поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов в диапазоне рН 1,6–10,5 позволяют говорить о тенденции к снижению поверхностной активности при переходе из кислой области рН щелочную. Как и следовало ожидать, данная тенденция наиболее явно проявляется в разбавленных растворах, для которых $\Delta\sigma_{\text{max}}$ составляет $8 \cdot 10^{-3}$ – $10 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В концентрированных растворах эта зависимость менее выражена и депрессия поверхностного натяжения составляет $3 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (рис. 61). Увеличение размеров гидратной оболочки в результате ионизации сульфогрупп повышает сродство к воде молекул ЛС и, следовательно, уменьшает их поверхностную активность.

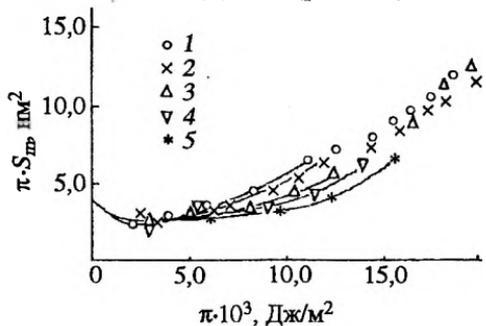


Рис. 60. Зависимости πS_m от π :
 1 — H_2O , 2 — 0,01 моль/л NaCl, 3 — 0,03 моль/л NaCl, 4 — 0,05 моль/л NaCl, 5 — 0,1 моль/л NaCl

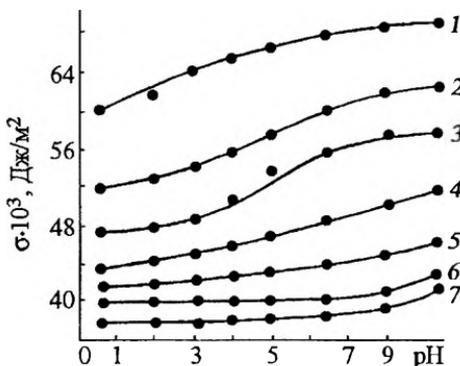


Рис. 61. Зависимость поверхностного натяжения растворов ЛС от рН, г/л: 1 – 0,01, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 3,0, 5 – 10,0, 6 – 30,0, 7 – 50,0

Площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое, при переходе в щелочную область увеличивается. Наиболее резкий рост S_0 с 0,47 до 0,71 нм^2 наблюдается в диапазоне рН от 3 до 6 (рис. 62). Полимолекулярный характер заполнения

адсорбционного слоя сохраняется для всех исследованных значений рН, так как изотермы адсорбции в координатах Лэнгмюра имеют отклонение от прямолинейности [247].

Температурные зависимости поверхностного натяжения раствора лигносульфонатов дают представление об энергетике процессов формирования адсорбционного слоя. Повышение температуры приводит к увеличению энтальпии системы, в результате чего снижается величина потенциального барьера, преодолеваемого молекулой при переходе из объемной фазы раствора в поверхностный слой. В первую очередь это отражается на кинетических параметрах процесса адсорбции. Так, если при 20 °С время, необходимое для установления равновесного значения поверхностного натяжения, составляет 5–20 ч, то при увеличении температуры до 50 °С значения σ , близкие к статическим, устанавливаются через 3–5 ч с момента образования поверхности [247].

Проведенные ранее исследования дают неоднозначную оценку влиянию температуры на поверхностную активность лигносульфонатов. Одни авторы считают, что температурная зависимость σ проходит через минимум, соответствующий 40 °С, тогда как другие указывают на монотонное снижение поверхностного натяжения ЛС в диапазоне температур 20...60 °С [296]. Полученные нами результаты позволяют говорить о сни-

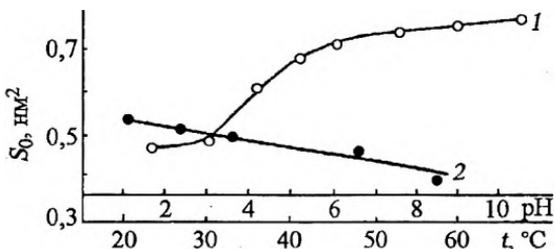
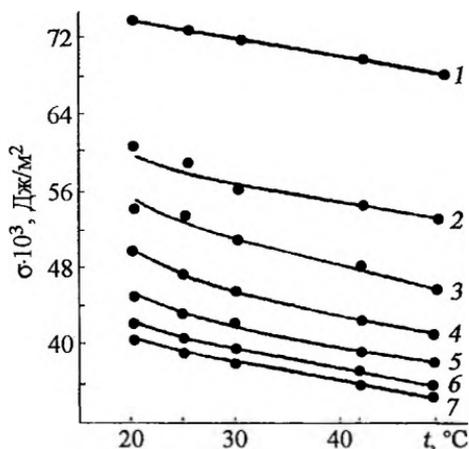


Рис. 62. Зависимость посадочной площади молекул ЛС от рН раствора (1) и температуры (2)

Рис. 63. Зависимость поверхностного натяжения воды (1) и растворов ЛС (2–7, г/л) от температуры: 2–0,5, 3–1,0, 4–3,0, 5–10,0, 6–30,0, 7–50,0



жении поверхностного натяжения растворов ЛС различной концентрации в интервале температур 20...50 °С, причем может быть отмечено некоторое насыщение кривых при 40...50 °С (рис. 63). Наиболее значительная депрессия σ наблюдается в разбавленных растворах (до 1,0 г/л) и составляет $7 \cdot 10^{-3} - 19 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². С повышением концентрации ЛС в растворе (до 50,0 г/л) $\Delta\sigma$ равна лишь $4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Это связано с уменьшением сил когезии в растворе вследствие увеличения среднего расстояния между молекулами, что приводит к уменьшению работы адсорбции и, следовательно, поверхностной активности. Значение площадей, занимаемых молекулами ЛС в заполненном монослое (см. рис. 62), при повышении температуры также снижается.

Таким образом, внешние факторы – рН, ионная сила раствора, температура – оказывают заметное влияние на поверхностную активность и характер формирования адсорбционных слоев лигносульфонатов. Добавка простой соли приводит к уменьшению, но не компенсирует полностью межмолекулярные взаимодействия ЛС в поверхностном слое. Адсорбционное поведение ЛС как полиэлектролитов соответствует основным положениям теории адсорбции полиэлектролитов, предложенной Хесселингом.

3.4. АДсорбция ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Лигносульфонаты, применяемые в качестве диспергаторов, стабилизаторов, пластификаторов, смачивателей, выполняют роль поверхностно-активных добавок, существенно изменяющих природу межфазовых границ, за счет чего появляется возможность целенаправленного регулирования основных эксплуатационных свойств дисперсных систем. Рассмотрение адсорбции ЛС на твердой поверхности дает возможность более объективно представить механизм ад-

сорбционного процесса и предсказать эффективность их применения в условиях, максимально приближенных к реальным.

Необходимо отметить, что вопросы адсорбции лигносульфонатов на твердой поверхности и механизма их диспергирующего действия обсуждались ранее в ряде публикаций. В рассматриваемом аспекте наибольший интерес представляют работы [99–102, 237], авторы которых показали, что адсорбция фракционированных ЛС на каолине, рутиле, трехкальциевом силикате укладывается в рамки лэнгмюровской модели, т. е. определяется монослойным заполнением поверхности, протекает практически мгновенно и носит необратимый характер. В то же время в работах [100, 239] представлены экспериментальные данные, свидетельствующие об отклонении изотерм адсорбции ЛС на каолине от лэнгмюровской модели.

В целях более детального изучения указанных вопросов в настоящем разделе приведены и обсуждены экспериментальные результаты адсорбции на каолине фракционированных по молекулярной массе лигносульфонатов натрия. Матрицей для изучения адсорбционного процесса ЛС выбран каолин марки КН-80 ГОСТ 19385–74, широко применяемый в промышленности как наполнитель различных композиционных материалов. Каолин был предварительно высушен при 105 °С до постоянной массы и расфракционирован. Характеристика фракционного состава каолина приведена в табл. 13.

Таблица 13

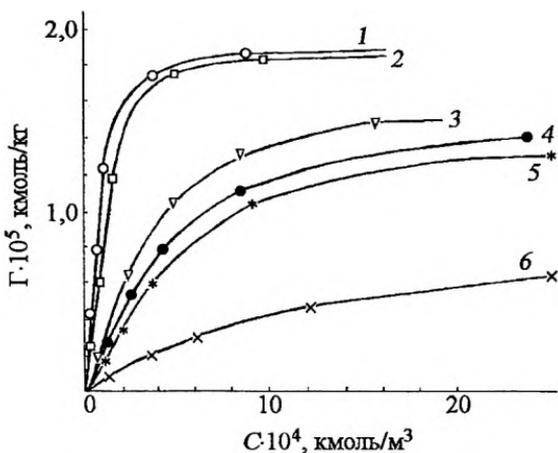
Фракционный состав каолина

| Радиус частиц $r \cdot 10^6$, м | Содержание фракции частиц с соответствующим радиусом Q , % | Средние радиусы крупно-, средне- и мелкодисперсных частиц $r_{cp} \cdot 10^6$, м | Содержание крупно-, средне- и мелкодисперсных частиц Q , % |
|-------------------------------------|---|--|--|
| 1,41 | 10,4 | 1,2 | 20 |
| 1,00 | 8,8 | 1,2 | 20 |
| 0,63 | 10,4 | 0,5 | 50 |
| 0,53 | 14,0 | | |
| 0,45 | 13,0 | | |
| 0,41 | 12,5 | | |
| 0,32 | 8,0 | 0,2 | 30 |
| 0,26 | 6,0 | | |
| 0,22 | 7,0 | | |
| 0,18 | 9,0 | | |
| 0,14 | 1,0 | | |

Рис. 64. Изотермы адсорбции фракционированных ЛС из водного раствора на каолине. M_n : 1 – 58 000, 2 – 53 000, 3 – 33 500, 4 – 25 000, 5 – 21 000, 6 – 8000

Адсорбцию лигно-сульфонатов из водных растворов на каолине проводили на тех же фракционированных по молекулярной массе образцах, что и при исследовании поверхностно-активных свойств ЛС на границе жидкость–газ

(см. раздел 3.1). Количество адсорбированных ЛС на поверхности каолина определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до адсорбции и после нее [239, 284, 295]. Контроль за содержанием ЛС в растворе осуществляли методом поверхностного натяжения [297] исходя из калибровочной зависимости $\sigma = f(C)$ для выбранных образцов при заданной температуре. Рассмотрение изотерм адсорбции фракционированных лигносульфонатов на поверхности каолина (рис. 64) при температуре 20 °С выявило зависимость величины адсорбции от их молекулярной массы. Средний радиус частиц каолина равен $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Фракционированные образцы с более высокой ММ сорбируются на каолиновой поверхности в большем количестве, чем низкомолекулярные, и такая закономерность прослеживается как при низких, так и при высоких степенях заполнения межфазового слоя. Принимая во внимание возможность образования молекулами ЛС полислоистых покрытий на границе раствор–воздух и раствор–твердое тело, целесообразно провести проверку механизма адсорбции ЛС на каолине в рамках моно- и полимолекулярной адсорбции. Для этого были построены три зависимости (рис. 65): лэнгмюровская $C/\Gamma = f(C)$, по теории БЭТ



$$\frac{C/C_s}{\Gamma(1-C/C_s)} = f(C/C_s) \text{ и предложенная Г.Л. Арановичем [298]}$$

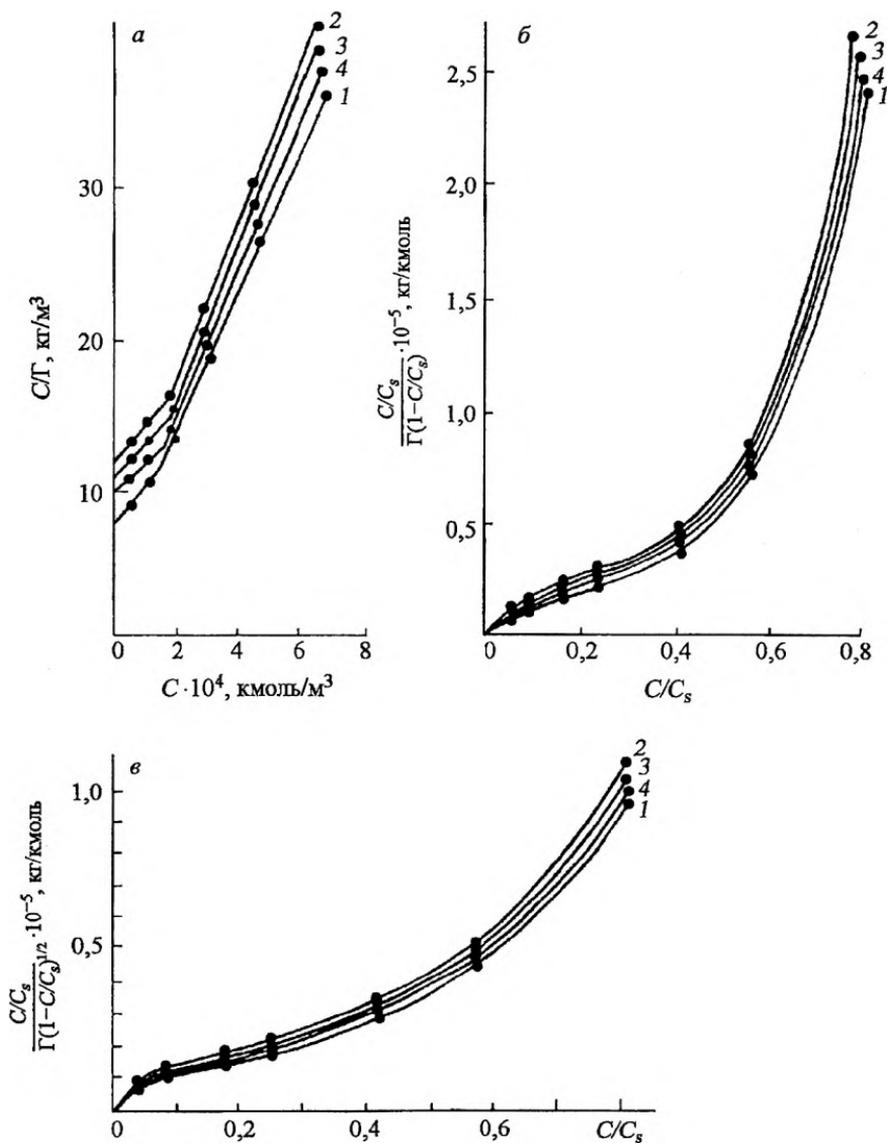


Рис. 65. Изотермы адсорбции ЛПС на поверхности каолина в координатах уравнения Лэнгмюра (а), БЭТ (б) и Арановича (в):

1 – нефракционированный ЛПС, 2 – фракция ЛПС с $M_n = 25\ 000$, 3 – 33 500, 4 – 58 000

$$\frac{c/c_s}{\Gamma(1-c/c_s)^{1/2}} = f(c/c_s). \text{ Если первые две теории хорошо известны}$$

и широко применяются для описания адсорбционных процессов, то в новой зависимости [298] в отличие от решеточной модели БЭТ введен важный критический параметр $\nu = 1/2$, позволяющий значительно расширить границы уравнения БЭТ.

Лэнгмюровской зависимости, характеризующей монослойное заполнение поверхности при адсорбции ЛС как на каолине, так и границе жидкость–газ, свойственно отклонение от прямолинейности (рис. 66). Следовательно, можно предположить, что характер упаковки молекул ЛС на твердой поверхности с увеличением их концентрации в растворе предполагает немонослойное заполнение. Подтверждением этому может служить S-образный вид зависимостей

$$\frac{c/c_s}{\Gamma(1-c/c_s)} = f(c/c_s) \text{ и } \frac{c/c_s}{\Gamma(1-c/c_s)^{1/2}} = f(c/c_s) \text{ и их прямоли-}$$

нейность в общепринятом интервале степеней заполнения поверхности (до 0,3) [284, 295]. Изотермы, представленные на рис. 65, указывают на значительно большую универсальность уравнения, предложенного авторами [298], по сравнению с уравнением Лэнгмюра и БЭТ, так как линейность зависимости в уравнении Арановича выполняется практически до заполнений, близких к 0,4, в то время как в рамках модели БЭТ она ограничена заполнением, близким к 0,25.

Наглядной иллюстрацией применимости рассматриваемых выше моделей стали расчеты удельных поверхностей ($S_{\text{уд}}$) каолина, доступных для адсорбции молекул лигносульфонатов и их основного фрагмента – фенилпропановой единицы. В основу расчетов положены величины максимальной адсорбции (Γ_m), последовательно вычисленные по изотермам Лэн-

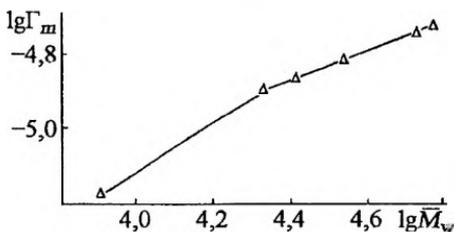


Рис. 66. Билогарифмическая зависимость максимальной адсорбции на каолине от молекулярной массы фракций ЛС

Характеристики адсорбции лигносульфонатов на каолине, рассчитанные из зависимостей

$$\frac{C/C_s}{\Gamma(1-C/C_s)} = f(C/C_s) \quad \text{и} \quad \frac{C/C_s}{\Gamma(1-C/C_s)^{1/2}} = f(C/C_s)$$

| Образец | СГ = f(C) | | Высококонцентрированные растворы | | Низкоконцентрированные растворы | | $\frac{C/C_s}{\Gamma(1-C/C_s)} = f(C/C_s)$ | | $\frac{C/C_s}{\Gamma(1-C/C_s)^{1/2}} = f(C/C_s)$ | |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|
| | $\Gamma \cdot 10^5$, кмоль/кг | S, м ² /г | $\Gamma \cdot 10^5$, кмоль/кг | S, м ² /г | $\Gamma \cdot 10^5$, кмоль/кг | S, м ² /г | $\Gamma \cdot 10^5$, кмоль/кг | S, м ² /г | $\Gamma \cdot 10^5$, кмоль/кг | S, м ² /г |
| | Нефракционированные ЛС | 4,0 | 22,4/5,8 | 2,3 | 12,9/3,3 | 2,4 | 13,3/3,4 | 2,0 | 10,8/2,8 | 2,0 |
| Фракция ЛС $M_w = 25\ 000$ | 3,6 | 17,4/5,1 | 2,0 | 9,8/2,9 | 1,9 | 9,1/2,7 | 1,6 | 7,7/2,3 | 1,6 | 7,7/2,3 |
| Фракция ЛС $M_w = 33\ 500$ | 4,4 | 25,9/6,4 | 2,1 | 12,1/3,0 | 2,2 | 13,0/3,2 | 1,8 | 10,6/2,6 | 1,8 | 10,6/2,6 |
| Фракция ЛС $M_w = 58\ 000$ | 5,0 | 30,7/7,2 | 2,2 | 13,1/3,1 | 2,6 | 16,0/3,8 | 2,0 | 2,3/2,9 | 2,0 | 2,3/2,9 |

Примечание. В числителе S, покрываемая молскулами ЛС, в знаменателе – покрываемая ФПЕ.

гмюра, БЭТ и Арановича (табл. 14). Значения площадей, занимаемых молекулами ЛС и ФПЕ в адсорбционном слое, взяты из работы [297]. Так как значения посадочных площадок для расчета удельных поверхностей каолина, покрываемых молекулами ЛС, приняты равными S_0 , на границе раздела жидкость–газ величины $S_{уд}$ не абсолютны. Однако даже при таком допущении они представляют интерес для качественной оценки адсорбционного процесса фракционированных ЛС. Расчеты показали, что для всех рассматриваемых зависимостей величины максимальной адсорбции и площадей, занимаемых молекулами ЛС или их мономерными фрагментами на поверхности каолина, с увеличением молекулярной массы образцов возрастают.

Сравнение соответствующих значений Γ_m и $S_{уд}$, полученных по трем разным уравнениям, обнаруживает значительное снижение указанных величин при переходе от лэнгмюровской зависимости к зависимостям БЭТ и Арановича. Расчеты рассматриваемых характеристик адсорбции по изотерме Лэнгмюра в области высоких концентраций растворов не согласуются с лэнгмюровской моделью адсорбции. Однако оказалось, что в этом случае удельные поверхности каолина, доступные молекулам фракционированных ЛС и ФПЕ, имеют средние значения между подобными величинами, вычисленными по уравнениям БЭТ и Арановича. Объяснение этому, по-видимому, следует искать в том, что адсорбция ЛС на каолине из раствора протекает по двум независимым механизмам, один из которых обусловлен монослойным заполнением поверхности, доступной наиболее поверхностно-активным молекулам ЛС, и нагляднее всего проявляющийся на изотерме Лэнгмюра в сильно разбавленных растворах; второй – адсорбцией менее поверхностно-активных ассоциативно связанных друг с другом молекул при послыйном заполнении.

Нетривиальность обнаруженной зависимости требует дополнительного обоснования в рамках современных теорий адсорбции полимеров [58, 65]. Для оценки конформации молекул ЛС, адсорбированных на каолиновой поверхности, рассчитаны степенные коэффициенты уравнения $\Gamma_m = KM_w^\alpha$. Значения Γ_m приняты равными величинам адсорбции, соответствующим насыщению изотерм на рис. 64. Экспериментальные точки зависимости $\lg \Gamma_m$ от $\lg M_w$ (см. рис. 66) укладываются на прямую в области ММ 20 000 – 60 000. При этом значение α составляет 0,37 и, следовательно, молекулы ЛС с данными ММ адсорбируются на поверхности каолина с образованием петель. Фракция лигносульфонатов с ММ 8000 сильно отклоняется от обнаруженной прямой. Наклон участка зависимости для значений M_w 8000–20 000 соответствует α , равному 0,67, которое в свою очередь сви-

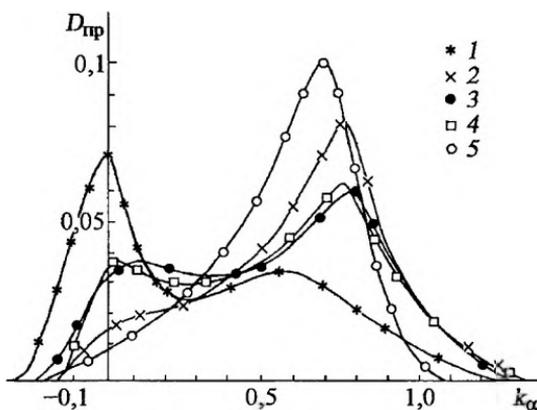


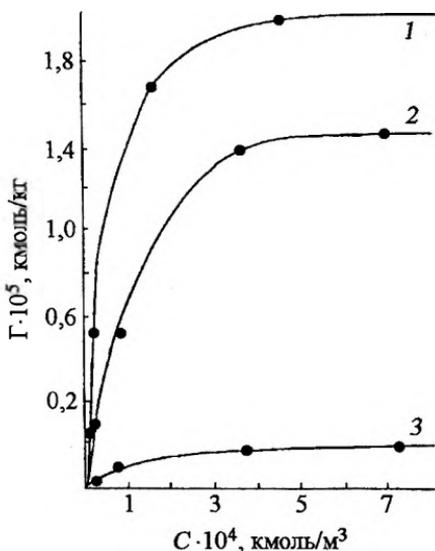
Рис. 67. Гель-хроматограммы исходного образца ЛС (1) и ЛС после адсорбции на каолине из растворов с концентрацией (2–5), г/л: 2–3, 3–10, 4–30, 5–50

ных конформаций молекул ЛС на твердой поверхности косвенно подтверждает предложенный тезис о двух независимых механизмах адсорбции этих соединений на каолине.

Участие в адсорбционном процессе ассоциативных комплексов лигносульфонатов подтверждается также исследованием молекулярно-массового распределения образцов ЛС до адсорбции на каолине и после нее. Сравнение нормированных гель-хроматограмм исходного образца ЛС и ЛС, остающихся в растворах после адсорбции (рис. 67), свидетельствует о том, что основные изменения в ММР сводятся к снижению массовой доли высокомолекулярного пика, причем к тем более резкому, чем выше концентрация образца в исходном растворе. Высокомолекулярный пик на хроматограммах включает фракцию ассоциатов ЛС. Следовательно, в результате адсорбции ЛС на поверхности каолиновых частиц в растворе снижается массовая доля ассоциатов молекул вследствие их закрепления на твердой поверхности.

Важным фактором, определяющим эффективность адсорбции лигносульфонатов на границе раздела жидкость – твердое тело, является природа поверхности. Сравнение изотерм адсорбции нефракционированных лигносульфонатов на активированном угле, каолине и кварцевом песке (рис. 68) показывает, что на электрически нейтральной кристаллической поверхности SiO_2 ЛС адсорбируются в очень незначительной степени. Развитая поверхность активированного угля сорбирует ЛС в большем количестве, чем каолин. Различия в величине адсорбции на песке, каолине и угле связаны со спецификой взаимодействий адсорбент – адсорбат, которые реализуются через гидрофобные взаимодействия (песок, уголь, каолин), водородные связи (каолин, уголь), ионный обмен (каолин).

Рис. 68. Изотермы адсорбции нефракционированного ЛС на активированном угле (1), каолине (2) и кварцевом песке (3)



Таким образом, адсорбированные на поверхности каолина лигносульфонаты образуют полимолекулярные слои. Адсорбция ЛС на твердой фазе протекает по двум независимым механизмам, один из которых связан с адсорбцией собственно молекул ЛС с образованием мономолекулярного покрытия, а второй – с адсорбцией ассоциатов молекул, приводящей к полимолекулярному заполнению границы раздела фаз. Конформация адсорбированных на твердой поверхности молекул ЛС изменяется от “петлевой” для высокомолекулярных фракций до стержнеобразной для низкомолекулярных. Величина адсорбции ЛС зависит от природы поверхности адсорбента.

3.5. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Для установления механизма действия лигносульфонатов в гетерогенных системах, в дополнение к характеристикам адсорбционных процессов на межфазовой границе жидкость – твердое тело, рассмотрены реологические свойства дисперсии. Для этого были определены вязкости 40 %-й каолиновой суспензии с добавками трех фракций ЛС, различающихся молекулярно-массовым распределением. Реологические исследования проведены на капиллярном вискозиметре с длиной капилляра 0,440 м и диаметром 0,004 м. Вязкость каолиновой суспензии как неньютоновской жидкости определяется по уравнению Оствальда–Вейля [299]:

$$\eta = \frac{\tau}{j}, \quad (56)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; τ – напряжение сдвига, Па; j – скорость сдвига, с⁻¹.

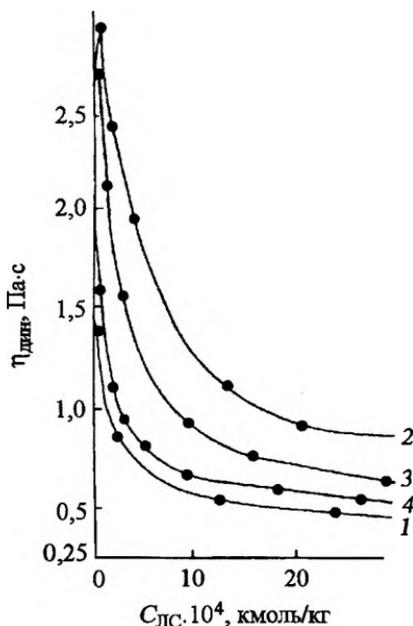


Рис. 69. Зависимость вязкости каолиновой суспензии от концентрации ЛС в системе при напряжении сдвига $49,43 \cdot 10^4$ Па: 1 – нефракционированный ЛС, 2 – фракция с $M_w = 25\,000$, 3 – с 33 500, 4 – с 58 000

Учитывая, что вязкость является функцией напряжения сдвига, измерения проводили при постоянном значении τ . Характерно, что для всех исследуемых образцов с увеличением концентрации ЛС вязкость суспензии уменьшается, достигая некоторых постоянных значений, величины которых практически не изменяются с дальнейшим ростом добавки ЛС (рис. 69). Следует отметить, что постоянные значения η (см. рис. 69) и максимальные величины адсорбции на каолине (см. рис. 64) наблюдаются примерно при одних и тех же концентрациях ЛС.

Отмеченные на кривых $\eta = f(C)$ экстремумы в области очень низких концентраций лигносульфонатов можно попытаться объяснить с позиции теории ДЛФО [295], которая строится на рассмотрении баланса молекулярных сил притяжения (структурная составляющая) и сил электростатического отталкивания (электростатическая составляющая), действующих между частицами дисперсной системы. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия частиц отрицательна, т. е. преобладают силы притяжения на близких и далеких расстояниях, а на средних она может быть положительной (рис. 70). Максимум на результирующей кривой рассматривается как потенциальный барьер. В первичном энергетическом минимуме частицы дисперсной системы находятся в непос-



Рис. 70. Кривые зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними [145]

редственном соприкосновении, тогда как для вторичного характерно преобладание сил притяжения между частицами, разделенными прослойками среды. Электронные микрофотографии показывают, что в отсутствие лигносульфонатов или при их очень низкой концентрации частицы каолина образуют достаточно крупные дисперсные агрегаты (рис. 71, а), т. е. они скоагулированы в первичном энергетическом минимуме, для которого толщина двойного электрического слоя мала, и на всех расстояниях между частицами преобладает энергия притяжения. Добавка незначительного количества полиэлектrolита, в нашем случае ЛС, достаточного для монослойного заполнения поверхности каолина, приводит к возникновению заряда на поверхности дисперсных частиц с образованием устойчивого ДЭС, препятствующего их коагуляции (рис. 71, б). При дальнейшем добавлении полиэлектrolита наряду с электростатической составляющей в результате образования сольватной оболочки (за счет гидратации ионов SO_3^-) преобладающее действие начинает оказывать структурная, обуславливающая коагуляцию частиц (рис. 71, в) во вторичном энергетическом минимуме в виде рыхлого осадка, способного легко пептизироваться и переходить в коллоидное состояние. Зафиксированные на расстояниях больших, чем в первичном минимуме друг относительно друга, частицы под влиянием полиэлектrolита совершают колебания за счет кинетической энергии, значение которой определяется вторичным энергетическим минимумом. При высокой концентрации ЛС в системе вязкое течение будет объясняться природой самой сольватной оболочки частицы, т. е. природой ЛС.

Для оценки приводимых суждений нами использованы приближенные расчеты энергий взаимодействия сфероподобных частиц (U^s) по соотношению, выведенному Б.В. Дерягиным [251]:

$$U^s = \pi r \int_h^{\infty} U(H) dH, \quad (57)$$

где r – радиус дисперсных частиц; H – расстояние, на котором начинает действовать положительное расклинивающее давление.

Для $H > 5 \cdot 10^{-8}$ м, т. е. минимального расстояния, на котором максимально проявляются силы притяжения между частицами, уравнение (57) принимает вид

$$U^s = -\frac{A\pi r}{2H^2}, \quad (58)$$

где A – константа Гамакера, характеризующая адгезионные и когезионные взаимодействия.

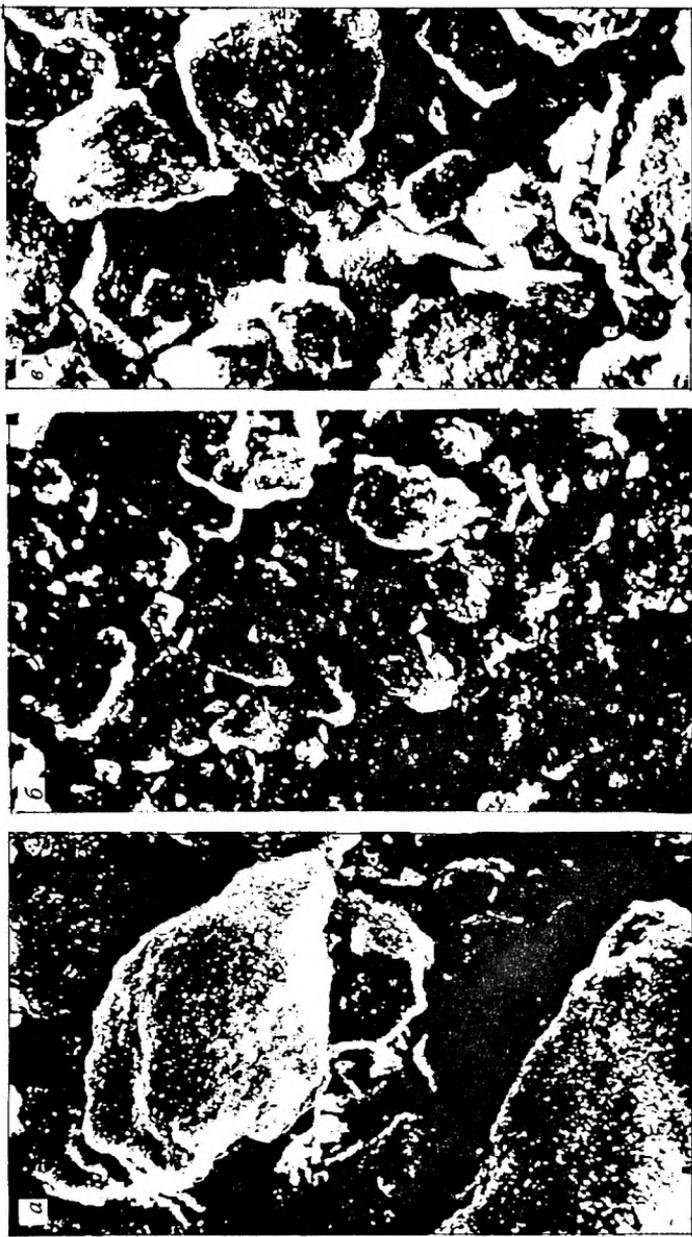
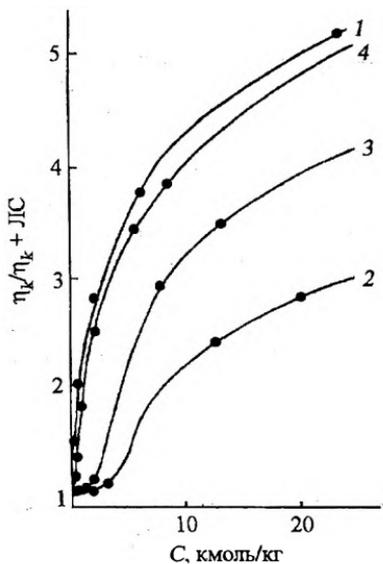


Рис. 71. Электронные микрофотографии каолина до адсорбции ЛС (а) и после нее (б, в) (x 550)

Рис. 72. Зависимость диспергирующей способности от концентрации ЛС в системе каолин–вода:

1 – нефракционированный ЛС, 2 – фракция с $M_w = 25\ 000$, 3 – с $33\ 500$, 4 – с $58\ 000$



По данным [102], частицы каолина состоят в основном из гидроксида алюминия и диоксида кремния. Принимая соотношение $Al(OH)_3 : SiO_2$, равным 1:1, и исходя из табличных данных значений константы Гамакера для $Al(OH)_3$ в воде ($12,6 \cdot 10^{-20}$ Дж) и SiO_2 в воде ($0,3 \cdot 10^{-20} - 1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж) [299], для системы каолин – вода приближенно рассчитывали значение A ($6,5 \cdot 10^{-20}$ Дж). Для сольватированной оболочки такой расчет затруднителен. В то же время в литературе допускается приравнивание констант Гамакера сольватного слоя полиэлектролитов на твердой фазе и самих полиэлектролитов в воде [300]. Принимая значение A для ЛС, как для большинства полиэлектролитов, близким к единице, можно ожидать, что величина межчастичного взаимодействия в системе каолин–вода – ЛС будет в 5–6 раз меньше, чем в системе вода–каолин. В этой связи, по-видимому, не случайно, что и вязкость суспензии каолина с добавками ЛС в 5–6 раз меньше вязкости суспензии в отсутствие ЛС.

Наличие экстремумов на кривых $\eta = f(C)$ можно объяснить и по данным зависимостей

$$\frac{\eta_0}{\eta_1} = f(C), \quad (59)$$

где η_0 и η_1 – динамические вязкости каолиновой суспензии без добавки ЛС и с добавкой соответственно (рис. 72).

Отношение вязкостей каолиновой суспензии до добавки ЛС и после нее можно рассматривать как величину, определяющую способность ЛС к диспергированию системы каолин–вода. Примечательно, что для лигносульфонатов, имеющих наиболее высокие ММ (58 000) и поверхностную активность, диспергирование каолиновой суспензии начинается с минимальной добавки и резко возрастает с дальнейшим увеличением ее количества, достигая более высоких

значений по сравнению с другими образцами во всем диапазоне исследованных концентраций (рис. 72, кривая 4). С уменьшением ММ лигносульфонатов наблюдается увеличение “стартовых” концентраций, при которых ЛС начинают диспергировать систему. Так, для образца с $M_w = 33\ 500$ эта величина составляет $3 \cdot 10^{-4}$ кмоль/кг, а для образца с $M_w = 25\ 000$ – $4,5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/кг. Таким образом, по абсолютной способности диспергировать суспензию в рассматриваемом интервале концентраций фракционированные ЛС также можно расположить в ряд по мере увеличения ММ.

Из проведенного эксперимента видно, что диспергирующая способность является важной качественной характеристикой, отражающей природу адсорбционных слоев лигносульфонатов, применяемых для стабилизации суспензий. В то же время ее можно рассматривать как структурно-чувствительную величину, определяющую состояние дисперсной системы. Соответствие характера изменения поверхностной активности ЛС их диспергирующей способности и минимальным значениям вязкости каолиновой суспензии, а также значениям максимальной адсорбции на межфазовых границах жидкость–газ и жидкость–твердое тело указывает на взаимосвязь между этими характеристиками. Таким образом, исследуя поверхностно-активные свойства лигносульфонатов и определяя основные величины, характеризующие структуру поверхностного слоя, можно предсказать такое важное эксплуатационное свойство, как диспергирующая способность и, наоборот, по характеру изменения диспергирующей способности поверхностно-активных реагентов можно предсказать поверхностную активность этих соединений. В этой связи и механизм диспергирования суспензий можно рассматривать с тех же позиций, что и механизм образования адсорбционных слоев при адсорбции ЛС на границах разделов жидкость–газ и жидкость–твердое тело.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Проблема улучшения потребительских свойств промышленных лигносульфонатов возникла одновременно с первыми попытками их применения. Многообразие технологических факторов, состав и свойства древесного сырья приводят, как правило, к чрезвычайно широкому разбросу характеристик качества ЛС как поверхностно-активных добавок. По этой причине лигносульфонаты не могут конкурировать с синтетическими тензидами, которые отличаются стабильностью химического состава и высокой эффективностью при применении. Значительное число научных разработок по улучшению потребительских свойств ЛС приводятся в серии монографий и обзоров [30, 41, 43, 73, 93, 97, 107, 114, 250, 256, 273–281, 283]. Наиболее активно разрабатываемыми направлениями улучшения показателей качества ЛС являются:

- очистка технических ЛС от примесей минерального происхождения и углеводов;
- мембранное разделение, позволяющее получать более однородные по ММ фракции;
- замена катиона или добавление солей, содержащих катион трехвалентный или большей валентности, что позволяет увеличивать высокомолекулярную фракцию, значительно повышать предельную адсорбцию и скорость ее достижения;
- введение функциональных групп, не присущих исходным ЛС, с получением хлор- и нитропроизводных, изменение содержания сульфоксильных, карбоксильных и гидроксильных групп;
- деструктивные и конденсационные превращения при физико-химическом воздействии;
- модифицирование химической структуры ЛС путем аминирования аммиаком, аминами и аминоспиртами по реакции Манниха, с образованием полиэлектролитных комплексов, а также рядом химических превращений.

4.1. ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

Лигносультонаты, переходящие в раствор на последовательных стадиях делигнификации, характеризуются различными молекулярными параметрами и гидродинамическими свойствами. Специфика формирования структуры ЛС в процессе варки, по-видимому, должна вносить существенный вклад в изменение поверхностной активности этих соединений. Исследование поверхностно-активных свойств ЛС, выделенных в процессе делигнификации, представляет интерес с точки зрения выявления кинетических стадий, ответственных за образование как наименее, так и наиболее поверхностно-активных ЛС, а также оценки вклада каждой из групп диффундирующих в раствор ЛС на интегральные адсорбционные свойства. В отличие от свойств древесных остатков отработанные варочные растворы, в том числе сульфитные щелока, отобранные на последовательных стадиях делигнификации, анализируются, как правило, по компонентному составу, содержанию функциональных групп и ММР производных лигнина. В то же время в литературе, за редким исключением [30, С. 222], отсутствуют какие-либо данные о влиянии продолжительности варки на потребительские или поверхностно-активные свойства ЛС. Поэтому в данном разделе представлены результаты исследования поверхностно-активных свойств и основных характеристик адсорбционного процесса лигносульфонатов, содержащихся в сульфитных щелоках, которые отбирались на последовательных стадиях варки.

Исследования проведены на образцах сульфитных щелоков, полученных в лабораторных условиях по различным температурно-временным графикам сульфитной варки (см. раздел 1.5). Характеристика процесса и образцов дана в табл. 15.

Изотермы поверхностного натяжения растворов, приготовленных непосредственно из сульфитных щелоков путем разбавления, показывают, что все отобранные образцы способны понижать поверхностное натяжение воды (рис. 73). Аналогично классическим ПАВ, наиболее резкое снижение поверхностного натяжения наблюдается в разбавленных растворах. При концентрации растворов $6 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³ изотермы выходят на плато, что соответствует сформировавшемуся адсорбционному слою. Результаты измерения поверхностного натяжения позволяют говорить о взаимосвязи между депрессией σ , с одной стороны, и продолжительностью варки, выходом древесного остатка и количеством удаленного лигнина, с другой. Наиболее наглядно это проявляется при сравнении максимальных значений депрессии по-

Характеристика процесса и исследуемых образцов

| № образца | Время варки, ч-мин | Выход древесного остатка, % | Количество удаленного лигнина, % | M_w |
|-----------|--------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------|
| 1 | 2-30 | 95,6 | 5,7 | 4000 |
| 6 | 3-30 | 87,7 | 2,0 | 5500 |
| 2 | 4-0 | 77,6 | 8,7 | 10 500 |
| 7 | 5-00 | 64,2 | 10,5 | 21 500 |
| 3 | 5-0 | 58,3 | 47,1 | 22 000 |
| 8 | 5-15 | 58,5 | 54,4 | 27 000 |
| 9 | 6-00 | 52,6 | 85,7 | 30 000 |
| 4 | 6-0 | 50,9 | 77,6 | 40 000 |
| 5 | 7-0 | 49,6 | 88,0 | 43 000 |
| 10 | 7-00 | 42,5 | 94,4 | 51 500 |

Примечание. Вариант 1 выделен.

верхностного натяжения, т. е. в условиях заполненного поверхностного слоя (рис. 74). При этом экспериментальные точки, полученные для образцов вариантов 1 и 2, в пределах ошибки измерений укладываются на одну зависимость. Обнаруженные зависимости можно разделить на два участка. Снижение выхода древесного остатка с ~95 до ~60 %, что соответствует удалению лигнина от ~5 до ~55 %, приводит к практически прямо пропорциональной депрессии поверхностного натяжения. В интервале выхода от ~60 до ~50 % и количестве удаленного лигнина от ~55 до ~90 % значительного понижения поверхностного натяжения воды в условиях сформировавшегося слоя не наблюдается. Углубление делигнификации до выхода древесного остатка ~40 % с удалением лигнина до 95 % сопровождается ростом $\Delta\sigma_{\max}$.

Сложный вид зависимостей максимальной депрессии поверхностного натяжения требует дополнительного рассмотрения. Действительно, снижение и последующая стабилизация $\Delta\sigma_{\max}$ на двух первых участках зависимостей (рис. 74) выглядит логично и хорошо соотносится с выводом раздела 1.5, согласно которому ММ лигносульфонатов, диффундирующих в раствор на последовательных стадиях варки, возрастает, а с увеличением M_w , как показано ранее, депрессия поверхностного натяжения увеличивается. Кроме того, измерения гидрофильно-липофильного соотношения молекул ЛС в исследуемых образцах свидетельствуют о том, что гидрофобность молекул, а следовательно, и их поверхностная активность пропорционально возрастают при снижении выхода древесного остатка (рис. 75). В этом

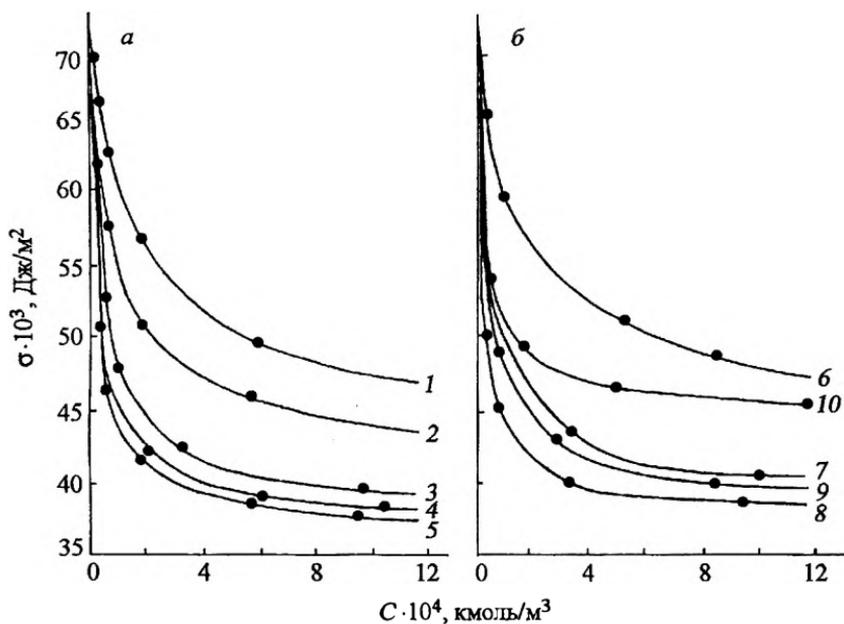


Рис. 73. Изотермы поверхностного натяжения ЛС, содержащихся в сульфитных шелоках вариантов 1 (а) и 2 (б).
Номера кривых соответствуют табл. 15

случае трудно объяснить резкое снижение $\Delta\sigma_{\max}$ на третьем участке кривой (см. рис. 74). По-видимому, резкое увеличение доли ВМФ с измененными конформационными характеристиками и функциональным составом приводит к изменению структуры заполненных адсорбционных слоев. Если данное предположение верно, то в первую очередь изменение структуры слоя отразится на величине посадочной площадки. Расчет площадей, занимаемых молекулами ЛС, в заполненном монослое показал, что не только вид зависимостей S_0 и $\Delta\sigma_{\max}$ от выхода древесного остатка и количества удаленного лигнина, но и локализация обсуждаемых участков совпадают (рис. 76).

То, что адсорбционные слои лигносульфонатов, отобранных на последовательных стадиях делигнификации, на границе раздела жидкость–газ различаются, подтверждается также видом изотерм адсорбции в координатах Лэнгмюра (рис. 77). Отличительной особенностью изотерм образцов, отобранных на последовательных стадиях варки, является то, что с увеличением времени варки начальный участок, соответствующий монослойному заполнению поверхности, заканчивается при более низких концентрациях и излом на изотер-

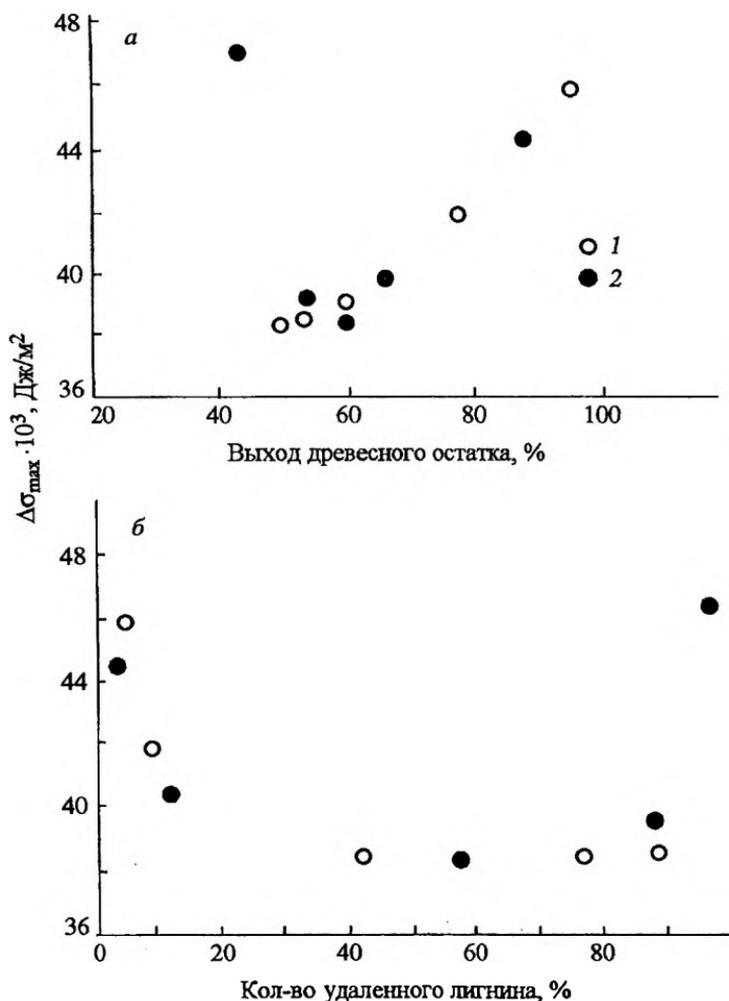


Рис. 74. Зависимость максимальной депрессии поверхностного натяжения от выхода древесного остатка (а) и количества удаленного лигнина (б):

1 - вариант 1, 2 - вариант 2

мах становится менее выраженным. Несмотря на различия в структуре адсорбционных слоев рассматриваемых ЛС, отклонение от прямолинейности изотерм в координатах уравнения Лэнгмюра экспериментально подтверждает полислоное заполнение поверхности исследованными образцами.

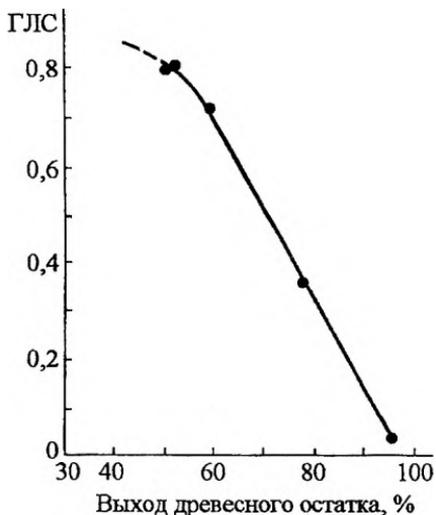


Рис. 75. Зависимость гидрофильно-липофильного соотношения молекул ЛС от выхода древесного остатка

Известно, что величины поверхностной активности (G) определяются отношением гидрофильных и гидрофобных частей молекул ПАВ. Снижение выхода древесного остатка сопровождается увеличением поверхностной активности, наиболее явно выраженном на участке 40–50 % выхода (см. рис. 80, *a*). Изменение G в зависимости от доли удаленного лигнина (см. рис. 80, *b*) происходит через плато, соответствующее образцам щелока, отобраным при 10–70 % удаленного лигнина.

Данный характер зависимостей коррелирует с таковым изменением ММ и гидрофильно-липофильного соотношения (см. рис. 75).

Как отмечено ранее, адсорбция лигносульфонатов на твердой поверхности позволяет получить приближенную к реальной информацию об эффективности их применения. В связи с этим исследовали адсорбционную способность ЛС, выделенных на кинетически последовательных стадиях делигнификации, на каолине.

Изотермы адсорбции на каолине свидетельствуют о том, что для всех исследованных концентраций количество сорбируемых лигносульфонатов увеличивается при снижении выхода древесного остатка (рис. 78). Для заполненного слоя такая зависимость имеет практически линейный вид на участке от 95 до 60 % (рис. 79). Дальнейшее углубление делигнификации от 60 до 50 % выхода приводит к более резкому росту функции. Однако при понижении выхода до 42 % наблюдается незначительное снижение способности ЛС адсорбироваться на каолине.

Таким образом, трансформация структуры молекул лигносульфонатов в процессе делигнификации приводит к изменению гидрофильно-липофильного соотношения молекул, поверхностной активности, способности сорбироваться на твердой фазе (каолине). С точки зрения применения в качестве поверхностно-активных добавок наибольшей эффективностью будут обладать ЛС от сульфитных варок с выходом древесного остатка 50–60 %.

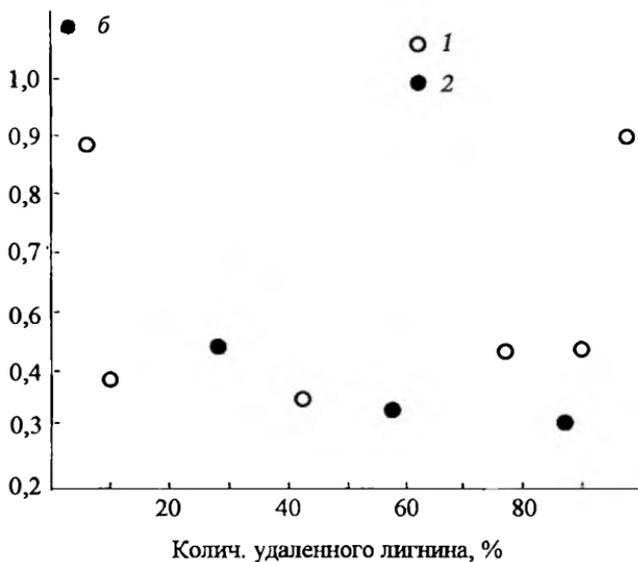
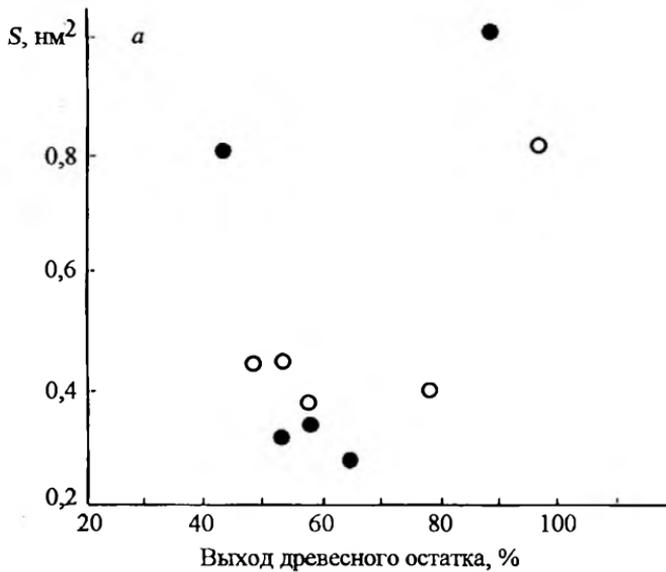


Рис. 76. Зависимость площади, занимаемой молекулами ЛИС в заполненном монослое, от выхода древесного остатка (*a*) и количества удаленного лигнина (*б*):

1 - вариант 1, 2 - вариант 2

Рис. 77. Изотермы адсорбции ЛС в координатах Ленгмюра.
Номера кривых соответствуют табл. 15

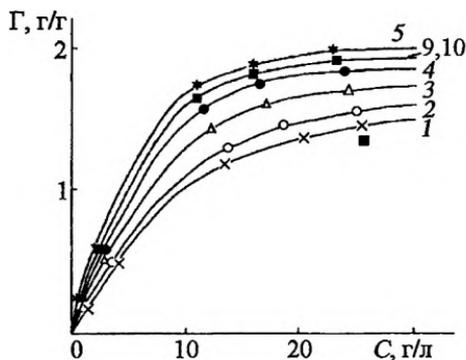
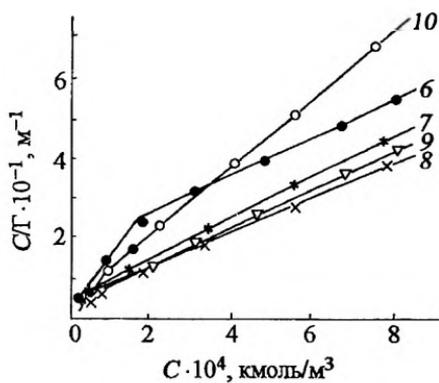


Рис. 78. Изотермы адсорбции на каолине ЛС, содержащихся в сульфитных щелоках.
Номера кривых соответствуют табл. 15

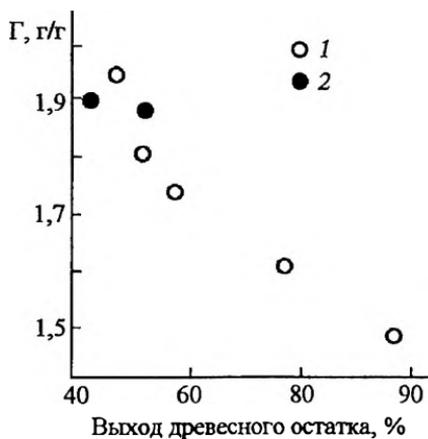


Рис. 79. Зависимость адсорбции на каолине от выхода древесного остатка:
1 — вариант 1, 2 — вариант 2

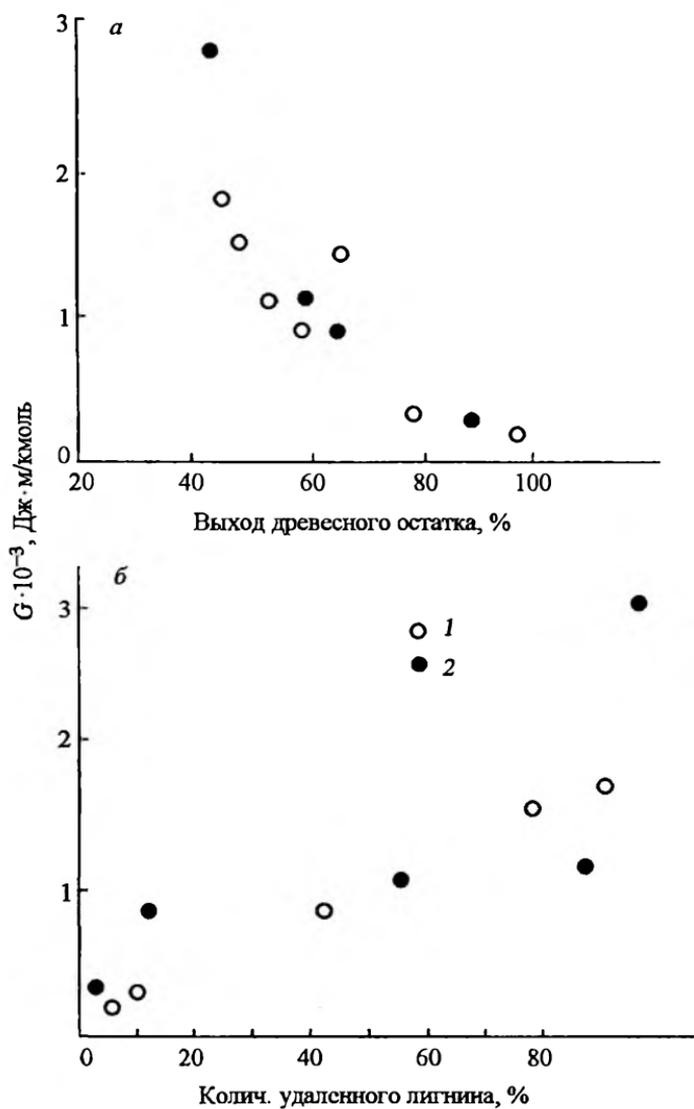


Рис. 80. Зависимость поверхностной активности от выхода древесного остатка (а) и количества удаленного лигнина (б):
1 – вариант 1, 2 – вариант 2

4.2. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДОЙ ОДНОВАЛЕНТНОГО КАТИОНА

Сульфит-целлюлозные предприятия в зависимости от основания варочной кислоты выпускают натриевые, кальций-натриевые, аммонийные, кальций-аммонийные и магниевые соли лигносульфоновых кислот – технические лигносульфонаты. По литературным данным, катионный состав ЛС оказывает влияние на адсорбционные [93, 95, 98, 105, 260] и потребительские [93, 95, 336, 337] свойства. Поэтому оценка влияния природы одновалентного катиона, входящего в состав ЛС, на их поверхностно-активные свойства позволит расширить представления о специфике адсорбционного поведения ЛС на межфазовых границах.

Известно, что лигносульфонаты представляют собой многокомпонентную систему, состав которой меняется в зависимости от породного состава древесины, взятого на варку, состава варочной кислоты, степени делигнификации, условий подготовки щелока к биохимической переработке, полноты утилизации углеводов из щелока и режима упаривания сульфитно-дрожжевой бражки [93, 154, 287, 338, 339]. В связи с этим компонентный состав и физико-химические свойства ЛС, выпускаемых даже одним предприятием, могут существенно изменяться, что затрудняет проведение исследований. Для получения образцов ЛС, различающихся природой одновалентного катиона, но однотипных по компонентному составу и ММР, нами использовалась способность лигносульфонатов к катионному обмену. Все образцы для исследований были получены переводом лабораторного образца ЛС, выработанного путем варки еловой древесины с кислотой на Na-основании по традиционным для сульфитного процесса параметрам с последующим биохимическим обессахариванием и сушкой в лиофильных условиях. Полученные ЛС переводили в H^+ -форму на катионите КУ-2-8 и нейтрализовали до pH 6,2 растворами щелочей, содержащими соответствующие катионы (табл. 16).

Изотермы поверхностного натяжения и соответствующие им изотермы адсорбции показывают (рис. 81), что поверхностная активность лигносульфонатов зависит от природы входящего в их состав катиона. По максимальной депрессии σ все образцы располагаются в ряд: ЛС H^+ > ЛС NH_4^+ > ЛС $_{исх}$ > ЛС Li^+ > ЛС Na^+ > ЛС K^+ > ЛС Cs^+ . Расчеты величин поверхностной активности с незначительными отклонениями подтвердили существование указанной зависимости. Образец исходных ЛС в указанных рядах занимает промежуточное положение, отличное от ЛС Na^+ , полученного катионным обменом, что связано, по-видимому, с неполным замещением ионов H^+ в сульфогруппах на катион варочной кислоты Na^+ , так как pH ЛС $_{исх}$ равен 4,5.

Характеристика лигносульфонатов различного катионного состава

| Образец | M_n | Массовая доля, % к а.с.в. | | | |
|-------------------|--------|---------------------------|-----------------------|------|---------|
| | | $S_{орг}$ | Редуцирующие вещества | Зола | OSN_2 |
| ЛС _{исх} | 41 000 | 10,7 | 7,7 | 12,3 | 8,3 |
| ЛС H^+ | 41 000 | 11,3 | 7,1 | 3,0 | 8,8 |
| ЛС Li^+ | 43 500 | 10,3 | 8,0 | 12,5 | 8,8 |
| ЛС Na^+ | 39 000 | 10,7 | 7,8 | 13,5 | 8,2 |
| ЛС K^+ | 38 000 | 10,8 | 8,6 | 10,6 | 7,8 |
| ЛС Cs^+ | 40 000 | 10,6 | 8,2 | 11,9 | 8,4 |
| ЛС NH_4^+ | 41 000 | 10,4 | 7,6 | 3,4 | 8,6 |

Природа катиона определяет энергетику процессов, протекающих в межфазном слое, поскольку наблюдается прямо пропорциональное увеличение теплот адсорбции с ростом поверхностной активности анализируемых лигносульфонатов (рис. 82, *а*). Количественной мерой оценки влияния природы катиона на поверхностную активность ЛС может служить теплота сольватации, т. е. теплота, выделяющаяся при переходе из неводной среды в водную. Действительно, увеличение поверхностной активности ЛС сопровождается повышением величины ΔH (рис. 82, *б*) и указывает на то, что толщина гидратной оболочки у молекул ЛС цезия больше, чем у соответствующих молекул ЛС калия, натрия, лития и протонной формы. От толщины гидратной оболочки, в которую заключен катион, будет зависеть их способность поляризовать ту функциональную группу в молекуле ЛС, с которой он непосредственно связан.

Молекулы ЛС в водном растворе можно рассматривать как гидратный комплекс $ЛС-(SO_3^- \cdot xH_2O)(Me^+ \cdot yH_2O)$. Чтобы он был термодинамически устойчив, т. е. имел минимальное значение свободной энергии, заряды составных частей должны быть взаимно нейтрализованы. Нейтрализация положительно и отрицательно заряженных частиц в растворе зависит от величины диэлектрической проницаемости среды, так как уравнивание разноименных зарядов по абсолютной величине будет проходить через координирование (гидратацию) вокруг каждого из взаимодействующих ионов различного количества молекул диэлектрика, в данном случае воды. Например, ион цезия, имеющий более низкое значение теплоты гидратации по сравнению с ионами K^+ , Na^+ и Li^+ [340], будет координировать вокруг себя меньшее количество молекул воды, и в результате анион $-SO_3^-$,

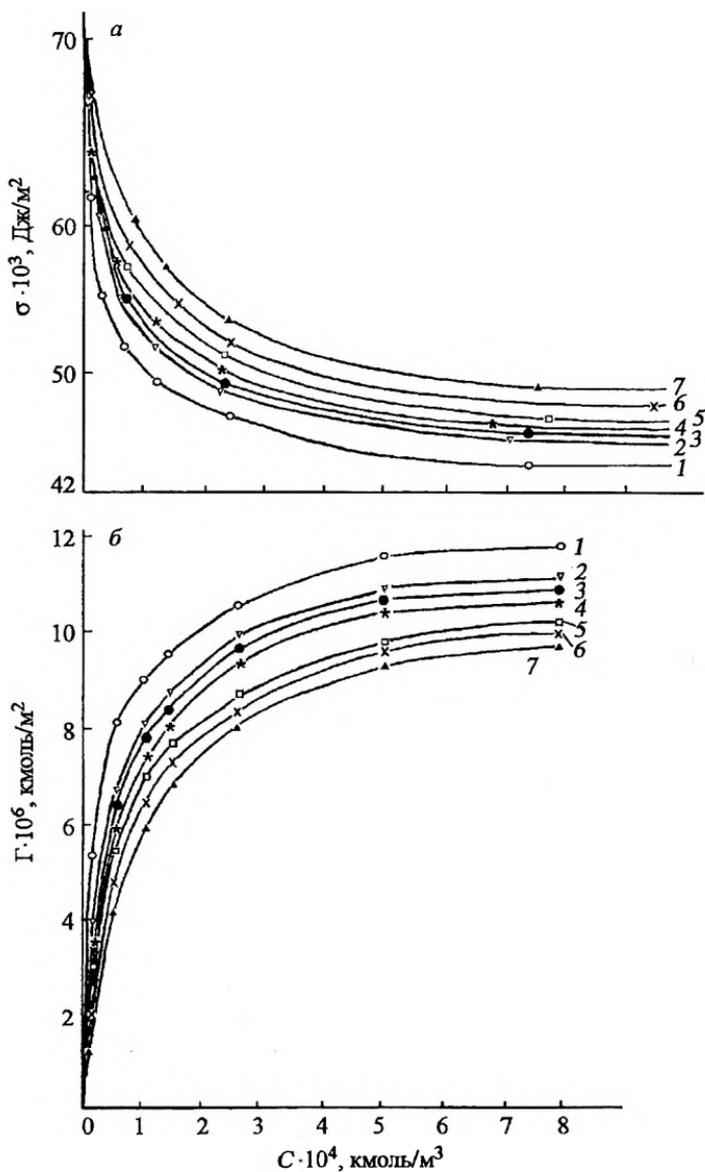


Рис. 81. Изотермы поверхностного натяжения (а) и избыточной адсорбции (б):
 1 - ЛСН⁺, 2 - ЛС NH₄⁺, 3 - ЛС_{век}, 4 - ЛС Li⁺, 5 - ЛС Na⁺, 6 - ЛСК⁺, 7 - ЛС Cs⁺

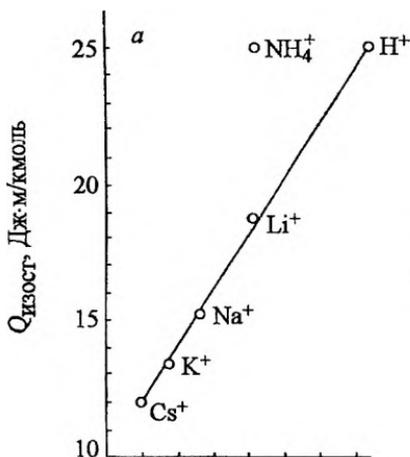
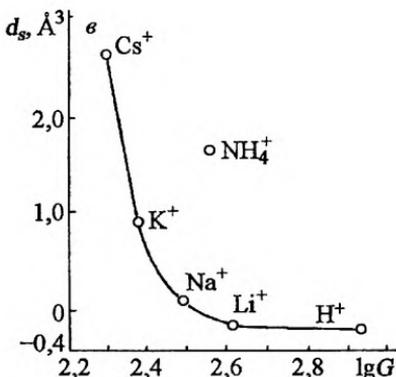
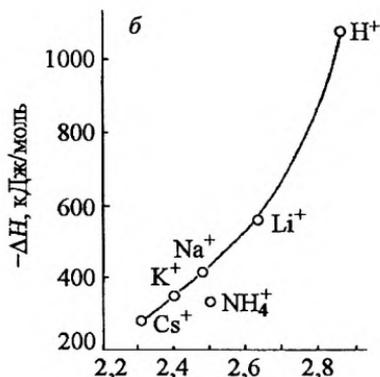


Рис. 82. Зависимость теплоты адсорбции (а), теплоты гидратации (б) и поляризуемости ионов (в) в водных растворах ЛС



принадлежащий молекуле ЛС, будет гидратирован сильнее, чем под влиянием тех же ионов K^+ , Na^+ и Li^+ . Такая способность рассматриваемых катионов по-разному влиять на координационное число должна отразиться и на величине поверхностной активности молекул лигносульфонатов. Это подтверждают экспериментальные данные (рис. 82, в). Действительно ЛС Cs^+ оказывается менее поверхностно активным, чем ЛС K^+ , ЛС Na^+ и ЛС Li^+ , поскольку сильнее втягивается молекулами воды в объемную часть раствора. Соответственно, молекулы ЛС цезия медленнее диффундируют в поверхностный слой и быстрее покидают его, о чем свидетельствуют и величины времен адсорбции для указанных образцов (табл. 17). Те же молекулы ЛС, но в литиевой форме более поверхностно активны вследствие меньшего средства гидрат-комплекса к окружающим молекулам

Значения основных параметров процесса адсорбции ЛС различного катионного состава на границе водный раствор – воздух

| Образец | G_s , Дж·м/кмоль | S_0 , км ² | $Q_{\text{адсорб.}}$, кДж/моль | Низкоконцентрированные растворы | | | Высококонцентрированные растворы | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| | | | | $K_p \cdot 10^{-4}$ | $K_a \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ | $K_r \cdot 10^9, \text{с}^{-1}$ | $t \cdot 10^8, \text{с}$ | $K_p \cdot 10^{-4}$ | $K_a \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ | $K_r \cdot 10^{10}, \text{с}^{-1}$ | $t \cdot 10^9, \text{с}$ |
| ЛС _{нек} | 444 | 0,90 | 21,2 | 2,8 | 1,2 | 4,4 | 1,8 | 1,2 | 2,1 | 1,7 | 8,2 |
| ЛС Н ⁺ | 900 | 0,80 | 25,0 | 4,3 | 3,1 | 7,3 | 4,5 | 2,5 | 0,1 | 0,1 | 25,6 |
| ЛС Li ⁺ | 468 | 0,62 | 21,0 | 3,0 | 0,6 | 3,0 | 1,5 | 1,4 | 15,0 | 10,4 | 7,0 |
| ЛС Na ⁺ | 269 | 1,04 | 15,2 | 1,9 | 0,5 | 2,3 | 1,4 | 1,2 | 8,7 | 7,7 | 7,8 |
| ЛС К ⁺ | 253 | 1,24 | 13,2 | 1,6 | 0,4 | 2,3 | 1,3 | 1,1 | 6,3 | 6,1 | 8,7 |
| ЛС Cs ⁺ | 200 | 1,56 | 11,0 | 1,3 | 0,3 | 2,2 | 1,3 | 1,0 | 5,9 | 6,0 | 7,0 |
| ЛС NH ₄ ⁺ | 355 | 1,78 | 24,8 | 3,0 | 0,5 | 1,6 | 2,7 | 1,8 | 6,4 | 3,5 | 16,0 |

воды. Полученные зависимости свидетельствуют о корреляции между поверхностной активностью ЛС и термодинамическими параметрами адсорбции и гидратации, поляризуемостью ионов (α_s).

В отличие от ионов щелочных металлов протонная форма ЛС отклоняется от корреляционных зависимостей, а аммонийная не укладывается на них. По-видимому, NH_4^+ и H^+ способны специфически координировать вокруг себя диполи воды за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. Кроме того, ЛС H^+ образует кислую среду, что, безусловно, отличает этот образец от солевых форм ЛС Me^+ , от нейтрализованных до рН 6,2.

От степени сольватации катиона зависит также площадь, занимаемая молекулой лигносульфонатов в пограничном слое. С уменьшением объема иона увеличивается плотность электрического заряда, приходящегося на фенилпропановую единицу ЛС, что приводит к сжатию ФПЕ и как следствие снижению площадей, занимаемых молекулами в заполненном монослое (см. табл. 17), а в свою очередь величины S_0 определяют поверхностную активность ЛС.

Природа входящего в макромолекулу лигносульфонатов катиона обуславливает и зависимость изменения констант скоростей адсорбции и десорбции от энергетических параметров адсорбционного процесса (см. табл. 17). В области монослойного заполнения с ростом теплот сольватации и адсорбции и снижением поляризуемости в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ наблюдается симбатное повышение констант скоростей прямого и обратного процесса, а для ионов H^+ и NH_4^+ характерен преобладающий рост K_a . В условиях сформировавшегося поверхностного слоя тенденция изменения K_a и K_d ЛС в литиевой, натриевой, калиевой и цезиевой формах меняют знак на противоположный, а в протонной и аммонийной формах изменяется не только знак, но и сам характер зависимости.

Полученные результаты не только дают информацию о влиянии природы катиона на механизм адсорбции ЛС на поверхности раздела жидкость–газ, но и подтверждают правильность ранее обоснованных нами общих закономерностей адсорбционного поведения ЛС на межфазовых границах. Как и в случае фракционированных ЛС, различающихся по ММР, наличие флуктуаций на кривых $\beta^{-1} = f(\Gamma/\Gamma_m)$ (рис. 83) в области высоких степеней заполнения (0,6–0,8) поверхности раздела фаз свидетельствует о сложных энергетических процессах, протекающих при перестройке макромолекул ЛС с образованием покрытий по типу конденсированных пленок. Еще одним экспериментальным подтверждением возможности агрегирования молекул ЛС в пограничном слое служат изломы на изотермах адсорбции, представленных в координатах уравнения Лэнгмюра (рис. 84).

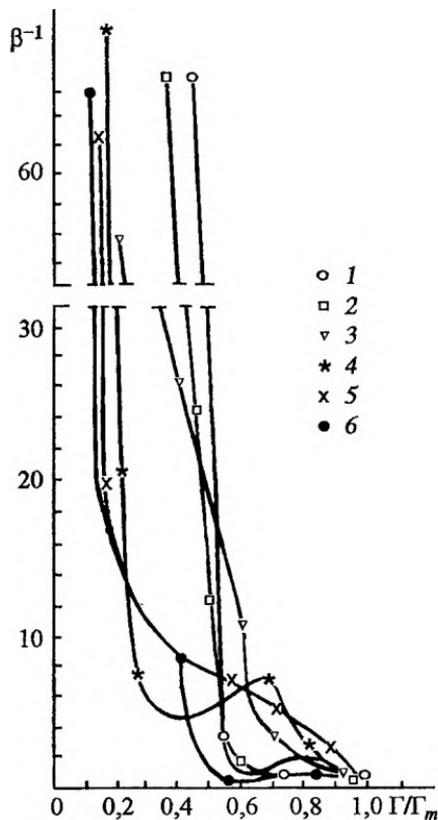


Рис. 83. Зависимость коэффициента β^{-1} от степени заполнения адсорбционного слоя для ЛС различного катионного состава: 1 - ЛС H^+ , 2 - ЛС Na^+ , 3 - ЛС NH_4^+ , 4 - ЛС Li^+ , 5 - ЛС K^+ , 6 - ЛС_{ккс}

Рис. 84. Изотермы адсорбции ЛС различного катионного состава на границе раздела жидкость-газ в координатах уравнения Лэнгмюра: 1 - ЛС H^+ , 2 - ЛС NH_4^+ , 3 - ЛС Li^+ , 4 - ЛС_{ккс}, 5 - ЛС Na^+ , 6 - ЛС K^+

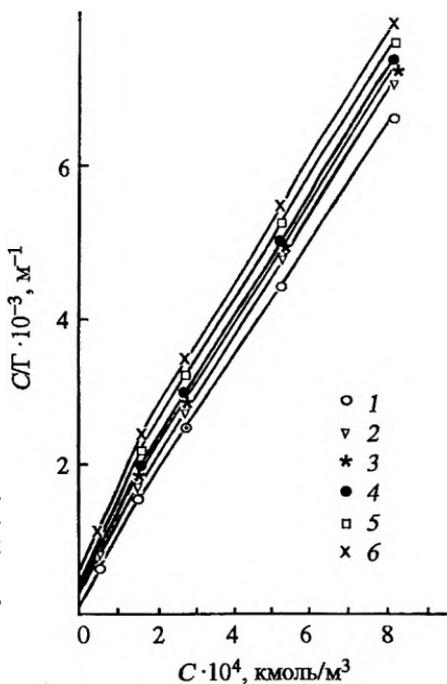
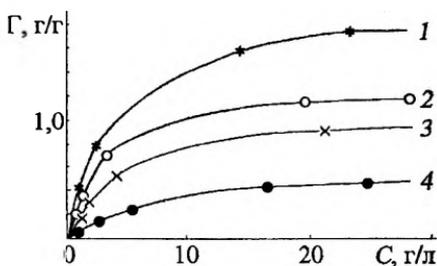


Рис. 85. Изотермы адсорбции на каолине:
1 – ЛС Li^+ , 2 – ЛС Na^+ , 3 – ЛС K^+ , 4 – ЛС Cs^+



Лигносulfонаты с различными катионами значительно различаются не только по величине поверхностной активности, но и по способности адсорбироваться из растворов на каолиновой поверхности. В ряду катионов щелочных металлов наблюдается прямая зависимость между поверхностной активностью и величиной адсорбции на каолине.

Например, ЛС Li^+ имеет и наибольшее значение G (см. табл. 17) и более высокие значения адсорбции на твердой фазе по сравнению с лигносульфонатами натрия, калия и цезия (рис. 85). Полученные зависимости подтверждают влияние катионного состава ЛС на адсорбционные свойства посредством энергетических характеристик ионов.

Таким образом, изучение поверхностно-активных свойств лигносульфонатов различного катионного состава позволило установить влияние природы иона на весь комплекс адсорбционных характеристик, объяснить основные закономерности их поведения в объеме и на границе раздела фаз через энергетические величины поляризуемости, теплот сольватации и адсорбции, которые в дальнейшем, по-видимому, могут использоваться в качестве критериев оценки поверхностно-активных свойств ЛС. Катионный обмен может рассматриваться как один из способов модифицирования ЛС, позволяющий регулировать их поверхностную активность.

4.3. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Одним из способов модифицирования химической структуры лигносульфонатов, который применяется в промышленности, является щелочной гидролиз. Процесс щелочного гидролиза ЛС используется в целях получения низкомолекулярных ароматических альдегидов, в первую очередь ванилина. Ранее достаточно подробно рассмотрены вопросы механизма щелочного гидролиза ЛС, осуществлена идентификация мономерных продуктов реакции, разработаны технологические режимы получения ванилина [32, 93, 256, 278, 341]. В то же время исследования полимерного субстрата в процессе щелочного гидролиза ограничиваются в основном возможными направлениями утилизации так называемых кислотонерастворимых смол. В насто-

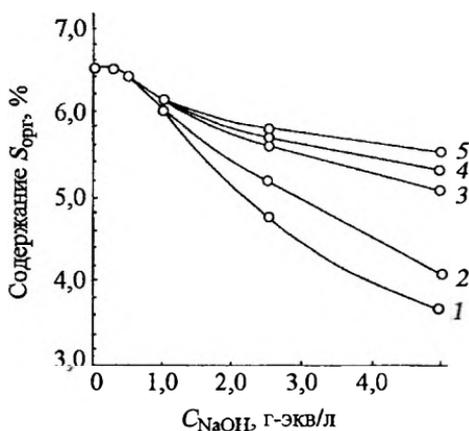


Рис. 86. Зависимость содержания серы в гидролизованых ЛС от концентрации гидроксида натрия.

$T_{обр}$, °C: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 80, 4 – 70, 5 – 60

ящем разделе обсуждается экспериментальный материал по изменению функционального и молекулярно-массового составов, а также поверхностной активности ЛС при щелочной обработке.

В качестве исходного материала выбраны технические лигносульфонаты натрия Архангельского ЦБК.

Обработка проводилась в среде гидроксида натрия с концентрацией 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 г-экв/л при температурах 60, 70, 80, 90 и 100 °C в течение 3 ч при постоянном перемешивании в термостатированной колбе с обратным холодильником.

Анализ изменения функционального состава показывает (табл. 18), что ожидаемого деметоксилирования лигносульфонатов не наблюдается. В то же время увеличение содержания общих и фенольных гидроксильных групп, наиболее значительное при повышенных температурах и концентрациях NaOH, позволяет говорить о гидролизе простых эфирных связей в молекулах. С точки зрения влияния на поверхностную активность наибольший интерес представляет определение содержания серы, находящейся в связанном с органическим радикалом состоянии, т.е. в составе сульфогруппы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при низкой концентрации основания в растворе (0,1; 0,3; 0,5 г-экв/л) сколько-нибудь значительного изменения содержания $S_{орг}$ не наблюдается вне зависимости от температуры обработки (рис. 86). Повышение концентрации NaOH до 1,0 – 5,0 г-экв/л приводит к десульфированию ЛС. В этом случае количество отщепляемой серы тем больше, чем выше температура обработки и содержание гидроксида натрия в растворе. Минимальное значение $S_{орг}$ (образец № 30 в табл. 18) составляет 3,7%, что примерно в 2 раза меньше по сравнению с исходными ЛС. Несмотря на значительное снижение содержания серы, гидролизованные образцы не теряют способности растворяться в воде.

Исходя из анализа изменения функционального состава логично предположить, что обработка ЛС в среде гидроксида натрия сопровождается изменением ММР. Гель-хроматограммы исходного и гид-

Таблица 18

Функциональный состав ЛС, подвергнутых щелочной обработке

| № п. п. | Концентрация NaOH, г-экв/л | Содержание функциональных групп, % к орг. веществу | | |
|---------|-------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| | | ОН ₁ | ОН _{общ} | ОН _{фен} |
| | | <i>T</i> _{обр} 60 °С | | |
| 1 | 0,1 | 10,4 | 7,0 | — |
| 2 | 0,3 | 10,9 | 8,6 | — |
| 3 | 0,5 | 10,5 | 8,8 | — |
| 4 | 1,0 | 11,0 | 12,1 | — |
| 5 | 2,5 | 10,9 | 14,5 | — |
| 6 | 5,0 | 10,7 | 15,0 | — |
| | | <i>T</i> _{обр} 70 °С | | |
| 7 | 0,1 | 10,4 | 7,2 | 2,9 |
| 8 | 0,3 | 10,2 | 8,3 | 3,0 |
| 9 | 0,5 | 10,6 | 10,4 | 3,2 |
| 10 | 1,0 | 9,9 | 11,6 | 3,3 |
| 11 | 2,5 | 10,1 | 13,9 | 3,0 |
| 12 | 5,0 | 10,1 | 14,0 | 3,1 |
| | | <i>T</i> _{обр} 80 °С | | |
| 13 | 0,1 | 10,4 | 7,7 | — |
| 14 | 0,3 | 10,6 | 8,2 | — |
| 15 | 0,5 | 10,1 | 8,3 | — |
| 16 | 1,0 | 9,7 | 10,4 | — |
| 17 | 2,5 | 9,4 | 13,0 | — |
| 18 | 5,0 | 10,0 | 12,9 | — |
| | | <i>T</i> _{обр} 90 °С | | |
| 19 | 0,1 | 10,2 | 7,4 | — |
| 20 | 0,3 | 10,5 | 8,9 | — |
| 21 | 0,5 | 10,5 | 8,7 | — |
| 22 | 1,0 | 10,2 | 12,3 | — |
| 23 | 2,5 | 9,9 | 13,6 | — |
| 24 | 5,0 | 9,8 | 13,7 | — |
| | | <i>T</i> _{обр} 100 °С | | |
| 25 | 0,1 | 10,4 | 7,5 | 3,0 |
| 26 | 0,3 | 10,5 | 8,5 | 2,9 |
| 27 | 0,5 | 10,1 | 8,5 | 3,5 |
| 28 | 1,0 | 10,6 | 10,9 | 3,7 |
| 29 | 2,5 | 10,2 | 13,2 | 4,1 |
| 30 | 5,0 | 10,0 | 13,9 | 4,3 |

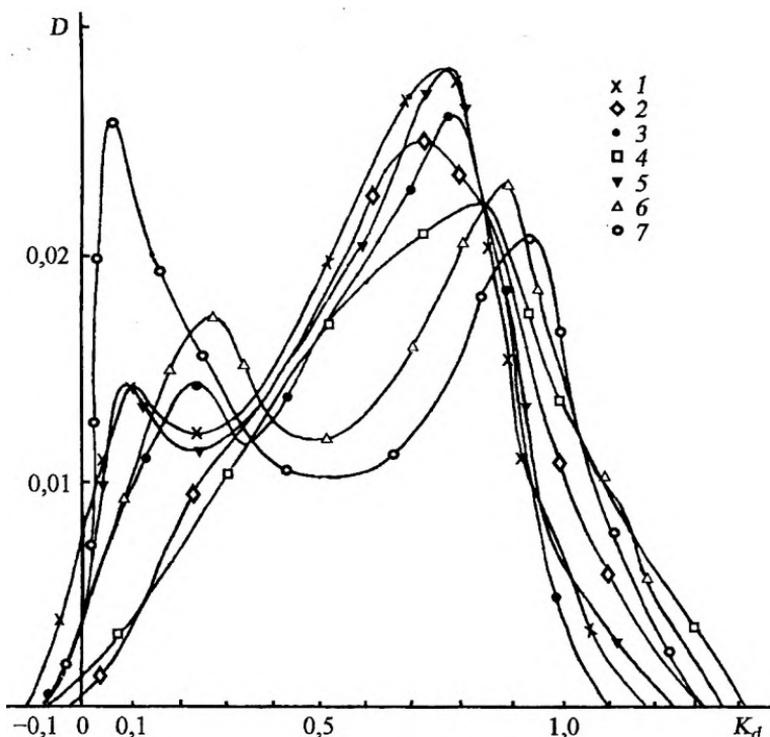


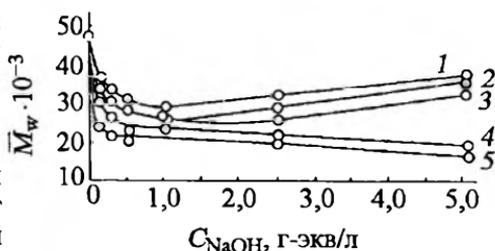
Рис. 87. Гель-хроматограммы исходного (1) и гидролизованных ЛС при концентрации гидроксида натрия, г-экв/л: 0,1 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 1,0 (5), 2,5 (6), 5,0 (7). $T_{обp} = 90^{\circ}\text{C}$

ролизovaných лигносульфонатов на смесиевой колонке Сефадекс G-200 : G-100 : G-75 (0,25 : 0,25 : 0,5) в водно-солевом буфере pH 6,85 (рис. 87) подтверждают данное предположение. Действительно, если хроматограмма исходного ЛС имеет бимодальный вид, то обработка при концентрациях основания уже 0,1 и 0,3 г-экв/л приводит к снижению массовой доли и возрастанию коэффициента распределения, соответствующих высокомолекулярному пику.

Гидролиз лигносульфонатов в среде 0,5 и 1,0 г-экв/л NaOH позволяет получить образцы с мономодальным ММР, где высокомолекулярная фракция отсутствует. Однако при дальнейшем повышении концентрации гидроксида натрия ММР вновь становится бимодальным, причем после обработки в среде 5,0 г-экв/л NaOH доля ВМФ значительно больше, чем в исходном образце. Приведенное обсуждение основано на результатах анализа образцов, обработанных при температуре 90 °С. Подобные результаты обнаруживаются в сериях при тем-

Рис. 88. Зависимость среднемассовой ММ гидролизованных ЛС от концентрации гидроксида натрия.

$T_{гидр}$, °С: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 80, 4 – 70, 5 – 60



пературах гидролиза 80 и 100 °С, о чем свидетельствуют зависимости среднемассовой молекулярной массы от концентрации основания (рис. 88). Для ЛС, подвергнутых щелочной обработке при 60 и 70 °С, зависимость ММ от содержания гидроксида натрия в растворе более проста. На участке от 0 до 0,5 г-экв/л NaOH молекулярная масса ЛС резко снижается в 1,5–2 раза и затем не изменяется вплоть до концентрации хлорида натрия 5,0 г-экв/л.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что щелочной гидролиз лигносульфонатов в присутствии кислорода воздуха сопровождается изменением молекулярно-массового распределения. При всех исследуемых концентрациях NaOH протекают реакции гидролитической деструкции молекул ЛС. Увеличение содержания гидроксида натрия в растворе более 1,0 г-экв/л и повышение температуры до 80–100 °С приводит к возрастанию доли высокомолекулярных фракций в ЛС, что может быть результатом как вторичных конденсационных превращений, так и усиления ассоциативных взаимодействий вследствие ухудшения растворимости десульфированных молекул.

Превращение макромолекулярной структуры лигносульфонатов при щелочном гидролизе отражается на их поверхностной активности. Влияние гидролиза на поверхностную активность ЛС целесообразно проследить на серии образцов с температурой обработки 90 °С, подробно проанализированной выше по изменению ММР. В результате гидролиза ЛС в среде NaOH с концентрацией 0,1–0,5 г-экв/л снижается ММ образца при практически неизменном содержании органически связанной серы. Такие изменения структуры молекул ЛС должны привести к снижению их поверхностной активности, что и наблюдается на стартовом интервале зависимости G от концентрации NaOH (рис. 89, кривая 2). При гидролизе ЛС в более концентрированном щелочном растворе увеличивается ММ и снижается содержание $S_{ср}$ и как следствие поверхностная активность образцов увеличивается. Аналогичные изменения наблюдаются для других температурных серий (рис. 89). Необходимо отметить сходство механизма адсорбции на границе жидкость–газ гидролизованных и негидролизованных ЛС, проявляющееся в однотипном характере изо-

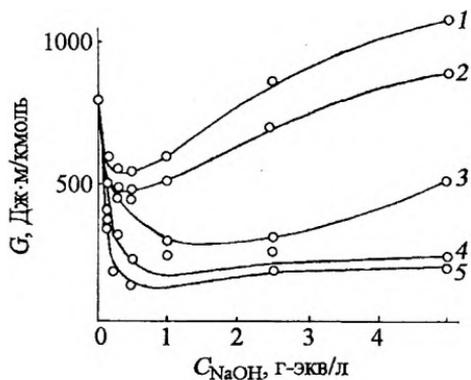


Рис. 89. Зависимость поверхностной активности гидролизovaných ЛС от концентрации гидроксида натрия.

$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$: 1 – 100, 2 – 90, 3 – 80, 4 – 70, 5 – 60

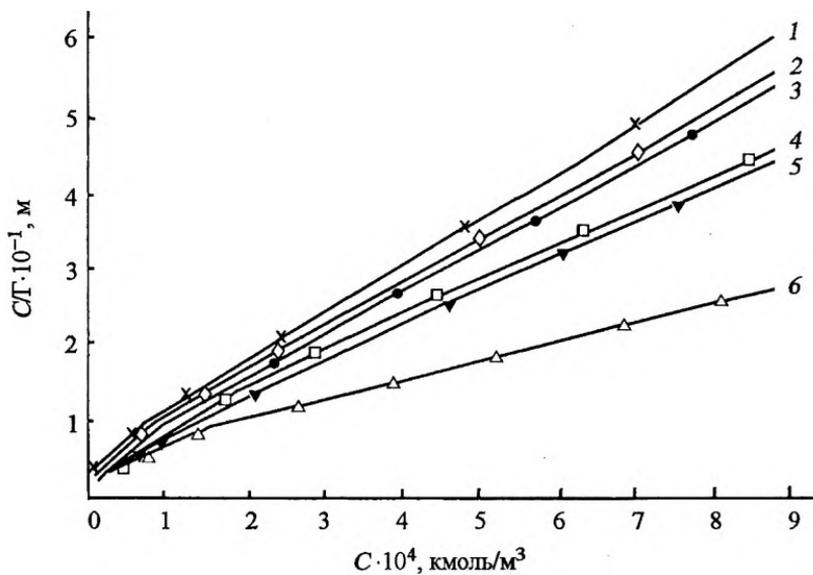


Рис. 90. Изотермы адсорбции исходного (1) и гидролизovaných ЛС на границе раздела жидкость–газ в координатах уравнения Лэнгмюра при концентрации гидроксида натрия, г-экв/л: 0,1 (2), 0,3 (3), 0,5 (4), 1,0 (5), 2,5 (6)

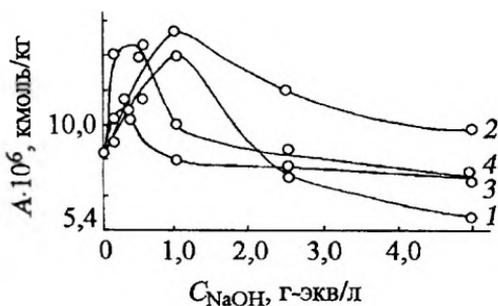
Рис. 91. Зависимость максимальной адсорбции на каолине гидролизован-ных ЛС от концентрации гидроксида натрия.

$T_{\text{обп}}, ^\circ\text{C}$: 1 - 100, 2 - 90, 3 - 80, 4 - 70

терм Лэнгмюра (рис. 90), т. е. полислоное заполнение адсорбционного слоя, предложенное для ЛС, свойственно и модифицированным в процессе щелочной обработки образцам.

Различие между негидролизован-ными и гидролизован-ными лигносульфонатами состоит в том, что если для первых с увеличением поверхностной активности максимальная адсорбция на каолине возрастает, то для обработанных в щелочных условиях образцов такой последовательности не наблюдается. Например, поверхностная активность гидролизован-ных ЛС при малых концентрациях NaOH уменьшается (см. рис. 88), а максимальная адсорбция на каолине возрастает (рис. 91). Причина этого заключается во влиянии гидратированной поверхности каолина, которую нельзя рассматривать как инертную. Если межмолекулярные взаимодействия на границе жидкость-газ носят дисперсионный характер, то наличие на поверхности алюмосиликатов льюисовых и брэндстедовских центров обуславливает сродство твердой поверхности каолина органическим соединениям с различной нуклео- или электрофильностью и тем самым определяет характер их адсорбционного процесса. Поэтому адсорбции десульфированных молекул ЛС на границах разделов жидкость-газ и жидкость-твердое тело не совпадают.

Таким образом, превращения макромолекулярной структуры лигносульфонатов в процессе щелочного гидролиза вызывают изменение их поверхностно-активных свойств, давая возможность получения поверхностно-активных добавок широкого диапазона действия от смачивателей (обработка 0,1–0,5 г-экв/л NaOH при 60...70 °С) до диспергаторов и стабилизаторов гидрофобных материалов (обработка 2,5–5,0 г-экв/л NaOH при 80...100 °С).



4.4. УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Одной из основных задач при производстве лигносульфонатов является стабилизация их потребительских свойств. В свою очередь стабилизация и улучшение качества ЛС при их применении как по-

верхностно-активных добавок могут быть обеспечены путем фракционирования по молекулярной массе. Перспективным в данном аспекте выглядит метод ультрафильтрации.

Известно, что применительно к отработанным сульфитным щелокам ультрафильтрация используется для концентрирования растворов [289, 294–296, 301, 342–345], отделения минеральных примесей и углеводов [289, 292–296, 301, 343, 346], фракционирования лигносульфонатов [291–293, 297, 298, 300, 301, 347, 348]. Положительная особенность мембранных методов – ситовой характер разделения растворенных компонентов, не связанных с фазовыми переходами в разделяемых системах. Вследствие этого преимуществами мембранной технологии являются отсутствие химического воздействия на разделяемый объект, относительно низкие энергозатраты, простота аппаратного оформления, технологичность и высокая экономическая эффективность [349]. Вместе с тем необходимо учитывать недостаточно высокую разрешающую способность мембран, в результате чего удовлетворительное разделение компонентов достигается в том случае, если их ММ различаются в 20–1000 раз [349].

В литературе имеются сведения о влиянии давления, температуры, типа и размеров пор мембраны на фракционирование лигносульфонатов [292–302]. Кроме того, при ультрафильтрации ЛС реализуется не только ситовой эффект, но и эффекты уменьшения размеров пор в результате взаимодействия растворенного вещества с мембраной (динамическая мембрана) и отложения на поверхности ультрафильтра гелевого слоя (концентрационная поляризация). Данные эффекты влияют и на производительность, и на разделительные характеристики мембраны, в том числе на кривую молекулярно-массового задержания [350–355].

Образование динамической мембраны связано с адсорбцией молекул на поверхности и в порах полупроницаемых мембран. Поэтому для выявления механизма ультрафильтрационного фракционирования лигносульфонатов необходимо установить корреляцию между поверхностной активностью и мембранной задержкой этих соединений. Оценка поверхностно-активных свойств продуктов мембранного разделения ЛС представляет интерес с точки зрения получения стабильных по характеристикам качества товарных продуктов.

Эксперименты по ультрафильтрации лигносульфонатов проводили на стандартной ультрафильтрационной ячейке ФМ 02-1000 емкостью 1000 см³ и площадью мембраны 95 см² при скорости вращения мешалки 25–27 рад/с. Рабочее давление изменяли в диапазоне 0,1–0,5 МПа. Температура растворов 20 ± 2 °С. Применяли ультрафиль-

трационные мембраны серии УАМ (ацетатцеллюлозные) и ПСУ (полисульфонамидные).

Предварительный этап исследований заключался в выборе мембраны и условий проведения процесса. На основании большого объема экспериментальных материалов (табл. 19) установлено, что по производительности, коэффициенту задержания, степени очистки от редуцирующих веществ и минеральных примесей лучшие показатели достигаются при использовании мембраны ПСУ-70 и давлении 0,4 МПа. Дополнительным преимуществом мембраны ПСУ-70 перед мембранами серии УАМ является лучшая разделительная способность, так как кривые молекулярно-массового задержания для УАМ-150, УАМ-300 и УАМ-500 отклоняются от классического S-образного вида (рис. 92), что свидетельствует об их неоднородности по размерам пор.

Сравнительный анализ результатов ультрафильтрации последрозжелевой бражки разных предприятий (табл. 20) на мембране ПСУ-70 позволяет говорить, что при давлении 0,4 МПа концентрирование растворов сопровождается удовлетворительным разделением по лигносульфонатам с получением более узкодисперсных продуктов. То, что мембрана ПСУ-70 эффективно работает при концентрировании-фракционировании ЛС, подтверждается данными табл. 21 и рис. 93, 94, согласно которым кривые ММЗ, значения номинально отсекаемых (M_p) и задерживаемых (M_0) ММ концентратов Архангельского ЦБК, Котласского ЦБК и Калининградского ЦБЗ-1 практически совпадают. Увеличение содержания основного вещества (лигносульфонатов) в мембранных концентратах, снижение степени полидисперсности при возрастании ММ должны обеспечивать не только стабилизацию, но и улучшение потребительских свойств ЛС.

Несимметричность аппроксимированных логарифмически нормальной функцией кривых ММЗ (рис. 95), а также резкий рост функции в координатах $y = f(\lg M)$ для лигносульфонатов обусловлены, по-видимому, сложным механизмом ультрафильтрации и ассоциацией молекул ЛС в растворе.

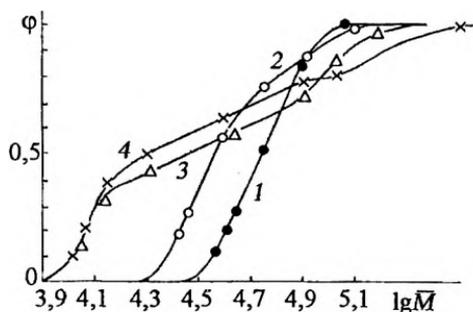


Рис. 92. Кривые ММЗ для ПДБ Архангельского ЦБК на мембранах ПСУ-70 (1), УАМ-150 (2), УАМ-300 (3), УАМ-500 (4). Давление в системе 0,4 МПа

Характеристика процесса ультрафильтрации ПДБ разных комбинатов

| Исходный раствор | Тип мембраны | Давление, МПа | Производительность, $(\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}) \cdot 10^3$ | Степень отбора Z | Коэффициент задержания сухих веществ R | Массовая доля компонентов в продуктах мембранного разделения | | | |
|------------------------|--------------|---------------|---|------------------|--|--|-----------------|---------------|---------------|
| | | | | | | сухих веществ, % | зола, % к а.св. | РВ, % к а.св. | ЛС, % к а.св. |
| ПДБ Архангельского ЦБК | УАМ-150 | 0,20 | 0,5 | 0,70 | 0,79 | 4,8/14,8 | 26,5/12,0 | 5,9/4,0 | 67,6/84,0 |
| | | 0,40 | 0,7 | 0,74 | 0,81 | 4,4/18,2 | 31,9/11,1 | 7,4/5,1 | 60,7/83,9 |
| | | 0,50 | 0,9 | 0,70 | 0,84 | 4,6/18,8 | 33,2/12,0 | 8,1/3,8 | 58,7/84,2 |
| | УАМ-300 | 0,20 | 0,6 | 0,73 | 0,85 | 3,9/16,2 | 28,4/11,1 | 6,6/4,4 | 65,0/84,5 |
| | | 0,40 | 0,8 | 0,73 | 0,87 | 3,4/16,3 | 30,4/11,6 | 7,1/4,2 | 62,5/84,2 |
| | | 0,50 | 0,9 | 0,77 | 0,90 | 3,1/17,9 | 30,1/11,3 | 7,4/3,8 | 62,5/84,9 |
| УАМ-500 | 0,20 | 1,8 | 0,90 | 0,92 | 3,9/20,7 | 27,5/9,4 | 7,8/3,1 | 64,7/87,5 | |
| | 0,40 | 4,3 | 0,78 | 0,92 | 3,1/21,1 | 29,1/9,5 | 8,0/3,2 | 62,9/87,3 | |
| | 0,50 | 3,9 | 0,83 | 0,93 | 3,0/22,1 | 30,0/9,7 | 7,7/3,1 | 62,3/87,2 | |
| ПСУ-70 | 0,20 | 5,0 | 0,85 | 0,87 | 4,9/18,8 | 23,2/9,7 | 6,3/3,6 | 70,5/86,7 | |
| | 0,40 | 7,8 | 0,77 | 0,85 | 4,3/17,1 | 25,7/9,4 | 6,1/3,7 | 68,2/86,9 | |
| | 0,50 | 6,5 | 0,81 | 0,90 | 3,8/19,7 | 28,1/10,6 | 7,2/3,7 | 73,1/85,7 | |
| ПДБ Котласского ЦБК | УАМ-150 | 0,08 | 1,7 | 0,90 | 0,90 | 5,8/26,1 | 14,2/5,3 | 12,6/2,9 | 73,2/91,8 |
| | | 0,12 | 3,4 | 0,83 | 0,87 | 5,5/21,6 | 14,1/6,1 | 11,9/7,0 | 74,0/86,9 |
| | | 0,16 | 3,5 | 0,83 | 0,87 | 5,5/22,0 | 14,0/6,1 | 13,2/14,4 | 71,9/80,5 |
| | УАМ-300 | 0,20 | 2,9 | 0,84 | 0,88 | 5,3/22,8 | 14,4/5,6 | 10,5/4,4 | 75,1/90,0 |
| | | 0,30 | 3,2 | 0,84 | 0,90 | 5,1/24,5 | 14,8/6,3 | 6,0/2,0 | 78,6/91,7 |
| | | 0,40 | 3,8 | 0,83 | 0,89 | 5,0/23,1 | 15,4/6,3 | 14,1/4,3 | 70,5/89,4 |
| ПСУ-70 | 0,20 | 0,6 | 0,92 | 0,94 | 4,1/25,3 | 24,3/9,5 | 10,4/7,9 | 65,3/82,6 | |
| | 0,30 | 1,4 | 0,87 | 0,93 | 3,4/22,7 | 15,3/9,3 | 14,4/7,7 | 70,3/83,0 | |
| | 0,40 | 3,2 | 0,86 | 0,93 | 3,3/20,7 | 19,9/10,5 | 14,9/10,7 | 65,2/78,8 | |
| УАМ-500 | 0,40 | 0,7 | 0,85 | 0,94 | 3,0/25,0 | 25,5/10,5 | 19,9/21,9 | 44,6/67,6 | |

Примечание. Здесь и в табл. 21-23 в числителе – пермат, в знаменателе – клиентрат.

Таблица 20

Характеристика исходных растворов ПДБ, подаваемых на ультрафильтрацию

| Исходный раствор | Компонентный состав ПДБ | | | | | |
|----------------------------|-------------------------|------------------|----------------|----------------|--------|-----------|
| | а.с.в., % | Зола, % к а.с.в. | РВ, % к а.с.в. | ЛС, % к а.с.в. | M_w | M_w/M_n |
| ПДБ Архангельского ЦБК | 7,4 | 15,3 | 4,6 | 80,1 | 38 000 | 9,2 |
| ПДБ Котласского ЦБК | 8,6 | 11,0 | 9,9 | 79,1 | 25 000 | 6,5 |
| ПДБ Калининградского ЦБЗ-1 | 6,3 | 16,9 | 7,4 | 75,7 | 28 000 | 6,4 |

Таблица 21

Характеристика разделительной способности мембраны ПСУ-70

| Исходный раствор | Номинальная отсекаемая молекулярная масса M_L ($\varphi = 0,9$) | Задерживаемая молекулярная масса M_0 ($\varphi = 0,5$) | Молекулярная масса мембранных продуктов M_w | Степень полидисперсности M_w/M_n |
|----------------------------|---|--|---|------------------------------------|
| ПДБ Архангельского ЦБК | 49 000 | 39 000 | 8000/73 000 | 3,0/6,6 |
| ПДБ Котласского ЦБК | 48 000 | 37 000 | 5000/49 000 | 1,5/5,0 |
| ПДБ Калининградского ЦБЗ-1 | 53 000 | 41 000 | 4000/49 000 | 1,9/5,7 |

Для описания основных закономерностей реальных процессов ультрафильтрации наряду с ситовым механизмом разделения необходимо учитывать концентрационную поляризацию, т. е. все явления, приводящие к накоплению веществ на поверхности и в порах мембраны. Различают предгелевый и гелевый режимы концентрационной поляризации. Критерием отнесения механизма задержания молекул к тому или иному типу служит линейность зависимостей в универсальных координатах, т. е. зависимостей обратной проницаемости мембраны от времени фильтрации. Вид кривых зависимостей обратной проницаемости от времени для ПДБ разных комбинатов (рис. 96) позволяет сделать вывод о том, что ультрафильтрация лигносульфонатов через мембрану ПСУ-70 протекает в режиме предгелевой поляризации при адсорбции макромолекул на поверхности поры и закупорке пор, так как значение начального отрезка Δt_0 меньше нуля.

С точки зрения получения наиболее однородных по составу и свойствам мембранных продуктов целесообразно рассмотреть про-

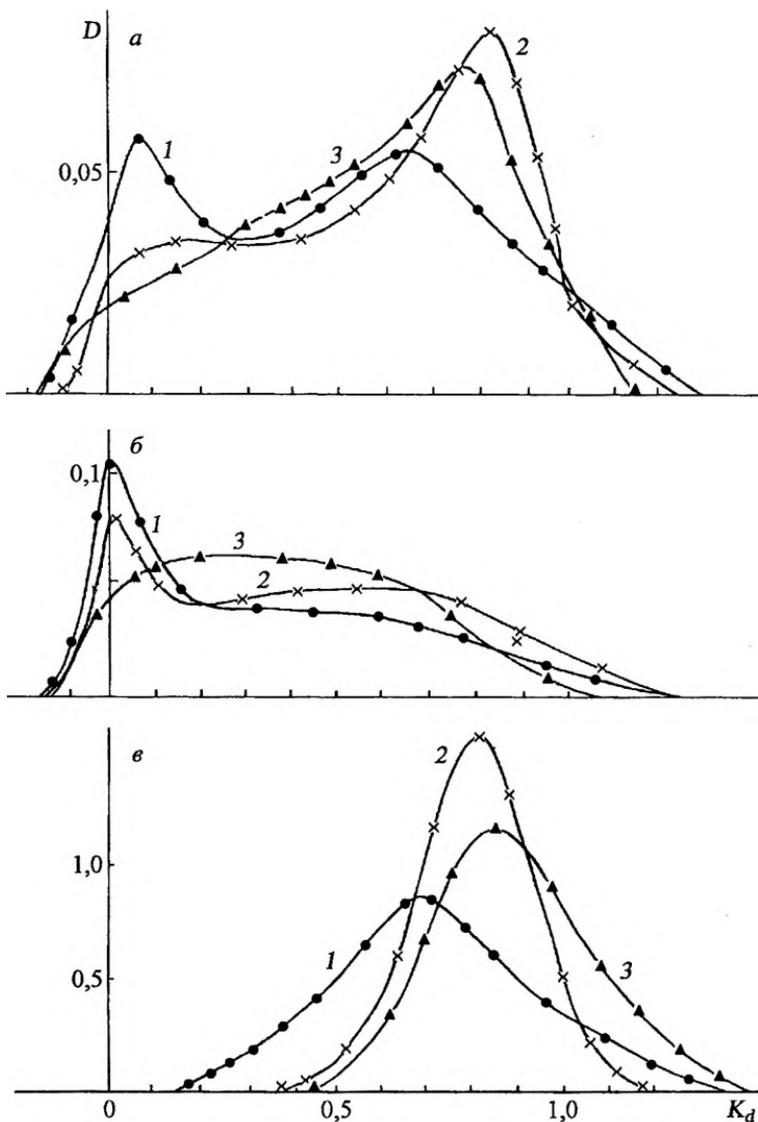


Рис. 93. Гель-хроматограммы исходного ЛС (*a*), мембранного концентрата (*б*) и мембранного пермеата (*в*), полученных на мембране ПСУ-70 при давлении 0,4 МПа:

1 - Архангельский ЦБК, 2 - Котласский ЦБК, 3 - Калининградский ЦБЗ-1

Рис. 94. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при давлении 0,4 МПа для ЦБД Архангельского ЦБК (1), Котласского ЦБК (2), Калининградского ЦБЗ-1 (3)

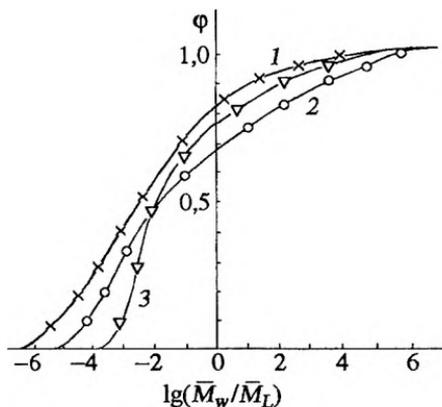
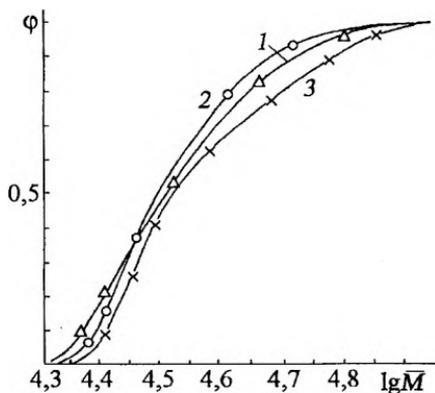
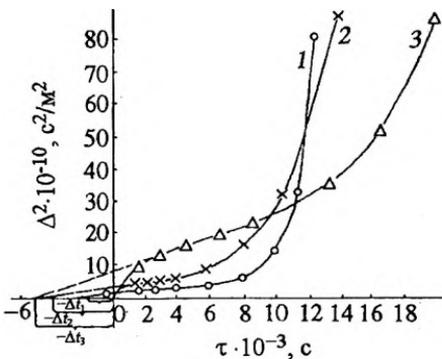


Рис. 95. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70, аппроксимированные нормальной логарифмической функцией для ЦБД Архангельского ЦБК (1), Котласского ЦБК (2), Калининградского ЦБЗ-1 (3) (здесь и на рис. 96)

Рис. 96. Зависимости величины обратной проницаемости от времени ультраfiltrации



**Характеристика процесса ультрафильтрации ПДБ
Калининградского ЦБЗ-1 через мембрану ПСУ-70 при давлении
0,4 МПа с различной степенью отбора пермеата**

| Степень отбора Z | Производительность I_v , ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) 10^3 | Коэффициент задержания R | Характеристика продуктов мембранного разделения | |
|--------------------|--|----------------------------|---|--------------------------|
| | | | Содержание сухих веществ, % | Молекулярная масса M_w |
| 0,50 | 2,45 | 0,80 | 2,7/10,0 | 2000/32 500 |
| 0,58 | 1,72 | 0,84 | 2,8/12,0 | 5000/34 500 |
| 0,75 | 1,09 | 0,91 | 3,0/18,0 | 6500/53 000 |
| 0,80 | 0,66 | 0,91 | 3,4/20,0 | 7500/55 000 |
| 0,87 | 0,64 | 0,90 | 4,8/22,0 | 12000/55 000 |

цесс ультрафильтрации в динамике, т. е. работу мембраны, механизм процесса и характеристики концентратов и пермеатов при различных степенях отбора пермеата (Z). Эксперименты проведены на последрожжевой бражке Калининградского ЦБЗ-1 с отбором пермеата 0,50; 0,58; 0,75; 0,80 и 0,87, что соответствует содержанию сухих веществ в концентрате 10,0; 12,0; 18,0; 20,0 и 22,0 % (табл. 22). По мере увеличения степени отбора наблюдаются снижение производительности процесса, увеличение коэффициента задержания, массовой доли сухих веществ в пермеате и концентрате. Концентрирование раствора сопровождается смещением кривых ММР концентратов и пермеатов в высокомолекулярную область (рис. 97), и, соответственно, ММ мембранных продуктов возрастает (рис. 98).

Экспериментальные данные по ММ мембранного концентрата согласуются с характером изменения кривых ММЗ по мере увеличения степени отбора (рис. 99), которые имеют одинаковый вид, но смещаются в область больших масс. Например, номинально отсекаемая ММ для $Z = 0,50$ составляет 20 000, для $Z = 0,58$ – 45 700, для $Z = 0,75$ – 61 600, для $Z = 0,80$ – 66 800, для $Z = 0,87$ – 109 600. Кривая зависимости фильтрационного потока от времени имеет вид, характерный для фильтрации при адсорбции молекул ЛС в порах с равномерной толщиной адсорбционного слоя. При достижении содержания сухих веществ в концентрате 20 % и выше на мембране образуется гелевый слой, чему соответствует заключительный участок кривой (рис. 100). Соответственно производительность процесса на данном участке резко уменьшается (см. табл. 22).

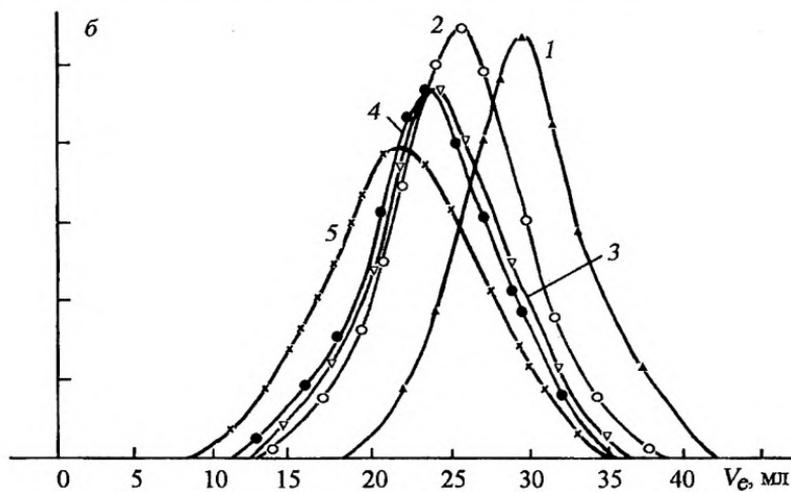
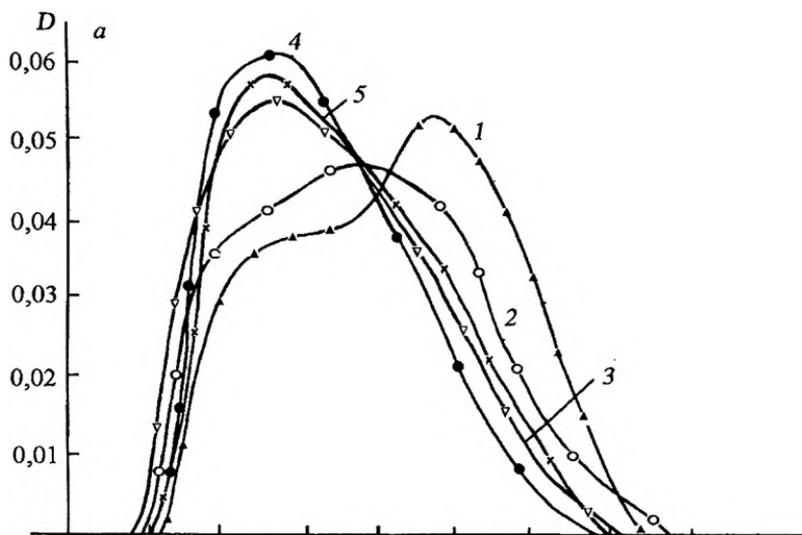


Рис. 97. Гель-хроматограммы мембранных концентратов (а) и пермеатов (б) при степенях отбора:
 1 – 0,50, 2 – 0,58, 3 – 0,75, 4 – 0,80; 5 – 0,87

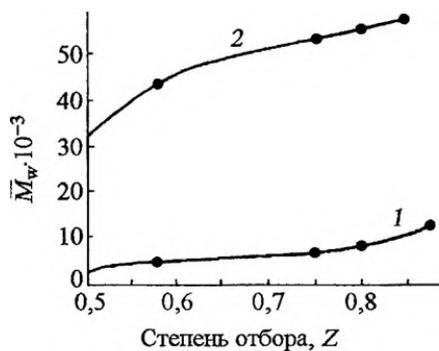


Рис. 98. Зависимость молекулярной массы ЛС от степени отбора в пермеате (1) и концентрате (2)

Рис. 99. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при степенях отбора: 1 - 0,50, 2 - 0,58, 3 - 0,75, 4 - 0,80, 5 - 0,87

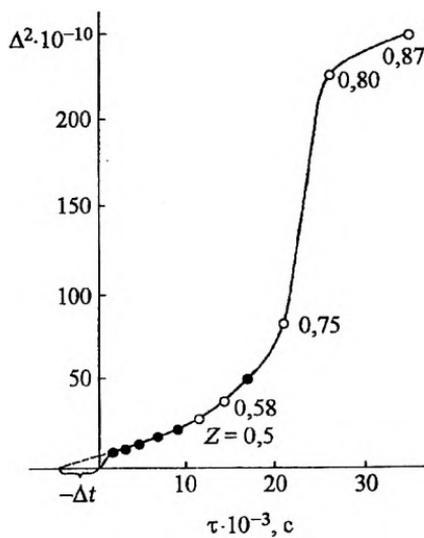
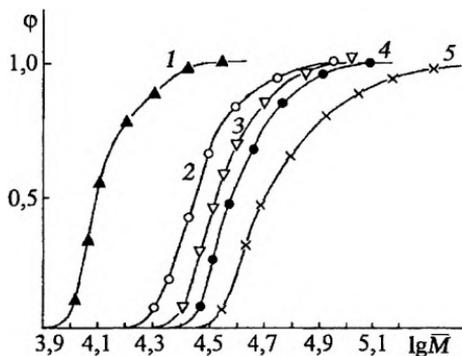


Рис. 100. Зависимость величины обратной проницаемости от времени при ультрафильтрации ПДБ Калининградского ЦБЗ-1 через мембрану ПСУ-70

Вследствие полиэлектролитной природы лигносульфонатов добавка к фильтруемому раствору низкомолекулярного электролита, например NaCl, должна отразиться на параметрах ультрафильтрационного процесса. Действительно, с увеличением концентрации хлорида натрия снижается производительность процесса при неизменном коэффициенте задержания мембраны ПСУ-70 (табл. 23). Молекулярная масса ЛС в концентрате и пермеате уменьшается при увеличении содержания простой соли в растворе.

Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при добавке NaCl смещаются в область более низких ММ (рис. 101), и, соответственно, уменьшаются значения M_0 и M_L (табл. 24). При этом ширина кривой (s) $y = (\lg M)$ практически не изменяется. Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение ионной силы раствора приводит к увеличению селективности мембраны по отношению к высокомолекулярной фракции. Ранее установлено (разделы 1.3 и 3.3), что при введении в раствор лигносульфонатов хлорида натрия уменьшаются гидродинамические размеры молекул ЛС, а их поверхностная активность возрастает. Следовательно, уменьшение размеров и повышение способности сорбироваться на межфазовых границах молекул ЛС в солевых растворах обуславливают более быструю адсорбцию молекул в порах и закупорку пор, что проявляется на зависимостях обратной проницаемости от времени фильтрации (рис. 102).

Изменение ММР и компонентного состава мембранных продуктов – концентрата и пермеата – по сравнению с исходными нефракционированными лигносульфонатами позволяет предположить, что ультрафильтрация приводит к образованию качественно новых ПАВ. Для подтверждения данного предположения проводилось изучение основных закономерностей адсорбции исходных ЛС, мембранных концентрата и пермеата.

Кинетические исследования адсорбции на границе раздела жидкость–газ показали, что в растворах с концентрацией 1, 10 и 50 г/л наиболее

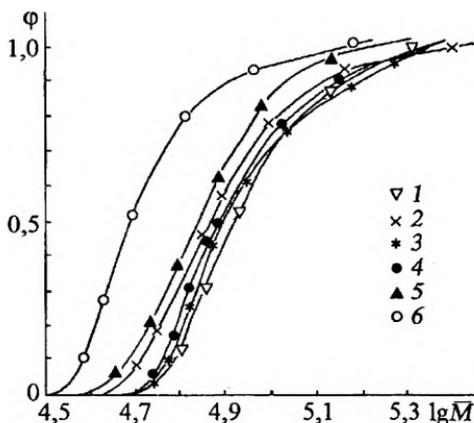


Рис. 101. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при ультрафильтрации ЛС с разной ионной силой исходного раствора:

NaCl, моль/л: 1 – в отсутствие; 2 – 0,0001; 3 – 0,0010; 4 – 0,0100; 5 – 1,000; 6 – 1,000

Таблица 23

Характеристика процесса ультрафильтрации ЛС Слоцкого ЦБЗ через мембрану ПСУ-70 при разной ионной силе исходного раствора

| Концентрация NaCl в исходном растворе, моль/л | Степень отбора Z | Коэффициент задержания R | Производительность, (м ³ /м ² ·ч)10 ³ | Характеристика продуктов мембранного разделения | |
|---|------------------|--------------------------|--|---|-----------------------------------|
| | | | | Содержание сухих веществ, % | Молекулярная масса M _w |
| 0 | 0,1 | 0,44 | 21,2 | 2,2/17,9 | 41 000/92 000 |
| | 0,2 | 0,46 | 22,3 | | |
| | 0,4 | 0,57 | 21,6 | | |
| | 0,6 | 0,66 | 18,9 | | |
| | 0,8 | 0,82 | 15,8 | | |
| | 0,9 | 0,90 | 4,8 | | |
| 0,0001 | 0,1 | 0,44 | 20,2 | 2,5/18,6 | 39 000/87 000 |
| | 0,2 | 0,47 | 19,8 | | |
| | 0,4 | 0,58 | 17,7 | | |
| | 0,6 | 0,63 | 17,3 | | |
| | 0,8 | 0,83 | 12,6 | | |
| | 0,9 | 0,91 | 3,5 | | |
| 0,0010 | 0,1 | 0,44 | 18,6 | 2,5/20,3 | 34 000/89 000 |
| | 0,2 | 0,48 | 18,4 | | |
| | 0,4 | 0,58 | 17,3 | | |
| | 0,6 | 0,60 | 16,3 | | |
| | 0,8 | 0,84 | 12,0 | | |
| | 0,9 | 0,91 | 3,4 | | |
| 0,0100 | 0,1 | 0,47 | 22,2 | 2,0/16,4 | 35 000/84 500 |
| | 0,2 | 0,48 | 22,2 | | |
| | 0,4 | 0,57 | 19,2 | | |
| | 0,6 | 0,71 | 17,9 | | |
| | 0,8 | 0,84 | 12,8 | | |
| | 0,9 | 0,90 | 1,4 | | |
| 0,1000 | 0,1 | 0,48 | 16,3 | 2,8/15,2 | 28 000/71 500 |
| | 0,2 | 0,50 | 17,6 | | |
| | 0,4 | 0,69 | 17,4 | | |
| | 0,6 | 0,72 | 16,3 | | |
| | 0,8 | 0,86 | 9,9 | | |
| | 0,9 | 0,85 | 1,5 | | |
| 1,000 | 0,1 | 0,49 | 16,6 | 2,0/17,2 | 15 000/69 000 |
| | 0,2 | 0,50 | 13,3 | | |
| | 0,4 | 0,56 | 11,9 | | |
| | 0,6 | 0,73 | 10,4 | | |
| | 0,8 | 0,87 | 6,8 | | |
| | 0,9 | 0,92 | 1,1 | | |

**Селективные свойства мембраны ПСУ-70 при ультрафильтрации ЛС
с разной ионной силой исходного раствора**

| Концентрация NaCl в исходном растворе, моль/л | Среднемассовая задерживаемая молекулярная масса M_0 | Номинально отсекаемая молекулярная масса, M_L | Дисперсия кривой задержания, σ |
|--|---|--|--|
| 0 | 108 000 | 175 000 | 0,18 |
| 0,0001 | 99 000 | 137 000 | 0,15 |
| 0,0010 | 102 000 | 129 000 | 0,13 |
| 0,0100 | 98 000 | 123 000 | 0,15 |
| 0,1000 | 84 500 | 107 000 | 0,15 |
| 1,0000 | 60 500 | 71 500 | 0,13 |

высокая скорость формирования адсорбционного слоя наблюдается у мембранного концентрата и наименьшая – у пермеата (рис. 103).

Полученные в равновесных условиях изотермы поверхностного натяжения образцов (рис. 104) свидетельствуют о том, что концентрат и пермеат отличаются от исходных лигносульфонатов поверхностной активностью. Более высокомолекулярный и соответственно гидрофобный концентрат способен понижать поверхностное натяжение воды в большей степени, чем исходный образец, а мембранный фильтрат менее поверхностно-активен по сравнению с исходными лигносульфонатами. Аналогичные результаты получены при исследовании адсорбции мембранных продуктов на каолине (рис. 105). Наибольшее количество молекул ЛС адсорбируется на каолине из раствора мембранного концентрата, наименьшее – из пермеата. Исходный образец ЛС занимает промежуточное положение.

Таким образом, процесс ультрафильтрации лигносульфонатов на мембране ПСУ-70 позволяет получить два новых продукта: вы-

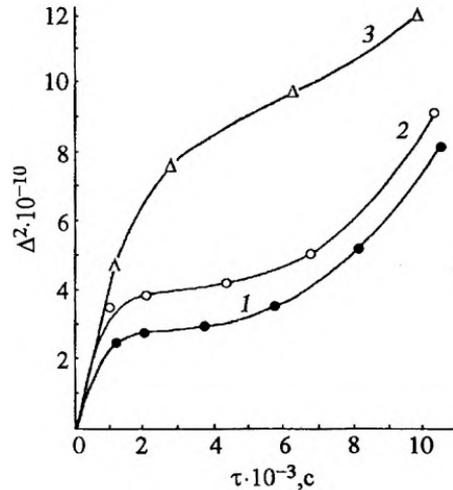


Рис. 102. Зависимости величины обратной проницаемости от времени при ультрафильтрации ЛС без добавки NaCl (1) и при концентрации NaCl в исходном растворе 0,0010 (2) и 1,000 моль/л (3)

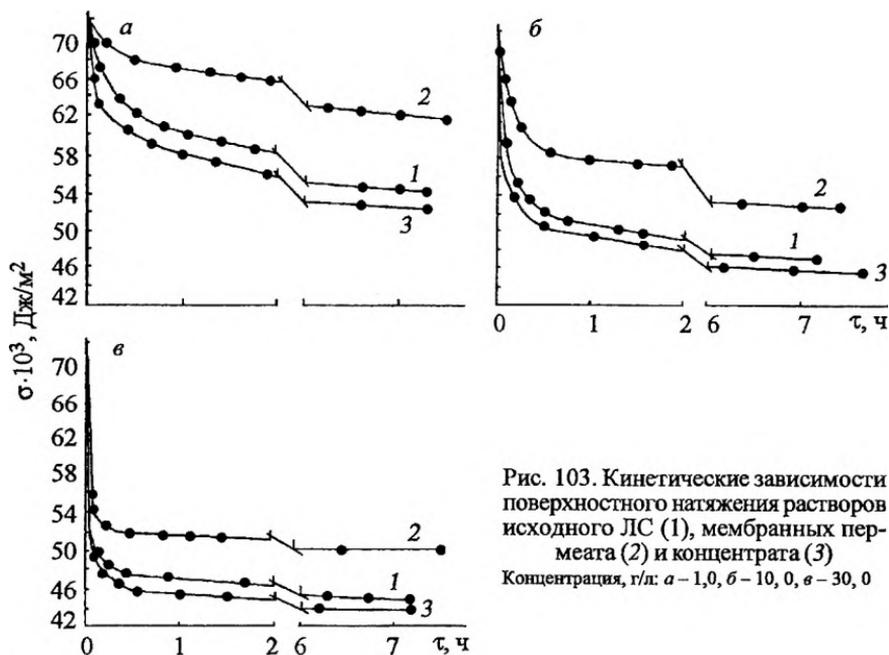


Рис. 103. Кинетические зависимости поверхностного натяжения растворов исходного ЛС (1), мембранных пермеата (2) и концентрата (3)
Концентрация, г/л: *a* - 1,0, *б* - 10, 0, *в* - 30, 0

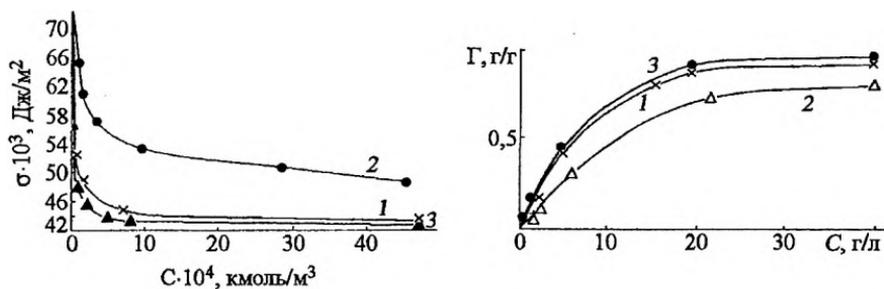


Рис. 104. Изотермы поверхностного натяжения нефракционированных ЛС (1), пермеата (2) и концентрата (3)

Рис. 105. Изотермы адсорбции на каолине нефракционированных ЛС (1), пермеата (2) и концентрата (3)

сокомолекулярный концентрат, очищенный от сопутствующих компонентов, и низкомолекулярный пермеат. Мембранный концентрат более поверхностно-активен по сравнению с исходными лигносульфонатами, а пермеат менее поверхностно-активен. Ультрафилтрация лигносульфонатами протекает по предгелевому механизму с адсорбцией молекул в порах и закупоркой пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе обобщены результаты многолетних научных исследований, касающихся физикохимии и полимерных свойств лигносульфонатов, что позволяет расширить представления о структуре этих соединений в растворах и на границах раздела фаз. В свою очередь теоретические данные могут быть положены в основу для разработки способов стабилизации и улучшения качества технических лигносульфонатов, совершенствования технологии сульфитной варки, создания новых процессов химической переработки древесины.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Новые данные о топологической структуре и конформационных свойствах лигносульфонатов дают возможность охарактеризовать основные направления трансформации макромолекул в процессе сульфитной делигнификации, предложить механизмы формирования адсорбционных слоев и диспергирующего действия ЛС в гетерогенных системах, научно обосновать способы регулирования поверхностной активности технических продуктов. Разработан научный подход к оценке, прогнозированию и регулированию поверхностно-активных свойств ЛС, основанный на системном анализе структуры их макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и параметров адсорбционных слоев.

2. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов приводят к образованию ассоциатов молекул, гидродинамический радиус которых составляет 30–200 нм и массовая доля не превышает 4–6 %. Растворение ЛС в воде включает две кинетически различающиеся стадии: быструю гидратацию и медленное (6–8 сут) установление равновесия ассоциация – диссоциация. В равновесных условиях Z -средние гидродинамические радиусы молекул ЛС в воде составляют $2,9 \pm 0,1$ нм, а в неионизированном состоянии – $2,5 \pm 0,1$ нм.

3. Показана выполнимость принципа масштабной инвариантности для лигносульфонатов. Анализ скейлинговых зависимостей в рамках фрактальных представлений позволяет отнести макромолекулы ЛС к универсальному классу кластеров DLA P-C1 с дробной размерностью $2,44 \pm 0,18$, что не соответствует модели пространственно сшитой сетки. Молекулы ЛС представляют собой хаотически раз-

ветвленные цепи в том случае, если их ММ превышает 10 000. Степень разветвленности макромолекул ЛС ниже по сравнению с таковой лигнинов, выделенных в мягких условиях, и дегидрополимеров, что обусловлено конверсией структуры в процессе делигнификации. Конформационные свойства ЛС определяются разветвленностью и присутствием сульфогрупп в молекулах. По параметрам термодинамической гибкости макромолекул ЛС следует отнести к жесткоцепным полимерам.

4. Начальная стадия сульфитной делигнификации сопровождается переходом в раствор низкомолекулярных практически неразветвленных фрагментов лигносульфонатов, образующихся в результате деструкции макромолекулярной структуры лигнина *in situ* по узлам ветвления, и их количество составляет 10 % от лигнина в древесине. На основной стадии процесса в раствор переходит до 70 % ЛС, имеющих близкие значения ММ, гидродинамических радиусов, степени полидисперсности и разветвленности. Лигносульфонаты в заключительной стадии делигнификации имеют наибольшие значения макромолекулярных параметров, степени разветвленности и близкую к сетчатой структуру макромолекул, образующуюся в результате реакций редкой сшивки в твердой фазе. Массоперенос из клеточной стенки в раствор имеет аналогию с процессом мембранного разделения, протекающего по механизму концентрационной поляризации с образованием гелевого слоя на мембране и закупоркой пор.

5. Адсорбция лигносульфонатов на границе раздела фаз жидкость–газ характеризуется длительностью установления адсорбционного равновесия. Диффузия молекул в поверхностный слой лимитирует скорость адсорбции ЛС в начальный момент. По мере заполнения фазовой границы определяющим фактором становится релаксация молекул в адсорбционном слое. Кинетические зависимости поверхностного натяжения аппроксимируются уравнением вида $\sigma = \alpha \cdot \exp(-\beta \tau^n + \gamma)$, в котором коэффициенты имеют физический смысл поверхностного давления (σ), времени адсорбции (β^{-1}), равновесного значения поверхностного натяжения (γ) и n является коэффициентом аккомодации, учитывающим взаимодействия адсорбат – адсорбат в пограничном слое.

6. Лигносульфонаты адсорбируются на границе жидкость – газ с образованием полислоистых покрытий по типу конденсированных пленок сложного строения. Адсорбированные молекулы лигносульфонатов ориентированы в водную фазу 2–4 мономерными звеньями и имеют конформацию типа петля – последовательность сегментов. Максимальной поверхностной активностью обладают лигносульфонаты с ММ более 50 000 и содержанием органически связан-

ной серы не более 5 %. При повышении ионной силы раствора, температуры и снижении pH наблюдается увеличение адсорбционной способности ЛС.

7. Адсорбция лигносульфонатов на каолине протекает по двум независимым механизмам, один из которых связан с мономолекулярным заполнением поверхности молекулами ЛС, а другой – с адсорбцией ассоциатов молекул при послойном заполнении. Конформация молекул ЛС на каолине изменяется от петлеобразной для высокомолекулярных фракций ($M_w = 20\ 000 - 60\ 000$) до близкой к вертикально ориентированным стержнеобразным молекулам с низкой ММ. С позиций теории ДЛФО объяснен агрегирующий и диспергирующий эффекты в системе каолин – вода. Экспериментально доказано существование взаимосвязи между поверхностной активностью, величиной максимальной адсорбции на каолине и диспергирующей способностью ЛС.

8. Лигносульфонаты, образующиеся на последовательных стадиях делигнификации, различаются гидрофильно-липофильным соотношением, поверхностной активностью, способностями адсорбироваться на твердой поверхности и диспергировать каолиновую суспензию. Наиболее поверхностно-активны ЛС от варок с выходом 50–60 %. Предложено использовать в качестве оценочных параметров при прогнозировании эффективности применения ЛС в качестве поверхностно-активных добавок таких показателей, как максимальная депрессия поверхностного натяжения, максимальная адсорбция на каолине, диспергирующая способность.

9. Катионный обмен, щелочной гидролиз и ультрафильтрационное разделение лигносульфонатов позволяют регулировать их поверхностно-активные свойства. Природа одновалентного катиона на поверхностную активность ЛС влияет посредством изменения термодинамических характеристик: теплот гидратации и адсорбции, поляризуемости ионов. В процессе щелочного гидролиза происходит десульфирование и фрагментация ЛС, что вызывает изменение всего комплекса адсорбционных характеристик у образующихся продуктов. Разная поверхностная активность мембранного концентрата и пермеата обусловлена фракционированием лигносульфонатов по ММ и компонентному составу.

10. Ультрафильтрация ЛС на полисульфонамидной мембране ПСУ-70 протекает в предгелевом режиме до содержания сухих веществ в концентрате ~20 %. При этом молекулы ЛС, обладающие большей поверхностной активностью, адсорбируются на поверхности и в порах мембраны, вызывая появление эффектов концентрационной поляризации.

Выражаем глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам лаборатории химии лигнина Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН, а также коллегам из Института химии древесины Латвийской АН, Института общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, Института химии Коми НЦ, Санкт-Петербургской лесотехнической академии, Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, Архангельского государственного технического университета, ПермНИИ бумаги, академику РАН Ю.Б. Манакову и всем, кто участвовал в обсуждении результатов.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

| | | |
|-----------|---|--|
| а.с.в. | – | абсолютно сухое вещество |
| АПЭ | – | акцептор пары электронов |
| БЭТ | – | теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Тейлора |
| ВМФ | – | высокомолекулярная фракция |
| ВЭЖХ | – | высокоэффективная жидкостная хроматография |
| ГДР | – | гидродинамический радиус |
| ГЛС | – | гидрофильно-липофильное соотношение |
| ГПХ | – | гель-проникающая хроматография |
| ДГП | – | дегидрополимер |
| ДЛФО | – | теория агрегативной устойчивости Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека |
| ДМСО | – | диметилсульфоксид |
| ДПЭ | – | донор пары электронов |
| ДС | – | диспергирующая способность |
| ДЦР | – | длинноцепная разветвленность |
| ДЭС | – | двойной электрический слой |
| ЛКС | – | лазерная корреляционная спектроскопия |
| ЛС | – | лигносульфонаты |
| ЛСК | – | лигносульфовая кислота |
| ЛСТ | – | технические лигносульфонаты |
| ЛСФ | – | фракционированные лигносульфонаты |
| ММ, M_w | – | молекулярная масса |
| ММЗ | – | молекулярно-массовое задержание |
| ММР | – | молекулярно-массовое распределение |
| МПЦ | – | модель персистентной цепи |
| МССЦ | – | модель свободносочлененной цепи |
| НМФ | – | низкомолекулярная фракция |
| ПАВ | – | поверхностно-активное вещество |
| ПДБ | – | последрождевая бражка |
| РВ | – | редуцирующие вещества |
| ФПЕ | – | фенилпропановая единица |
| ЦБЗ | – | целлюлозно-бумажный завод |
| ЦБК | – | целлюлозно-бумажный комбинат |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Freudenberg K.* The relationship of cellulose to lignin in wood // *J. Chem. Educ.* 1932. Vol. 9, № 7. P. 1171–1180.
2. *Freudenberg K.* Biogenesis and constitution of lignin // *Pure Appl. Chem.*, 1962. Vol. 5, № 1/2. P. 9–20.
3. *Freudenberg K.* The formation of lignin in the tissue and in vitro // *Adv. Chem. Ser.*, 1966. Vol. 59. P. 203–218.
4. *Фрей-Висслинг А., Мюлеталер К.* Ультраструктура растительной клетки: / Пер. с нем. М.: Мир, 1968. 453 с.
5. *Frey-Wyssling A.* The ultrastructure of wood // *Wood Sci. Technol.*, 1968. Vol. 2, № 2. P. 73–83.
6. *Wardrop A.B.* The Structure and Formation of the Cell Wall in Xylem // The formation of wood in forest trees. N.Y.: N.Y. Press, 1964. P. 87–133.
7. *Meier H.* Chemical and morphological aspects of the fine structure of wood // *Pure Appl. Chem.*, 1962. Vol. 5, № 1, 2. P. 37–52.
8. *Preston R.D.* Structural and Mechanical Aspects of Plant Cell Wall with Particular Reference to Synthesis and Growth // The formation of wood in forest trees. N.Y.: N.Y. Press, 1964. P. 169–187.
9. *Эриньш П.П.* Строение и свойства древесины как многокомпонентной матрицы // *Химия древесины*, 1977. № 1. С. 8–25.
10. *Мураченко Н.Ф., Эриньш П.П.* Процессы сорбции, диффузии и набухания в древесных клеточных стенках // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. Рига, 1972. С. 243–346.
11. *Фенгел Д., Вегенер Г.* Древесина. Химия, структура, реакции. М.: Лес. пром-сть, 1988. 511 с.
12. *Горинг Д.А.И.* Полимерные свойства лигнина и его производных // Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М.: Лес. пром-сть, 1975. С. 496–530.
13. *Kerr A.J., Goring D.A.I.* The ultrastructural arrangement of the wood cell wall // *Cell. Chem. Technol.*, 1975. Vol. 9, № 6. P. 563–573.
14. *Ruel K., Barnoud F., Goring D.A.I.* Ultrastructural lamellation in the S2 layer of two hardwoods and a reed // *Cell. Chem. Technol.*, 1979. Vol. 13, № 4. P. 429–432.
15. *Whiting P., Goring D.A.I.* Chemical characterization of tissue fractions from the middle lamella and secondary wall of black spruce tracheids // *Wood Sci. Technol.*, 1982. Vol. 16, № 4. P. 261–267.
16. *Fergus B.I., Procter A.R., Scott I.A.N., Goring D.A.I.* The distribution of lignin in spruce wood as determined by ultraviolet microscopy // *Wood Sci. Technol.*, 1969. Vol. 3, № 2. P. 117–138.
17. *Goring D.A.I.* Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose // *Pulp Paper Mag. Can.*, 1963. Vol. 64, № 12. P. T-517 – T-527.
18. *Scallan A.M.* The structure of cell wall of wood – a consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding // *Wood Sci. Technol.*, 1974. Vol. 6, № 3. P. 266–271.

19. Stone J.E., Scallan A.M. A study of cell wall structure by nitrogen adsorption // Pulp. Paper Mag. Can., 1965. Vol. 66, № 8. P. T-407 – T-414.
20. Freudenberg K. Biosynthesis and constitution of lignin // Nature, 1959. Vol. 183, № 4669. P. 1152–1155.
21. Сарканен К.В. Предшественники лигнина и их полимеризация // Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М., 1975. С. 18–78.
22. Фрейденберг К. К вопросу о химии и биогенезисе лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: Пер. с англ., нем., франц. М.: Лес. пром-сть, 1969. С. 3–14.
23. Манская С.М. Биосинтез лигнина // Химия древесины: Лигнин и его использование. Вып. 1. Рига, 1968. С. 31–44.
24. Манская С.М. Лигнин клеточной оболочки в эволюционном ряду растений // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 3–11.
25. Норд Ф. Образование лигнина и его энзиматическая деградация // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз / Пер. с англ., нем., франц. М., 1969. С. 95–106.
26. Пью Дж., Коннорс В., Куншии А. Энзиматическая дегидрогенизация фенольных моделей лигнина // Там же. С. 107–123.
27. Браун С. О биосинтезе мономеров лигнина // Там же. С. 124–133.
28. Freudenberg K. Analytical and biochemical background of a constitutional scheme of lignin // Adv. Chem. Ser., 1966. Vol. 59. P. 1–21.
29. Шорыгина Н.Н. Современное состояние химии лигнина // Химия древесины: Лигнин и его использование. Вып. 1. Рига, 1968. С. 7–30.
30. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: Пер. с англ. М.: Лес. пром-сть, 1964. 864 с.
31. Шорыгина Н.В., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 367 с.
32. Адлер Е. Новейшие исследования структуры и реакций лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: Пер. с англ., нем., франц. М., 1969. С. 36–46.
33. Денс К.В. Галогенирование и нитрование // Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М., 1975. С. 279–329.
34. Чанг Х.М., Аллан Д.Д. Реакции окисления лигнина // Там же. С. 330–379.
35. Хрутфиорд Б.Ф. Восстановление и гидрогенолиз // Там же. С. 380–401.
36. Kratzl K., Billek G. Some reaction at the lignin side chains // Papperi ja Puu, 1961. Vol. 43, № 11. P. 643–646.
37. Резников В.М. Полимолекула протолигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях // Химия древесины, 1969. Вып. 4. С. 5–35.
38. Резников В.М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Химия древесины, 1977. № 3. С. 3–23.
39. Gierer J. Ligninets reaktiva grupper // Svensk Papperstidning, 1958. A. 61, № 3. S. 648–655.
40. Боголицын К.Г. Сульфирование лигнина в процессах делигнификации древесины // Химия древесины, 1984. № 3. С. 3–19.
41. Тельшева Г.М. Модификация лигнина кремнийорганическими соединениями: Дис. ... докт. хим. наук. Ин-т химии древесины латвийской АН. Рига, 1991.
42. Резников В.М. Превращения лигнина при окислении пероксидом водорода и молекулярным кислородом // Химия древесины, 1991. № 2. С. 3–11.
43. Закис Г.Ф., Нейберте Б.Я., Мекша М.В. Аминопроизводные лигнинов: Обзор // Химия древесины, 1991. № 4. С. 3–21.

44. *Sakakibara A.* Chemistry of Lignin // Wood and cellulose chemistry. N. Y., 1991. P. 113–175.
45. *Morohoshi N.* Chemical Characterization of Wood and its Components // Wood and cellulose chemistry. N. Y., 1991. P. 331–392.
46. *Lai Y. Z.* Chemical Degradation // Wood and cellulosic chemistry. N. Y., 1991. P. 455–523.
47. *Glasser W.G., Glasser H.R.* The evaluation of lignin's chemical structure by experimental and computer simulation techniques // Paperi ja Puu, 1981. Vol. 63, № 2. P. 71–74, 77–80, 82, 83.
48. *Щеголев В.П.* Структура макромолекулы лигнина // Химия и технология целлюлозы. Л., 1974. С. 3–17.
49. *Nimz H.* Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas // Angew. Chem., 1974. Bd 86, № 6. S. 336–344.
50. *Forss K., Fremer K.-E.* Some properties of spruce lignosulphonic acids: a stereochemical discussions // Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Stockholm, 1981. Vol. 4. P. 29–38.
51. *Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г.* Развитие скейлингового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина // Химия древесины, 1989. № 1. С. 3–24.
52. *Гравитис Я.А.* Структурная организация лигнинов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ин-т химии древесины Латвийской АН. Рига, 1989.
53. *Карманов А.П.* Структура и полимерные свойства природного лигнина и его биосинтетических аналогов – дегидрополимеров: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ин-т органической химии. Уфа, 1995.
54. *Монаков Ю.Б., Беляев В.Ю., Москвичева Т.В., Карманов А.П.* Полимерные модели лигнина: гидродинамические и конформационные свойства // Докл. РАН, 1993. Т. 333, № 2. С. 200–202.
55. *Карманов А.П., Давыдов В.Д., Демин В.А.* Разветвленность полимерных цепей лигнина // Химия древесины, 1990. № 3. С. 114–116.
56. *Карманов А.П., Ракин В.Н., Кузнецов С.П., Монаков Ю.Б.* Моделирование роста разветвленных дегидрополимеров как фрактальных кластеров // Лесохимия и органический синтез: Тез. докл. Всерос. совещ. Сыктывкар, 1994. С. 59.
57. *Гравитис Я.А.* Современные представления о макромолекулярной структуре лигнинов // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1987. С. 9–12.
58. *Озоль-Калнин В.Г., Гравитис Я.А.* Топология сетчатого полимера с точки зрения конформационной статистики // Высокомолекулярные соединения, 1982. Т. 24 (Б), № 5. С. 329–332.
59. *Gravittis J., Erins P.* Topological and conformational structure and macroscopic behavior of lignin // J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 1983. № 37. P. 421–440.
60. *Гравитис Я.А., Эриньш П.П.* Структурная организация лигнина // Известия АН Латв. ССР. Сер. хим., 1984. № 10. С. 72–85.
61. *Гравитис Я.А., Якобсон Ю.К., Эриньш П.П.* Теоретический анализ конформаций основных димерных структур лигнина // Конформации и функции биологических молекул. Теоретические аспекты. Рига, 1984. С. 133–142.
62. *Гравитис Я.А., Тэзээр Р.Э., Андерсон Б.А., Липпмаа Э.Т.* Исследование структуры дегидрополимера, лигнина механического размола ели и их композиций методом ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердой фазе // Химия древесины, 1985. № 4. С. 9–11.
63. *Луениньш М.Г.* ЯМР-спектроскопия в химии лигнина // Химия древесины, 1989. № 6. С. 3–16.
64. *Robert D., Gagnaire D.* Quantitative analysis of lignins by ¹³C NMR spectroscopy // Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Stockholm, 1981. Vol. 1. P. 86–88.

65. *Robert D., Brunow G.* Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce in a dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using ¹³C NMR-spectroscopy // *Holzforshung*, 1984. Bd 38, № 2. S. 85–90.
66. *Каницкая Л.В., Дейнеко И.П., Кушнарев Д.Ф., Клемлер А.В., Калабин Г.А.* Количественная спектроскопия ЯМР ¹H и ¹³C лигнина // *Химия древесины*, 1989. № 6. С. 17–23.
67. *Афанасьев Н.И., Носкин В.А., Форофонтова С.Д.* Оценка гидродинамических размеров макромолекул лигносульфонатов методом лазерной корреляционной спектроскопии // *Химия древесины*, 1991. № 6. С. 71–72.
68. *Афанасьев Н.И., Иванова М.И., Форофонтова С.Д.* Гидродинамические свойства лигносульфонатов // *Химия древесины*, 1993. № 4. С. 42–51.
69. *Afanasiev N.* Hydrodynamics and Surface Active Properties of Lignosulphonates // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Beijing*, 1993. Vol. 2. P. 869–880.
70. *Afanasiev N., Korobova E., Sokolov O.* Size and shape of lignosulphonate macromolecules in aqueous solutions // *Int. Symp. Cell. and Lignocellulosies Chem. Guangzhou*, 1991. P. 313–316.
71. *Глинни Д.* Реакции при сульфитной варке // *Лигнины (структура, свойства и реакции)* / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвига. М., 1975. С. 402–440.
72. *Rezanowich A., Goring D.A.I.* Polyelectrolyte Expansion of a Lignin Sulfonate Microgel // *J. Colloid Sci.* 1960. Vol. 15. P. 452–471.
73. *Goring D.A.I.* The Physical Chemistry of Lignin // *Pure Appl. Chem.*, 1962. Vol. 5, № 15. P. 233–254.
74. *Иин У., Резанович А., Горинг Д.А.И.* Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины // *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: Пер. с англ., франц., нем. М.*, 1969. С. 158–169.
75. *Goring D.A.I.* The Size and Origin of Lignin Macromolecules // *Solution properties of natural polymers. Int. Symp. Edinburg*, 1967; L., 1968. P. 115–134.
76. *Goring D.A.I., Vuong R., Gancet C., Chanzy H.* The Flatness of Lignosulphonate Macromolecules as Demonstrated by Electron Microscopy // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979. Vol. 24, № 4. P. 931–936.
77. *Shotton P.G., Hewlett P.C., James A.N.* The polydisperse Nature of Lignosulphonates // *TAPPI*, 1972. Vol. 55, № 3. P. 407–415.
78. *Quimby G.R., Goldschmid O.* Fractionation and Relative Molecular Weight Measurements of the Quaternary Ammonium Salts of Lignin Sulfonates // *TAPPI*, 1966. Vol. 49, № 12. P. 562–564.
79. *Lindberg J.I., Tormala P.* Dinamic properties of lignins // *Int. Symp. Wood Pulp Chem. Stockholm*, 1981. Vol. 4. P. 59–65.
80. *Kontturi A.-K.* Diffusion Coefficients and Effective Charge Number of Lignosulphonate // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988. Vol. 84, № 11. P. 4043–4047.
81. *Kontturi A.-K.* Determination of Diffusion Coefficients and Effective Charge Number of Lignosulphonate // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988. Vol. 84, № 11. P. 4033–4041.
82. *Кегоку И., Кугиси Г., Хатикама Й.* Константы седиментации и вязкость фракционированных лигносульфонатов // *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec.*, 1960. Vol. 63, № 2. P. 2198–2220.
83. *Moacanin J., Felicetta V.F., Haller W., McCarty J.L.* Lignin. VI. Molecular Weight of Lignin Sulfonates by Light Scattering // *J. Am. Chem. Soc.*, 1955. Vol. 7, № 5. P. 3470–3475.
84. *Gordon J.L., Mason S.G.* Physicochemical Studies of Lignosulphonates. II. Behaviour as polyelectrolytes // *Can. J. Chem.*, 1955. Vol. 33. P. 1491–1501.
85. *Рибиндер П.А.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1961. 60 с.

86. *Kotz J., Linow K.-J., Philipp B., Schine R. et al.* Untersuchungen zur Fraktionierung von Ligninsulfonsäure aus technischer Sulfitablauge // *Zellstoff und Papier*, 1986. № 3. S. 84–87.
87. *Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Rother G.* Fractionation and Characterization of Lignosulfonates // *Abstr. MACRO'87 31st IUPAC Macromol. Symp. Merseburg*, 1987. P. 233.
88. *Афанасьев Н.И., Дятлова О.В., Коробова Е.Н.* Исследование фракций лигносульфонатов методом гель-проникающей хроматографии // *Исследования в области химии древесины: Тез. докл. VI Междунар. школы-семинара. Рига*, 1991. С. 28.
89. *Афанасьев Н.И., Носкин В.А., Форофонтова С.Д.* Оценка гидродинамических размеров макромолекул лигносульфонатов методом лазерной корреляционной спектроскопии // *Химия древесины*, 1991. № 6. С. 71–72.
90. *Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Форофонтова С.Д., Дятлова О.В.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов // *Лесной журнал*, 1996. № 1, 2. С. 110–117.
91. *Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Дятлова О.В., Матвеев А.Б.* Седиментационный анализ лигносульфонатов // *Лесной журнал*, 1995. № 6. С. 120–125.
92. *Afanasiev N., Korobova E., Vishnyakova A., Forofontova S.* Modification of the lignosulphate macromolecules structure during delignification // *Int. Symp. Cell. Chem. Technol. Yassy*, 1995. P. 78–79.
93. *Сапожников С.А.* Использование сульфитных щелоков. М.: Лес. пром-сть, 1983. 200 с.
94. *Логоинов А.И., Веретенникова О.В., Караневская Г.В., Щетинина Г.А.* Исследование поверхностно-активных и диспергирующих свойств технических лигносульфонатов // *Перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. науч-техн. конф. Пермь*, 1984. С. 64–65.
95. *Venco J.* The Measurement of Relative Molecular Weight of Lignosulphonates by Diffusion. 3. The Effect of Molecular Size on Surface Active and Other Properties of Lignosulphonates // *TAPPI*, 1961. Vol. 44, № 12. P. 849–854.
96. *Паршина Ф.И., Елкин В.В., Шорыгина Н.Н.* Исследование нитролигносульфоновых кислот // *Химия древесины*, 1972. № 11. С. 69–76.
97. *Browning W.C.* The Lignosulfonate Challenge // *Applied Polim. Symp.*, 1975. № 28. P. 109–124.
98. *Пилинская Н.Ф.* Исследование адсорбции лигносульфонатов различного катионного состава новыми фазами в процессе образования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М: МГУ, 1975.
99. *Ernsberger F.M., France W.G.* Some Physical and Chemical Properties of Weight-fractionated Lignosulfonic Acid, Including the Dissociation of Lignosulfonates // *J. Phys. Colloid Chem.*, 1948. Vol. 52. P. 267–276.
100. *Beeckmans J.* Adsorption of Lignosulphonates on Solids // *Can. J. Chem.*, 1962. Vol. 40. P. 265–274.
101. *Resanovich A., Yaworsyn J.F., Goring D.A.I.* The Dispersion of Aqueous Suspension of Titanium Dioxide by Water Soluble Lignin Derivatives // *Pulp. Paper Mag. Can.*, 1961. S. 1. P. 172–178.
102. *Le Bell J., Bergroth B., Stenius P., Stenlund B.* The adsorption of solidum lignosulphonates on kaolin // *Paperi ja Puu*, 1974. Vol. 56, № 5. P. 463–471.
103. *Le Bell J., Palmgren T.H.* The effect of sodium lignosulphonates on high solids kaolin suspension // *Paperi ja Puu*, 1976. Vol. 58, № 5. P. 355–362.
104. *Кобаяси А., Хага Т., Сато К.* Диспергирующий и воздухововлекающий эффект лигносульфонатов // *Мокудзай гаккайси*, 1967. Vol. 56, № 13. P. 113–122.

105. *Melms F., Alber W.* Ermittlung der Dispergiereigenschaften Verschiedener Sulfitzellstoffablauden auf Grund der Moleculardispersitat ihrer Ligninsulfonsauren // *Zellstoff und Papier*, 1970. Bd 20, № 5. S. 132–137; № 8. S. 237–243.
106. *Fujiwara H., Natsukura M., Hata K., Izumi K., Hattori K.* Some physical properties of membrane treated lignosulphonate // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* Tsukuda City, 1983. Vol. 3. P. 95–100.
107. *Lin S.Y., Detroit W.I.* Chemical Heterogenity of Technical Lignins - Its Significance in Lignin Utilization // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* Stockholm, 1981. Vol. 4. P. 44–52.
108. *Budin D., Susa L.* Einflub der chemischen und termischen Behandlung der Sulfitablaue auf Polydispersitat und Dispergiereigenschaften von Ligninsulfonaten aus Ca-Bisulfitablaue // *Holzforschung*, 1982. Bd 36. S. 77–83.
109. *Le Bell J., Stenius P.* The effect of sodium lignosulphonates on precipitated calcium carbonate suspensions // *Paperi ja Puu*, 1977. Vol. 59, № 8. P. 477–484.
110. *Prazak G.* Lignin Derived Dispersant for Formulating Disperse Dyes // *A.D.R.*, 1970. Vol. 59, № 11. P. 44–46.
111. *Полищук С.А., Попов Е.В., Шалимова Т.В. и др.* Влияние состава и степени сульфирования лигносульфоната натрия на его коллоидно-химические свойства // *ЖПХ*, 1983. № 10. С. 2286–2289.
112. *Полищук С.А., Попов Е.В., Шалимова Т.В. и др.* Исследование лигносульфонатов натрия в качестве поверхностно-активных веществ для изготовления выпускных форм органических красителей // *Использование сульфитных щелоков и предгидролизатов в народном хозяйстве: Сб. науч. тр. ВНИИБ ВНИПОбумпром. Л.*, 1985. С. 117–122.
113. *Chan S.L., Baker C.G.I., Beeckmans I.M.* Flocculating propeties of high molecular weight lignisulphonates // *Powder Technol.*, 1976. Vol. 13, № 2. P. 223–230.
114. *Тельшьева Г.М., Афанасьев Н.И.* Поверхностно-активные свойства водных растворов лигносульфонатов: Обзор // *Химия древесины*, 1990. № 2. С. 3–19.
115. *Сказка В.С.* Седиментационно-диффузионный анализ полимеров в растворе: Проблемы конформационного анализа макромолекулы / Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 252 с.
116. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
117. *Цветков В.Н.* Молекулярная структура и физические свойства жесткоцепных полимеров в растворах // *Высокомолекулярные соединения*, 1983. Т. 25 (А), № 8. С. 1571–1586.
118. *Zimm B.H., Kilb R.W.* Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution // *J. Polymer Sci.*, 1959. Vol. 37, № 131. P. 19–42.
119. *Коган С.И., Гандельсман М.И., Будтов В.П.* Метод расчета среднего значения радиуса инерции хаотически разветвленных полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. 1984. Т. 26 (А), № 2. С. 418–422.
120. Будтов В.П. *Физическая химия растворов полимеров.* СПб.: Химия, 1992. 384 с.
121. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
122. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1983. 384 с.
123. *Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев: Наук. думка, 1987. 256 с.
124. *Секторс О.М.* Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учебное пособие. Л.: ЛТА, 1978. 76 с.
125. *Нененин Н.Н.* Технология целлюлозы. Т. 1. М.: Лес. пром-сть, 1976. 624 с.

126. Элиашберг М.Г. Последние достижения в химии сульфитной варки // Химия древесины. Лигнин и его использование. Рига, 1968. Вып. 1. С. 201–219.
127. Цыпкина М.Н., Боярская Р.К., Вишневская С.С. О некоторых вопросах химии сульфитной варки // Химия и использование лигнина. Рига, 1974. С. 309–320.
128. Лендъел П., Морваи И. Химия и технология целлюлозного производства. М.: Лес. пром-сть, 1978. 534 с.
129. Соколов О.М., Бабикова Н.Д., Фесенко А.В., Попова В.Л. Исследование полимолекулярного состава лигносульфонатов различных комбинатов // Лесной журнал, 1989. № 3. С. 87–90.
130. Bottger G., Krause T., Murz I. Untersuchungen Zur gelchromatographischen Fraktionierung von Ligninsulfonaten // Holzforschung, 1976. Bd 30, № 2. S. 41–44.
131. Forss K., Stenlund B. Molecular Weight of Lignosulfonates Fractionated by Gel Chromatography // Paperi ja Puu, 1969. Vol. 51. P. 39–105.
132. Соколов О.М., Богомолов Б.Д., Попова В.Л. Выбор условий фракционирования лигносульфонатов на Сефадексе и определение их молекулярных масс на ультрацентрифуге // Химия древесины, 1977. № 5. С. 64–67.
133. Соколов О.М., Бабикова Н.Д., Богомолов Б.Д., Попова В.Л. Установление зависимости между коэффициентом распределения гель-фильтрации и молекулярной массой лигносульфонатов // Химия древесины, 1977. № 5. С. 73–77.
134. Pellinen J., Salinjoja-Salonen M. Aqueous Size Exclusion Chromatography of Industrial Lignins // J. Chromatography, 1985. Vol. 322, № 1. P. 129–138.
135. Lewis N.G., Yean W.Q. High-performance size-exclusion chromatography of lignosulphonates // J. Chromatography, 1985. Vol. 331. P. 419–424.
136. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical Studies of Lignosulphonate. 1. Preparation and properties of fractionated samples // Can. J. Chem., 1955. Vol. 33. P. 1477–1489.
137. Gupta P.R., McCarty. Lignin. XVI. GelChromatography and the Distribution in Molecular Size of Lignin Sulfonates at Several Electrolyte concentrations // Macromolecules, 1968. Vol. 1, № 3. P. 236–244.
138. Вуй В.Т., Хачер Ж.М., Трэмблей Ж. Polyelectrolyte Behaviour of Lignosulphonates // Can. J. Chem. Eng., 1986. Vol. 64. P. 517–520.
139. Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Можейко Ф.Ф. Применение методов гель-фильтрации и вискозиметрии для определения молекулярных масс лигносульфонатов // Вестн АН БССР. Сер. хим., 1988. № 5. С. 14–17.
140. Bottger J., Krause T., Shurz J. Isolierung reiner Ligninsulfonate aus Sulfitablagen. // Das Papier, 1975. № 7. S. 305–308.
141. Lawson R.V. Water-Soluble Polymers for Drilling Fluids // Oil and Gas J., 1982. Vol. 80, № 16. P. 93–98.
142. Цыпкина М.Н., Балашова И.М. К методике разделения лигносульфоновых и углеводсульфоновых кислот // ЖПХ, 1959. № 3. С. 166–170.
143. Никляева Н.И., Лукьянова О.И., Синева А.В. Адсорбция в бинарных смесях лигносульфонатов // Коллоидный журнал, 1983. № 3. С. 461–466.
144. Синева А.В. Адсорбция и ионный обмен в водных растворах лигносульфонатов // Коллоидный журнал, 1991. № 5. С. 886–889.
145. Stenlund B.G. Polyelectrolyte Effects in Gel Chromatography of Lignosulfonates. I–V. // Paperi ja Puu, 1970. Vol. 52. P. 55–62, 121–130, 197–206, 333–339, 671–679.
146. Forss K.G., Stenlund B.G. The Influence of Charged Groups in Gel Permeation Chromatography of Polyelectrolytes // J. Polymer Sci., 1973. № 42. P. 951–963.
147. Kontturi A.-K., Kontturi K. A Method for Determination of Ionic Diffusion Coefficients of Polydisperse Polyelectrolyte // J. Colloid and Interface Sci., 1987. Vol. 120, № 1. P. 256–262.

148. *Kontturi A.-K., Kontturi K., Niinikoski P.* Transport of Lignosulphonates under an External Electric Field // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991. Vol. 87, № 11. P. 1779–1783.
149. *Luh S.P., Frederick W.Y.* Phase Behavior of Sodium Lignosulfonates in Water-Ethanol Mixture // *Holzforschung*, 1992. Bd 46, № 4. S. 325–330.
150. *Bui V.T., Hachey J.-M., Milani P.* Behavior of Lignosulfonate and Polystyrene Sulfonate in NaCl Solution // *Abstr. 32nd IUPAC Macromol. Symp.*, 1988. P. 297.
151. *Huterman A.* Gel Chromatography of Sodium lignosulphonates on Sepharoze CL-65 // *Holzforschung*, 1977. Bd 31, № 2. S. 45–50.
152. *James A.N., Pickard E., Shotton P.G.* Molecular size distribution of lignosulphonates by thin layer chromatography // *J. Chromatography*, 1968. Vol. 32. P. 64–74.
153. *Gupta P.R., Robertson R.F., Goring D.I.A.* Physicochemical Studies of Alkali Lignins. II. Ultracentrifugal Sedimentation Analyses // *Can. J. Chem.*, 1960. Vol. 38. P. 259–269.
154. *Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж.* Полимеры / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Наука, 1990. 369 с.
155. *Garver T.M., Callaghan P.T.* Hydrodynamic of Kraft Lignins // *Macromolecules*, 1990. Vol. 24. P. 420–430.
156. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 543 с.
157. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 398 с.
158. *Фойер С., Шмидт М.* Структура и динамика растворов полиэлектролитов // *Высокомолекулярные соединения*, 1993. Т. 35, № 11. С. 1900–1902.
159. *Hatakeyama H., Hatakeyama T., Uedara H.* Nuclear magnetic relaxation of ²³Na in aqueous solutions of lignosulfonate // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* Tsukuba, 1983. Vol. 1. P. 81–83.
160. *Гравитис Я.А., Столдере И.А.* Строение лигнина как полимера. 1. Конформационные свойства макромолекулы лигнина // *Химия древесины*, 1977. № 2. С. 10–17.
161. *Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомолов Б.Д.* Свойства разбавленных растворов и структурные особенности некоторых препаратов лигнина // *Химия древесины*, 1981. № 5. С. 50–57.
162. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* Гидродинамические свойства bulk- и end-wise-дегидрополимеров // *Химия древесины*, 1994. № 2. С. 28–33.
163. *Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б.* Гидродинамические свойства и разветвленность полимерных цепей лигнина // *Высокомолекулярные соединения*, 1995. Т. 37 (А), № 2. С. 266–272.
164. *Коган С.И., Отрадина Г.А., Будтов В.П., Беляев В.М.* Влияние объемных эффектов на гидродинамические размеры хаотически разветвленных макромолекулярных цепей // *Высокомолекулярные соединения*, 1992. Т. 26 (А), № 6. С. 1170–1177.
165. *Розенбергер Н.А.* Влияние концентрации связанной и растворенной SO₂ во второй стадии варки // *Бум. пром-сть*, 1953. № 3. С. 14–18.
166. *Розенбергер Н.А.* Влияние различных видов основания на сульфитную варку // *Бум. пром-сть*, 1957. № 1. С. 10–15.
167. *Розенбергер Н.А.* Исследование процессов сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы при различных pH: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Ленинградская лесотехническая академия. Л., 1965.
168. *Hentschel H.* *Chemische technologie der zellstoffund papierherstellung.* Berlin, 1959. 516 с.
169. *Бутко Ю.Г., Пелевин Ю.А.* Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. М.: Лес. пром-сть, 1970. 303 с.
170. *Бобров А.И., Мутovina М.Г.* Производство бисульфитной целлюлозы. М.: Лес. пром-сть, 1979. 192 с.

171. Пазухина Г.А. Ступенчатые методы производства целлюлозы. М.: Лес. пром-сть, 1990. 216 с.
172. Ефремов Ю.Н., Пузырев С.А., Смирнов П.Е. и др. Двухступенчатая сульфитная варка целлюлозы // Бум. пром-сть, 1988. № 2. С. 6–7.
173. Makkonen N. On the Influence of Different Conditions of Delignification upon the Wood Component of Scots Pine (*Pinus Silvestris* L.), with Particular Reference to Hemicelluloses II // Papper och Tra., 1967. № 7. P. 437–455.
174. Демченков П.А. Сульфитная варка с перепуском и повторным использованием отработанных щелоков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ленинградская лесотехническая академия. Л., 1959.
175. Bjorkman A. Persson B. Studies on Finely Divided Wood // Svensk Papperstidning, 1957. A. 60, № 8. S. 285–292.
176. Rydholm S., Lagergren S. On the Delignification Reactions of the Technical Sulfite Cook // Svensk Papperstidning, 1959. A. 62, № 4. S. 103–122.
177. Leopold B. Studies on Lignin. VI // Acta Chemica Scandinavica, 1952. № 6. P. 55–63.
178. Lingren B.O. Treatment of Spruce Lignin with Sulphite Solution at pH 4–9 // Acta Chemica Scandinavica, 1951. № 5. P. 603–615.
179. Forss K., Fremmer K.-E., Stenlund B. Spruce Lignin and Its Reactions in Sulfite Cooking. I // Papperi ja Puu, 1966. Vol. 48, № 9. P. 565–574.
180. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лес. пром-сть, 1981. 296 с.
181. Цыпкина М.Н., Вишневецкая С.С., Боярская Р.К. и др. Сульфирование и растворение лигнина при сульфитных варках. 1. Сульфлирующие агенты // Химия древесины, 1981. № 1. С. 19–22.
182. Вишневецкая С.С., Боярская Р.К., Цыпкина М.Н. Сульфирование и растворение лигнина при сульфитных варках. 2. Факторы, определяющие растворение лигнина // Химия древесины, 1981. № 1. С. 23–28.
183. Gellerstedt G., Gierer J. The reaction of lignin during acidic sulphite pulping // Svensk papperstidning, 1971. A. 74, № 5. S. 117–127.
184. Gellerstedt G. The reactions of lignin during sulfite pulping // Svensk papperstidning, 1976. A. 79, № 16. S. 534–543.
185. Грамов В.С. Топохимия процессов делигнификации древесины // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. Рига, 1972. С. 350–390.
186. Боголицин К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 288 с.
187. Procter A.R., Yean W.Q., Goring D.A.I. The Topochemistry of Delignification in Kraft and Sulphite Pulping of Spruce Wood // Pulp. Paper Mag. Can., 1967. Vol. 68, № 9. P. T-445 – T-453.
188. Wardrop A.B. Morphological factors involved in the pulping and beating of wood fibres // Svensk Papperstidning, 1963. A. 66, № 7. S. 231–247.
189. Jayme J., Torgersen H.F. Topochemie der Delignifizierung beim Aufschluss von Fichtenholz nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren I. Ultraviolettmikroskopist Untersuchungen an teilweise delignifiziertem Fichtenholz // Holzforschung, 1967. Bd 21, № 4. S. 110–116.
190. Goring D.A.I. Some aspects of the topochemistry of lignin in softwoods and hardwoods // Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Stockholm, 1981. Vol. 1. P. 3–10.
191. Stone J.E., Scallan A.M. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. III. A comparison between the sulphite and kraft processes // Pulp. Paper Mag. Can., 1968. Vol. 69, № 12. P. 69–74.
192. Wood J.K., Goring D.A.I. The distribution of lignin in fibers produced by Kraft and acid sulphite pulping of spruce wood // Pulp. Paper Mag. Can., 1973. Vol. 74, № 9. P. 117–121.

193. Клевинская В.Я., Трейманис А.П., Эйшмонте М.К., Рейнхолде А.Б. Изучение процесса делигнификации древесины с заполненной полимером капиллярно-пористой системой. 2. Особенности щелочной и сульфитной делигнификации наполненной древесины // Химия древесины, 1988. № 1. С. 65–71.
194. Пурина Л.Т., Трейманис А.П., Клевинская В.Я. Изучение процесса делигнификации древесины с заполненной полимером капиллярно-пористой системой. 5. Локализация остаточного лигнина в стенках волокон сульфитной целлюлозы // Химия древесины, 1989. № 2. С. 38–43.
195. Эрншь П.П., Одинцов П.П. Изменение в субмикроскопической структуре еловой древесины при низкотемпературной сульфитной варке // Химия древесины, 1970. Вып. 1. С. 79–83.
196. Бьеркман А. О механизме и макрокинетике сульфитной варки // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз: Пер. с англ., нем., франц. М., 1969. С. 147–157.
197. Szabo A., Goring D.A.I. Degradation of a Polymer Gel: Application to Delignification of Sprucewood // TAPPI, 1968. Vol. 51, № 10. P. 440–444.
198. Bolker H.I., Brenner H.S. Polymeric Structure of Spruce Lignin // Science, 1970. Vol. 170, № 9. P. 173–176.
199. Yan J.F. Molecular Theory of Delignification // Macromolecules, 1981. Vol. 14, № 15. P. 1438–1445.
200. Yan J.F. Kinetics of Delignification: A Molecular Approach // Science, 1982. Vol. 215, № 12. P. 1390–1392.
201. Yan J.F., Pla F., Kondo R. et al. Lignin. 21. Depolymerization by Bond Cleavage Reactions and Degelation // Macromolecules, 1984. Vol. 17, № 10. P. 2137–2142.
202. Forss K., Fremer K.-E. The Repeating Unit in Spruce Lignin // Papperi ja Puu, 1965. Vol. 47, № 8. P. 443–454.
203. Jensen W., Fremer K.-E., Forss K. The Separation of the Components at the Sulphite Waste Liquor // TAPPI, 1962. Vol. 45, № 1. P. 122–126.
204. Corey A.J., Maass O. Influence of the hydrogenion concentration on the delignification of wood // Can. J. Res., 1935. Vol. 13 B, № 9. P. 289–298.
205. Corey A.J., Maass O. A study concerning the kinetic of the sulphite process // Can. J. Res., 1936. Vol. 14 B. № 9. P. 336–348.
206. Calhoun J.M., Iorston F.H., Maass O. A study of the mechanism and kinetics of the sulphite process // Can. J. Res., 1939. Vol. 17 B, № 4. P. 121–137.
207. Kleinert T.N. Coalescence versus condensation of the lignin in wood in sulphite pulping // Holzforschung, 1964. Bd 18, № 5. S. 139–142.
208. Ahlgren P.A., Yean W.Q., Goring D.A.I. Chlorite delignification of spruce wood // TAPPI, 1970. Vol. 54, № 5. P. 737–740.
209. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
210. Hornof V., Neal G., Bourgeois P., Chiwetelu C. Modification of Lignosulphonates // Cel. Chem. Technol., 1984. Vol. 18. P. 297.
211. Macarevich N.A., Afanasjev N.I. Associative adsorption of lignosulphonates from solution // Proceeding of Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Portugal, 1998. P. 85–88.
212. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Изд. 2-е. Л.: Химия, 1977. 360 с.
213. Kamlet M.G. Coordination theory of solvents // Progr. Phus. Org. Chem., 1981. Vol. 13, № 2. P. 485.
214. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М.Ю. Никифоров, Г.А. Альпер, В.А. Дуров и др. М.: Наука, 1989. 253 с.
215. Gutmann V. Chemische Funktionslehre. Wein; N.-Y.: Springer, 1971. 155 p.

216. Rohrschneider L. Eine Methode zur charakterisierung von gas-chromatographischen trennflüssigkeiten // J. Chromatogr., 1969. Vol. 39. S. 383–397.
217. McReynolds W.O. The polarity and selectivity of stationary phases in gas-chromatography // J. Chromatogr. Sci., 1970. Vol. 8. P. 685–695.
218. Король А.Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
219. Golovnya R.V., Polanuer B.M. Comparison of methods for the determination of the polarity and selectivity of stationary phases in gas-chromatography from a thermodynamic point of view // J. Chromatogr., 1990. Vol. 517. P. 51–66.
220. Головня Г.В., Мишарина Т.А. Термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии // Успехи химии, 1980. Т. 49, вып. 1. С. 171–191.
221. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. Estimation of contributions of different sorbate – sorbent Interactions types in gas-absorption chromatography by linear regression of absorption energies // J. Chromatogr., 1991. Vol. 537, № 1, 2. P. 295–303.
222. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
223. Kovats E. Sorbate – sorbent Interactions // Adv. Chromatogr., 1965. Vol. 1, № 5. P. 229–237.
224. Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А. Влияние природы одновалентного катиона на поверхностно-активные свойства лигносульфонатов // Химия древесины, 1990. № 2. С. 93–99.
225. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. Изд 2-е, перераб. и доп., М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
226. Макаревич Н.А. Дифференциальные теплоты в моделях полимолекулярной адсорбции // Журнал физической химии, 1992. Т. 66, № 5. С. 1288–1295.
227. Аранович Г.Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // Журнал физической химии, 1988. Т. 62, № 11. С. 3000–3008.
228. Макаревич Н.А. Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Монаков Ю.Б. Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов // Журнал физической химии, 2000. Т. 74, № 12. С. 2195–2202.
229. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
230. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Давыдов В.Д., Демин В.А. Влияние температуры на термодинамические свойства растворов лигнина // Химия древесины, 1991. № 1. С. 69–73.
231. Шульга Г.М., Тельшева Г.М., Зезин А.Б. Особенности интерполимерного взаимодействия лигносульфоната натрия и полиакриловой кислоты в водных средах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1997. Т. 39, № 10. С. 1675–1680.
232. Опатова О.В., Лавренко П.Н., Олбрих М. Ассоциация двухкольцевых мезогенных молекул в растворе в свободном и в связанном макроцепью состояниях // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1997. Т. 39, № 11. С. 1779–1785.
233. Парфенова Л.Н., Полторацкий Г.М., Афанасьев Н.И. Термохимические характеристики взаимодействия сульфопроизводных лигнина с водно-солевыми системами // Тез. докл. Всерос. науч. симпоз. по термохимии и калориметрии. Н. Новгород, 2004. С. 203.
234. Parfenova L.N., Afanasjev N.I., Macarevich N.A. Enthalpy and hydrodynamic characteristics of lignosulphonate interaction with solvents // Proceeding of Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Portugal, 1998. P. 381–384.

235. *Simionescu Cr. J., Cernatescu-Asandei A., Andriescu R., Diaconescu M.* Directii actuale de valorificare a lignine // *Celuloza si Hirtia*, 1984. № 4. S. 166–175.
236. *Siffert B., Fernand C.* Contribution a l'etude du mecanisme d'interaction des argiles et der lignosulphonates // *Bull. Jroup franc. argiles.*, 1973. № 2. S. 135–138.
237. *Ramachandra V.S.* Interaction of calcium lignosulphonate with tricalcium silicate, hydrated tricalcium silicate and calcium hydroxide // *Cement and Concrete Res.*, 1972. Vol. 2. P. 179–194.
238. *Авербух С., Жигач К.* К вопросу о физико-химических свойствах сульфитных щелоков и лигносульфоновых кислот // *Лесохим. пром-сть*, 1936. № 9. С. 14–17; № 11. С. 23–26.
239. *Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А., Хрол Ю.С.* Адсорбция фракционированных лигносульфонатов на каолине // *Химия древесины*, 1990. № 2. С. 85–92.
240. *Дектяренко Т.Д., Завгородний В.А., Милевская О.И., Васильев В.В.* Влияние лигносульфонатов на реологические свойства высококонцентрированных водугольных суспензий для магистрального гидротранспорта // *Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. сем. М.*, 1987. С. 12–14.
241. *Dezylnwa Adhihetty T.L.* Utilization of spent sulphite liquour // *Cell. Chem. Technol.*, 1983. Vol. 17, № 4. P. 395–399.
242. *Григорьев Г.П., Васильева Т.М., Власова К.И., Крупина Н.М.* Некоторые физико-химические исследования лигнинов // *Химия древесины: Лигнин и его использование*. Рига, 1968. Вып. 2. С. 23–26.
243. *Telysheva G.M., Afanasyev N.I., Makarevich N.A.* Adsorption of Lignosulfonates from Solutions on the Liquid-Gas Interface // *Int. Symp. on Cell. Chem. and Techn. Yassy*, 1988. P. 51–53.
244. *Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М.* Механизм адсорбции фракционированных лигносульфонатов из растворов // *Коллоидно-химические проблемы экологии: Тез. докл. Всесоюз. конф. Минск*, 1990. С. 23–24.
245. *Telysheva G.M., Afanasyev N.I., Makarevich N.A.* Surfactant properties of lignosulphonates // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem. Atlanta*, 1989. P. 426.
246. *Афанасьев Н.И.* Исследования поверхностно-активных свойств лигносульфонатов // *Исследования в области химии древесины: Тез. докл. V Межреспубл. конф. молодых ученых*. Рига, 1988. С. 98.
247. *Афанасьев Н.И., Тельшевская С.Е., Пазухина Г.А.* Поверхностно-активные свойства лигносульфонатов // *Экологические проблемы Европейского Севера: Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрО РАН*, 1996. С. 93–102.
248. *Тельшевская С.Е.* Формирование поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в процессе делигнификации древесины и их регулирование при физико-химических воздействиях: Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербургская лесотехническая академия. СПб., 1996.
249. *Афанасьев Н.И.* Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов: Дис. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербургская лесотехническая академия. СПб., 1996.
250. *Afanasyev N.I., Telyevskaya S.E.* Forecast of lignosulfonates properties as surfactant // *7th International Forum "Bringing Lignin Back to the Headlines: Priority, Research and New Approach"*. Barcelona, Spain, 2005. P. 195–198.
251. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.
252. *Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.М., Вологина Л.М.* Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей // *Коллоидный журнал*, 1979. Т. 32, № 4. С. 620–623.

253. *Файнерман В.Б.* Роль диффузии и энергетического барьера при адсорбции ПАВ из растворов // Коллоидный журнал, 1977. Т. 39, № 1. С. 113–120.
254. *Sauer B., Hynk G.* Adsorption Kinetics of Poly (ethylene oxide) at the Air/Water Interface // *Macromolecules*, 1989. Vol. 22, № 2. P. 786–791.
255. *Тельешева Г.М., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И.* Кинетика адсорбции лигносульфонатов из растворов. 2. Релаксация адсорбционных слоев фракционированных лигносульфонатов // *Химия древесины*, 1989. № 6. С. 53–58.
256. *Макаревич Н.А., Тельешева Г.М., Афанасьев Н.И.* Кинетика адсорбции лигносульфонатов из водных растворов. 1. Общие закономерности и кинетики адсорбции лигносульфонатов // *Химия древесины*, 1989. № 6. С. 49–52.
257. *Верезников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ: Учебное пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 224 с.
258. *Дихтievская Л.В., Макаревич Н.А.* Кинетика адсорбции фторгензидов на границе жидкость–газ // Коллоидно-химические проблемы экологии: Тез. докл. Всесоюз. конф. Минск, 1990. С. 30–31.
259. *Капиллярная химия* / Под ред. К.Тамару: Пер. с япон. М.: Мир, 1983. 272 с.
260. *Patat F., Killman E., Schliebener C.* Die Adsorption von Makromolekullen. III // *Makromolekulare Chem.*, 1961. Bd 49. S. 200–213.
261. *Takahashi A., Kawaguchi M.* The structure of macromolecules adsorbed on interfaces // *Advances in Polymer Science. Behavior of Macromolecules*. Springer, N. Y., 1982. Vol. 46. P. 1–65.
262. *Luner P., Kempf U.* Properties of Lignin Monolayers at the Air - Water Interface // *TAPPI*, 1970. Vol. 53, № 11. P. 548–553.
263. *Van der Schee H.A., Lyklema J.* A lattice theory of polyelectrolyte adsorption // *J. Phys. Chem.*, 1984. Vol. 88, № 26. P. 6661–6667.
264. *Langmuir J.* Die Absorption von Casen an ebenen Oberfliehen von Glas, Glimmer und Platin // *J. Am. Chem. Soc.*, 1918. Vol. 40, № 9. P. 136–368.
265. *Volmer M.* Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandgleichung fur absorbierte Stoffe // *Zs. Phys. Chem.*, 1925. Bd. 115. S. 253–262.
266. *Frumkin A.* Uber die Beeinflussung der Absorbition von Neutralkmolekullen durch ein elektrisches Feld // *Zs. f. Phys.*, 1926. Bd 35. S. 792–796.
267. *Fowler R.H., Guggenheim E.A.* *Statistical Thermodynamics*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1956.
268. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
269. *Ward A.F.N., Tordal L.* Time-dependense of boundary tensions of solutions // *J. Chem. Phys.*, 1946. Vol. 14, № 7. P. 453–455.
270. *Miller R.* Adsorption of polyelectrolytes // *J. Colloid Polym. Sci.* 1981. Vol. 259, № 3. P. 375–377.
271. *Файнерман В.Б.* Диффузионная кинетика адсорбции неионогенных поверхностно-активных веществ // *Журнал физической химии*, 1982. Т. 56, № 10. С. 2506–2511.
272. *Файнерман В.Б., Ямилова В.Д.* Диффузионная кинетика адсорбции ионогенных поверхностно-активных веществ // *Журнал физической химии*, 1986. Т. 60, № 5. С. 1184–1191.
273. *Dukhin S.S., Miller R., Kretschmar G.* Diffusion kinetic of adsorption // *J. Colloid Polym. Sci.*, 1983. Vol. 261, № 4. P. 335.
274. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исекура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1966. 319 с.
275. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 219 с.

276. *Corrin M.L., Harkins W. D.* The effect of salts on the critical concentration for formation of micelles in colloidal electrolytes // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947. Vol. 69, № 3. P. 683–688.
277. *Лысенко В.И., Верещников В.Н., Чистяков В.Е., Круть В.В.* Синтез и коллоидно-химические свойства продуктов конденсации алифатических кислот с этиленами // *Коллоидный журнал*, 1976. Т. 36, № 5. С. 914.
278. *Макаревич Н.А., Духтневская Л.В.* Гидрофобные взаимодействия при адсорбции олигоэфирных фторированных поверхностно-активных веществ на границе жидкость–газ // *Журнал физической химии*, 1993. Т. 67, № 3. С. 542–544.
279. *Sasaki T.* Studies of the properties of the ionic surfactants solutions by the direct measurements of activity absorption and surface tension // *Тр. VII Междунар. конгресса по ПАВ*. М., 1978. Т. 2, ч. I. С. 52–62.
280. *Макаревич Н.А.* Среднемассовые и среднечисленные характеристики ассоциированных растворов ПАВ // *Доклады АН Беларуси*, 1997. Т. 41, № 2. С. 73–78.
281. *Бендат Дж., Пирсол А.* Применение корреляционного спектрального анализа. М.: Мир, 1983.
282. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987.
283. *Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Монаков Ю.Б.* Диффузионная кинетика адсорбции лигносульфонатов на границе раствор–воздух // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 1998. Т.40, № 10. С. 1659–1665.
284. *Вуюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 12 с.
285. *Афанасьев Н.И., Тельтвская С.Е., Макаревич Н.А.* Механизм образования адсорбционных слоев лигносульфонатов // *Север: экология: Сборник науч. тр. Екатеринбург: УрО РАН*, 2000. С. 67–75.
286. *Афанасьев Н.И., Тельтвская С.Е., Пазухина Г.А.* Адсорбционное поведение лигносульфонатов на межфазовой границе жидкость–газ // *Лесохимия и органический синтез: Тез. докл. Всерос. семинара. Сыктывкар*, 1994. С. 51.
287. *Афанасьев Н.И., Тельтвская С.Е., Пазухина Г.А.* Поверхностная активность лигносульфонатов, выделенных на последовательных стадиях делигнификации // *Лесной журнал*, 1996. № 1, 2. С. 117–124.
288. *Громов В.С., Иванов М.А.* Проблемы комплексного использования древесины при производстве целлюлозы // *Перспективы использования древесины в качестве органического сырья*. Рига, 1982. С. 17–42.
289. *Wong A.* The future looks bright for sulfite // *TAPPI*, 1982. Vol. 65, № 10. P. 11–12.
290. *Туписев А.Я.* Новые мероприятия по охране окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности за рубежом: Обзор. информ. Сер. Охрана окружающей среды, 1988. Вып. 2. С. 1–40.
291. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 276 с.
292. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
293. *Бектуров Е.А., Бакаурова З.Х.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 248 с.
294. *Нефедов П.П., Лавренко П.Н.* Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979. 232 с.
295. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1984. 368 с.
296. *Волков А.Д., Григорьев Г.П.* Физические свойства щелоков целлюлозного производства. М.: Лес. пром-сть, 1970. 120 с.

297. *Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А.* Поверхностная активность и механизм образования адсорбционных слоев лигносульфонатов // *Химия древесины*, 1990. № 1. С. 20–26.
298. *Аранович Г.Л.* Адсорбция молекулярных растворов вблизи критической точки расслоения // *Журнал физической химии*, 1988. № 1. С. 143–149.
299. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского М.: Химия, 1986. 216 с.
300. *Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем: Пер. с нем. Л.: Химия, 1973. 152 с.
301. *Simionescu Cr.I., Cernatescu-Asandei A., Andriescu R. et al.* Dumenu de utilizare a ligninei si derivatilor // *Celuloza si hirtie*, 1975. № 4. P.156–176.
302. *Сергеева В.Н.* Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина // *Перспективы использования древесины в качестве органического сырья*. Рига, 1982. С. 105–125.
303. *Lin S.Y.* Lignin Utilization: Potential and Chellenge // *Progress in Biomass Conversion*, 1983. Vol. 4. P. 31–78.
304. *Lin S.Y.* Recent advances in lignin technology // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* Tsukuba City, 1983. Vol. 3. P. 108–113.
305. *Vencoba Rao G., Yagannadhan V., Venkatasurbramaian N.* Utilization of lignin and its derivatives for industrial purposes // *Indian Pulp and Paper*, 1978. Vol. 33, № 1. P. 11–15.
306. *Ненеин В.Н.* Современное состояние и перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве // *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина*. Рига, 1987. С. 169–179.
307. *Pearl J.A.* The Chemistry of Lignin. N.Y. Press, 1963. 339 p.
308. *Сергеева В.Н., Тарнарукский Г.М., Грибанова Н.В., Тельшева Г.М.* Лигносульфонаты как пластификаторы цемента // *Химия древесины*, 1979. № 3. С. 3–12.
309. *Tarnaroutski G.M., Gribanova N.V., Telysheva G.M., Sergeeva Y.N.* Influence de la composition chimique des lignosulfonates sur l'hydratation et la plastification des ciment // *7 Congress Int. Chemie des Ciment*. Paris, 1980. Vol. 3. P. 153–157.
310. *Lin S.Y.* Lignosulphonate surfactant // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* Paris, 1987. P. 77–81.
311. *Marshall H.B., Neate J.M.* The Utilization of Waste Sulphite Liquor // *Pulp. Paper Mag. Can.*, 1953. № 6. P. 125–135; № 8. P. 113–126.
312. Комплексный связующий материал на основе технических лигносульфонатов // *Использование сульфитных щелоков и предгидролизатов в народном хозяйстве: Сб. науч. тр. В.Л. Попова, А.А. Хрулева, Н.М. Чукулаева и др. Л.: ВНИИБ ВНПОбумпром*, 1985. С. 105–110.
313. *Шитова Т.Т., Афанасьев Н.И., Розов Ю.Н., Кравчина И.И.* Влияние условий получения технических лигносульфонатов на их водостойкость // *Перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. науч.-техн. конф. Пермь*, 1984. С. 10–12.
314. *Штойко Л.Н., Сергеева В.Н., Grüнева Л.А., Балцере Д.Ю.* Исследование лигносульфоновых кислот, выделенных из щелоков лабораторных и заводских варок // *Химия древесины*, 1972. № 3. С. 77–85.
315. *Попова В.Л., Грибанова Н.В., Гимашева Р.Г., Боярская Р.К.* Изменение диспергирующих свойств лигносульфонатов в процессе переработки сульфитного щелока // *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, 1977. № 4. С. 13–14.
316. *Lindberg J.J.* Modification of Lignin // *Proc. MACRO'87 31-st IUPAC Macromol. Symp.* Merseburg, 1987. P. 194–198.

317. *Примачева Л.Г., Андрианова Т.Н., Холькин Ю.И.* Молекулярно-массовая характеристика лигносульфонатов бисульфитной варки, подвергнутых окислительному модифицированию // *Лесной журнал*, 1988. № 6. С. 76–81.
318. *Кратц К., Ризниовский Е.* Механизм щелочного гидролиза лигносульфоновой кислоты // *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз*. М., 1969. С. 59–73.
319. *Афанасьев Н.И., Вишнякова А.П., Коробова Е.Н. и др.* Превращения лигносульфонатов в процессе щелочного гидролиза // *Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины*: Тез. докл. Междунар. конф. Архангельск, 1992. С. 88–89.
320. *Тельтевская С.Е., Афанасьев Н.И., Пазухина Г.А.* Регулирование поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в процессе щелочного гидролиза // *Поморье в Баренц-регионе*: Тез. докл. Междунар. конф. Архангельск, 1997. С. 119.
321. *Trivedi M.K., Fung D.P.C., Shen K.C.* Ultrafiltration of ammonium-based spent sulphite liquor // *TAPPI*, 1978. Vol. 61, № 11. P. 119–120.
322. *Тельшева Г.М., Афанасьев Н.И., Новиков А.В. и др.* Фракционирование технических лигносульфонатов на отечественных полупроницаемых мембранах // *Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве*: Тез. докл. Всесоюз. науч.-технич. сем. М., 1987. С. 30–31.
323. *Брык М.Т., Цапюк Е.А.* Ультрафильтрация. Киев: Наук. думка, 1989. 288 с.
324. *Цапюк Е.А.* Ультрафильтрационный метод фракционирования и концентрирования растворов // *Химия и технология воды*, 1986. Т. 8, № 2. С. 35–44.
325. *Пилипенко А.Г., Цапюк Е.А., Медведев М.И. и др.* Разделение водных растворов лигносульфоновых кислот ультрафильтрацией // *Химия и технология воды*, 1983. Т. 5, № 2. С. 155–159.
326. *Bansal I.K., Wiley A.J.* Membrane processes for fractionation and concentration of spent sulfate liquors // *TAPPI*, 1975. Vol. 58, № 11. P. 125–130.
327. *Kovasin K., Horden H.V.* Determination of lignosulphonate rejection from test results in the ultrafiltration of spent sulfite liquor // *Svensk Papperstidning*, 1984. Vol. 87, № 6. P. 44–47.
328. *Медведев Б.М., Казачинская Н.В.* Исследование ультрафильтрации лигносульфоновых кислот // *Химическое машиностроение*: Респ. межведом. науч.-техн. сб., 1986. Вып. 43. С. 42–47.
329. *Collins J.W., Boggs L.A., Webb A.A.* Membrane Fractionation and Concentration of Spent Sulphite Liquors // *Paper Trade J.*, 1972. Vol. 20, № 11. P. 54.
330. *Сапотницкий С.А., Пальянова Г.В., Агафонова Н.В., Иванова И.А.* Режимно-технологические параметры ультрафильтрации сульфитных шелоков // *Химия и технология воды целлюлозного производства*: Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1986. С. 27–32.
331. *Рязанцев А.А., Погалева А.М., Найданов О.Д.* Фракционирование лигносульфонатов ультрафильтрацией // *Лесной журнал*, 1988. № 2. С. 72–75.
332. *Olsen O.* Membrane technology in the pulp and paper industry // *Desalination*, 1980. Vol. 35. P. 291–301.
333. *Цапюк Е.А., Кочкодан В.М., Дмитриев А.А., Фаликман В.Р.* Молекулярно-массовый состав и ионогенные свойства фракций лигносульфонатов, полученных последовательным ультрафильтрационным разделением // *Химия и технология воды*, 1989. Т. 11, № 4. С. 353–356.
334. *Pepper D., Tinge J.* Reverse osmosis and ultrafiltration for energy conservation and pollution control // *Pulp. Paper Mag. Can.*, 1983. Vol. 84, № 10. P. 46–48.
335. *Ionsoon A.S., Wimmerstedt R.* The application of membrane technology in the Pulp and Paper Industry // *Desalination*, 1985. Vol. 53, № 1/3. P. 181–196.
336. *Cato E., Haka T.* Lignosulphonates removing by reverse osmosis and ultrafiltration // *Pollut. Contr.*, 1986. Vol. 21. № 5. P. 307–315.

337. Кочкодан В.М., Цапюк Е.А., Брык М.Т. и др. Использование баромембранных методов для обезвреживания сточных вод сульфитно-целлюлозного производства // Химия и технология воды, 1992. Т. 14, № 7. С. 537–546.
338. Eriksson P. Ultrafiltration for recovery of lignosulfonates from sulfite liquor // AIChE Symp. Ser., 1980. Vol. 76, № 197. P. 316–320.
339. Tsariuk E.A., Bryk M.T., Medvedev M.I., Kochkodan V.M. Fractionation and concentration of lignosulphonates by ultrafiltration // J. Membrane Sci., 1989. Vol. 47, № 1/2. P. 107–130.
340. Цапюк Е.А., Медведев М.И., Брык М.Т. Некоторые закономерности ультрафильтрационного фракционирования и концентрирования лигносульфонатов // Коллоидный журнал, 1987. Т. 49, № 3. С. 514–520.
341. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991. 240 с.
342. Цапюк Е.А., Брык М.Т., Дмитриев А.А. и др. Ультрафильтрационное фракционирование лигносульфонатов в условиях гелеобразования на мембранах с различным размером пор и при различных давлениях // Химия и технология воды, 1990. Т. 12, № 2. С. 173–176.
343. Цапюк Е.А., Брык М.Т., Дмитриев А.А. и др. Ультрафильтрационное фракционирование лигносульфонатов в условиях гелеобразования при разной степени отбора фильтра // Химия и технология воды, 1990. Т. 12, № 1. С. 63–66.
344. Цапюк Е.А., Кочкодан В.М., Коллакова И.Д., Брык М.Т. Ультрафильтрационное фракционирование-концентрирование сульфитных щелоков // Химия и технология воды, 1992. Т. 14, № 11. С. 851–856.
345. Цапюк Е.А. Расчет коэффициента задержания и состава продуктов при баромембранном разделении // Химия и технология воды, 1992. Т. 14, № 2. С. 105–108.
346. Цапюк Е.А. Расчет молекулярно-массового состава при ультрафильтрационном фракционировании полидисперсных смесей // Химия и технология воды, 1992. Т. 14, № 12. С. 893–898.
347. Цапюк Е.А. Определение кривых молекулярно-массового задержания ультрафильтрационных мембран // Химия и технология воды, 1993. Т. 15, № 3. С. 171–175.
348. Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Вишнякова А.П. и др. Получение и свойства фракционированных лигносульфонатов // ПАП-ФОР-93: Междунар. конф. СПб., 1993. С. 57–58.
349. Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Дятлова О.В. Концентрирование-фракционирование лигносульфонатов методом ультрафильтрации // Лесной журнал, 1996. № 1, 2. С. 130–135.
350. Парфенова Л.Н., Личутина Т.Ф., Бровко О.С., Афанасьев Н.И. Применение мембранных технологий для переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажного производства // Урал-Экология: XI Междунар. выставка-конференция. Екатеринбург, 2001. С. 77.
351. Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Личутина Т.Ф., Парфенова Л.Н. Технология очистки и фракционирования технических лигносульфонатов методом ультрафильтрации // Инновации, 2003. №8. С. 93–96.
352. Afanasjev N., Lichutina T., Parfenova L., Brovko O. On the efficiency of lignosulphonate ultrafiltration // Wood and pulp. chem.: Proceeding of 12th Int. symp. Madison, USA, 2003. P. 63–66.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Глава 1. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ | 6 |
| 1.1. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов ... | 7 |
| 1.2. Поведение молекул лигносульфонатов в растворах | 11 |
| 1.3. Влияние внешних условий на гидродинамические свойства лигносульфонатов | 19 |
| 1.4. Топологическая структура и конформационные свойства молекул лигносульфонатов | 25 |
| 1.5. Формирование структуры лигносульфонатов в процессе делигнификации | 35 |
| Глава 2. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ . | 43 |
| 2.1. Донорно-акцепторные свойства лигнинсодержащих соединений | 43 |
| 2.2. Термодинамические и гидродинамические характеристики взаимодействия лигносульфонатов с растворителями | 56 |
| Глава 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНИНА | 65 |
| 3.1. Кинетика и механизм адсорбции лигносульфонатов на границе раствор-воздух | 66 |
| 3.2. Диффузионная кинетика адсорбции лигносульфонатов на границе раствор – воздух | 75 |
| 3.3. Влияние внешних условий на поверхностно-активные свойства лигносульфонатов | 84 |
| 3.4. Адсорбция лигносульфонатов на твердой поверхности | 89 |
| 3.5. Механизм действия лигносульфонатов в гетерогенных системах | 97 |
| Глава 4. РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ | 103 |
| 4.1. Изменение поверхностной активности лигносульфонатов в процессе делигнификации | 104 |
| 4.2. Поверхностно-активные свойства лигносульфонатов с различной природой одновалентного катиона | 112 |
| 4.3. Щелочной гидролиз лигносульфонатов | 119 |
| 4.4. Ультрафильтрация лигносульфонатов | 125 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 140 |
| СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ | 144 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 145 |

Научное издание

**Николай Иванович Афанасьев
Светлана Егеньевна Тельтевская
Николай Анатольевич Макаревич
Лариса Николаевна Парфенова**

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ**

Рекомендовано к изданию
Ученым советом
Института экологических проблем Севера АНЦ и НИСО УрО РАН

**Редактор М. О. Тюлюкова
Технический редактор Е. М. Бородулина
Корректор Н. В. Каткова
Компьютерная верстка О. С. Николаевой**

ЛР № 020764 от 24.04.98 г.

НИСО УрО РАН № 65(05) –188. Сдано в набор 21.11.05 Подписано
в печать 23.01.06. Формат 60 × 84 1/16. Бумага типографская.
Печать офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 10,25. Уч.-изд. л.14.
Тираж 300. Заказ 21.

Типография “Уральский центр академического обслуживания”.
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.