

Физикохимия растительных полимеров

МАТЕРИАЛЫ V МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Архангельск

2013

Российская академия наук
Министерство образования и науки РФ
Российский фонд фундаментальных исследований
Правительство Архангельской области
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова
Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**МАТЕРИАЛЫ
V МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

(8-11 июля 2013 г.)

Архангельск

2013

УДК 547.9(082)+543.64(082)
ББК 24.73я43+24.46я43
Ф 50

Редакторская коллегия:

Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.;
Н.С. Горбова, канд. хим. наук, доц.;
Т.Э. Скребец, канд. хим. наук, доц.;
А.В. Ладесов, аспирант

Под редакцией

д-ра хим. наук, проф., засл. деятеля науки К.Г. Боголицина

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-06024-з) и Уральского отделения РАН (проект № 13-5-МШ-576).

Физикохимия растительных полимеров: материалы V международной
Ф 50 конференции (8–11 июля 2013 года) / под ред. д-ра хим. наук, проф.,
заслуж. деятеля науки К.Г. Боголицина. – Архангельск: Ин-т экол. проблем
Севера УрО РАН, 2013. – 269 с.: ил. – ISBN 978-5-85879-875-0

Представлены материалы докладов по фундаментальным исследованиям в области химии растительных полимеров по следующим направлениям: физикохимия лигнина и лигноцеллюлозных материалов, перспективы модификации лигнина и использования продуктов на его основе, новые физико-химические методы исследования и анализа растительных полимеров, научные основы современных методов делигнификации древесины, сверхкритические флюиды в химии растительных полимеров.

ISBN 978-5-85879-875-0

© Институт экологических
проблем Севера УрО РАН, 2013
© ОАО «ИПП «Правда Севера», 2013

Содержание

<i>А.П. Карманов.</i> Топология макромолекул лигнинов. Проблемы и достижения.....	9
<i>А.П.Синицын, О.В.Проскурина, А.В.Чекушина, О.А.Синицына, А.М.Рожкова, И.Н.Зоров, О.Г.Короткова, П.В.Волков, Д.О.Осипов, Е.А.Кондратьева.</i> Создание высокоэффективных ферментных комплексов для конверсии лигноцеллюлозных материалов.....	12
<i>О.С. Бровко, Ю.Г. Хабаров.</i> Модификация технических лигнинов.....	14
<i>Ю.Н. Сазанов, С.М. Крутов, Н.Н. Сапрыкина, Т.А. Костырева, Е.Н. Попова, Е.В. Ипатов, Е.М. Куликова, И.В. Кошелева, Т.Н.Спирина.</i> Композиты на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила	19
<i>А.И. Албулов.</i> Перспективные формы лечебно-профилактических препаратов на основе экстрактов растений, водорослей и хитозана.....	23
<i>А.С. Амосова, А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.</i> Влияние параметров процесса и качества сырья на экстракцию каротина из моркови сверхкритическим диоксидом углерода.....	25
<i>Е.Н. Коптелова, М.А. Архилин, А.В.Минина, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков.</i> Извлечение и очистка БАВ из отходов биомассы дерева... ..	29
<i>И.М. Бабкин, Ю.Г. Хабаров, Л.А. Валова.</i> Влияние физических факторов на формирование наноразмерных магнитоактивных ферроколлоидов с участием модифицированных лигносульфоновых кислот	33
<i>М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович.</i> Характеристика пористой структуры углеродных адсорбентов методом термохимической активации из гидролизного лигнина.....	36
<i>А.Л. Белоглазова, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын.</i> Окисление лигнинных веществ перуксусной кислотой в присутствии полиоксометаллата.....	38
<i>Е.М. Бенько, О.Р. Манисова, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин.</i> Влияние озонирования на структуру древесины.....	42
<i>А.Л. Бычков, О.И. Ломовский.</i> Механохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья.....	44
<i>Д.Г. Чухчин, Е.А. Варакин, Е.В. Новожилков, К.Ю. Терентьев, Е.В. Смирнов, Е.А. Белых.</i> Исследование суспензий целлюлозных волокон методом электронной микроскопии.....	46

<i>В.П. Варламов, Д.В.Курек, М.В. Коновалова, Е.А. Дурнев, Е.А. Мартинсон, С.Г. Литвинец.</i> Биоконпозиты хитозана и растительных полимеров.....	51
<i>П.В.Волков, А.М. Рожкова, Д.О. Осипов, А.П.Синицын.</i> Роль экспансино-подобного белка сволленина в процессе осахаривания целлюлозосодержащих субстратов.....	54
<i>А.В.Гусаков, А.П. Синицын.</i> Структурные особенности и физико-химические параметры лигноцеллюлозных материалов, определяющие их реакционную способность при ферментативной деградации.....	56
<i>Г.С. Доценко, А.В.Чекушина, Е.Г. Кондратьева, Д.О. Осипов, О.А. Синицына, О.Г. Короткова, В.И. Степанов, Е.В.Новожилов, Е.Р.Ачильдиев, А.П. Синицын.</i> Реакционная способность лигноцеллюлозных материалов при ферментативном осахаривании.....	58
<i>А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова, М.Ю. Белавина, В.Б. Война.</i> Особенности формирования поверхностного заряда органоминеральной структуры на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов.....	63
<i>А.Б. Дягилева, А.И.Смирнова.</i> Дисперсии органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов.....	67
<i>И.Н.Зоров, Е.В.Бушина, О.В.Проскурина, Д.О.Осипов, П.В. Волков, А.В. Чекушина, А.М. Рожкова, А.П. Синицын.</i> Анализ продуктов ферментативного гидролиза растительной биомассы.....	71
<i>К.Г. Боголицын, И.Н. Зубов, М.А. Гусакова, Д.Г. Чухчин М.В. Сурсо, С.С. Хвиюзов, А.А. Красикова.</i> Морфология древесной матрицы можжевельника.....	74
<i>Н.Л. Иванченко, А.Н. Шкаев, К.Г. Боголицын.</i> Потенциалы полуволны окисления гваякола в системе вода-метанол.....	78
<i>А.Д. Ивахнов, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.</i> Синтез триацетата целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода.....	81
<i>Я.В. Казаков, Т.Н. Манахова, А.В. Малков.</i> Оценка деструкции клеточной стенки волокон хвойной сульфатной небеленой целлюлозы при химическом и механическом воздействии.....	83

<i>К.Г. Боголицын, П.А.Каплицин.</i> Исследование тенденций к накоплению биологически активных веществ бурыми водорослями Арктических морей.....	88
<i>А.П.Карманов, О.Ю.Деркачева, Л.С.Кочева.</i> Анализ ИК-спектров медицинских лигнинов.....	93
<i>Е.М. Кашина, А.В. Малков, К.Г. Боголицын.</i> Определение содержания тяжелых металлов в водорослях методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	95
<i>Е.Д.Климова, В.Ю.Конюхов.</i> Взаимосвязь физико-химических свойств бумаги с качеством печатной продукции.....	98
<i>И.Н.Ковернинский, С.Ю.Кожевников, А.С.Смолин, Р.О.Шабиев.</i> Электроповерхностные явления на волокне в присутствии многозарядных полимеров.....	102
<i>П.Г. Цыриков, Е.К. Михальченко, Е.С. Тимохина, В.Ю. Конюхов.</i> Исследование адсорбционных свойств лигнина методом обращенной газовой хроматографии.....	106
<i>А.В. Кочанова, Е.И. Кучева, В.С. Лекомцева, Л.С. Кочева, А.П. Карманов.</i> Новые направления использования корьевых отходов ОАО «Монди СЛПК».....	109
<i>Л.С. Кочева, А.П. Карманов.</i> Целлюлоза и лигнин в медицине.....	113
<i>С.М Крутов, Е.В.Ипатова, Ю.Н. Сазанов.</i> Новые возможности использования технических лигнинов биохимических предприятий....	117
<i>А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина, Ю.А. Князева, Э.Л. Аким.</i> Использование методов исследования дзета-потенциала и катионной потребности для анализа свойств растительного полимера арабиногалактана.....	121
<i>И.А. Кузнецова, Н.С. Ларионов, К.Г. Боголицын.</i> Исследование сорбционных свойств верхового торфа по отношению к ионам тяжелых металлов в статических и динамических условиях.....	126
<i>Т. П. Кукина.</i> Исследование полиизопреноидов растений и грибов методом ВЭЖХ с внешним стандартом.....	131
<i>Н.А.Кутакова.</i> Сравнительная характеристика продуктов кислотной карбонизации гидролизного лигнина и целлолигнина березы.....	136
<i>К.Г.Боголицын, А.В.Ладесов, Д.С.Косяков, А.С. Амосов.</i> Варка древесины при мягких условиях в ионной жидкости метилсульфат 1бутил-3-метилимидазолия и её смеси с диметилсульфоксидом.....	140
<i>Д.Е. Лахманов, Ю.Г. Хабаров, В.А. Попов.</i> Изучение деполимеризации гидролизного лигнина азотной кислотой в водно- спиртовой среде.....	142

Т.Н.Луговицкая,,

Идентификация и исследование

К.Н.Болатбаев

С.С.Набойченко.

свойств термоокисленных

лигносульфонатов.....	145
<i>Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович, С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова.</i>	
Кинетическая диффузионная модель с участием компонентов растительного сырья.....	148
<i>Н.А. Мамлеева, Г.Е. Абросимова, А.Н. Харланов, В.В. Лунин.</i>	
Превращения лиственной древесины в системе O_3/H_2O_2	153
<i>В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова.</i> Карбоксиметилирование древесины сосны в водной среде под воздействием микроволнового излучения.....	
	158
<i>Е.В. Новожилов, А.С. Аксенов, К.Ю. Терентьев, С.В. Беневоленский.</i> Современные направления использования ксиланаз в переработке лигноцеллюлозного сырья.....	
	162
<i>Д.В. Овчинников, Д.С. Косяков, Н.В. Ульяновский, К.Г. Боголицын.</i> Определение родственных лигнину фенолов методом обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	
	165
<i>Д.О. Осипов, С.А. Константинова, А.П. Сеницын.</i> Использование ферментного комплекса целлюлаз гриба <i>Penicillium</i> для получения нанофибриллированной целлюлозы.....	
	167
<i>И.А. Паламарчук, К.Г. Боголицын, Т.А. Бойцова, О.С. Бровка, А.В. Ладесов, В.П. Варламов.</i> Влияние структуры полиэлектролитного комплекса лигносульфонат – хитозан на адсорбцию катионов кобальта.....	
	168
<i>М.В. Панфилова, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков, Н.С. Горбова.</i> Спектры флуоресценции диоксанлигнина в системе вода – N,N-диметилформамида.....	
	172
<i>Л.Н.Парфенова, С.Б.Селянина, К.Г.Боголицын, М.В.Труфанова, С.А.Кирилкина, Т.А.Корельская, А.С.Орлов.</i> Лигногуминовые соединения – связующее звено между лигнином и гумусом.....	
	174
<i>И.А. Платонов, Н.В. Никитченко, Л.В. Павлова, Т.В. Платонова.</i> Жидкостная экстракция под давлением биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья.....	
	178
<i>Е.Н. Покровская, Т.Г. Бельцова.</i> Создание долговечных древесных материалов.....	
	180
<i>С.А. Покрышкин, К.Г. Боголицын.</i> Ферментативное окисление лигнина пероксидом водорода в среде вода-ДМСО.....	
	183
<i>О.В.Проскурина, А.М.Рожкова, П.В.Волков, Д.О.Осипов, А.П.Сеницын.</i> Новая группа ферментов для конверсии лигноцеллюлозной биомассы.....	
	187
<i>М.А. Пустынная, С.С. Хвиюзов, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын.</i>	

Протолитические свойства диоксанлигнина осины (<i>Populus tremula</i>).....	189
<i>А.М.Рожкова, О.Г.Короткова, О.В.Проскура, И.Н.Зоров, Д.О.Осипов, О.Н.Окунев, А.В.Кошелев, В.Ю.Матыс, А.П.Синицын.</i> Генно-инженерные подходы в создании биокатализаторов для деградации лигно-целлюлозного сырья.....	
	194
<i>М.Е.Романов, Л.А.Миловидова.</i> Влияние условий сульфатной варки и кислородно-щелочной обработки лиственной целлюлозы (70% береза, 30% осина) на состав лигнинов.....	
	196
<i>Н.О. Русанова, К.Г. Боголицын, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова.</i>	
Модификация водорастворимых сульфированных лигнинов методом мембранной фильтрации.....	
	203
<i>Ю.А. Саврасова, Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич.</i> Микропористые углеродные адсорбенты на основе древесных отходов.....	
	207
<i>Ю.В. Севастьянова, Н.Н. Фетюкова.</i> Сравнение химического состава здоровой и сухостойной древесины ели.....	
	211
<i>М.П. Семушина, К.Г. Боголицын, А.Ю. Кожевников.</i> Использование технических лигнинов в качестве сорбентов высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина.....	
	213
<i>А.А. Слобода, Н.В. Селиванова, С.А. Покрышкин, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын.</i> Сравнительная характеристика экстрактов, получаемых жидкостной экстракцией из здоровой и пораженной гнилью древесины осины (<i>Populus tremula</i>), методом ГХ-МС.....	
	218
<i>А.Э. Томсон, Т.В. Соколова, Ю.Ю. Навоша, В.П. Стригуцкий, С.В. Пармон, В.С. Пехтерева.</i> Применение ИК- и ЭПР-спектроскопии в исследовании механизмов сорбции газообразных веществ полимерной матрицей торфа.....	
	222
<i>О.К.Красильникова, Т.Ю.Гранкина, Т.В.Будтова, О.В.Соловцова, Л.Н.Никитин.</i> Сорбция паров воды целлюлозой высушенной в сверхкритических условиях.....	
	226
<i>А.Е. Суханов, О.В. Лепилова.</i> УФ-спектрофотометрическая оценка превращений лигнина еловой древесины в щелочных растворах моносахаридов.....	
	231
<i>Д.А.Сухов, О.Ю.Деркачева.</i> Структурные изменения остаточного лигнина древесины осины и березы при сульфатной варке.....	
	236
<i>Т.В. Торцева, Н.Р.Попова, К.Г.Боголицын.</i> Каталитическая пероксидная делигнификация целлюлозы в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов.....	
	240
<i>В.А. Удальцов, Г.А. Пазухина.</i> Возможности совершенствования щелочного способа делигнификации древесины.....	
	244
<i>Н.В. Ульяновский, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын.</i> Определение антрахинона в бумаге методом жидкостной tandemной хромато-масс-спектрометрии.....	
	245

<i>О.А. Фридман, А.В. Сорокина.</i> Химическая модификация композита ацетат целлюлозы – древесная мука.....	249
<i>А.В. Чекушина, А.П. Сеницын.</i> Анализ компонентного состава ферментных препаратов для эффективного гидролиза лигноцеллюлозных материалов.....	253
<i>В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева, А.М. Сахаров.</i> Низкоплотные микрочастистые полимерные аэрогели на основе ацетата целлюлозы.....	255
<i>Н.В. Шкаева, Д.С. Косяков, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын.</i> Исследование модельных соединений лигнина методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	260
<i>Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын, Н.С. Горбова.</i> Оценка влияния растворителя на константы кислотности родственных лигнину фенолов на основе формализма Камлета-Тафта.....	262
<i>В.А. Скоркин.</i> Масс-спектрометрические методы для исследования полимеров.....	266
Алфавитный указатель.....	268

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.Б.Дягилева, А.И.Смирнова, М.Ю.Белавина, В.Б.Война

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Процесс модификации сульфатного лигнина (СЛ) с помощью алюмосодержащих компонентов (АСК) протекает с формированием новых органоминеральных структур (ОМС) полифункционального назначения, свойства которых существенно зависят от условий их получения [1].

В результате химической переработки биомассы древесины выделенные технические лигнины обладают значительным числом различающихся кислородсодержащих функциональных групп, таких как ПСООН, ПОН и др. Величина поверхностного заряда водных дисперсий на основе СЛ определяется концентрацией и степенью диссоциации этих групп, которая зависит от величины рН среды, вида и концентрации компонентов, которые способны модифицировать структуру СЛ в водных системах.

Для измерения поверхностного заряда СЛ в присутствии различных электролитов в работах [2, 3] был использован метод обратного кислотно-основного потенциометрического титрования растворов. При исследовании поверхностного заряда СЛ при формировании ОМС в качестве фоновых электролитов использовались рабочие растворы, полученные путем кислотного вскрытия АСК на основе нефелинсодержащего сырья (НФК). Концентрация АСК определялась по активной части алюминия. Отличительная особенность АСК является то, что он в своем составе содержит как активный алюминий, так и ряд других примесей, в том числе соединения кремния и кальция. Диапазон концентраций АСК по активному алюминию составлял 10^{-4} - 10^{-3} моль/дм³.

Как видно из представленных данных (рис.1) характер полученных зависимостей коррелирует с ранее полученными результатами исследования дисперсии СЛ [3]. С увеличением рН происходит рост величины ΔГ системы при всех используемых концентрациях электролита, что связано с возрастанием степени диссоциации функциональных групп лигнина, обладающих кислотными свойствами.

Повышение концентрации $Al_2(SO_4)_3$ приводит к изменению порядка кривых. Взаимное расположение кривых $\Delta\Gamma - pH$, отвечающих концентрациям $Al_2(SO_4)_3$ 10^{-4} - 10^{-3} моль/л, в области pH, в которой происходит гидролиз ионов алюминия [5], можно объяснить образованием лигногидроксоалюминиевых комплексов, в которых алюминий выступает в качестве центрального атома, а ОН-группы СЛ в качестве лиганда.

$\Delta\Gamma$, мг-экв/г

$\Delta\Gamma$, мг-экв/г

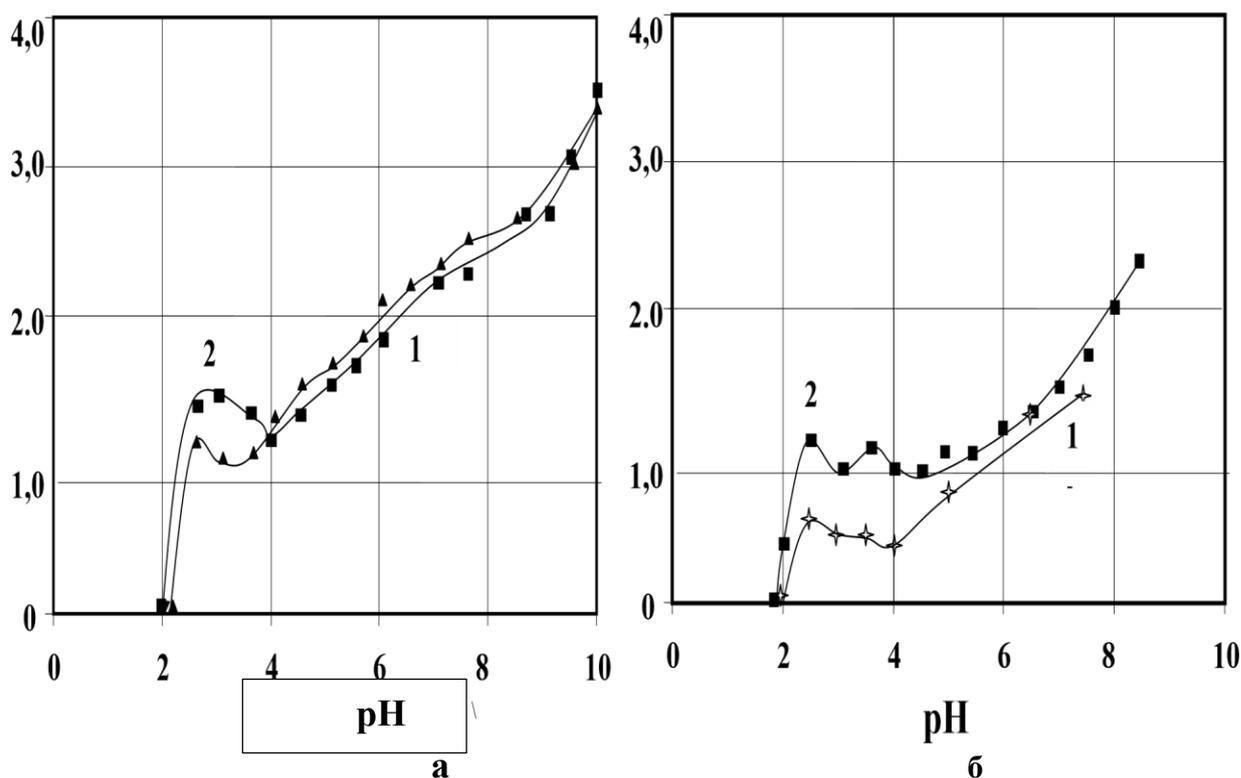


Рис. 1. Зависимость удельной адсорбции $H^+ - OH^-$ ионов ($\Delta\Gamma_{OH^- - H^+}$) на СЛ от pH в присутствии: а - $Al_2(SO_4)_3$ моль/дм³: 1- 10^{-4} ; 2- 10^{-3} ; б - АСК на основе НФК при концентрации по активному алюминию моль/дм³: 1 - 10^{-4} ; 2- 10^{-3}

В области pH, соответствующей присутствию негидролизованых форм алюминия, взаимное расположение кривых показывает, что рост концентрации электролита приводит к увеличению величины поверхностного заряда. В области $pH > 3$ характер зависимости изменяется, что обусловлено влиянием гидролизованных форм алюминия, которые обладают различной адсорбционной способностью по отношению к СЛ и снижают величину его поверхностного заряда.

При использовании в качестве электролита АСК на основе НФК характер зависимости существенно изменяется (кривые 3 и 4), что связано с присутствием в системе, как алюминия, так и соединений кремния, которые обладают структурообразующими свойствами и модифицируют порядок формирования макромолекул СЛ в водной среде, что приводит к изменению поверхностного заряда дисперсии СЛ.

Следует отметить, что величина поверхностного заряда СЛ в присутствии АСК на основе НФК, как при концентрации 10^{-4} , так и 10^{-3} моль/дм³, существенно меньше, чем в случае использования $Al_2(SO_4)_3$ при соответствующих концентрациях. Этот эффект, наиболее вероятно, связан с присутствием в системе кремния и кальция, которые также способны снижать величину поверхностного заряда СЛ. Известно, что частицы кремнезема при $pH > 2$ имеют способность к полимеризации, причем скорость процесса пропорциональна концентрации ионов OH^- [6]. При более высоких значениях pH вплоть до 10.5 частицы кремнезема заряжены отрицательно, так же, как и СЛ, поэтому величина поверхностного заряда системы увеличивается. Однако в присутствии этих компонентов начинают происходить процессы агрегации частиц, что было отмечено ранее [1], и формируются модифицированные структуры СЛ, заряд поверхности которых существенно ниже зарядов индивидуальных компонентов. В этом случае в системе проявляется как специфическое взаимодействие между гидролизованными формами алюминия и кремния, так и координационные взаимодействия всех компонентов системы. Следует отметить, что для обоих атомов Al и Si координационное число по отношению к атому кислорода, согласно данным [6], может иметь значение 4 или 6, причем Al и Si имеют приблизительно один и тот же атомный диаметр. Поскольку $Al(OH)_4^-$ геометрически подобен $Si(OH)_4$, то они могут конкурировать между собой при модификации СЛ и образовании ОМС. На поверхности СЛ, как основного компонента, могут образовываться алюмосиликатные участки, имеющие фиксированные отрицательные заряды [6], но меньше, чем заряд композиции минеральной составляющей АСК.

При концентрации АСК по активному алюминию 10^{-3} моль/дм³ величина поверхностного заряда становится больше, чем при 10^{-4} моль/дм³, т.е. тенденция уменьшения поверхностного заряда с увеличением

концентраций не проявилась. Таким образом, при концентрации 10^{-3} моль/дм³ взаимное влияние алюминия и кремния, при их большей концентрации, привело к тому, что величина поверхностного заряда мозаичной структуры стала выше, чем при концентрации 10^{-4} моль/дм³. Изменения в структуре поверхности ОМС можно увидеть на снимках, полученных с помощью растровой микроскопии, которые будут приведены в докладе.

Таким образом, показано, что влияние АСК на основе НФК существенно изменяет величину поверхностного заряда СЛ, а механизм взаимодействия АСК отличается от влияния $Al_2(SO_4)_3$. Величина поверхностного заряда меняется, а модифицированный СЛ или ОМС на его основе имеют мозаичную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова А. И., Дягилева А. Б.. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесной журнал. 2011. №6. С. 112-117.
2. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Потенциометрическое титрование сульфатного лигнина //Коллоид. Журнал, 1990. Т 52. № 6. С.1213-1216. 3. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. О возможном механизме очистки сточных вод от лигнина сульфатом алюминия// Коллоид. журн. 1993, Т.55. №5. С.138-139.
4. Смирнова А. И., Дягилева А. Б. Органоминеральные структуры на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // IV Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров»: материалы. Архангельск, 2011. С. 160-162.
5. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах, М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. М.: Мир, 1982. т.1. 416 с.

ДИСПЕРСИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Водные растворы сульфатного лигнина (СЛ) являются полидисперсными системами, и размер частиц зависит от рН системы [1]. Присутствие электролитов в системе влияет на размер частиц модифицированных СЛ. Результаты исследования дисперсности систем СЛ в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ приведены в работе [2] с использованием фильтрации через трековые мембраны, различающихся диаметром пор от 50 до 3500 нм. Формирование динамической мембраны в данном случае не учитывалось. Концентрации СЛ при исследовании составляли 10 мг/л.

Результаты этих исследований показали, что при введении электролитов (HCl, H_2SO_4 , NaCl, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$) с ростом их концентрации и понижением рН происходит увеличение размеров образующихся агрегатов СЛ, вызванное сжатием ДЭС и уменьшением электрокинетического потенциала частиц, а введение $CaCl_2$ приводит к еще большему росту размеров частиц СЛ уже в области рН 3.0-9.5, что связано со специфической адсорбцией Ca^{2+} ионов на поверхности СЛ. При увеличении концентрации СЛ характер зависимости может существенно отличаться.

Современные инструментальные решения по исследованию дисперсных систем, основанные на методе светорассеяния, позволяют получить новую информацию по дисперсионному распределению частиц в водных средах. Однако комплексных исследований модифицированных СЛ в широком диапазоне рН с помощью этого метода не проводилось. Учитывая тот факт, что модификация СЛ при взаимодействии с алюмосодержащими компонентами различного происхождения происходит по различным механизмам, которые приводят к формированию полифункциональных органоминеральных структур (ОМС), возникает необходимость исследовать дисперсное распределение частиц в зависимости от рН, как самого лигнина, так и алюмосодержащих компонентов [3].

Как показали предварительные исследования с помощью анализатора размеров частиц Zetatrac (Microtrac Inc., США), проведенные на базе государственного политехнического университета, что поведение индивидуальных компонентов в широком диапазоне pH существенно отличается от поведения гетерогенной системы. Данная система была получена путем мгновенного смешения этих компонентов при концентрациях СЛ 100 мг/л и алюмосодержащего компонента на основе нефелинсодержащего сырья (НФК) 10^{-4} моль/дм³, рассчитанному по активному алюминию [3]. Дисперсный состав водных систем отдельных компонентов имеет в различном диапазоне pH специфическое распределение. Например, в щелочной области pH частицы СЛ представлены преимущественно мелкой фракцией от 10 до 800 нм, а частицы водного раствора НФК при близком значении pH представлены несколькими фракциями: 10-800 нм – 75%, 200-6450 нм – 25%. Распределение частиц ОМС следует рассматривать как самостоятельное поведение модифицированного СЛ с помощью алюмосодержащих компонентов.

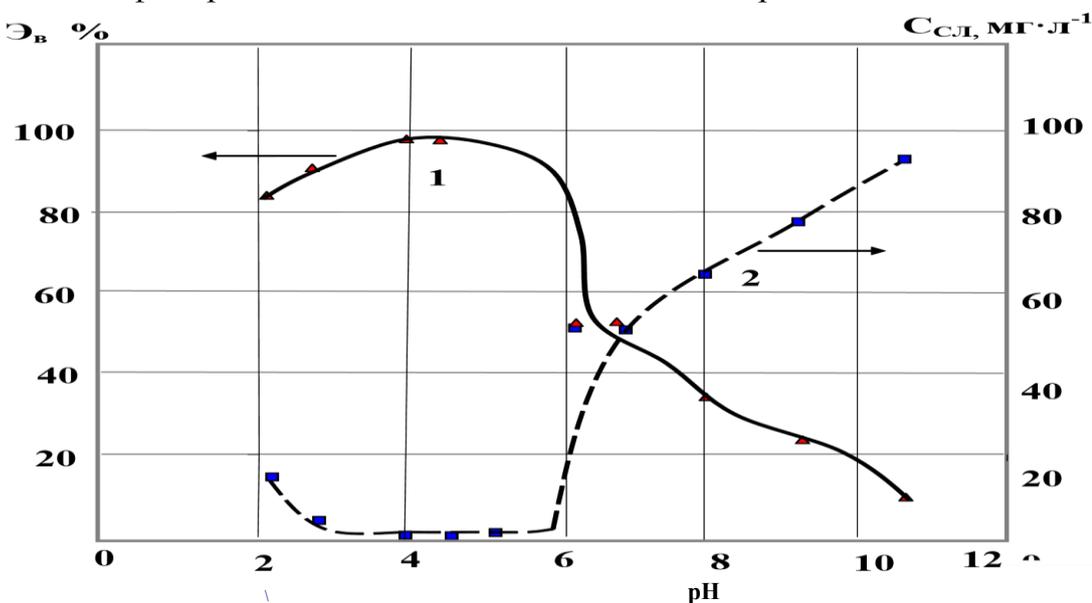


Рис 1. Зависимости эффективности участия СЛ в формировании ОМС(1) и остаточные концентрации СЛ (2) от pH системы.

Следует отметить, что в растворе остается некоторое количество седиментационно устойчивых частиц ОМС (рис.1), которые исследовались с помощью дисперсного анализа (рис.2). Преимущественно остаточные концентрации СЛ в исследованных системах составляли не более 10 мг/л. В качестве примера полидисперсного состава ОМС представлены данные по дисперсному распределению частиц ОМС в различном диапазоне pH при концентрации НФК 10^{-4} моль/дм³ в системе по активному алюминию.

Эти данные показывают, что даже в декантированной части раствора, существуют частицы, размер которых существенно зависят от характера взаимодействия компонентов модельной системы (рис. 2).

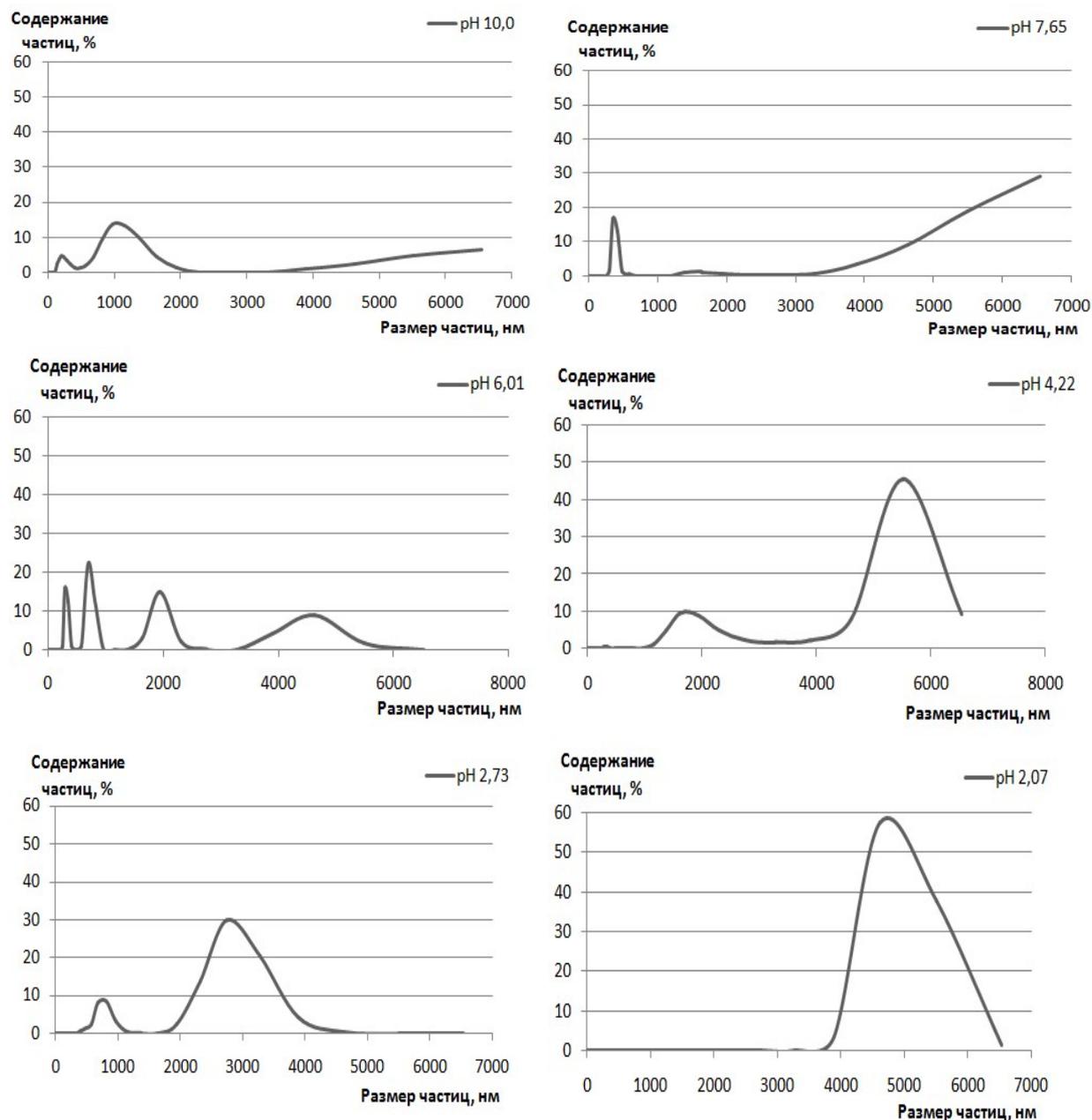


Рис. 2. Фазово-дисперсное распределение частиц ОМС при различных значениях рН системы. Концентрация исходных компонентов: СЛ 100 мг/л, (НФК) 10^{-4} моль/дм³ по активному алюминию.

В щелочной области при рН 10,04-9,20 ОМС имеют полидисперсный характер, наиболее выраженной является фракция, размеры частиц которых составляют от 800 до 2300 нм. При понижении рН системы доля мелких частиц возрастает. При рН 7,65

можно выделить 2 диапазона размеров частиц ОМС: частицы с размерами не более 500 нм, доля которых составляет около 20%, и частицы с размерами более 1500 нм - около 80 %, т.е. количество крупных частиц преобладает. Увеличение размеров образующихся агрегатов в этой области рН обусловлено образованием слабо положительно заряженных частиц гидроксида алюминия, находящихся вблизи изоэлектрического состояния $Al(OH)_3$ (рН 7,5), а также влиянием соединений кремния, которые наиболее активно проявляют себя в щелочной области [3]. При дальнейшем понижении рН до 6,01 полидисперсность системы увеличивается, что говорит о частичном взаимодействии компонентов системы и о ведущей роли СЛ в формировании ОМС. В кислой области рН преобладают крупные частицы с размерами от 2000 нм, причем при рН=2,07 количество крупных частиц доминирует.

Из представленных данных видно, что негидролизованые формы алюминия, а также присутствие соединений кремния в системе, оказывают существенное влияние на формирование ОМС и его фазово-дисперсное распределение в водных системах. В области рН ($pH \leq 2$), где при формировании ОМС доминируют ионы водорода и алюминия и таким образом проявляется концентрационный механизм формирования структуры. При $pH > 8$ ведущую роль в формировании комплекса будут играть ионы кальция и соединения кремния за счет специфической адсорбции и участия ОН-групп СЛ в процессе полимеризации соединений кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудакова И.А., Молодкина Л.М., Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Исследование зависимости размеров частиц водных дисперсий сульфатного лигнина от рН на трековых мембранах // Коллоидный журнал, 2007, Т. 69, №2. с.261-264.
2. Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М. Исследование ультрафильтрационного выделения сульфатного лигнина из его разбавленных водных растворов в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ // ЖПХ. 2010. Т. 83., № 12. С. 1978-1981.
3. Смирнова А. И., Дягилева А. Б.. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесной журнал. 2011. №6. С. 112-117.
4. Пилипенко А.Т, Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Состояние алюминия (III) в водных растворах // Химия и технология воды, 1982. Т. 4. №2. С. 136-147.

