

УДК 544.032.72

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБОМ

© А.И. Смирнова¹, А.Б. Дягилева¹, А.Е. Присмакова², О.Ю. Деркачева^{1*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия),
e-mail: derkachevaou@rambler.ru

² ООО «РУС-Полимер», Цветочная улица, 25е, Санкт-Петербург, 196084 (Россия)

Рассмотрены концепция и модель течения структурированной дисперсной системы, полученной на основе сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель способом в присутствии алюмосодержащих компонентов в виде нефелинового концентрата. Полученные системы преимущественно относятся к системам неньютоновского поведения, которые характеризуются явлениями разрушения и образования новых структур в процессе сдвигового течения, причем характер течения зависит от особенностей взаимодействия компонентов системы. Данные особенности определяются как их концентрацией, так и условиями процесса синтеза, при котором происходит изменение сил сцепления между частицами, и в данный момент не могут быть обобщены и описаны существующими известными уравнениями течения.

В результате исследования было установлено, что увеличение концентрации сульфатного лигнина при различных условиях синтеза, но при постоянном количестве минеральной составляющей, приводит к формированию нового модифицированного продукта, при этом наблюдается тенденция увеличения параметров кинематической вязкости и напряжения сдвига при соответствующих значениях рН синтеза. В условиях избыточных концентраций лигнина более 400 мг/дм³ при самоорганизации в матрице новой формы доминирование лигнина приводит к снижению прочностных характеристик полимера для всех его форм, полученных при различных значениях рН. Установлено, что кинематическая вязкость и напряжение сдвига водных дисперсий данной системы зависит как от значения рН их синтеза, так и от концентрации исходного лигнина, который определяет механизмы самоорганизации новой модифицированной структуры.

Ключевые слова: реологические свойства, кинематическая вязкость, напряжение сдвига, сульфатный лигнин, модификация, золь-гель метод.

Введение

Эколого-ориентированные технологии получения новых продуктов в настоящее время являются наиболее перспективными. В полной мере золь-гель синтез может быть отнесен к таким технологическим решениям получения новых материалов. Золь-гель синтез активно развивается, при этом большое внимание уделяется разработке путей синтеза органо-неорганических гибридных материалов. Золь-гель технология композитов позволяет вводить в химически инертную и термически стабильную кремнеземную матрицу

Смирнова Анастасия Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: smirnova_nasty87@mail.ru

Дягилева Алла Борисовна – доктор химических наук, доцент кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, e-mail: abdiag@mail.ru

Присмакова Александра Евгеньевна – генеральный директор, e-mail: prismaкова@bk.ru

Деркачева Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики, e-mail: derkachevaou@rambler.ru

практически любые органические мономеры, олигомеры и полимеры [1]. Известно, что органо-неорганические гибриды могут использоваться в самых различных технологических формах – в виде объемных блоков, тонких пленок, волокон, покрытий на различных подложках. Органо-неорганические гибридные материалы могут сочетать высокую термическую и химическую стабильности не-

* Автор, с которым следует вести переписку.

органической матрицы и полезные функциональные свойства органического компонента. С практической точки зрения эти объекты обладают новым комплексом свойств, поэтому возможные области использования структурированных композитов простираются от медицины и биотехнологий до телекоммуникационных систем и топливных элементов нового поколения.

Для получения гибридных продуктов, полученных золь-гель методом, в основном принято использовать полимеры регулярного строения [2]. Разветвленные полимеры, тем более которые имеют сетчатую структуру, редко рассматриваются в качестве сырья для такой модификации. Лигнины являются наиболее распространенными высокомолекулярными соединениями природного происхождения, однако используются они недостаточно эффективно [3]. Основное ограничение использования лигнинов в современных технологиях сопряжено с многовариантностью их строения, с изменчивостью и непредсказуемостью химической структуры этих полимеров, которая во многом зависит от биологического вида растений [4]. Однако современная наука не стоит на месте, и в публикациях встречается информация о модификациях лигнина, которые позволяют получать новые продукты [5].

В связи с этим была предпринята попытка получения новой модифицированной формы лигнина с помощью золь-гель технологии [6]. Особенность этого технологического решения заключалась в том, что используемые компоненты в традиционной золь-гель технологии не рассматриваются как исходное сырье. В данном случае в качестве кремнийсодержащего компонента было выбрано нефелинсодержащее сырье, подготовленное специальным образом [7]. Выбор этого реагента связан с тем, что в природе алюмосиликаты занимают важное место в формировании вторичных пород [8]. Учитывая способность трансформации лигнина, который входит в состав аллохтонного органического вещества, поступающего в водоем с водосборной территории [9], в том числе со сточными водами, и его участие в формировании сапропелей в определенных условиях [10, 11] как по кремнистому, так и по карбонатному типу с различным химическим составом, нами был разработан способ модификации лигнина с алюмосодержащими компонентами [12].

Как показали наши предварительные исследования [6], при разных условиях синтеза образуются различные модифицированные формы лигнина. Одним из направлений исследования полученных форм является изучение вязкоупругих свойств его модифицированных форм, полученных золь-гель синтезом путем постадийного регулирования рН системы до и в момент контакта водных дисперсий композиций технического лигнина (при определенных значениях рН, например при рН 9.5 в растворе присутствуют частицы сульфатного лигнина различных размеров [13]) и минеральной составляющей в виде специально подготовленного реагента [7].

В результате взаимодействия получают гибридные продукты, элементный состав и свойства которых могут варьироваться в зависимости от целевого назначения по доле участия основных компонентов гелевой минеральной композиции в модифицированной структуре лигнина в зависимости от рН системы [6, 7].

Области использования модифицированных технических лигнинов могут быть довольно разнообразными [14]. Для лигнинов, модифицированных золь-гель методом, диапазон применения расширяется за счет включения дополнительных функциональных групп, поперечных связей, что позволит их использовать в качестве новых пористых сорбентов [15], носителей лекарственных препаратов, а также буровых растворов нового поколения. Однако для целевого использования новых материалов необходимы комплексные фундаментальные исследования физико-химических свойств в зависимости от условий их получения.

Наши предварительные исследования показали, что они могут быть эффективно использованы в качестве пылеподавителей. Данные композиции эффективно фиксируются на поверхности, образуя пространственную сетку, и способны вовлекать пылевые частицы в объем матрицы и не создавать негативных эффектов в приземной зоне на урбанизированных территориях. Однако для отработки технологических режимов использования новых реагентов в современной системе жилищно-коммунального хозяйства необходимо обосновать мероприятия с учетом ряда свойств этих реагентов, в том числе и вязкоупругих, которые влияют на эксплуатационные характеристики оборудования.

Реологические свойства материалов чрезвычайно важны для множества технологических процессов. Если реологические свойства гибкоцепных полимеров качественно являются подобными, поскольку определяются фактором сегментной гибкости цепи, а индивидуальные свойства материалов представлены небольшим числом независимых констант, которые в идеале должны вычисляться из особенностей макромолекулярной структуры материала [16], то в случае производных лигнина, который имеет более сложную

организационную структуру и подчиняется определенной иерархии [17], следует ожидать, что и реологические свойства производных с его участием не будут являться однозначными и требуют более детального экспериментального исследования для определения модели течения.

Реологическое поведение дисперсных систем часто зависит от величины скорости сдвига и продолжительности воздействия. Вязкость тиксотропных жидкостей снижается при приложении сдвиговой нагрузки и постепенно восстанавливается до исходного состояния при ее снятии [18]. К этим системам можно отнести органо-неорганические гибридные композиты, полученные золь-гель технологией, однако сведения о таких системах весьма ограничены. В связи с этим цель данной работы состоит в исследовании вязкоупругих свойств полученных гибридных продуктов и установлении влияния концентрации лигнина и минеральной составляющей на эти свойства при получении новых модифицированных форм производных лигнина.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны модифицированные формы, полученные на основе первично модифицированного природного лигнина, который входит в состав черного щелока (ЧЩ). Процесс получения этих продуктов осуществлялся согласно способу модификации лигнина путем золь-гель синтеза с минеральными компонентами [12]. Использование щелока существенно снижает эксплуатационные затраты на процесс получения новых композиций. Упаренный черный щелок (ЧЩ) при массовой доле сухих веществ 70%, в состав которого входит 30–32% лигнина, подготавливали в виде рабочего раствора для осуществления процесса модификации. Контроль концентрации лигнина в растворе осуществлялся по цветности в зависимости от концентрации сульфатного лигнина (СЛ) при $\text{pH}=11$ и составил 200–800 мг/дм³. Концентрация лигнина определялась спектрофотометрическим методом анализа согласно способу определения лигнина в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности [19].

В качестве минеральной составляющей был использован низкоконцентрированный композиционный коагулянт-флокулянт на основе нефелинового сырья (НФК). Подготовка осуществлялась согласно методике, описанной в работе [7]. Концентрация в системе при синтезе продукта в пересчете по активной части алюминия и кремния составила 32.5 мг/дм³ и 35.2 мг/дм³ соответственно.

Учитывая тот факт, что формирование структуры высокомолекулярного полимера и размеры образующихся при этом частиц СЛ в водной среде существенно зависят от pH системы [20] и концентрации электролитов [13], то для оценки этого влияния на процесс золь-гель модификации обеспечивали регулирование pH с помощью растворов 0.1N H₂SO₄ и NaOH марки «х.ч.». Контроль pH системы проводили с помощью HANNA HI 221 с точностью ± 0.01 ед. pH . Измерения производились при комнатной температуре 20 °С ± 1.5 . При каждом индивидуальном значении pH была получена новая специфическая полимерная органоминеральная композиция на основе лигнина и алюмокремниевых компонентов. Выдерживание продукта в полимеризаторе отстойного типа осуществлялось в течение 24 ч с последующим отделением влажного продукта.

Часть выделенного продукта подвергалась принудительной сушке при температуре 105 °С для получения абсолютно сухого вещества для последующего исследования методом ИК-Фурье спектроскопии [21, 22] для оценки взаимного влияния компонентов, участвующих в процессе золь-гель синтеза. Исследование проведено на приборе BRUKER IFS-25 с Фурье-преобразованием.

Другая часть продукта с влажностью 98.5 \pm 0.2% исследовалась с помощью метода капиллярной вискозиметрии, который является наиболее доступным и информативным при исследовании водных дисперсий высокомолекулярных соединений [23].

При исследовании была поставлена задача рассмотреть влияние концентрации лигнина в составе черного щелока на вязкоупругие свойства его новых продуктов, полученных золь-гель способом в присутствии алюмосодержащих компонентов и оценить на основе данных кинематической, относительной вязкости и напряжения сдвига модели течения сформированной модифицированной структуры лигнина.

Модифицированные формы лигнина в виде водной дисперсии гелеобразного продукта были исследованы методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-1, который позволяет определить кинематическую вязкость влажного продукта. Этот метод достаточно часто используется при исследовании структурированных систем различного химического состава.

Расхождение по времени истечения структурированного продукта в измерительном резервуаре при исследовании серии проб не превышало $\pm 0.5\%$, по температуре не превышало $\pm 1.2\%$, среднее арифметическое отклонение результатов кинематической вязкости в трех вискозиметрах при каждом изменении модифицированной формы составляло не более $\pm 0.9\%$.

Обсуждение результатов

В результате исследования был получен массив данных, характеризующий кинематические вязкости различных водных дисперсий: исходных продуктов, используемых для модификации новых композиционных гелевых продуктов, полученных как при вовлечении в пространственную структуру лигнина гелевой композиции на основе нефелинового концентрата, так и в гелевую пространственную сетку минеральной композиции фрагментов лигнина при определенных условиях.

Изменение кинематической вязкости водных дисперсий растворов ЧЩ от pH и концентрации основного компонента в виде СЛ в системе представлена на рисунке 1.

Как и следовало ожидать, величина кинематической вязкости водных растворов щелока зависит от макромолекулярных свойств лигнина, которые изменяются в зависимости от pH системы и концентрации полимера. В диапазоне pH от 3.5 до 9.0 с ростом концентрации лигнина в системе отмечается увеличение кинематической вязкости. Макромолекулы технических лигнинов в этих условиях можно рассматривать как фрактальные кластеры [17], полученные путем сборки из мономерных единиц, причем размер макромолекул лигнина с ростом значения pH уменьшается [20]. Область состояния системы, соответствующая свойствам, близким к неньютоновским жидкостям, отражается на диаграмме синей и зеленой областями. Полученная поверхность отклика зависимости кинематической вязкости, построенная на основе обработки результатов с учетом многофакторного анализа, свидетельствует о том, что полученные структурированные системы имеют неоднозначную реологическую модель сдвигового течения в исследованном диапазоне концентраций и pH системы. Общая тенденция возрастания кинематической вязкости с ростом концентрации лигнина связана с увеличением его межмолекулярного взаимодействия, что характерно для полимерных систем, причем нелинейность реологических свойств обычно связывают с широким и изменяющимся ММР. На течение такой вязкоупругой жидкости влияют эффекты, связанные с ее упругостью и деформацией.

В диапазоне $\text{pH} < 3$, где обычно происходит процесс поликонденсации и выделения лигнина в виде дисперсной фазы [24], отмечаются выраженные ее вязкоупругие свойства, которые нами при исследовании реологических свойств не рассматривались.

Минимальные значения кинематической вязкости исследованной системы соответствуют желтой области на диаграмме, причем при концентрации лигнина 100 мг/дм^3 кинематическая вязкость остается практически постоянной во всем исследованном диапазоне pH. Следует отметить, что в области $\text{pH} > 8$, где активно проявляется диссоциация гидроксильных групп фенилпропановых единиц лигнина и отмечается фрагментация лигнина до его структурных единиц, размер которых составляет 30–50 нм, величина кинематической вязкости исследованных растворов ЧЩ мало зависит от его концентрации в исследованном нами диапазоне. В этих условиях растворы черного щелока обладают свойствами близкими к ньютоновским жидкостям.

Известно, что гидрозоли кремнезема при концентрации SiO_2 ниже 5% [2, 25] проявляют свойства ньютоновской жидкости в широком диапазоне pH. Исследования кинематической вязкости модельных гидрозолей на основе нефелинового концентрата, в состав которого входят Si, Ca, Al, K, Ti, Mg, и предварительно диспергированного при pH 2.0–3.0, также подчиняется ньютоновской модели течения в выбранном диапазоне концентраций по активному алюминию в системе от 30 до 1650 мг/дм^3 . В качестве примера на рисунке 2 представлены зависимости кинематической вязкости при двух крайних из исследованных концентрациях (кривая 1 и 2), которые демонстрируют незначительные изменения кинематической вязкости по мере возрастания pH системы.

Основные компоненты, которые участвуют в процессе золь-гель модификации, были исследованы с помощью метода ИК-спектроскопии. На рисунке 3 приведены ИК-спектры сухих веществ упаренного черного щелока, в состав которого входит сульфатный лигнин (кривая 1) и нефелинового концентрата (кривая 2). Отметим, что спектры поглощения были нормированы таким образом, чтобы максимальное поглощение было в пределах 0.3–0.6 отн. ед. поглощения. Для наглядности спектры этих трех веществ сдвинуты друг

относительно друга по оси ординат. ИК-спектры сульфатного лигнина (СЛ), как и других технических лигнинов, достаточно хорошо изучены [22], что позволяет провести полное отнесение полос поглощения для различных продуктов на их основе. В состав исследованного продукта входит сульфатный лигнин преимущественно хвойных пород.

В качестве примера приведен ИК-Фурье спектр (рис. 3, кривая 3) модифицированной формы СЛ, полученной при исходных концентрациях лигнина и активного алюминия в гелевой композиции соответственно 100 и 32.5 мг/дм³ при рН синтеза 5.7±0.05. Изменение соотношения одноименных функциональных групп, содержащихся в первичной форме лигнина (кривая 1) и его новой модифицированной форме (кривая 3) показывают, что кислородсодержащие функциональные группы лигнина участвуют в процессе его модификации с помощью НФК (кривая 2). В области поглощения полос валентных колебаний гидроксильных групп лигнина 3700–3000 см⁻¹ перекрывают полосы поглощения ассоциированных форм кремния и алюминия, которые вовлекаются в модифицированную структуру лигнина.

Следует отметить, что при подготовке к этому анализу образец модифицированной формы лигнина подвергался сушке при температуре 105 °С до постоянной массы, в результате которой полученная форма лигнина теряла физически и частично химически связанную воду в своей структуре. В результате утраты гидратных оболочек макромолекул модифицированного лигнина и разрушения гидролизованных участков в зоне контакта алюминия и кремния с функциональными группами лигнина происходит изменение в соотношении определенных кислородсодержащих групп, которые попадают в сферу влияния минеральных компонентов. На кривой наблюдается смещение и уменьшение абсолютных значений характерных полос для лигнина, что отражено на кривой 3. Это также связано со специфической организацией модифицированной формы лигнина, которая приобретает более плотный, упорядоченный характер, что должно проявиться на вязкоупругих свойствах этого нового полимера.

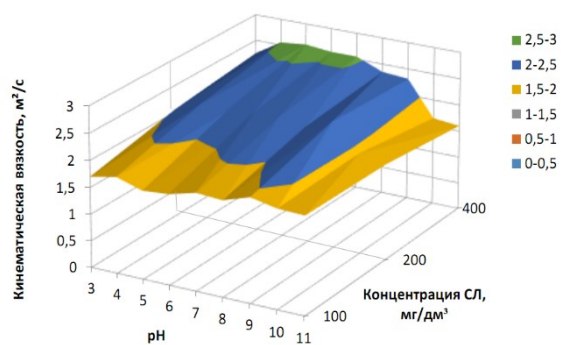


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости водных растворов ЧЩ от рН и концентрации СЛ в системе

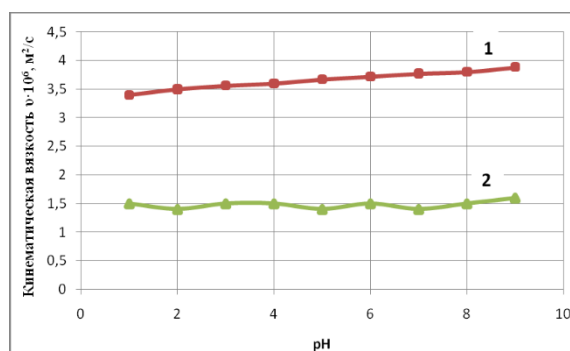


Рис. 2. Кинематическая вязкость модельного раствора НФК в зависимости от рН при концентрациях по Al³⁺ мг/дм³: 1 – 1650 и 2 – 32.5

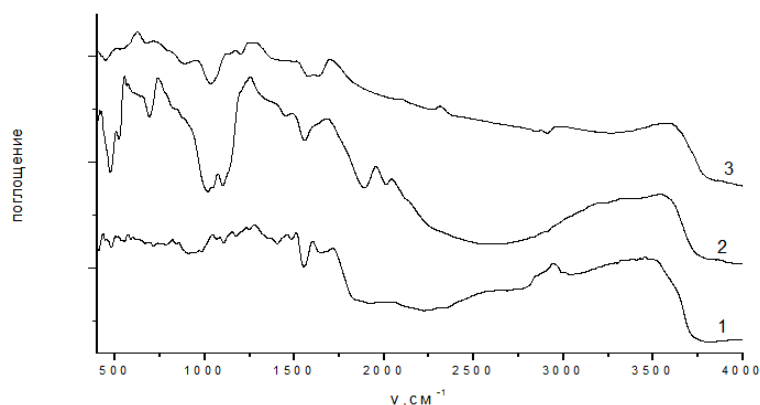


Рис. 3. ИК-Фурье спектры исследуемых образцов: сухой остаток черного щелока в составе рабочего раствора при синтезе (1), нефелиновый концентрат (2), модифицированная форма лигнина, выделенная после синтеза при рН=5.7 (3)

Реологические свойства органоминеральных композиций с полимерной матрицей по своим свойствам достаточно близки к коагуляционным структурам с высокодисперсным наполнителем [25, 26]. Учитывая это обстоятельство, при получении новых продуктов путем модификации лигнина концентрация как самого полимера, так и минеральной составляющей играет важную роль в этом процессе. Однако в контексте данной статьи рассматривается исключительно влияние СЛ на реологические свойства полученных продуктов, поэтому в качестве примера приводятся зависимости кинематической вязкости (рис. 4) и напряжения сдвига (рис. 5) влажного гелевого продукта модифицированных лигнинов, полученных при минимальных концентрациях минеральной составляющей гелевой композиции. Переход золя в гель сопряжен с образованием в данном случае новой пространственной структуры, которая занимает весь объем золя. Возникновение узлов пространственной сетки происходит во времени и сопровождается значительным возрастанием вязкости, напряжения сдвига. Эти явления нами были отмечены в работе [6] как процесс созревания геля с изменением его реологических свойств полученных продуктов.

В настоящем исследовании фактор влияния времени на изменение реологических свойств был принят как постоянная величина и составлял 24 ч от момента синтеза при двух переменных, учитываемых в эксперименте: концентрация СЛ и рН системы.

На рисунке 4 видно, что кинематическая вязкость водных дисперсий модифицированного лигнина в зависимости от рН его синтеза при всех исследованных концентрациях исходного СЛ имеет сложный полиэкстремальный характер и существенно отличается от величин кинематической вязкости исходных продуктов (рис. 1 и 2), полученных при аналогичных значениях рН.

Специфическое влияние концентрации исходного лигнина на реологические свойства в исследованных системах определяется тем, что макромолекулы подвержены броуновскому движению, а сегменты – вращательным и колебательным движениям, что способствует их гибкости и созданию более компактной формы, в том числе при участии минеральной составляющей золя. При столкновении возникают молекулярные зацепления [27], образуются кластеры, двигающиеся некоторое время как единое целое. При организации направленного движения водной дисперсии гибкие цепи вытягиваются по направлению течения, особенно при высоких скоростях сдвига и при доминировании их в растворе могут определять общее поведение его модифицированной формы.

При более высоких концентрациях полимера в системе следует ожидать более активную поликонденсацию с участием водородных связей, которые в процессе движения макромолекулы перемещаются, скользят относительно друг друга, разрывая индивидуальные зацепления в ходе своего движения. Введение минеральной составляющей в виде гидрозолей на основе нефелинового концентрата существенно изменяет характер реологического поведения модифицированной структуры [28–30].

В области рН 3.0–4.0 вязкость нового продукта отличается почти в 2 раза по сравнению с исходными растворами ЧШ при минимальной его исследованной концентрации, но не превышает $5.0 \cdot 10^{-6}$ – $7.0 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Следует отметить, что при рН синтеза <4 концентрация лигнина практически не влияет на величину кинематической вязкости полученного продукта. Формирование гидролизированных форм алюминия с ростом рН [31] и изменение фазово-дисперсного состава СЛ [32] позволяют получить модифицированные формы лигнина с более выраженными прочностными характеристиками (зеленая и фиолетовая области диаграммы), и величины кинематической вязкости этих систем существенно возрастают с ростом концентрации лигнина в исходной системе [32–34]. Эта область совпадает с диапазоном рН, где скорость гелеобразования кремневой кислоты имеет высокие значения [28]. Причем самые значимые величины кинематической вязкости для модифицированных форм лигнина, которые отличаются на порядок от исходных значений вязкости в случае приведенных концентраций, можно получить при рН синтеза 5.0–8.5 (фиолетовая область), где накладываются эффекты влияния гидролизированных форм алюминия и гелеобразование кремневой кислоты. При изменении концентрации лигнина в сторону увеличения область рН расширяется. В областях рН синтеза больше 8.5 отмечается тенденция уменьшения значений величин кинематической вязкости и прочностных характеристик полученных водных дисперсий модифицированного лигнина по сравнению с формами, полученными, например, при рН > 7.0. Однако даже в этом случае водные дисперсии модифицированных форм лигнина имеют более высокие значения кинематической вязкости по сравнению с растворами ЧШ, и для данных систем отсутствуют участки рН, которые бы соответствовали ньютоновскому течению жидкости.

Кинематическая вязкость оценивается как отношение динамической вязкости к плотности конкретного вещества. Установлено, что величины кинематической вязкости полученных модифицированных форм

СЛ имеют более высокие значения при рН синтеза от 4 до 6. В данной области рН могут быть получены формы модифицированного лигнина, для разрушения которых необходимо приложить большее усилие, о чем свидетельствует величина напряжения сдвига (рис. 5.) При этом происходит самоорганизация модифицированного лигнина, который обладает отличной плотностью от исходного продукта. Прослеживается четкая тенденция увеличения значений напряжения сдвига в данном диапазоне рН с увеличением концентрации лигнина в системе. Однако при более высокой концентрации лигнина (500 мг/дм^3) отмечается снижение величины напряжения сдвига, что связано с увеличением гидрофильности системы за счет лигнина, его доминированием в самоорганизации новой формы и дефицитом минеральной составляющей в процессе модификации исходного сырья.

Влияние кремния, входящего в состав НФК, на величины кинематической вязкости (рис. 4) и напряжения сдвига (рис. 5) модифицированных форм лигнина проявляется при более высоких значениях рН его синтеза. При этих значениях рН существуют устойчивые к процессам полимеризации формы алюминат иона, а следовательно, проявляется гидрофилизация лигнина, его более глубокая фрагментация, связанная с диссоциацией кислородсодержащих групп, в том числе с диссоциацией фенольных гидроксильных групп.

Для щелочных форм модифицированного лигнина характерна тенденция снижения значений кинематической вязкости с ростом рН синтеза, однако сам характер зависимостей с ростом концентрации лигнина изменяется. Если для форм лигнина при рН=8 синтеза они находятся в диапазоне от $17 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и зависимость от концентрации имеет линейный характер, то при более высоких значениях рН ≥ 9 зависимость нельзя отнести к линейной, она приобретает экстремальный характер, причем влияние концентрации исходного лигнина на величину кинематической вязкости активно проявляется от 300 мг/дм^3 и выше.

Следует отметить, что при формировании модифицированного продукта в условиях избыточных концентраций лигнина в матрице его модифицированной формы будет доминировать органическая составляющая и набор функциональных групп, характерных для СЛ, а ионы минерального компонента будут присутствовать в виде включений, характерных непосредственно для данного значения рН.

Дисперсный состав данной системы, который видоизменяется при повышении рН, а именно присутствие в ней кластеров модифицированных макромолекул лигнина, в состав которой входят гидролизованные формы минеральной композиции в результате взаимодействия этих частиц, создают условия для возникновения порога для напряжения сдвига, в результате которого система способна образовывать неподвижные слои на вертикальных поверхностях. За счет этого эффекта отмечается увеличение значения напряжения сдвига в исследованных системах, причем он возрастает с ростом концентрации лигнина при его модификации.

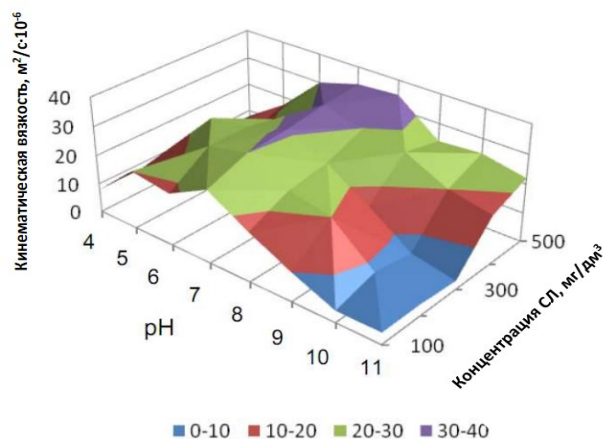


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости модифицированного СЛ к моменту времени 24 ч от концентрации СЛ и рН синтеза при концентрации $\text{Al}^{+3} 32.5 \text{ мг/дм}^3$

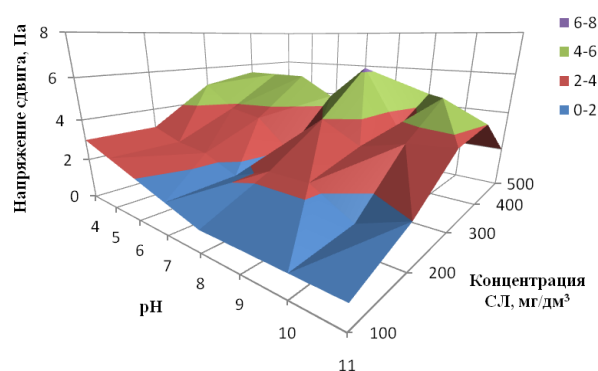


Рис. 5. Зависимости напряжения сдвига модифицированного лигнина к моменту времени 24 ч от концентрации СЛ при участии НФК по активному алюминию $\text{Al}^{+3} 32.5 \text{ мг/дм}^3$ и рН синтеза

Таким образом, полученные системы преимущественно относятся к системам неньютоновского поведения, которые характеризуются явлениями разрушения и образования новых структур в процессе сдвигового течения, причем характер течения зависит от особенностей взаимодействия компонентов системы, которые определяются как их концентрацией, так и условиями процесса синтеза, при котором происходит изменение сил сцепления между частицами и в данный момент не могут быть обобщены и описаны существующими известными уравнениями течения.

Выводы

В результате систематического исследования вязкоупругих свойств модифицированных форм лигнина, полученного на основе СЛ черного щелока и гелевой композиции, показано, что кислонеитральные формы модифицированного лигнина отличаются от щелочных форм этого продукта, причем рН синтеза определяет механизм самоорганизации лигнина при его модификации. Наиболее значимыми вязкоупругими свойствами обладают формы, полученные при рН = 6–8.

Установлено, что с увеличением концентрации лигнина при выбранных условиях синтеза при постоянном значении минеральной составляющей при формировании нового модифицированного продукта наблюдается общая тенденция увеличения параметров кинематической вязкости и напряжения сдвига при соответствующих значениях рН синтеза, однако в условиях избыточных концентраций лигнина более 400 мг/дм³ при самоорганизации в матрице новой формы доминирование лигнина приводит к снижению прочностных характеристик полимера для всех его форм, полученных при различных значениях рН. Интерпретация полученных экспериментальных данных и сопоставление их с известными литературными данными позволяют сделать заключение, что самоорганизация лигнина в присутствии минеральной композиции, наряду с традиционными процессами, характерными для самого лигнина, дополнительно протекает по координационному механизму с вовлечением функциональных групп лигнина с образованием его новой формы. Способность к самоорганизации модифицированных форм приводит к изменению сил сцепления при течении этих дисперсий и данные системы не могут быть описаны единой моделью и известными уравнениями течения.

Список литературы

1. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. №3. С. 81–93. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-3-81-93.
2. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М., 2015. 331 с.
3. Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, 2008. 562 p.
4. Карманов А.П., Кочева Л.С., Беляев В.Ю., Бровко О.С., Оводов Ю.С. Жизненная форма растений и особенности строения лигнинов, выделенных из вторичной ксилемы *Betula Nana* и *Betula Verrucosa* // Известия вузов. Лесной журнал. 2013. №4. С. 86–96.
5. Патент №2524343 (РФ). Способ модификации лигнина / Ю.Г. Хабаров, Д.Е. Лахманов. – 2014.
6. Присмакова А.Е., Дягилева А.Б., Смирнова А.И. Реологические свойства сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель методом // Известия вузов. Лесной журнал. 2018. №3. С. 137–148. DOI: 10.17238/0536-1036.2018.3.137.
7. Смирнова А.И., Дягилева А.Б., Присмакова А.Е. Технология получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта-флокулянта // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. №11. С. 1633–1641. DOI: 10.1134/S0044461818110142.
8. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Образование минералоорганических соединений и их влияние на поверхностные свойства почвенных алюмосиликатов // Почвоведение. 2004. №4. С. 441–451.
9. Лозовик П.А., Мусатова (Зобкова) М.В., Рыжаков А.В. Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в разнотипных озерах Карелии // Вода: химия и экология. 2014. №4. С. 11–17.
10. Косаревич И.В. Структурообразование в дисперсиях сапропелей. Минск, 1990. 247 с.
11. Плаксин Г.В. Кривонос О.И. Термохимическая переработка сапропелей: составы и свойства продуктов // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. №4. С. 140–148.
12. Патент №2658907 (РФ). Способ модификации лигнина путем золь-гель синтеза с минеральными компонентами / А.Б. Дягилева, А.И. Смирнова, А.Е. Присмакова, Д.В. Дягилева. – 2018.
13. Морева Ю.Л., Алексеева Н.С., Чернобережский Ю.М. Влияние электролитов NaOH, HCl, NaCl и CaCl₂ на агрегативную устойчивость водных дисперсий сульфатного лигнина по данным фильтрации через трековые мембраны // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. №3. С. 359–363.

14. Budnyak T.M., Aminzadeh S., Pylypchuk I.V., Riazanova A.V., Tertykh V.A., Lindstrom M.E., Sevastyanova O. Peculiarities of Synthesis and Properties of Lignin–Silica Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Method // *Nanomaterials*. 2018. N8(11). 950. DOI: 10.3390/nano8110950.
15. Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives // *Vacuum*. 2017. Vol. 146. Pp. 342–355. DOI: 10.1016/J.VACUUM.2017.05.032.
16. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2009. Т. 51. №1. С. 106–136.
17. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург, 2004. 269 с.
18. Перцев В.Т., Леденев А.А., Усачев С.М., Усачев А.М. Оценка реологических свойств строительных смесей с получением дополнительных количественных характеристик // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. №3. С. 394–401.
19. Патент №1497517А1. (СССР) Способ определения лигнина в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности / С.С. Тимофеева. – 1989.
20. Рудакова И.А., Молодкина Л.М., Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Исследование зависимости размеров частиц водных дисперсий сульфатного лигнина от рН методом фильтрации на трековых мембранах // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69. №2. С. 261–264.
21. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // *Macromolecular Symposium*. 2008. Vol. 265. N1. Pp. 61–68. DOI:10.1002/masy.200850507
22. Деркачева О.Ю., Сухов Д.А., Федоров А.В. Оценка состояния лигнина в сульфатных волокнах по данным ИК-спектроскопии // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2017. №1. С. 64–71.
23. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб., 2007. 560 с.
24. Чернобережский Ю.М., Атенесян А.А., Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В. Лещенко Т.В. Влияние концентрации сульфатного лигнина на эффективность его коагуляционного выделения из водных растворов электролитов // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, вып. 7. С. 1189–1192.
25. Honig E.H., Punt W.F.J., Offermans P.H.G. The primary electroviscous effect measurements on silica sols // *J. Colloid Interface Sci*. 1990. Vol. 134. Pp. 169–173. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00218-7.
26. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. М., 2003. 312 с.
27. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // *Вестн. Моск. ун-та. Серия: Химия*. 2011. Т. 52. №4. С. 243–276.
28. Хлебников В.Н. Закономерности гелеобразования в кислотных золях алюмосиликатов и силикатов // *Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2009. №2. С. 25–31.
29. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремниевых кислот // *Коллоидный журнал*. 1970. Т. 32. №3. С. 430–436.
30. Шабанова Н.А., Белова И.А. Закономерности формирования ассоциатов водорастворимых полимеров и коллоидного кремнезема на ранних стадиях золь-гель процессов // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. №2. С. 294–298.
31. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., 1979. 192 с.
32. Barnes Y.F. *Theoretical and Applied Rheology*. Brussels, 1992. 576 p.
33. Dey A., Modarres-Sadeghi Y., Rothstein J. Experimental observation of viscoelastic fluid–structure interactions // *Journal of Fluid Mechanics*. 2017. Vol. 813. R5. DOI: 10.1017/jfm.2017.15.
34. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход «хаос – порядок» в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокомпозитов // *Высокомолек. соединения*. 2009. Т. 51. №11. С. 2044–2053.

Поступила в редакцию 13 октября 2020 г.

После переработки 20 мая 2021 г.

Принята к публикации 24 мая 2021 г.

Для цитирования: Смирнова А.И., Дягилева А.Б., Присмакова А.Е., Деркачева О.Ю. Влияние концентрации сульфатного лигнина на вязкоупругие свойства его модифицированных форм, полученных золь-гель способом // *Химия растительного сырья*. 2021. №3. С. 123–133. DOI: 10.14258/jcprm.2021038697.

Smirnova A.I.¹, Dyagileva A.B.¹, Prismakova A.Ye.², Derkacheva O.Yu.^{1}* INFLUENCE OF LIGNIN CONCENTRATION ON VISCOELASTIC PROPERTIES OF ITS MODIFIED FORM OBTAINED BY SOL-GEL METHOD IN THE PRESENCE OF ALUMINUM-SILICON COMPOUNDS

¹*Saint Petersburg state University of industrial technologies and design. Higher school of technology and energy, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: derkachevaou@rambler.ru*

²*RUS-Polymer, Tsvetochaynaya st., 25e, St. Petersburg, 196084 (Russia)*

The concept and flow model of a structured dispersed system obtained on the basis of sulfate lignin modified by Sol-gel method in the presence of aluminum-containing components in the form of nepheline concentrate are considered. The systems are mainly systems of non-Newtonian behavior, characterized by phenomena of destruction and formation of new structures in the shear flow, and the nature of the flow depends on the characteristics of interaction between system components, which are defined as their concentrations, and process conditions of the synthesis, at which the change of the adhesion forces between particles and at the moment cannot be generalized and described existing well-known equations of flow. As a result of the study, it was found that an increase in the concentration of sulfate lignin under various synthesis conditions, but with a constant amount of mineral component, leads to the formation of a new modified product, while there is a tendency to increase the parameters of kinematic viscosity and shear stress at the corresponding pH values of synthesis. Under conditions of excessive lignin concentrations of more than 400 mg/dm³, when self-organizing in the matrix of a new form, lignin dominance leads to a decrease in the strength characteristics of the polymer for all its forms obtained at different pH values. It is established that the kinematic viscosity and shear stress of water dispersions in this system depend on both the pH value of their synthesis and the concentration of the initial lignin, which determines the mechanisms of self-organization of the new modified structure.

Keywords: rheological properties, kinematic viscosity, shear stress, sulfate lignin, modification, sol-gel method.

References

1. Bochkarova S.S. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2016, vol. 6, no. 3, pp. 81–93. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-3-81-93. (in Russ.).
2. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyy kremnezem*. [Sol-gel technology. Nanosized silica]. Moscow, 2015, 331 p. (in Russ.).
3. Belgacem M.N., Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008, 562 p.
4. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Belyayev V.Yu., Brovko O.S., Ovodov Yu.S. *Izvestiya VUZov. Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 4, pp. 86–96. (in Russ.).
5. Patent 2524343 (RU). 2014. (in Russ.).
6. Prismakova A.Ye., Dyagileva A.B., Smirnova A.I. *Izvestiya VUZov. Lesnoy zhurnal*, 2018, no. 3, pp. 137–148. DOI: 10.17238/0536-1036.2018.3.137. (in Russ.).
7. Smirnova A.I., Dyagileva A.B., Prismakova A.Ye. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2018, vol. 91, no. 11, pp. 1633–1641. DOI: 10.1134/S0044461818110142. (in Russ.).
8. Kurochkina G.N., Pinskiy D.L. *Pochvovedeniye*, 2004, no. 4, pp. 441–451. (in Russ.).
9. Lozovik P.A., Musatova (Zobkova) M.V., Ryzhakov A.V. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2014, no. 4, pp. 11–17. (in Russ.).
10. Kosarevich I.V. *Strukturoobrazovaniye v dispersiyakh sapropeley*. [Structure formation in sapropel dispersions]. Minsk, 1990, 247 p. (in Russ.).
11. Plaksin G.V., Krivonos O.I. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 140–148. (in Russ.).
12. Patent 2658907 (RU). 2018. (in Russ.).
13. Moreva Yu.L., Alekseyeva N.S., Chernoberezhskiy Yu.M. *Kolloidnyy zhurnal*, 2011, vol. 73, no. 3, pp. 359–363. (in Russ.).
14. Budnyak T.M., Aminzadeh S., Pylypchuk I.V., Riazanova A.V., Tertykh V.A., Lindstrom M.E., Sevastyanova O. *Nanomaterials*, 2018, no. 8(11), 950. DOI: 10.3390/nano8110950.
15. Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. *Vacuum*, 2017, vol. 146, pp. 342–355. DOI: 10.1016/J.VACUUM.2017.05.032.
16. Malkin A.Ya. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 106–136. (in Russ.).
17. Karmanov A.P. *Samoorganizatsiya i strukturnaya organizatsiya lignina*. [Self-organization and structural organization of lignin]. Yekaterinburg, 2004, 269 p. (in Russ.).
18. Pertsev V.T., Ledenev A.A., Usachev S.M., Usachev A.M. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 394–401. (in Russ.).
19. Patent 1497517A1. (SU) 1989. (in Russ.).
20. Rudakova I.A., Molodkina L.M., Chernoberezhskiy Yu.M., Dyagileva A.B. *Kolloidnyy zhurnal*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 261–264. (in Russ.).
21. Derkacheva O., Sukhov D. *Macromolecular Symposium*, 2008, vol. 265, no. 1, pp. 61–68. DOI: 10.1002/masy.200850507.
22. Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A., Fedorov A.V. *Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya*, 2017, no. 1, pp. 64–71. (in Russ.).
23. Malkin A.Ya., Isayev A.I. *Reologiya: kontseptsii, metody, prilozheniya*. [Rheology: concepts, methods, applications]. St.-Petersburg, 2007, 560 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

24. Chernoberezhskiy Yu.M., Atenesyana A.A., Dyagileva A.B., Lorentsson A.V., Leshchenko T.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2002, vol. 75, no. 7, pp. 1189–1192. (in Russ.).
25. Honig E.H., Punt W.F.J., Offermans P.H.G. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1990, vol. 134, pp. 169–173. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00218-7.
26. Shram G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii*. [Fundamentals of practical rheology and rheometry]. Moscow, 2003, 312 p. (in Russ.).
27. Matveyenko V.N., Kirsanov Ye.A. *Vestn. Mosk. un-ta. Seriya: Khimiya*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 243–276. (in Russ.).
28. Khlebnikov V.N. *Trudy Rossiyskogo gosudarstvennogo universiteta nefi i gaza im. I.M. Gubkina*, 2009, no. 2, pp. 25–31. (in Russ.).
29. Strelko V.V. *Kolloidnyy zhurnal*, 1970, vol. 32, no. 3, pp. 430–436. (in Russ.).
30. Shabanova N.A., Belova I.A. *Fizika i khimiya stekla*, 2012, vol. 38, no. 2, pp. 294–298. (in Russ.).
31. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya Ye.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh*. [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow, 1979, 192 p. (in Russ.).
32. Barnes Y.F. *Theoretical and Applied Rheology*. Brussels, 1992, 576 p.
33. Dey A., Modarres-Sadeghi Y., Rothstein J. *Journal of Fluid Mechanics*, 2017, vol. 813, R5. DOI: 10.1017/jfm.2017.15.
34. Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Plate N.A., Picken S.J. *Vysokomolek. Soyedineniya*, 2009, vol. 51, no. 11, pp. 2044–2053. (in Russ.).

Received October 13, 2020

Revised May 20, 2021

Accepted May 24, 2021

For citing: Smirnova A.I., Dyagileva A.B., Prismaikova A.Ye., Derkacheva O.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 123–133. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021038697.

