

УДК 544.77+676.084

## МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

© Ю.Г. Хабаров<sup>1\*</sup>, И.М. Бабкин<sup>1</sup>, О.С. Бровко<sup>2</sup>, М.С. Яковлев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова  
наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия) khabarov.yu@mail.ru

<sup>2</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины,  
23, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: brovko-olga@rambler.ru

<sup>3</sup>Технический университет AALTO (Финляндия)

Показано влияние условий варки, молекулярной массы и модификации лигносульфонатов, используемых в качестве пенетризаторов при синтезе наноразмерных коллоидов магнетита на водной основе. Установлено, что наибольшей относительной магнитной восприимчивостью обладают магнитоактивные соединения, синтезированные с использованием высокомолекулярных модифицированных с помощью реакции нитрозирования лигносульфонатов, полученных в результате классической сульфитной делигнификации.

*Ключевые слова:* магнитоактивное соединение, лигносульфонат, сульфитная делигнификация, нитрозирование.

### Введение

Лигнин – природный полимер, составляющий около 1/4 массы растений, запасы его в природе постоянно пополняются и практически неисчерпаемы. В то же время лигнин является многотоннажным отходом химической переработки древесины. В современных экономических условиях при решении проблемы рационального использования природных ресурсов следует исходить из того, что меняется статус лигнина и из «отхода» производства лигнин превращается в «побочный» продукт, рассматриваемый как сырье для получения экологически дружественной продукции с высокой добавочной стоимостью [1].

Технические лигнины, благодаря особенностям полимолекулярного и функционального состава и строения макромолекул, могут быть применены для получения разнообразных продуктов широкого спектра назначения. Направления использования технических лигнинов основаны, главным образом, на их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойствах. Их применяют в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, наполнителей, сорбционных материалов, диспергаторов, связующих и клеящих веществ, частичных заменителей фенола, добавок к бурильным растворам, бетону, цементу, дубильным веществам, резинам, пластикам и т.д. [2, 3].

Особое место в ряду технических лигнинов занимают водорастворимые сульфированные лигнины –

---

*Хабаров Юрий Германович* – профессор кафедры технологии ЦБП, доктор химических наук, профессор, тел.: (8182) 21-61-43, e-mail: khabarov.yu@mail.ru

*Бабкин Игорь Михайлович* – аспирант кафедры технологии ЦБП, тел.: (8182) 21-61-43, e-mail: Igorij900@yandex.ru

*Бровко Ольга Степановна* – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (8182) 28-70-06, e-mail: brovko-olga@rambler.ru

*Яковлев Михаил Сергеевич* – научный сотрудник, кандидат химических наук, PhD, e-mail: mikhail.iakovlev@aalto.fi

лигносульфонаты (ЛС), образующиеся в результате сульфитной делигнификации, макромолекулы которых содержат сульфогруппы, придающие им гидрофильные свойства. Структура и свойства лигносульфонатов зависят как от способа делигнификации, так и от технологии переработки отработанного щелока. В настоящее время на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности преимущественно реализуются следующие способы сульфитной делигнификации:

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

- кислая сульфитная варка (рН 1,5–2,0; температура 130–145 °С);
- модифицированная по способу Центрального научно-исследовательского института бумаги бисульфитная варка (рН 2,5–2,8; температура 150–160 °С);
- бисульфитная варка (рН 3,0–5,0; температура 155–165 °С);
- нейтрально-сульфитная варка (рН 6,0–9,5; температура 160–180 °С).

По сравнению с классической сульфитной делигнификацией бисульфитные способы существенно расширяют лесосырьевую базу, вовлекая в производство практически все породы древесины [4]. В результате всех этих способов варки могут быть получены лигносульфонаты, физико-химические свойства которых во многом определяются условиями проведения варочного процесса. Для расширения областей применения технических лигнинов и трансформации их свойств лигнины модифицируют, в том числе реакцией нитрозирования.

Благодаря дифильному строению лигнинных макромолекул, которые содержат гидрофобный каркас и гидрофильные ионогенные функциональные группы, ЛС обладают поверхностно-активными свойствами, определяющими направления их практического использования. Модификация ЛС нитрозированием приводит к усилению их поверхностно-активных свойств. Нами было впервые обнаружено, что нитрозированные ЛС способны пептизировать крупнодисперсные частицы магнетита, благодаря чему удается получить устойчивые ультрадисперсные коллоиды магнетита, обладающие свойствами магнитной жидкости [5].

Магнитные жидкости из-за необычности свойств и обширности областей применения являются объектом исследований, которые направлены на установление структуры ультрадисперсных магнитных частиц, разработку методов синтеза наноразмерных частиц магнетита заданной структуры, формы и высокой стабильности [6, 7]. Магнитные жидкости применяют в системах смазки; в качестве герметизаторов для вращающихся валов, катализаторов химических реакций, рентгено-контрастных препаратов; а также для сепарации немагнитных материалов, производства красок для принтеров, контроля качества поверхности магнитных дисков, обработки поверхности изделий шлифованием и полированием, создания магнитоуправляемых форм лекарственных препаратов и др.

Модификация ЛС с помощью реакции нитрозирования позволяет использовать их для синтеза магнитоактивного соединения (МС) на основе сульфата железа (II), представляющего собой ультрадисперсный коллоидный раствор с высокой относительной магнитной восприимчивостью (ОМВ). Нитрозированные ЛС за счет образования хелатных комплексов способны удерживать в растворимом состоянии значительное количество катионов железа (3–4 иона Fe на фенилпропановую единицу), превышение этого порога приводит к выделению крупнодисперсного осадка. Далее в осадке начинают проходить окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к появлению катионов Fe (III), формированию магнитной активности, осадок приобретает черный цвет, характерный для магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В редокс-превращениях участвуют нитрит-анионы, выступающие в качестве окислителя. Через некоторое время после образования осадка начинается самопроизвольный процесс пептизации – диспергирования частиц осадка. Соотношение скоростей процессов осаждения осадка и формирования магнитной активности за счет редокс-превращений зависит от условий проведения реакции.

Цель исследования – изучение влияния типа и молекулярной массы лигносульфонатов на их пептизирующую способность при синтезе магнитоактивных соединений.

### **Экспериментальная часть**

*Объекты исследования:* технические лигносульфонаты натрия марки Т, полученные после кислой сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Корьяжме, ТУ 13-0281036-029-94 (молекулярная масса 50 кДа); технические лигносульфонаты натрия марки Е, полученные в результате модифицированной бисульфитной делигнификации древесины на ОАО Сокольский ЦБК, ТУ 13-0281036-029-94; лигносульфонаты натрия от лабораторных органосольвентных (водно-этанольная среда) сульфитных варок хвойной древесины; фракционированные лигносульфонаты натрия (кислая сульфитная варка) с молекулярной массой (ММ) 7; 8; 9; 24; 64; 67; 79; 90 кДа.

*Методы исследования.* Для фракционирования лигносульфонатов применялся метод мембранной фильтрации через полисульфоновые мембраны ПС-50, ПС-70 и ПС-100 [7, 8]. Ультрафильтрацию проводили на лабораторной установке ФМ 02-1000 с перемешиванием. В результате ультрафильтрации образу-

ются две фракции: высокомолекулярная – концентрат и низкомолекулярная – пермеат. Степень отбора пермеата составляла 0,6–0,75.

Определение ММ лигносульфонатов проводили методом гель-проникающей хроматографии на колонке с гелем Молселект М-75. В качестве элюента применяли буферный раствор с рН 6,2 состава: 1М NaCl + 0,0546 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,018 М NaOH. Значения молекулярных масс рассчитывали согласно [9].

Определение серы в ЛС проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Измерение ОМВ осуществляли на установке, смонтированной на основе электронных аналитических весов [5].

Нитрозирование ЛС проводили в мерной колбе вместимостью 50 мл, для этого в нее вносили взвешенную на аналитических весах навеску ЛС ( $\approx 37$  мг), приливали 30 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 10% раствора азотной кислоты, 2 мл раствора нитрита натрия концентрацией 2,5 г/л. Затем объем раствора доводили до метки дистиллированной водой и выдерживали реакционную смесь в течение 1 ч.

Синтез МС проводили следующим образом. В пробирку вносили 10 мл раствора немодифицированных или нитрозированных ЛС, добавляли 2 мл подкисленного уксусной кислотой раствора гептагидрата сульфата железа (II) концентрацией 27,8 г/л. Далее содержимое пробирки встряхивали, приливали 2 мл 1 М раствора гидроксида натрия и перемешивали. Через определенные промежутки времени регистрировали величину ОМВ полученного МС.

Диализ ЛС проводили следующим образом. Мешочек, изготовленный из целлофана, с 10 мл 10% водного раствора ЛС помещали в стакан с дистиллированной водой, которую периодически меняли. Диализ проводили в течение 2 суток.

### Обсуждение результатов

Оценка влияния нитроирования и молекулярной массы ЛС на формирование магнитной активности МС отражена в результатах эксперимента, приведенных на рисунке 1. Ряд образцов исходных и нитрозированных ЛС перед получением МС был подвергнут диализу для удаления избыточных нитрит- и нитрат-ионов, а также низкомолекулярных фракций. На основе диализованных и недиализованных образцов ЛС было синтезировано МС и оценена динамика формирования магнитной активности.

Эксперимент показал, что нитрозирование способствует формированию магнитной активности МС и повышает их пептизирующую способность. Магнитная восприимчивость МС на основе нитрозированных лигносульфонатов почти на два порядка выше, чем МС, полученных на основе немодифицированных образцов ЛС.

Известно, что диализованные ЛС обладают большей ММ, чем недиализованные за счет удаления низкомолекулярных фракций из полидисперсного образца в процессе диализа. Влияние молекулярной массы (диализа) ЛС на магнитную восприимчивость МС проявляется для модифицированных и немодифицированных образцов по-разному. ОМВ немодифицированных диализованных лигносульфонатов на порядок выше, чем у недиализованных, а ОМВ нитрозированных диализованных ЛС  $\sim$  в 3 раза ниже, чем у недиализованных. В отличие от исходных, диализованные нитрозированные ЛС обладают пептизирующей способностью. Снижение их ОМВ в сравнении с недиализованным образцом может быть связано с отсутствием свободных нитрит-ионов, участвующих в окислительно-восстановительных превращениях.

Влияние молекулярной массы нитрозированных ЛС на формирование магнитной активности МС наиболее ярко прослеживается для фракционированных методом мембранной фильтрации ЛС (рис. 2, 3).

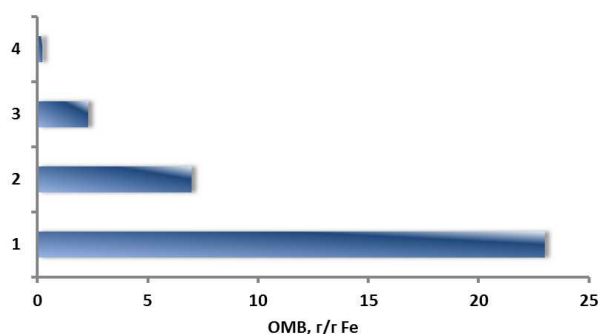


Рис. 1. Относительная магнитная восприимчивость МС, при синтезе которого использованы ЛС недиализованные (1) и диализованные (2) нитрозированные; диализованные (3) и недиализованные (4) немодифицированные (продолжительность синтеза 2 ч)

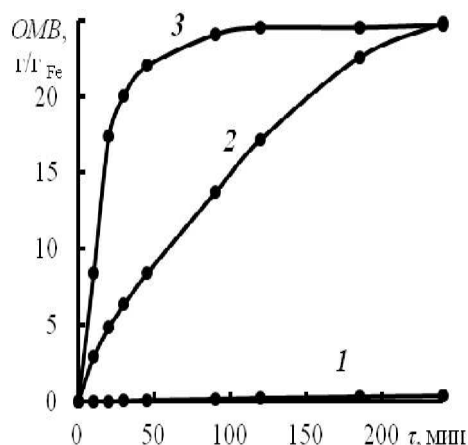


Рис. 2. Кинетика формирования магнитной активности МС, синтезированного с использованием пермеата (1), нефракционированных ЛС (2) и концентрата (3)

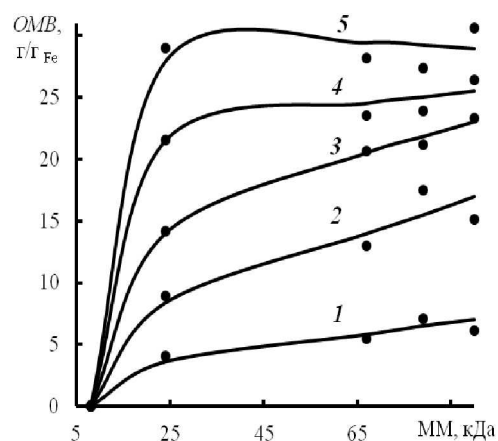


Рис. 3. Зависимость магнитной активности МС от молекулярной массы ЛС через 10 (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4) и 100 (5) мин после начала синтеза МС

Концентрат (ММ = 64 кДа) и пермеат (ММ = 9 кДа), полученные при фракционировании технического ЛС (ММ = 50 кДа) обладают различной пептизирующей способностью. У низкомолекулярных фракций ЛС пептизирующая способность не проявляется, что, вероятно, связано с их невысокими степенью сульфирования и поверхностно-активными свойствами. При попытке формирования МС с участием олигомерных фракций ЛС оказалось, что их магнитная восприимчивость практически равна нулю.

Следует отметить, что динамика формирования ОМВ для МС, полученного на основе высокомолекулярного концентрата и нефракционированного образца ЛС, существенно отличается: максимальная величина ОМВ достигается в первом случае значительно быстрее, однако на основе технического образца ЛС все же удается получить МС с максимальной величиной ОМВ.

В целом ММ лигносульфонатов влияет на динамику формирования и величину ОМВ магнитоактивного соединения, однако при продолжительности синтеза 100 мин зависимость величины ОМВ от ММ высокомолекулярных фракций ЛС сглаживается, остается лишь особенность в поведении олигомерных фракций ЛС (ММ ≤ 10 кДа).

Изучено влияние условий делигнификации и образовавшихся в результате различных типов ЛС на формирование магнитной активности МС. Результаты представлены в таблице.

Кинетика формирования магнитной активности МС при использовании для их синтеза различных типов нитрозированных лигносульфонатов

№	Вид делигнификации	Характеристика ЛС (содержание S, %)	ОМВ (г/г <sub>Fe</sub> ) магнитоактивного соединения при продолжительности его синтеза τ, мин							Характер МС*
			10	20	30	60	90	120	1200	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Водно-этанольная сульфитная	(1,98)	0,6	3,8	7,5	14,8	18,5	21,0	34,3	-
2	Сульфитная	(2,74)	0,3	4,0	8,2	17,4	22,1	24,8	36,9	±
3	Моносльфитная	(6,04)	...	...	13,0	22,7	27,0	28,3	29,5	+
4	Нейтрально-сульфитная	(5,91)	...	...	8,4	17,9	22,2	24,3	25,2	+
5	Кислая сульфитная	(4,97)	6,9	11,8	15,6	23,8	28,2	30,2	34,6	+
6		(6,62)	...	...	5,4	9,9	14,2	17,7	23,5	+
7		(6,56)	0,6	3,8	5,6	8,8	11,5	14,1	37,4	+
8	Бисульфитная	(10,48)	4,3	7,5	10,5	15,1	18,3	20,6	32,2	+
9		(9,10)	1,8	3,0	3,9	5,7	-	8,2	27,2	±
10	Модифицированная бисульфитная	(7,37)	4,9	8,0	9,6	14,6	18,3	21,6	36,2	+

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11	Кислая сульфитная	фракция с ММ 7 кДа	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	...	1,4	–
12		фракция с ММ 8 кДа	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	...	0,8	–
13		фракция с ММ 9 кДа	0,0	0,0	0,0	...	0,1	0,2	1,1	–
14		фракция с ММ 24 кДа (6,25)	4,0	8,9	14,2	25,4	29,0	...	34,1	+
15		фракция с ММ 64 кДа (6,52)	8,4	17,4	20,1	...	24,1	24,6	24,5	+
16		фракция с ММ 67 кДа (6,14)	5,4	13,0	20,7	25,5	28,2	...	29,7	+
17		фракция с ММ 79 кДа (5,66)	7,1	17,5	21,2	25,3	27,4	...	28,9	+
18		фракция с ММ 90 кДа (5,61)	6,1	15,1	23,3	28,1	30,6	...	32,5	+
19	Модифицированная бисульфитная	диализованный (4,72)	9,4	16,8	22,4	28,0	...	30,9	34,4	+

Примечание. \* «+» – полная пептизация (магнитная жидкость); «–» – отсутствие пептизации (крупнодисперсный осадок); «±» – частичная пептизация.

Особенно хорошими пептизирующими свойствами обладают высокомолекулярные фракционированные лигносульфонаты, полученные в результате кислых сульфитных варок. Частичная пептизация наблюдается для образцов ЛС 2 и 9, тогда как низкомолекулярные лигносульфонаты не обладают пептизирующей способностью (1, 11–13). Вероятно, это связано с условиями делигнификации древесины, а также степенью сульфирования лигносульфонатов.

Наиболее быстро магнитная активность формируется у МС, полученных с использованием фракционированных высокомолекулярных ЛС (ММ  $\geq 24$  кДа), а также диализованных ЛС, не содержащих низкомолекулярных фракций (14–19). При использовании таких образцов ЛС в качестве эффективного пептизатора при синтезе МС уже через 1 ч достигается величина  $ОМВ \geq 20$  г/Гг.

При длительном хранении (порядка 20 ч) магнитная активность МС возрастает до определенного предела, который незначительно зависит от типа использованных лигносульфонатов.

### Выводы

Молекулярная масса нитрозированных ЛС существенно влияет на динамику формирования магнитной активности МС. Наибольшей ОМВ обладают МС, синтезированные с использованием высокомолекулярных нитрозированных фракций, молекулярная масса которых не менее 24 кДа. Пептизирующие свойства проявляют высокомолекулярные фракции нитрозированных ЛС.

Показано, что наиболее сильная пептизация частиц магнетита происходит в присутствии нитрозированных лигносульфонатов от кислой сульфитной варки целлюлозы. Выполненные исследования свидетельствуют, что нитрозирование лигносульфонатов является перспективным методом их модификации и значительно расширяет область их возможного практического использования, в частности, в качестве пептизатора при синтезе наноразмерных коллоидов магнетита на водной основе.

### Список литературы

1. Тельшева Г.М., Дижбите Т.Н. Современные направления по выделению и использованию лигнинов // Новейшие технологии для целлюлозно-бумажной промышленности: мат. 2-й междунар. техн. конф. СПб., 2007. С. 104–106.
2. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Химия. 2010. Т. 3, №4. С. 340–354.
3. Hu T.Q. Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin. Springer, 2002. 302 p.
4. Тюрин Е.Т., Кирсанов В.А., Мутовина М.Г. Сульфитно-целлюлозное производство в России. Быть или не быть? // Целлюлоза, бумага, картон. 2006. №4. С. 52–55.
5. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Влияние кислоты при нитрозировании лигносульфонатов на их способность к пептизации магнитоактивного соединения на основе сульфата железа (II) // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. №5. С. 106–111.

6. Bahadur D. et al. Processing, properties and some novel applications of magnetic nanoparticles // *Pramana J. Phys.* 2005. Vol. 65. Pp. 663–679.
7. Wang X., Zhang C., Wang X., Gu H. The Study On Magnetite Particles Coated With Bilayer Surfactants // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253. Pp. 7516–7521.
8. 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.
9. Вишнякова А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока // *Экология и промышленность России*. 2009. №8. С. 37–39.
10. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: учеб. пособие. Л., 1987. 76 с.

Поступило в редакцию 13 июня 2012 г.

*Khabarov Yu.G.*<sup>1\*</sup>, *Babkin I.M.*<sup>1</sup>, *Brovko O.S.*<sup>2</sup>, *Yakovlev M.S.*<sup>3</sup> MAGNETIC FLUID BASED ON DIFFERENT TYPES LIGNOSULFONATES

<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University, nab. Severnoi Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia) *khabarov.yu@mail.ru*

<sup>2</sup>Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, nab. Severnoi Dviny, 23, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: *brovko-olga@rambler.ru*

<sup>3</sup>Aalto University, P.O. Box, 11000, FI-00076 (Finland)

Studies have shown that the type and molecular weight lignosulfonate determine the dynamics of the formation of magnetic activity of magnetoactive connection. Strong peptizing properties exhibit nitrosated lignosulfonates. This allows us to obtain nanoscale water-based magnetite colloids. Magnetically compounds were synthesized using high molecular weight nitrosated lignosulfonate, derived from the classical sulfite delignification, have the highest relative susceptibility

*Keywords:* magnetically active compound, lignosulfonate, sulphite delignification, nitrosation.

### References

1. Telysheva G.M., Dizhbite T.N. *Noveishie tekhnologii dlia tselliulozno-bumazhnoi promyshlennosti: materialy 2-i mezhdunarodnoi tekhnicheskai konferentsii*. [The latest technology for the pulp and paper industry: Proceedings of the 2nd International Technical Conference.]. St Petersburg, 2007, pp. 104–106. (in Russ.).
2. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiia*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 340–354. (in Russ.).
3. Hu T.Q. *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*. Springer, 2002. 302 p.
4. Tiurin E.T., Kirsanov V.A., Mutovina M.G. *Tselliuloza, bumaga, karton*, 2006, no. 4, pp. 52–55. (in Russ.).
5. Khabarov Iu.G., Babkin I.M., Veshniakov V.A. *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal*, 2011, no. 5, pp. 106–111. (in Russ.).
6. Bahadur D. et al. *Pramana J. Phys.*, 2005, vol. 65, pp. 663–679.
7. Wang X., Zhang C., Wang X., Gu H. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 7516–7521.
8. Afanas'ev N.I., Brovko O.S., Lichutina T.F., Parfenova L.N. *Innovatsii*, 2003, no. 8, pp. 93–96. (in Russ.).
9. Vishniakova A.P., Brovko O.S. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2009, no. 8, pp. 37–39. (in Russ.).
10. Sokolov O.M. *Opreделение molekuliarnykh mass lignin na ul'tratsentrifuge i metodom gel'-fil'tratsii. Uchebnoe posobie*. [Determination of molecular weight lignin in the ultracentrifuge and by gel filtration. Textbook]. Leningrad, 1987, 76 p. (in Russ.).

Received June 13, 2012

\* Corresponding author.