

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В РАСТВОРАХ

К.Н. Болатбаев, Т.Н. Луговицкая, А.В. Колосов

*По результатам комплекса физико-химических исследований идентифицированы и выявлены закономерности ассоциативно-диссоциативных и кислотно-основных превращений технических, высоко- и низкомолекулярных лигносульфонатов. Установлено, что с увеличением молекулярных масс лигносульфонатов и их концентрации в растворах развиваются процессы ассоциации, которые интенсифицируются при увеличении кислотности, с последующей локализацией функциональных групп во внутренней структуре макрообразований, что затрудняет их диссоциацию, гидролиз и усиливает поверхностную активность.*

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технические лигносульфонаты (ТЛС), нашли широкое применение в качестве поверхностно-активных веществ, способных устранять экранирующий эффект расплавленной элементной серы и других нерастворимых генераций, образуемых по ходу гидрохимического окисления сульфидных минералов [1]. При этом опыт автоклавного выщелачивания цинк-содержащих концентратов с использованием ТЛС выявил нестабильность и ухудшение их функциональных характеристик во времени при повышенных температурах и давлении кислорода. Ограниченность данных по свойствам растворов и закономерностям развития межфазных процессов с участием лигносульфонатов затрудняет их целенаправленный подбор. В настоящей работе приведены экспериментальные результаты идентификации и исследования ассоциативно-диссоциативных, кислотно-основных, поверхностно-активных свойств растворов лигносульфонатов с различным молекулярно-массовым распределением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований использовали различающиеся по молекулярным массам фракции лигносульфонатов, выделенные препаративной ультрафильтрацией (1.5 МПа, 303-308 К) из промышленных сульфитных щелоков Соликамского, Краснокамского и одного из зарубежных («Ligno Tech», Norway) целлюлозно-бумажных предприятий. Средневзвешенные молекулярные массы ( $\bar{M}$ ) лигносульфонатов в каждой из фракций определяли по методу седиментационного равновесия. Для дальнейших исследований использовали технический образец лигносульфоната ЛС№1 со средневзвешенной мо-

лекулярной массой 16900, а также два, фракционированных по молекулярным массам образца: низкомолекулярный - ЛС№2 ( $\bar{M}=9250$ ) и высокомолекулярный - ЛС№3 ( $\bar{M}=46300$ ).

Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методами ИК-спектроскопии (FTIR Spectrometr B-Rad FTS 175, диапазон волновых чисел 400-5000  $\text{см}^{-1}$ ; спектральное разрешение 0.5  $\text{см}^{-1}$ , абсолютная погрешность  $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ ), а также по результатам элементного анализа и электронной микроскопии (Hitachi S – 4800, SEM/EDX, 20кВ).

Элементный состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Элементный анализ лигносульфонатов

Элемент	Образцы лигносульфонатов		
	№1	№2	№3
С	33.9	29.0	41.7
О	46.8	54.5	38.2
S	9.5	5.5	5.4
Na	5.7	6.6	0.8
К	0.18	0.04	-
Mg	0.80	-	-
Ca	-	-	3.0
Прочие	3.12	4.36	10.9

На спектрограммах всех трех образцов проявляются характерные для лигносульфонатов полосы поглощения [2]: 3420  $\text{см}^{-1}$ , 1510-1610  $\text{см}^{-1}$ , 1039-1042  $\text{см}^{-1}$ , 1210—1190  $\text{см}^{-1}$ , 655  $\text{см}^{-1}$  и 540-520  $\text{см}^{-1}$ , 1675-1640  $\text{см}^{-1}$ , 1720-1715  $\text{см}^{-1}$ .

По данным микроэлектронного сканирования образцов установлено, что высокомолекулярная разновидность лигносульфонатов образует сфероидальные и дискообразные агрегаты размерами до 200 нм. В низкомолекулярном (ЛС№2) и нерасфракционированном (ЛС№1) образцах преобладают анизо-

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В РАСТВОРАХ

метричные по структуре микрообразования лигносульфонатов размером до 60 нм (рисунок 1).

Дополнительную информацию о функциональном составе устанавливали по результатам физико-химического и химического анализов растворов исследуемых образцов лигносульфонатов.

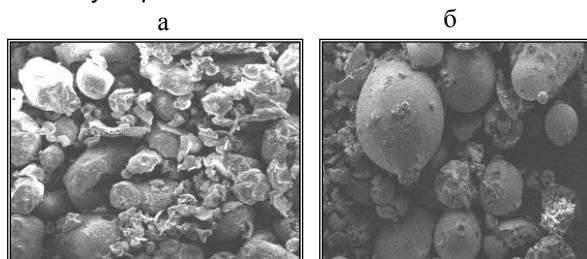


Рисунок 1. Электронные микрофотографии низкомолекулярных (а) и высокомолекулярных (б) лигносульфонатов

Наличие диссоциируемых и гидролизующих групп в составе лигносульфонатов устанавливали по изменению (векторно и численно) характеристик рН и удельной электропроводности ( $\kappa$ , мкСм), а также диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ , отн. ед.), как свежеприготовленных их растворов, так и выдержанных во времени (т, не менее 3 суток) при различных температурах (293-363 К). Количественные закономерности кислотно-основного превращения лигносульфонатов в исследуемых образцах устанавливали с использованием кондуктометрического и потенциометрического методов титрования стандартизованными (0.001-0.100 н.) растворами ряда кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и гидроксида натрия. Для обеспечения количественного превращения функциональных групп целенаправленно варьировали в растворах концентрации лигносульфонатов ( $C_{лс}$ , 0.016-0.32 г/дм<sup>3</sup>), а также режимы (температура и продолжительность) экспозиции их совместно с титрантами.

Характеристики поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов ( $C_{лс}$ , 0.001-1.50 г/дм<sup>3</sup>) определяли по методу капиллярного поднятия уровня жидкости [3].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ удельной электропроводности (таблица 2) растворов с различным содержанием лигносульфонатов свидетельствует, что легкодиссоциируемые группы преобладают в составе низкомолекулярной разновидности ЛС№2.

По мере увеличения концентрации высокомолекулярной разновидности лигносульфонатов вплоть до 0.04-0.06 г/дм<sup>3</sup> отмечается аномальное уменьшение электропроводности, как в свежеприготовленных, так и выдержанных во времени растворах. Аналогичный эффект в растворах низкомолекулярной разновидности ЛС№2 проявлялся в более широком интервале концентраций (до 0.1 г/дм<sup>3</sup>). Рассчитанные значения степени диссоциации ( $\alpha$ , %) лигносульфонатов в растворах исследуемых образцов представлены в таблице 2. В разбавленных растворах (< 0.016 г/дм<sup>3</sup>) низкомолекулярной разновидности лигносульфонатов ЛС№2 на долю ионизированных форм приходится не менее 50%, что в 2 раза больше чем в растворах двух других разновидностей.

Таблица 2

Некоторые физико-химические характеристики растворов лигносульфонатов

Образец №1					
C, г/дм <sup>3</sup>	$\kappa$ , мкСм		$\alpha$ , %	$\sigma \cdot 10^{-3}$ , Дж/м <sup>2</sup>	
	I*	II*		I	II
0.01	12.40	9.4	22.0	72	75
0.04	11.00	10.3	6.4	81	80
0.16	27.50	25.5	4.0	72	74
0.64	82.00	77.0	3.0	62	64
Образец №2					
0.01	17.0	21.5	90.5	66	68
0.04	16.1	16.5	21.3	72	76
0.16	30.0	32.5	10.0	70	75
0.64	85.0	87.0	7.1	70	70
Образец №3					
0.01	8.5	7.9	13.0	70	75
0.04	9.3	7.5	4.5	60	69
0.16	18.5	14.6	2.2	73	64
0.64	40.0	44.0	1.2	67	67

Степень диссоциации лигносульфонатов уменьшалась по мере увеличения молекулярных масс лигносульфонатов и в изоконцентрационных (0.01 г/дм<sup>3</sup>) по содержанию растворах ЛС№2, ЛС№1, ЛС№3 составила соответственно 91%, 22% и 13%. При повышенных концентрациях (свыше 0.04 г/дм<sup>3</sup>) всех трех разновидностей сульфонов  $\alpha$  не превышает 20%.

В растворах высокомолекулярной разновидности ЛС№3 значения рН стабилизировались на уровне 4.6-4.8 во всем интервале вариаций их концентраций. В растворах лигносульфонатов с меньшей молекулярной массой (ЛС№1 и ЛС№2) выявлены концентрационные области, при которых наблюдались два экстремума в показателях рН; при  $C_{лс}=0.035-0.045$  г/дм<sup>3</sup> - максимумы (рН=4.9-5.2), а при  $C_{лс}=0.11-0.13$  г/дм<sup>3</sup> - минимумы (рН=4.4-4.7).

В более концентрированных растворах (свыше 0.12 г/дм<sup>3</sup>) ЛС№1 и ЛС№2 наблюдалась тенденция к увеличению рН.

Увеличение температуры (до 323 К) и продолжительности экспозиции (до 24 часов) растворов благоприятствует количественному гидролизу низкомолекулярных сульфонов, в том числе и в составе ЛС№1, (рисунок 2); существенный прирост показателей  $\kappa$  и рН фиксировали в их разбавленных растворах (до 0.04 г/дм<sup>3</sup>).

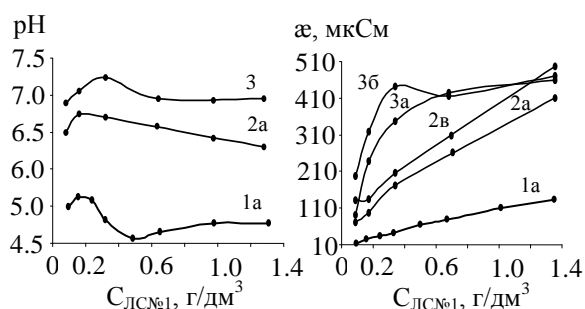


Рисунок 2. Влияние температуры и продолжительности обработки растворов лигносульфонатов на характеристики рН и удельной электропроводности: Т, К: 1–293, 2–313, 3–323; т, час: а–0, б–1.5, в – 72

При аналогичных режимах обработки растворов высокомолекулярной разновидности (ЛС№3) показатели рН практически не изменялись, что согласуется с выводами, представленными в работе [4]. Авторы этой работы указывают, что сульфоновые группы в составе высокомолекулярных сульфонов в меньшей степени подвержены процессам гидратации из-за формирования в растворах развитой трехмерной сетки; локализация кислотных групп во внутренней структуре ограничивает их доступность и создает стерические осложнения для развития процессов гидролиза.

Таким образом, в ряду исследуемых образцов гидролизу с образованием слабодиссоциированных групп в большей степени подвержены низкомолекулярные сульфонаты; в связи с обратимостью процессов гидролиза характеристики равновесного состояния определяются формируемой в растворах величиной рН. Наибольшую степень превращения отмечали в их разбавленных растворах ( $C_{лс} < 0.035-0.045$  г/дм<sup>3</sup>).

В составе лигносульфонатов к числу активных, с позиций гидратирования, функциональных групп относят ионизированные и молекулярные формы эфиров серной кислоты ( $-OSO_2O$ ) и сульфонов, производные

фенола и карбоксилатов, а также продукты кето-енольной таутомерии. Определение их количественных содержаний, в том числе и в продуктах гидратации, осложняется неоднозначностью изменения показателей активности (рК) каждой из групп в зависимости от молекулярно-массового состава, структурного и химического состава лигносульфонатов.

Кислотно-основные превращения лигносульфонатов являются обратимыми, что в режиме замедленного титрования, сопровождалось существенным дрейвом скачка потенциала в обратном направлении. В связи с тем, что характеристики равновесного состояния лимитируются значениями рН, то степень кислотно-основного взаимодействия лигносульфонатов в растворах закономерно уменьшалась по мере увеличения концентрации лигносульфонатов.

Гидратацию лигносульфонатов лимитируют не только равновесные значения рН, но и стерические факторы, связанные с локализацией активных функциональных групп (фенольных, карбоксильных, сульфонатных) во внутренней структуре внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Последнее характерно в большей степени для высокомолекулярных разновидностей лигносульфонатов. Образование ассоциатов в растворах усиливалось по мере уменьшения рН и увеличения количественных содержаний лигносульфонатов. Пространственная локализация функциональных групп во внутренней структуре ассоциированных лигносульфонатов затрудняет гидролиз и осложняет их количественное определение методами прямого титрования.

Вышеуказанные положения были подтверждены результатами диэлектromетрических исследований и, в первую очередь, в части формирования в кислых средах макромолекулярных ассоциатов лигносульфонатов. Ориентационную поляризацию, а также деформационную, связанную с наведением дипольного момента в низко- и высокомолекулярных лигносульфонатах, регистрировали по периодам заряда и разряда емкостного датчика заданным стабильным током в диапазоне частот переменного поля 1 - 125 кГц. Формирование ассоциатов, сопровождаемое сочленением ароматических ядер лигносульфонатов и одновременно локализацией в их внутренней структуре полярных функциональных групп, характеризуется изменением дипольных моментов, структуры и пространственной ориентации макрообразований в объеме растворителя. Значения диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) в изоконцентрационных растворах лигносульфонатов

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В РАСТВОРАХ

(рН=4) уменьшались по мере увеличения их молекулярных масс; причем существенное уменьшение  $\epsilon$  наблюдалось уже при незначительном концентрировании растворов ЛС№1 и ЛС№3 (0.01-0.12 г/дм<sup>3</sup>). В присутствии низкомолекулярной разновидности ЛС№2 в указанном интервале концентраций отмечали противоположный характер в изменении  $\epsilon$  (рисунок 3); прирост  $\epsilon$  обусловлен накоплением в растворе легкополяризуемых продуктов гидролиза ЛС№2.

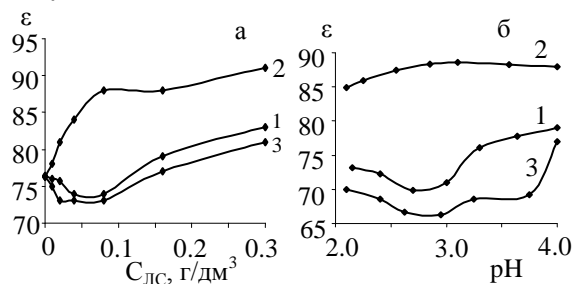


Рисунок 3. Влияние концентрации лигносульфонатов (а) и рН-среды (б) на диэлектрическую проницаемость растворов: 1–ЛС№1, 2–ЛС№2, 3–ЛС№3; б–  $C_{ЛС}=0.16$  г/дм<sup>3</sup>

Влияние рН-среды на формирование межмолекулярных ассоциатов лигносульфонатов в растворах исследуемых образцов иллюстрируют зависимости, представленные на рисунке 3 б. Существенное снижение  $\epsilon$  наблюдалось в растворах высокомолекулярной разновидности ЛС№3 при незначительном подкислении их серной кислотой (рН=3.7-3.8). Формирование ассоциатов в растворах нерасфракционированного образца ЛС№1 потребовало больших расходов кислоты (рН=2.8-3.0). В растворах же низкомолекулярной разновидности ЛС№2 вышеуказанные эффекты практически не проявлялись и в более кислых средах, вплоть до рН =2.

Таким образом, образование макромолекулярных структур и локализация активности функциональных групп присуща для высокомолекулярных сульфонов и существенно усиливается в их концентрированных и подкисленных растворах.

Установленные закономерности физико-химического превращения лигносульфонатов в водных растворах, в том числе их индивидуальные характеристики, определяемые молекулярно-массовым составом, учитывались нами при прогнозировании и обосновании их поверхностно-активных свойств. Поверхностно-активные свойства лигносульфонатов, в сравнении с дифильными поверхностно-активными веществами, безусловно, будут определять характеристики (состав,

пространственная ориентация) сформированных в результате сопутствующего превращения макроассоциатов и раствора в целом.

Способность высокомолекулярных разновидностей лигносульфонатов образовывать, особенно в кислых средах, макромолекулярные структуры с локализацией функциональных групп, очевидно, будет ограничивать подвижность и миграцию ассоциатов в объемной фазе, но при этом одновременно усиливать их лиофобность, и, как следствие, поверхностную активность в растворах.

Поверхностные натяжения растворов трех образцов лигносульфонатов, различающихся по молекулярно-массовому распределению, представлены в таблице 2. По мере увеличения молекулярных масс лигносульфонатов поверхностное натяжение их растворов уменьшается, что согласуется с уменьшением в этом же ряду диссоциативных и гидролитических превращений и преимущественным концентрированием менее гидратированных молекул на границе раздела с воздухом. Способность лигносульфонатов образовывать в кислых средах макромолекулярные структуры с локализацией функциональных групп усиливает их гидрофобные и поверхностно-активные свойства. Усиление олеофильных свойств лигносульфонатов по мере уменьшения рН подтверждалось большей депрессией поверхностного натяжения и уменьшением (не менее чем на 25%) сил когезионного взаимодействия составляющих в объеме раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных исследований установлены поверхностно-активные свойства и закономерности ассоциативно-диссоциативных и кислотно-основных превращений в растворах лигносульфонатов во взаимосвязи с особенностями их состава:

- степень диссоциации лигносульфонатов уменьшается по мере увеличения их молекулярных масс и по мере разбавления растворов; при концентрациях свыше 0,04 г/дм<sup>3</sup> интенсифицируются процессы ассоциации;
- во времени и при повышенных температурах низкомолекулярные лигносульфонаты подвергаются гидролизу, который сопровождается увеличением рН-среды и носит обратимый характер;
- гидратированные образования низкомолекулярных разновидностей ЛС№1 и ЛС№2 вызывают меньшую депрессию поверхностного натяжения растворов. По мере уменьшения

pH гидратируемые группы лигносульфонатов локализируются во внутренней структуре макроассоциатов, что способствует увеличению поверхностной активности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Набойченко С.С., Ни Я.М., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург:

ГОУ УГТУ-УПИ, 2002., с. 940.

2. Sayed M.S., Aly M.S., Mousa M.A. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. - 2001.- Vol 247, № 1, -P. 139-144.
3. Шелудко А. Коллоидная химия. М.: Мир, 1984. с.319.
4. Можейко Л.Н., Балцере Д.Ю., Гринева Л.А., Яунземс В.Р. // Химия древесины.- 1972.-№11.- С. 87-91.

## ПОЛИМЕРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ АФФИННОГО ТИПА В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. XXVI. ИЗУЧЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ЭКСТРАКТ ГИНКГО БИЛОБА, МЕТОДОМ НЕКЛАСИЧЕСКОЙ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.В. Халахин, П.В. Кузнецов

*В настоящей работе впервые сконструирован адсорбент аффинного типа, содержащий в качестве линагда-модификатора сумму флавоноидов экстракта Гинкго Билоба (EGb 761), который использован для разделения суммы флавоноидов данного экстракта. В полученных двух флавоноидных фракциях идентифицированы следующие вещества: изорамнетин, кемпферол (первая фракция), кверцетин (вторая фракция), что соответствует данным литературы.*

#### ВВЕДЕНИЕ

По литературным данным известно [1,2], что лекарственный препарат Танакан (EGb761, Франция) содержит следующие основные группы биологически активные веществ (БАВ): терпеновые вещества, флавоноидные гликозиды, гинколиды А, В, С, билобалиды и органические кислоты [3]. Нам удалось ранее [4,5] методом жидкостной хроматографии (ЖКХ) на универсальном адсорбенте сефадекс LH-20 (СФ-20) и некоторых его химически модифицированных аналогах разделить БАВ лекарственного средства Танакан на две ключевые фракции. Первая фракция содержит сумму терпеновых веществ, вторая – сумму флавоноидов.

Цель данной работы: синтез оригинального азоадсорбента аффинного типа (азо-ААФТ), в котором в качестве лиганда-модификатора мы использовали суммарную флавоноидную фракцию (СФФ), полученную ранее методом ЖКХ на СФ-20.

Полученный азо-ААФТ применен нами для разделения и изучения флавоноидных БАВ данного препарата.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе нами использованы химические реагенты и вещества; эпихлоргидрин (ЭХГ, "Sigma", США), п-нитробензгидразид (п-НБГ, "Sigma", США), натрия нитрит, натрия дитионит (Япония); следующие сорбенты: СФ-20("Pharmacia", Швеция) и его химически эпоксимодифицированный аналог СФ-20-ЭХГ-п-НБГ-СФФ. Другие препараты: диметилсульфоксид (Димексид, КПХФО "Татхим-фармпрепараты", Казань, (ДМСО) соответствовали квалификации х.ч. или ч.д.а. Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) применяли хроматографические пластины "Silufol" производства фирмы "Kavalier" (Чехия). Природные стандартные вещества, производные флавоноидов: кверцетин, изорамнетин, кемпферол, получены из коллекции аналитических образцов кафедры фармакогнозии и ботаники Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии (заведующий кафедрой профессор Яковлев Г.П.).

Синтез азо-ААФТ проводили по следующим стадиям: