

ISSN 0536 – 1036

DOI:10.17238/issn0536-1036

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Основан в 1833 г.

СПбГУПТД
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул.Ивана Морных, 4

3/363

2018



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 665.6.035.6

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.3.137

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ***А.Е. Присмакова, асп.**А.Б. Дягилева, д-р хим. наук, проф.**А.И. Смирнова, канд. хим. наук*

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095;
e-mail: prismakova@bk.ru, abdiag@mail.ru, smirnova_nasty87@mail.ru

Повышение эффективности переработки биомассы древесины на сегодняшний день является актуальной задачей в связи с нерешенностью проблем по комплексному использованию биополимеров, входящих в ее состав, особенно такого ценного компонента, как лигнин, который обладает уникальными биохимическими свойствами. Нами предложен метод получения новых продуктов с использованием золь-гель технологии, позволяющей сформировать новые модифицированные структуры технических лигнинов с наличием в матрице дополнительных минеральных центров. Эти включения в сочетании с традиционными полифункциональными группами, характерными для лигнинов, придают специфические гибридные свойства модифицированным продуктам. С точки зрения дальнейшей технологической обработки одними из важнейших характеристик таких структурированных гибридных систем являются реологические свойства, поэтому цель исследования – получение информации о данных свойствах новых форм биополимеров. Реологические свойства изучались при помощи капиллярной вискозиметрии. Представлены результаты их исследования для новых биополимеров на основе сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель методом и ряда минеральных компонентов, составляющих гелевую композицию. Установлено влияние условий получения новых биополимеров на их реологические свойства, которые косвенно характеризуют их структуру в условиях перераспределения основных компонентов в момент их формирования. Выявлена динамика и специфический характер изменения реологических свойств в зависимости от продолжительности созревания биополимеров. Полученная нами информация в сочетании с данными других наших исследований позволяет определять перспективные направления дальнейшего использования новых форм биополимеров на основе технических лигнинов.

Ключевые слова: лигнин, алюмокремниевые соединения, модификация лигнина, новые формы биополимеров, реологические свойства биополимеров.

Введение

Возможности лесной биотехнологии необходимо использовать для развития инновационных направлений, позволяющих на основе возобновляемых природных ресурсов получать не только экономически выгодные, но и эколо-

Для цитирования: Присмакова А.Е., Дягилева А.Б., Смирнова А.И. Реологические свойства сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель методом // Лесн. журн. 2018. № 3. С. 137–148. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.3.137

гически безопасные продукты [11, 31]. Одним из таких направлений является эффективное использование биомассы древесины – биорефайнинг [1]. Структура биомассы древесины представляет собой полифункциональный комплекс, состоящий из ряда биополимеров [21, 36], которые в традиционных технологиях производства применяются недостаточно. Так, лигнин, считающийся побочным продуктом [3, 20], обладает уникальными биохимическими свойствами [2, 27, 34], что позволяет на его основе получать полифункциональные биополимеры [5, 22, 24].

На базе ранее исследованных свойств лигнина [6, 7, 18] предложен способ получения новых продуктов на его основе [8]. Согласно этому способу минеральные компоненты, которые используют для модификации, изменяют соотношение функциональных групп лигнина и формируют новые кремний-содержащие минеральные центры, придающие гибридные свойства этому полимеру [18].

Принципиальная возможность сочетания органических полимеров и алюмокремниевых компонентов активно обсуждается в научной литературе [10, 25, 29, 32, 33], однако единого мнения о механизмах формирования новых структур нет, что является предметом научной дискуссии.

Для определения целевого назначения новых биополимеров и успешного продвижения их на рынке в качестве товарного продукта необходимо знать ряд физико-химических характеристик. Реологические свойства – важнейшие характеристики структурированных гибридных систем [12, 28, 30], они определяют специфику последующих технологических процессов, учитывают условия течения и деформации при различных нагрузках [26, 35].

Цель данной работы – получение данных о реологических свойствах модифицированных форм биополимеров, синтезированных на основе сульфатного лигнина (СЛ), содержащегося в черном щелоке, и ряда минеральных компонентов, составляющих гелевую композицию. Полученная информация позволит при сочетании с данными других наших исследований определить возможные способы технологического использования новых биополимеров.

Объекты и методы исследования

В работе использовали водные дисперсии новых биополимеров, полученных на основе черного щелока (ОАО «Питкяранта») и минеральной гелевой композиции природного происхождения из нефелинового концентрата (НФК), в состав которого входят следующие минеральные компоненты: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO . Модификация биополимеров сульфатного лигнина проведена золь-гель методом [8].

Исходную концентрацию СЛ в водном растворе черного щелока определяли спектрофотометрическим методом [19], где в качестве эталона для сравнения использовали товарный СЛ, приготовленный путем растворения заданной навески в 0,1 н. растворе NaOH. Далее из него получали серию стандартных растворов. Концентрация лигнина в растворе черного щелока при модификации составляла 100 мг/дм³.

Минеральную композицию на основе НФК готовили кислотным вскрытием в 5 %-й H_2SO_4 . Концентрацию основных минеральных компонентов определяли в аккредитованной лаборатории по методике № 487-ХС [14]. В рабочем растворе концентрация ионов Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} составляла соответственно 32,5; 35,2 и 6,68 мг/дм³.

Структурированные биополимеры синтезировали в водной среде при комнатной температуре с последующей индивидуальной самоорганизацией гибридного гелевого продукта в условиях регулирования значения рН в момент контакта. Из полученных систем отбирали равные объемы (5 мл) водных дисперсий продукта для оценки их реологических свойств методом капиллярной вискозиметрии [26]. В работе использовали вискозиметры Уббелоде (радиус капилляра – 0,081 см, длина капилляра – 1,25 см) и ВПЖ-1 (диаметр капилляра – 0,0116 см) [4]. Время истечения структурированных биополимеров измеряли через различные промежутки времени (24, 48 и 72 ч) от момента начала синтеза. На основе экспериментальных данных по методике [12] рассчитывали напряжение сдвига полученных модификаций биополимеров, оценивали их кинематическую и относительную вязкость.

Результаты исследования и их обсуждение

Выход новых форм продукта на основе СЛ при различных условиях синтеза зависит от рН в момент контакта основных компонентов, которые используются в процессе модификации СЛ. На рис. 1 представлено влияние рН на концентрацию водных дисперсий образующихся модифицированных биополимеров, имеющих различный выход как по массе, так и по объему выделенной структурированной органоминеральной сетки.

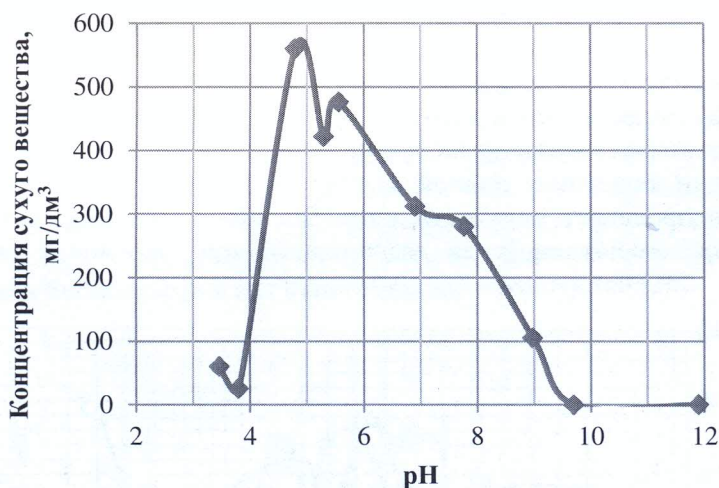


Рис. 1. Зависимость концентрации водных дисперсий биополимеров от рН синтеза (здесь и далее, на рис. 2–4, исходные концентрации компонентов при синтезе: СЛ – 100 мг/дм³; НФК в пересчете на активные компоненты: Al^{3+} – 32,5 мг/дм³, Si^{4+} – 35,2 мг/дм³, Ca^{2+} – 6,68 мг/дм³)

Как видно из представленной на рис. 1 зависимости, рН синтеза существенно влияет на выход модифицированных продуктов, что свидетельствует о различном механизме формирования структуры биополимеров и их индивидуальной пространственной организации в водной среде. Следует отметить, что в одинаковом объеме полученных водных дисперсий при разных значениях рН масса гибридного продукта также будет различаться. Это связано с тем, что степень участия минеральных компонентов, их гидролизованных форм [15] и органоминеральной композиции в целом [17] в момент контакта суще-

ственно варьируется в зависимости от pH синтеза. Этот факт свидетельствует также о том, что практически в каждой точке рассмотренного диапазона pH исследуется индивидуальная гибридная структура, которая может характеризоваться специфическими вязкоупругими свойствами [13].

Характеристики разбавленного раствора черного щелока (концентрация СЛ – 100 мг/дм³) находятся на границе между разбавленным и умеренно концентрированным раствором и соответствуют неупругой ньютоновской жидкости [6], подобно высокомолекулярным растворам, которые рассмотрены в работе [23]. В тоже время композиции, содержащие макромолекулы полимеров и дисперсии наночастиц кремния [25], становятся гелем, причем гидролизованные формы алюминия активно участвуют в формировании новых структур на основе лигнинов [16]. Таким образом, выбранные компоненты и условия их взаимодействия способствуют формированию структур с типичными вязкопластическими свойствами, которые и были нами определены в ходе исследования.

Согласно методике [26], для измерения реологических свойств отбирали равные объемы водных дисперсий, полученные при одинаковых исходных концентрациях основных компонентов. На основе экспериментальных данных по времени истечения в вискозиметре рассчитывали напряжение сдвига (рис. 2), относительную и кинематическую (рис. 3) вязкости в зависимости от условий синтеза исследуемых водных дисперсий модифицированных биополимеров.

Реологическое поведение водных дисперсий полученных биополимеров (рис. 2) существенно зависит от pH среды синтеза, а время созревания продукта оказывает влияние на прочностные характеристики биополимера. В отличие от поведения водной дисперсии СЛ в зависимости от pH [6], которая не проявляет упругости при этих концентрациях, формы нового биополимера имеют свойства вязко-пластичной системы с выраженным

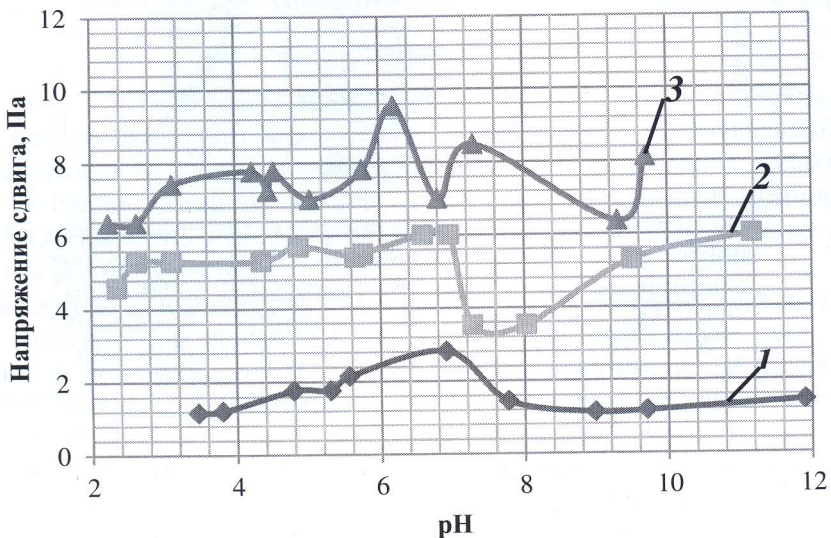


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига водных дисперсий биополимеров от pH системы через 24 (1), 48 (2) и 72 ч (3) с момента начала синтеза (исходные концентрации см. в подписи к рис. 1)

бимодальным характером. В области синтеза продуктов (рН 6–7) полученные структуры требуют больше усилия для обеспечения их сдвигового течения (рис. 2, кривая 1). Со временем, когда происходит уплотнение и созревание структуры (кривые 2 и 3), отмечается явное изменение прочностных характеристик биополимеров, которое проявляется в абсолютных значениях величин напряжения сдвига.

Следует отметить, что по мере созревания продукта выявлено косвенное изменение в структуре, которое сопровождается изменением рН дисперсионной среды во времени, что связано с изменением состояния и соотношения функциональных групп биополимеров. Наиболее заметно проявление этого эффекта в области $\text{pH} \geq 7$, где влияние элементов минеральной композиции на основе НФК определяется особенностями формирования органоминеральной матрицы модифицированного лигнина. Изменение состояния как самого лигнина, так и минеральной части композиции в зависимости от рН синтеза подчинено склонности основных компонентов к образованию водородных связей при золь-гель переходе [9]. Особенность вовлечения поверхностных кислородсодержащих групп лигнина [18] в специфическую органоминеральную матрицу и формирует новые биополимеры со значительными прочностными характеристиками. Причем участие фенольных гидроксидов лигнина в этих процессах по-видимому и приводит к более существенным эффектам подкисления полученных систем, однако это требует дополнительного исследования с оценкой функциональных групп новых форм биополимеров с помощью ИК-спектроскопии.

Наиболее часто на практике пользуются относительной вязкостью, поэтому у всех исследуемых систем, к которым необходимо приложение усилия для обеспечения сдвига, был определен этот показатель (рис. 3). Для массива полученных данных характерно постоянство и не отмечается существенного изменения как во времени, так и в зависимости от рН, при котором формировалась структура биополимеров. Это косвенно определяет реологическую модель течения биополимеров как «бингамовских» жидкостей [26].

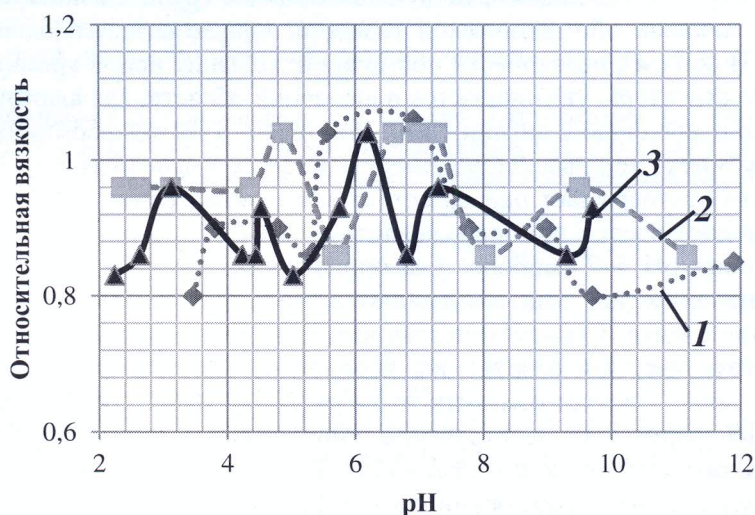


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости водных дисперсий биополимеров от рН системы через 24 (1), 48 (2), 72 ч (3) с момента начала синтеза (исходные концентрации см. в подписи к рис. 1)

Графики зависимости кинематической вязкости от pH реакционного раствора при синтезе биополимеров (рис. 4) имеют максимумы. Время созревания биополимерного геля, как и следовало ожидать, приводит к неоднородному изменению этой характеристики полученных продуктов.

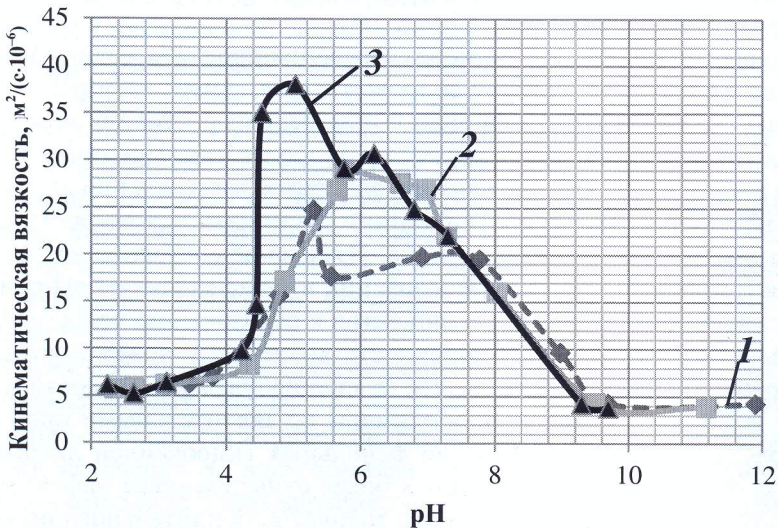


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости водных дисперсий биополимеров от pH системы через 24 (1), 48 (2), 72 ч (3) с момента синтеза биополимеров (исходные концентрации см. в подписи к рис. 1)

Формирование структуры модифицированных биополимеров на основе лигнина происходит под влиянием гидролиза алюминия в момент контакта компонентов, особенно в области pH 4–8, при этом алюминий вовлекает в пространственную координацию ряд функциональных групп лигнина. Это приводит к увеличению кинематической вязкости, однако относительная вязкость (см. рис. 3) остается практически постоянной. Влияние ионов кремния на формирование структуры увеличивается в щелочной области, где алюминий менее активен по отношению к лигнину [18]. Но степень участия алюминия в формировании композиционных биополимеров остается высокой (более 95 %) при $\text{pH} \geq 8$, что подтверждает оценка остаточных концентраций основных компонентов в водной среде с помощью аналитических методов контроля.

Область pH 5–7 наиболее благоприятна для формирования дисперсии новых биополимеров при выбранных условиях процесса. Динамическое напряжение сдвига и кинематическая вязкость свидетельствуют о сформированной структуре, для разрушения которой необходимо приложить максимальное усилие. Следует отметить, что в рассмотренном случае существенное влияние на формирование структуры биополимеров оказывают гидролизованые формы алюминия, которые могут являться самостоятельными реагентами для модификации лигногуминовых веществ.

Заключение

Обобщая полученные результаты исследования реологических свойств сульфатного лигнина, модифицированного золь-гель методом, можно гово-

речь о том, что, используя одни и те же исходные вещества для синтеза биополимеров и изменяя pH в момент контакта основных компонентов, можно получать биополимеры с индивидуальной самоорганизацией гибридной структуры. В период созревания гелевого продукта происходит подкисление системы, связанное с изменением связей внутри структуры биополимеров. Эти изменения имеют специфический характер при различных значениях pH, что необходимо учитывать при последующем использовании полученного продукта.

Реологическая модель течения водных дисперсий новых биополимеров в первом приближении подчиняется поведению неньютоновской жидкости Бингама в диапазоне pH 2–10. Область pH 5–7 является оптимальной с точки зрения формирования структур на основе модифицированного лигнина, требующих наибольших усилий для обеспечения сдвигового течения. Кинематическая вязкость для полученных структур имеет максимальное значение $35...37 \text{ м}^2/(\text{с}\cdot 10^{-6})$ к моменту созревания продукта (72 ч). Относительная вязкость биополимеров остается практически постоянной во всем диапазоне pH и составляет около 1. Установлено, что со временем происходит существенное изменение реологических свойств в сторону увеличения прочностных характеристик биополимеров. Это позволяет рассматривать дальнейшее технологическое назначение полученных продуктов в различных отраслях промышленности: от горнодобывающего дела до печати 3D-объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Э.Л., Мандре Ю.Г. Био-рефайнинг – прорывная технология переработки древесины // Оборудование и инструмент для профессионалов. Сер. «Деревообработка». 2014. № 1. Режим доступа: <http://www.informdom.com/derevoobrabotka/2014/1/bio-refaining-proryvnaaya-tehnologiya-pererabotkidrevesiny.html> (дата обращения: 17.07.2017).
2. Богомолов Б.Д. Изучение химии лигнина, делигнификации древесины и использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства: докл. (автореф.) на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук по совокупности выполн. и опублик. работ. Л., 1974, 71 с.
3. Богомолов Б.Д., Сапожницкий С.А., Соколов О.М., Соколова А.А., Филиппов Б.С., Мариев А.А., Тиранов П.П., Третьяков С.И., Новожилов Е.В., Гельфанд Е.Д., Селянина Л.И., Борисов Г.В. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.
4. Бюро наилучших доступных технологий. Режим доступа: <http://www.burondt.ru> (дата обращения 17.07.2017).
5. ГОСТ 10028–81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. М.: Изд-во стандартов, 2005. 13 с.
6. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5–20.
7. Дягилева А.Б. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость сульфатного лигнина в растворах электролитов: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1992. 182 с.
8. Дягилева А.Б., Смирнова, А.И., Кузнецова Е.Д., Федотова М.Г. Модификация сульфатного лигнина золь-гель методом с получением гибридных продуктов // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тез. докл. VI Междунар. конф. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, Москва, 23 окт. 2014 г. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, 2014. С. 134–136.

9. Заявка № 2016108476 Российская Федерация. Способ модификации лигнина путем золь-гель синтеза с минеральными компонентами / Дягилева А.Б., Смирнова А.И., Присмакова А.Е. Заявл 10.03.2016; опубл. 14.09.2017, Бюл. № 26. Режим доступа: http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPATAR&rn=4676&DocNumber=2016108476&TypeFile=html (дата обращения 20.12.2017).

10. Ильин С.О., Аринина М.П., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Золь-гель переход и реологические свойства дисперсий наночастиц диоксида кремния // Коллоид. журн. 2016. Т. 78, № 5. С. 562–570.

11. Инструкция НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. М.: ВИМС, 2010.

12. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инж. вестн. Дона. 2014. № 2. Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476> (дата обращения 17.07.2017).

13. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

14. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. гос. ун-та. Сер. «Химия». 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276.

15. Мякинкова Л.Л., Маклеукая А.В. Лесная биотехнология на этапе инновационного развития экономики // Инноватика и экспертиза. 2014. Вып. 1(12). С. 31–39.

16. 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.

17. Присмакова А.Е., Федотова М.Г., Дягилева А.Б. Получение лигногуминовых продуктов в процессе очистки сточных вод предприятий лесного комплекса // Современные проблемы экологии: докл. XV Междунар. науч.-техн. конф. / под общ. ред. В.М. Панарина. Тула: Инновац. технологии, 2016. С. 4–7.

18. Рудакова И.С., Молодкина Л.М., Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Исследование зависимости размеров частиц водных дисперсий сульфатного лигнина от рН методом фильтрации на трековых мембранах // Коллоид. журн. 2007. Т. 69, № 5. С. 718–720.

19. Смирнова А.И. Влияние алюмосодержащих минеральных компонентов техногенного происхождения на формирование органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2013. 130 с.

20. Смирнова А.И., Дягилева А.Б. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 112–118. (Изв. высш. учеб. заведений).

21. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. под ред. А.А. Леоновича. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 512 с.

22. Хабаров Ю.Г., Герасимова Л.В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 4. Окислительное радикальное сочетание фенольных соединений в условиях одноэлектронного окисления // Лесн. журн. 2001. № 1. С. 109–114. (Изв. высш. учеб. заведений).

23. Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. О возможном механизме очистки сточных вод от лигнина сульфатом алюминия // Коллоид. журн. 1993. Т. 55, № 6. С. 138–139.

24. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесн. пром-сть, 1983, 196 с.

25. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с.

26. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.

27. *Belgacem M.N., Gandini A.* Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2008. 562 p.
28. *Borwankar R.P., Case S.E.* Rheology of Emulsions, Foams and Gels // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 2, iss. 6. Pp. 584–586.
29. *Carson M., Walter C., Walter S.* The Future of Forest Biotechnology // *Forest Biotechnology in Latin America: Proc. Workshop Biotecnología Forestal. Global Biotechnology Forum, March 2–5, 2004* / Ed. by R. Kellison, S. McCord, K.M.A. Gartland. Raleigh: Institute for Forest Biotechnology, 2004. Pp. 13–40.
30. *Durrani C.M., Donald A.M.* Physical Characterisation of Amylopectin Gels // *Polymer Gels and Networks*. 1995. Vol. 3, iss. 1. Pp. 1–27.
31. *Galliard T., Bowler P.* Morphology and Composition of Starch // *Starch: Properties and Potential* / Ed. by T. Galliard. New York: John Wiley & Sons, 1987. 281 p.
32. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* / Ed. by G. Kickelbick. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007. 516 p.
33. *Kajiwara Y., Chujo Y.* Microwave-enhanced Hybridizations of Biopolymers with Silica: Effective Method for Rapid Preparation and Homogeneous Dispersion // *Polymer Bulletin*. 2011. Vol. 66, iss. 8. Pp. 1039–1050.
34. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions* / Ed. by K.V.Sarkanen, C.H. Ludwig. New York: John Wiley & Sons, 1971. 916 p.
35. *Sjöström E.* Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. New York: Gulf Professional Publ., 1993. 293 p.
36. *Steffe J.F.* Rheological Methods in Food Process Engineering. USA: Freeman Press, 1996. 428 p.

Поступила 22.01.18

UDC 665.6.035.6

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.3.137

Rheological Properties of Sulfate Lignin Modified by the Sol-Gel Method

A.E. Prismaikova, Postgraduate Student

A.B. Dyagileva, Doctor of Chemical Sciences, Professor

A.I. Smirnova, Candidate of Chemical Sciences

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; e-mail: prismaikova@bk.ru, abdiag@mail.ru, smirnova_nasty87@mail.ru

Increasing the efficiency of wood biomass treatment is an urgent task due to the unresolved problems in the integrated use of biopolymers in its composition, especially of such a valuable component as lignin, which has unique biochemical properties. The paper proposes a method for obtaining new products using sol-gel technology to form new modified structures of technical lignins with additional mineral centers in the matrix. These inclusions, combined with the traditional polyfunctional groups, characteristic of lignins, impart specific hybrid properties to the modified products. Rheological properties are one of the most important characteristics for such structured hybrid systems. Therefore, the goal of research is to study these properties of the new forms of biopolymers. Rheological properties are studied by capillary viscometry methods. The research results for their new biopolymers, based on sulfate lignin modified by the sol-gel method, and a number of mineral compo-

For citation: Prismaikova A.E., Dyagileva A.B., Smirnova A.I. Rheological Properties of Sulfate Lignin Modified by the Sol-Gel Method. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2018, no. 3, pp. 137–148. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.3.137

nents constituting the gel composition are presented. The influence of conditions for obtaining new biopolymers on their rheological properties, which indirectly characterize their structure in redistribution of the main components at the period of their formation, is established. Dynamics and the specific nature of changes in rheological properties depending on the time of maturation of biopolymers are revealed. The research results in combination with data of our other studies allow us to define promising directions for the further use of new forms of biopolymer based on technical lignins.

Keywords: lignin, aluminosilicic compounds, lignin modification, new forms of biopolymers, rheological properties.

REFERENCES

1. Akim E.L., Mandre Yu.G. Bio-refayning – proryvnaya tekhnologiya pererabotki drevesiny [Bio-Refining – Breakthrough Technology of Wood Processing]. *Oborudovanie i instrument dlya professionalov. Ser.: Derevoobrabotka* [Equipment and Tools for Professionals. Ser.: Woodworking], 2014, no. 1. Available at: <http://www.informdom.com/derevoobrabotka/2014/1/bio-refayning-proryvnaya-tehnologiya-pererabotkidrevesiny.html> (accessed 17.07.2017).
2. Bogomolov B.D. *Izuchenie khimii lignina, delignifikatsii drevesiny i ispol'zovanie pobochnykh produktov sul'fatno-tsellyuloznogo proizvodstva*: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk [The Study of Lignin Chemistry, Wood Delignification and the Use of By-Products of Sulphate and Cellulose Production: Dr. Eng. Sci. Diss. Abs.]. Leningrad, 1974. 71 p.
3. Bogomolov B.D., Sapotnitskiy S.A., Sokolov O.M., Sokolova A.A., Filippov B.S., Mariev A.A., Tiranov P.P., Tret'yakov S.I., Novozhilov E.V., Gel'fand E.D., Selyanina L.I., Borisov G.V. *Pererabotka sul'fatnogo i sul'fitnogo shchelokov* [Processing of Sulfate and Sulphite Liquors]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 360 p. (In Russ.)
4. *Byuro nailuchshikh dostupnykh tekhnologiy* [Bureau of Best Available Techniques]. Available at: <http://www.burondt.ru> (accessed 17.07.2017).
5. *GOST 10028–81. Viskozimetry kapillyarnye steklyannye* [State Standard 10028–81. Glass Capillary Viscosimeters. Specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 13 p.
6. Deyneko I.P. Utilizatsiya ligninov: dostizheniya, problemy i perspektivy [Lignins Utilization: Achievements, Problems and Prospects]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2012, no. 1, pp. 5–20.
7. Dyagileva A.B. *Elektropoverkhnostnye svoystva i agregativnaya ustoychivost' sul'fatnogo lignina v rastvorakh elektrolitov*: dis. ... kand. khim. nauk [Electrosurface Properties and Aggregative Stability of Sulfate Lignin in Electrolyte Solutions: Cand. Chem. Sci. Diss.]. Saint Petersburg, 1992. 182 p.
8. Dyagileva A.B., Smirnova A.I., Kuznetsova E.D., Fedotova M.G. Modifikatsiya sul'fatnogo lignina zol'-gel' metodom s polucheniem gibridnykh produktov [Modification of Sulfate Lignin by Sol-Gel Method to Produce Hybrid Products]. *Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya novykh materialov i produktov: tez. dokl. VI Mezhdunar. konf. Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva, Moskva, 23 okt. 2014 g.* [Chemical Technology and Biotechnology of New Materials and Products: Proc. 6th Intern. Conf. Mendeleev Russian Chemical Society. Moscow, October 23, 2014]. Moscow, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Publ., 2014, pp. 134–136. (In Russ.)
9. Dyagileva A.B., Smirnova A.I., Prismakova A.E. *Sposob modifikatsii lignina putem zol'-gel' sinteza s mineral'nymi komponentami* [Method for Modifying Lignin by Sol-Gel Synthesis with Mineral Components]. Application for an invention RF, no. 2016108476, 2017. Available at: http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPATAP&rn=4676&DocNumber=2016108476&TypeFile=html (accessed 20.12.2017).

10. Il'in S.O., Arinina M.P., Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G. Zol'-gel' perekhod i reologicheskie svoystva dispersiy nanochastits dioksida kremniya [Sol-gel Transition and Rheological Properties of Dispersions of Silicon Dioxide Nanoparticles]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 2016, vol. 78, no. 5, pp. 562–570.

11. NSAM № 487-KhS. *Opreделение natriya, magniya, alyuminiya, kremniya, fosfora, kaliya, kal'tsiya, titana, margantsa i zheleza v gornykh porodakh, ob"ektakh okruzhayushchey sredy atomno-emissionnym metodom s induktivno svyazannoy plazmoy* [Scientific Council on Analytical Methods No. 487-XC. Determination of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron in Rocks, Environmental Objects by Atomic-Emission Method with Inductively Coupled Plasma]. Moscow, All-Russ. Minerals Research Institute Publ., 2010.

12. Kudryavtsev P.G., Figovskiy O.L. Nanokompozitnye organomineral'nye gibridnye materialy [Nanocomposite Organic-Hybrid Materials]. *Inzhernyy vestnik Dona* [Engineering Journal of Don], 2014, no. 2. Available at: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476> (accessed 17.07.2017).

13. Malkin A.Ya., Isaev A.I. *Reologiya: kontseptsii, metody, prilozheniya* [Rheology: Concepts, Methods, Applications]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2007. 560 p. (In Russ.)

14. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Vyazkost' i struktura dispersnykh sistem [Viscosity and Structure of Disperse Systems]. *Vestnik moskovskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser.: Khimiya*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 243–276.

15. Myakin'kova L.L., Makletskaya A.V. Lesnaya biotekhnologiya na etape innovatsionnogo razvitiya ekonomiki [Forest Biotechnology at the Stage of Innovation Development of Economy]. *Innovatika i ekspertiza* [Innovatics and Expert Examination], 2014, no. 1(12), pp. 31–39.

16. Pilipenko A.T., Falendysh N.F., Parkhomenko E.P. Sostoyaniye alyuminiya (III) v vodnykh rastvorakh [The State of Aluminum (III) in Aqueous Solutions]. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1982, vol. 4, no. 2, pp. 136–147.

17. Prismakova A.E., Fedotova M.G., Dyagileva A.B. Poluchenie lignoguminovykh produktov v protsesse ochistki stochnykh vod predpriyatiy lesnogo kompleksa [Obtaining Lignohumin Products in the Wastewater Treatment Process of Forestry Enterprises]. *Sovremennyye problemy ekologii: dokl. XV Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Modern Environmental Issues: Proc. 15th Intern. Sci. Techn. Conf.]. Ed. by V.M. Panarin. Tula, Innovatsionnyye tekhnologii Publ., 2016, pp. 4–7. (In Russ.)

18. Rudakova I.S., Molodkina L.M., Chernoberezhskiy Yu.M., Dyagileva A.B. Issledovanie zavisimosti razmerov chastits vodnykh dispersiy sul'fatnogo lignina ot pH metodom fil'tratsii na trekovykh membranakh [Study of the Dependences of Particle Sizes in Aqueous Dispersions of Sulfate Lignin on Ph by the Filtration Through Track-Etched Membranes]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 2007, vol. 69, no. 5, pp. 718–720.

19. Smirnova A.I. *Vliyanie alyumosoderzhashchikh mineral'nykh komponentov tekhnogennogo proiskhozhdeniya na formirovaniye organomineral'nykh struktur na osnove sul'fatnogo lignina: dis. ... kand. khim. nauk* [Effect of Aluminum-Containing Mineral Components of Technogenic Origin on the Formation of Organomineral Structures Based on Sulfate Lignin: Cand. Chem. Sci. Diss.]. Saint Petersburg, 2013. 130 p.

20. Smirnova A.I., Dyagileva A.B. Mekhanizm formirovaniya organomineral'nykh struktur na osnove sul'fatnogo lignina i alyumosoderzhashchikh komponentov [Obtaining Organic-Mineral Structure on the Basis of Technical Lignin and Alum-Containing Components]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2011, no. 6, pp. 112–118.

21. Fengel D., Wegener G. *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New York, Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

22. Khabarov Yu.G., Gerasimova L.V. Modifikatsiya ligninov putem okislitel'nogo radikal'nogo sochetaniya. 4. Okislitel'noe radikal'noe sochetanie fenol'nykh soedineniy v usloviyakh odnoelektronnogo okisleniya [Lignin Modification through Oxidative Radical Combination. 4. Oxidative Radical Combination of Phenol Compounds in the Conditions of Oneelectron Oxidation]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2001, no. 1, pp. 109–114.

23. Chernoberezhskiy Yu.M., Dyagileva A.B. On the Possible Mechanism of Lignin Removal from Waste Water by Aluminum Sulphate. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1993, vol. 55, no. 6, pp.138–139.
24. Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial Use of Lignin]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983. 196 p. (In Russ.)
25. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanodispersnogo kremnezema* [Fundamentals of Sol-Gel Technology of Nanodisperse Silica]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004. 208 p. (In Russ.)
26. Schramm G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Karlsruhe, Gebueder HAAKE GmbH, 2000. 291 p.
27. Belgacem M.N., Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam; Boston, Elsevier, 2008. 562 p.
28. Borwankar R.P., Case S.E. Rheology of Emulsions, Foams and Gels. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 2, iss. 6, pp. 584–586.
29. Carson M., Walter C., Walter S. The Future of Forest Biotechnology. *Forest Biotechnology in Latin America. Proc. Workshop Biotecnologia Forestal. Global Biotechnology Forum March 2–5, 2004*. Ed. by R. Kellison, S. McCord, K.M.A. Gartland. Raleigh, Institute for Forest Biotechnology, 2004, pp. 13–40.
30. Durrani C.M., Donald A.M. Physical Characterisation of Amylopectin Gels. *Polymer Gels and Networks*, 1995, vol. 3, iss. 1, pp. 1–27.
31. Galliard T., Bowler P. Morphology and Composition of Starch. *Starch: Properties and Potential*. Ed. by T. Galliard. New York, John Wiley & Sons, 1987. 281 p.
32. Kajiwara Y., Chujo Y. Microwave-enhanced Hybridizations of Biopolymers with Silica: Effective Method for Rapid Preparation and Homogeneous Dispersion. *Polymer Bulletin*, 2011, vol. 66, iss. 8, pp. 1039–1050.
33. Kickelbick G., ed. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2007. 516 p.
34. Sarkanen K.V., Ludwig C.H., eds. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*. New York, John Wiley & Sons, 1971. 916 p.
35. Sjöström E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. New York, Gulf Professional Publ., 1993. 293 p.
36. Steffe J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. USA, Freeman Press, 1996. 428 p.

Received on January 22, 2018
