

И.И. Осовская, Ю.А. Кухаренко

А.Л. Ковжина, Г.М. Полторацкий

**ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ-ДОБАВКИ
В КОМПОЗИЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

И.И. Осовская, Ю.А. Кухаренко
А.Л. Ковжина, Г.М. Полторацкий

ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ-ДОБАВКИ
В КОМПОЗИЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

УДК 678.0 (076)

ББК 35.71я7

О 352

Осовская И.И., Кухаренко Ю.А., А.Л. Ковжина, Г.М. Полторацкий

Лигносульфонаты - добавки в композиции лакокрасочных материалов: учебное пособие / под ред. Г.М.Полторацкого; /ГОУВПО СПбГТУРП.- СПб., 2010. - 36с.

Учебное пособие включает разделы дисциплин «Гидрофильные свойства природных полимеров», «Физическая структура полимеров». В учебном пособии рассматриваются возможности использования лигносульфонатов в различных областях народного хозяйства, в частности в лакокрасочной промышленности. Изучены основные физико-химические, механические и изолирующие свойства покрытий с использованием лигносульфонатов в качестве смачивающей добавки.

Предназначается для студентов ХТФ по специальности 240501 «Химическая технология ВМС», бакалавров и магистрантов по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология».

Рецензент: канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии ГОУВПО СПбГТУРП Г.Д. Пругло

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

©ГОУВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров»,2010
©Осовская И.И. 2010

Введение

Лигносульфонаты являются побочными продуктами при сульфитных варках целлюлозы, поэтому необходим поиск путей их превращения в продукты, нужные народному хозяйству. В значительной степени это проблема экономическая, которую следует решать в экономическом плане. Многие предлагаемые способы переработки технических лигносульфонатов невыполнимы из-за отсутствия комплексного решения, удовлетворяющего как технологический, так и эколого-экономический аспект задачи.

Оптимальное направление использования лигнинных отходов должно быть технологически осуществимым, не вызывать дополнительного загрязнения окружающей среды, экономически рентабельно, должно служить повышению эффективности производства. Отдельные решения по применению лигнинных отходов в сравнительно небольших количествах представляют интерес, но не имеют народнохозяйственной значимости, когда речь идет об их миллионах тонн. Лигнинные отходы целлюлозно-бумажной промышленности могут быть неисчерпаемым источником получения биологически-активных соединений, органических азотсодержащих удобрений пролонгированного действия, поверхностно-активных и комплексообразующих веществ, нужных растительным организмам.

Наряду с вопросами о применении лигносульфонатов как следствие возникают проблемы, связанные с исследованием их свойств. В современной химии и физике разработка решений этих проблем является одной из основных задач. К выше указанным проблемам, непосредственно связанных с исследованием лигносульфонатов, относятся и вопросы об их структуре, о поведении в растворе, о структуре макромолекул в растворе, о закономерностях, имеющим место при взаимодействии лигносульфонатов с растворителем и т.д.

Целью данного исследования является использование лигносульфоната в качестве модифицирующих добавок для создания противокоррозионных материалов.

Для достижения поставленной цели произведен анализ литературы по основным свойствам и использованию лигносульфонатов в различных областях народного хозяйства, в частности в лакокрасочной промышленности.

1. Основное представление о лигносульфонатах

Лигносульфонаты- водорастворимые сульфопроизводные биополимера лигнина. Они представляют собой побочный продукт при сульфитном способе производства целлюлозы. Лигносульфонаты (ЛС)- характеризуются многообразием ценных потребительских свойств, доступностью, относительно низкой стоимостью, что обуславливает их практическую значимость. Несмотря на широкий спектр возможных областей применения, весь объем лигносульфонатов, образующихся в результате варки древесины, не находит промышленного использования и создает экологические трудности для сульфит- целлюлозных предприятий.

В то же время лигносульфонаты можно рассматривать как модельное соединение при изучении физико-химических свойств полидисперсных полиэлектролитов растительного происхождения. Считается, что в настоящее время для этой группы биополимеров, которые играют важную роль в природе (соли гуминовых и фульвокислот, таниды и т.д.), нет достаточно надежных теорий, описывающих их поведение в растворах.

Как правило, в литературе свойства растворов лигносульфонатов и других полиэлектролитов рассматриваются в основном с позиций состояния полимера. В литературе отсутствует информация относительно термодинамических характеристик водорастворимых лигносульфонатов. Имеются лишь отдельные исследования, посвященные термодинамике взаимодействия некоторых препаратов лигнина с неводными растворителями. Поэтому исследования, направленные на установление характера взаимодействия технических и модифицированных лигносульфонатов с растворителями различной природы с применением термодинамических и гидродинамических характеристик являются актуальными. Результаты таких исследований и предлагаемые методические подходы могут быть использованы для сравнительного анализа физико-

химических свойств растворов других полиэлектролитов растительного происхождения.

1.1. Свойства лигносульфонатов. Общие сведения

Важнейшим свойством лигносульфонатов является их способность понижать свободную энергию на границе раздела контактирующих фаз. В связи с этим при обсуждении эффективности действия лигносульфонатов наряду с рассмотрением конформаций, присущих их макромолекулам в объёме, необходимо учитывать специфику процессов, протекающих на границе раздела фаз. Это требует дополнительной информации о свойствах и структуре адсорбционных слоев исследуемого класса соединений.

Приводимые в литературе сведения о поверхностной активности лигносульфонатов весьма разноречивы. Одни авторы отмечают их способность понижать поверхностное натяжение σ на границе жидкость-газ не более чем на $(10 \dots 15) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Другие исследователи считают, что лигносульфонаты вообще поверхностно-неактивны, а их способность понижать поверхностное натяжение в пограничном слое приписывают сопутствующим компонентам сульфитного щёлочка, образующимся в процессе варки. Эти разногласия, возможно, во многом обусловлены методическими погрешностями при определении значений σ . Наиболее широко применяемый исследователями метод максимального давления в газовом пузырьке позволяет определить полустатические значения σ по форме капель или пузырьков, отличающиеся высокой воспроизводимостью и надёжностью, позволяют получить наиболее достоверные экспериментальные данные. При исследовании поверхностно-активных свойств лигносульфонатов, даже при использовании этих методов, лимитирующим условием является время, обеспечивающее достижение равновесных значений поверхностного натяжения.

В работе [1] в качестве объекта исследования выбраны технические лигносульфонаты натрия (ТЛС), фракционирование по молекулярным массам методом ультрафильтрации. Молекулярно-массовое распределение (ММР) полученных образцов определялось методом ВЭЖХ. Для объективного сравнения ММР хроматограммы нормировали по площади (рисунок 1). Хроматографические колонки калибровали по фракциям лигносульфонатов, молекулярную массу которых оценивали методом неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге. Массовые доли метоксильных групп, серы, редуцирующих веществ (РВ) в образцах лигносульфонатов определяли по известным методикам. Поверхностное натяжение растворов лигносульфонатов измеряли по методу Вильгельми при температуре 20⁰С. Изотермы адсорбции строили по соответствующим изотермам поверхностного натяжения. Подчинение изотерм адсорбции уравнению Ленгмюра проверяли построением зависимости $c/\Gamma = f(c)$. Среднюю площадь, занимаемую одной молекулой в поверхностном слое, рассчитывали по методике, предложенной Адамсоном. Рассчитаны также степени сульфирования углеводной и лигнинной составляющих ТЛС раздельно, так как применяемое в литературе отношение S/ОСНЗ позволяет получить представление об относительном содержании серы в фенилпропановом звене только для лигносульфонатов, не содержащих углеводных компонентов. Поэтому степени сульфирования рассчитывали, исходя из содержания в исследуемом образце метоксильных и альдегидных групп. Массовую долю альдегидных групп СНО в углеводах определяли по средней молекулярной массе мономера Мм -180 с учетом того, что при кислой сульфитной варке отношение пентоз и гексоз в щелоче составляет 0,35:0,65. Найденное значение составляет 0,16. Допуская, что все редуцирующие группы в ТЛС входят в состав углеводов, находили массу альдегидных групп, содержащихся в 100 г образца. Массу метоксильных групп определяли прямым экспериментом. Сосчитав теоретически возможное количество серы в сульфированных углеводах и лигнине (средняя

молекулярная масса одной фенилпропановой единицы принята равной 261), определяли степени сульфирования углеводов и лигносульфонатов (таблице 1).

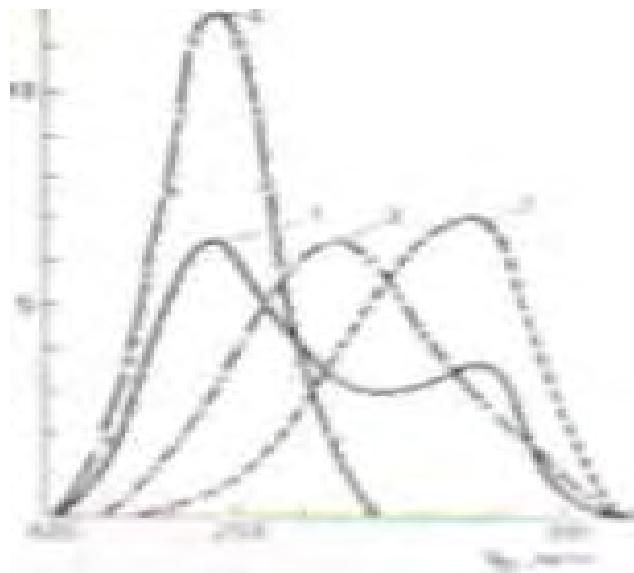


Рисунок 1 - Молекулярно-массовое распределение исходного лигносульфоната (1) и его фракций-ЛФ-1 (2), ЛФ-2 (3), ЛФ-3 (4)

Таблица 1 - Характеристика исследуемых образцов лигносульфонатов

Образец	Массовая доля, % к а.с.в-ву					Степень сульфирования				Mw
						Теоретическая		Экспериментальная		
	S	PВ	ЛС	СНО	ОСНЗ	угле- воды	ЛС	угле- воды	ЛС	
ТЛС	7,4	14,6	77,5	2,3	9,2	0,21	0,78	0,13	0,48	42500
ЛФ-1	9,3	17,3	53,9	2,8	6,4	0,32	0,68	0,32	0,66	24000
ЛФ-2	9,7	11,2	77,6	1,8	9,1	0,17	0,82	0,14	0,70	33500
ЛФ-3	6,2	0,5	106,9	0,1	12,7	-	1,00	-	0,50	57000

В работе [1] для измерения поверхностного натяжения в условиях близких к статистическим релаксационные зависимости $\sigma=f(\tau)$ были сняты до установления равновесных значений. Время, необходимое для получения этих значений для различных растворов лигносульфонатов, составляло от 5 до 20 часов. Если депрессия поверхностного натяжения в начальный момент времени (до 10 мин) для низкоконцентрированных растворов (до $0,25 \cdot 10^{-7}$ моль/м³) составляет от 1 до $4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², то с повышением концентрации лигносульфоната в растворе с 5 до $15 \cdot 10^{-7}$ моль/м³ за тот же период времени σ снижается на $(15...25) \times 10^{-3}$ Дж/м². В следующий промежуток времени (30...100 мин) по мере заполнения адсорбционного слоя скорость диффузии молекул лигносульфонатов в поверхностный слой уменьшается, незначительно снижается и поверхностное натяжение ($\Delta\sigma = 3...5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Для высококонцентрированных растворов равновесное значение удельной свободной поверхностной энергии достигается значительно быстрее чем для разбавленных. Такой вид зависимости характерен для ПАВ с достаточно высокой молекулярной массой.

Лигносульфонаты полифункциональны (таблица 2), для них характерен широкий диапазон распределения по молекулярным массам (ММР) и, следовательно, высокая степень полидисперсности. Из щелока при 100%-ной делигнификации древесины диализом отделяли до 25% сульфированных продуктов, по молекулярной массе (ММ) незначительно отличающихся от сульфопроизводных кониферилового спирта, тогда как для недиализуемых лигносульфонатов верхний предел значений молекулярных масс составляет примерно 120 000 а.е.м. [2,3].

Таблица 2- Функциональный состав лигносульфоновых кислот, выделенных из щелоков лабораторных (ЛСК-1) и заводских варок (ЛСК-2) и концентрата сульфитно-дрожжевой бражки (ЛСК-3)

Препарат	ОСН ₃	ОН	Кислые группы, отделенные методом ВЧТ			ОН _{общ}	ОН _{лиф}	СНО
			ОН фен	СООН	SO ₂ ОН			
ЛСК-1	10,3	15,9	3,5	2,6	1,7	7,0	2,8	4,5
ЛСК-2	11,4	13,8	2,9	3,1	1,5	7,5	3,9	3,3
ЛСК-3	11,7	13,5	3,8	3,3	1,9	7,8	3,8	2,9

На современном этапе обсуждаются три основных направления использования технических лигносульфонатов: как продукта, обладающего поверхностной активностью и проявляющего пенообразующие, диспергирующие, стабилизирующие, адгезионные и другие ценные эксплуатационные свойства; как источника для получения мономерных продуктов; как носителя энергии при регенерации тепла и варочных химикатов. Наиболее перспективно использование лигносульфонатов в полимерной форме. Доступность, относительно низкая стоимость и нетоксичность технических лигносульфонатов способствует их достаточно широкому применению в качестве веществ, обладающих поверхностной активностью. Однако молекулярно-массовая и функциональная неоднородность, а также присутствие в технических лигносульфонатах углеводных компонентов и продуктов их превращений, зольных элементов затрудняет выявление механизмов многих процессов, протекающих с

участием лигносульфонатов, и зачастую снижает эффективность реализации их потребительских свойств.

Отличительной особенностью лигносульфонатов в ряду других лигнинов является растворимость в воде, обусловленная наличием сульфогрупп в молекуле, поэтому изучение поведения лигносульфонатов в водных растворах и свойств последних является ключевым направлением исследований в аспекте их последующего использования.

Растворы высокомолекулярных соединений, к которым могут быть отнесены и растворы лигносульфонатов, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, имеют в то же время признаки коллоидных систем. При произвольном растворении высокомолекулярных соединений диспергируются до отдельных молекул, образуя гомогенные, однофазные, устойчивые и обратимые системы, однако размеры этих молекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц. В связи с этим растворы высокомолекулярных соединений можно отнести к дисперсным, в частности коллоидным, системам, несмотря на то, что их гомогенность не позволяет говорить ни о границе раздела фаз, ни о свободной поверхностной энергии в растворах.

П. А. Ребиндер предложил использовать следующий критерий оценки фазового состояния растворов высокомолекулярных соединений: если молекула полимера вытянута во всю длину или образует рыхлый «статистический клубок», она не является частицей дисперсной фазы, так как при снятии поверхностного слоя высотой 5 \AA от нее ничего не останется. Если же макромолекула имеет компактную конформацию и в ней можно выделить как поверхностный слой, так и однородную массу вещества внутри этого слоя, ее можно считать частицей отдельной фазы. Таким образом, частица дисперсной фазы должна иметь размеры во всех трех измерениях не менее 10 \AA , при этом частицы дисперсных фаз в высокомолекулярных системах не обязательно должны носить

надмолекулярный характер, они могут быть образованы отдельными макромолекулами в достаточно компактных конформациях.

Поскольку лигносульфонаты имеют широкое молекулярно-массовое распределение, некоторые авторы характеризуют их как комплексные полимеры, которые не полностью растворяются в воде, а образуют дисперсную фазу коллоидных размеров и растворимую часть, состоящую из молекул с более низкой массой.

По определению В. А. Каргина, различия в свойствах коллоидных растворов и растворов полимерных молекул, способных изменять форму в широких пределах. Если в результате внутримолекулярного взаимодействия полимерные молекулы сворачиваются в клубки, то эти различия исчезают. Изменения конформаций, приводящие к свертыванию макромолекул в компактные глобулы, могут рассматриваться одновременно как процессы возникновения новых фаз, новых поверхностей раздела. Большинство полимерных молекул могут быть представлены в виде гибких цепей. При достаточной длине цепи они по форме напоминают случайно изогнутую линию и представляют собой беспорядочно свернутый клубок.

1.2. Конформация макромолекул лигносульфоната

Вопрос о конформации макромолекул лигносульфоната в растворах рассматривался многими исследователями, но полученные результаты оказались противоречивыми.

Еще в 30-50 гг. С. А. Авербух предположил нитеобразную, а Браунинг эллипсоидную форму молекул лигносульфонатов.

Особое внимание исследованию конформации лигносульфонатов в растворах уделялось в 60-е годы. В это время ряд японских исследователей на основании сопоставления вязкости солевых растворов лигносульфонатов с их молекулярной массой пришли к выводу, что молекулы лигносульфонатов в растворе существуют в виде нежестких разветвленных полимеров, которые

сольватированы и случайным образом свернуты. Лигносulfонаты с молекулярной массой меньше 5000 обладают линейным или почти линейным строением цепи, а при большей молекулярной массе представляют собой разветвленные цепи. П. А. Ребиндер указывал на возможность существования макромолекул лигносulfонатов в виде вытянутых сфероидов, продольные размеры которых значительно превышают поперечные.

В 60-70-х гг. широкое распространение получила предложенная Горингом с соавторами модель, представляющая макромолекулу лигносulfоната как компактный несвободно-протекаемый, но частично набухающий микрогель. Сами авторы указывали, что эта модель непригодна для лигносulfонатов с молекулярной массой ниже 10 000. Гидродинамическое поведение молекул лигносulfонатов описывалось параметрами, средними между характеризующими несвободно-протекаемый клубок и сферу Эйнштейна. В то же время для лигносulfонатов не наблюдалось гауссова распределения, характерного для линейных полимеров.

Резановичем во фракциях лигносulfоната натрия обнаружены сферические частицы диаметром от 30 до 90 Å. Вискозиметрически Гупта и Маккарти определили, что диаметр молекул фракций лигносulfоната натрия ($\bar{M}_w=1000...60\ 000$ а.е.м.) колеблется от 10 до 69 Å в дистиллированной воде и от 7 до 37 Å в 0,1 М NaCl. Полученные значения неплохо коррелируют с значением 49 Å, вычисленным по значению седиментационной молекулярной массы. Можно сравнить эти данные с аналогичными для крафт-лигнина. Радиусы макромолекул фракций крафт-лигнина, полученных на сефадексах G-25, G-50, G-75 и G-100, равнялись соответственно 4, 5, 8 и 11...46 Å.

Исследования по установлению конформации лигносulfонатов продолжают до сих пор. Работы, выполненные в 80-е годы, или подтверждают ранее полученные результаты, или выдвигают новую точку

зрения по рассматриваемому вопросу. Показано, что линейная зависимость между температурой стеклования T_g и величиной, обратной молекулярной массе, для фракций лигносульфоната кальция с молекулярной массой 3000...55000 выраженная как $T_g = 295 - 1,08 \cdot 10^5 \bar{M}_w$, имеет вид, характерный для линейных полимеров. Однако, по мнению авторов, для подтверждения выдвинутого предположения необходима дополнительная информация.

Линдберг с сотрудниками предполагают, что лигносульфонаты в растворе имеют плотную структуру, так как рассчитанный по удельному объему гидродинамический радиус сольватированного препарата с молекулярной массой 50 000 лишь на 30...60 Å больше, чем у лигносульфонатов в твердом состоянии. Вискозиметрическими, диффузионными, седиментационными измерениями, а также расчетом гидродинамического параметра Флори подтверждено предположение, что конформация лигносульфонатов в растворе является средней между сферическим телом Эйнштейна и несвободно-дренирующей спирали молекулы $2,6 \cdot 10^6$, для свободно-дренирующей спирали $2,6 \cdot 10^6$. Для различных препаратов лигнина этот показатель составляет примерно $2,3 \cdot 10^6$.

Горинг в развитие своих ранних работ выступил с новой гипотезой дискообразной конформации лигносульфонатов, используя в основном две предпосылки: во-первых, результаты Лунера и Кемпфа, которые нашли, что на границе раздела фаз жидкость-воздух все фракции ЛМД, крафт-лигнина, диоксанлигнина независимо от молекулярной массы образуют монослой толщиной 18 Å; во-вторых, гипотезу о ламеллярном строении клеточной стенки древесины, из которой следует, что при делигнификации ламеллы разрушаются и макромолекулы лигнина переходят в раствор в виде дископодобных фрагментов. Можно сказать, что такие молекулы являются гибкими и принимают в растворе сферическую конформацию. Более того, их гидродинамическое поведение описывается параметрами, средними между

сферой Эйнштейна и несвободно-протекаемым клубком. Однако при адсорбции на границе раздела фаз макромолекулы лигносульфоната принимают форму дисков с ламеллярной структурой. Авторы приводят электронные микрофотографии в подтверждение выдвинутой гипотезы.

Форс и Фремер считают, что повторяющееся звено макромолекулы лигносульфонатов имеет вид плоского диска диаметром 30 Å и толщиной 14 Å. Радиальное расположение связей между смежными звеньями придает макромолекуле лигносульфоната пластинчатую форму.

Сарканен с соавторами подтвердили дискообразную конформацию для фракций крафт-лигнина в растворе, а также указали на образование ассоциатов как фракций, так и самого лигнина, приводящее к возникновению ламеллярной структуры. Для крафт-лигнина предположено, что межмолекулярные ассоциаты образуются преимущественно между ароматическими кольцами в результате взаимодействий на орбитальном уровне. Бензольные кольца расположены перпендикулярно поверхности ассоциирующихся комплексов. Пластинчатая конформация молекулы лигнина в растворе рассматривается также в работе.

Исследования коэффициентов ионной диффузии и эффективного заряда макромолекулы в процессе стационарной конвективной диффузии в пористой мембране, выполненные Конттури, показывают близость формы макромолекул лигносульфоната к сферической в щелочной, кислой и нейтральной средах, а также в интервале температур от 10 до 53° С. Обнаружено, что молекулярный радиус с температурой не меняется. Заряд лигносульфонатов относительно постоянен или слегка снижается с повышением температуры до 38° С, выше которой молекула внезапно становится электронейтральной. Представляют также интерес приведенные в этих работах зависимости от рН среды (при 20° С) эффективной степени диссоциации молекул лигносульфонатов, которая при рН 1 равна нулю, при рН 5 достигает 20...30%, а при рН 11 35...80%. Определено также влияние

ионной силы раствора и валентности противоиона на эффективную степень диссоциации.

Большое разногласие предложенных форм макромолекул лигносульфонатов в растворе обусловлено сложностью их структуры, высокой степенью функциональной и массовой неоднородности. По-видимому, это связано и с различиями условий эксперимента. Все указанные конформации молекул лигносульфонатов вероятны для гибкоцепных полимеров в объемной фазе, форма макромолекул которых, как известно, зависит от концентрации и природы применяемого растворителя. Несмотря на различие предполагаемых форм, все приведенные в литературе размеры макромолекул лигносульфонатов подтверждают принадлежность их растворов к молекулярным коллоидам.

1.3. Образование ассоциатов

Склонность макромолекул к образованию ассоциатов еще больше усиливает их коллоидные свойства. Значительной устойчивости ассоциатов, образуемых лигносульфонатами, должно способствовать наличие большого числа различных функциональных групп.

Еще в 60-х гг. Бенко, выявив зависимость молекулярных масс лигносульфонатов, крафт-лигнина и лигнина Бьёркмана от pH водных систем и специфических свойств органического растворителя, сделал вывод об ответственности за указанные явления молекулярной ассоциации.

Возможность ассоциации макромолекул лигнина Браунелла в чистом N,N' - диметилформамиде отмечена при эксклюзионной хроматографии препаратов. При хроматографировании различных препаратов выделенных лигнинов (диоксанлигнин, органозольвлигнин, щелочной лигнин) ассоциацией объяснена бимодальность элюционной кривой. Ассоциативными взаимодействиями макромолекул объяснено повышение

вязкости термообработанных растворов лигносульфонатов и сульфитного щелока.

Большое число функциональных групп в полимерах придает повышенную устойчивость ассоциатам, поэтому для них концентрация, аналогичная критической концентрации мицеллообразования (ККМ) мономерных поверхностно-активных веществ, настолько низка, что ее зачастую трудно оценить экспериментально. При повышении концентрации резко изменяется внутренняя структура растворов поверхностно-активных веществ, о чем свидетельствуют характерные изломы на кривых концентрация-свойство. Концентрация начала образования ассоциативных комплексов является важной коллоидно-химической характеристикой и в первом приближении может служить мерой олеофильности поверхностно-активных веществ, что на практике открывает возможности регулирования коллоидных свойств растворов поверхностно-активных веществ путем модифицирования последних.

М. И. Чудаков с сотрудниками показали, что критическая концентрация мицеллообразования растворов технических лигносульфонатов составляет 1,3...2,0 г/100 мл H₂O, причем отмечена практически одинаковая способность к мицеллообразованию у исходных, хлорированных и нитрованных лигносульфонатов. Полученные значения концентрации, аналогичные значениям критической концентрации мицеллообразования для водных растворов лигносульфонатов, также укладываются в указанный диапазон.

Исследование растворов крафт-лигнина показало, что с повышением его концентрации от 10 до 150 г/л появляется тенденция к ассоциации макромолекул. При этом протекают по крайней мере два кинетически различающихся процесса: ассоциация конформационно-совместимых компонентов (медленная стадия) и образование ассоциативных комплексов (быстрая стадия). Для сульфатного лигнина отмечено уменьшение энергии

взаимодействия макромолекул с увеличением концентрации раствора, и при экстраполяции к 100% ее значение во всех случаях одинаково и равно 0,5 эВ.

Макромолекулы могут связываться с низкомолекулярными веществами, типичный пример-связывание катиона полимерными кислотами. Для лигносульфонатов примером подобного типа ассоциации может служить связывание катионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и других, в результате чего увеличивается молекулярная масса лигносульфонатов.

Стабильность ассоциатов зависит от рН среды, присутствия низкомолекулярных электролитов, температуры и других внешних факторов. Ассоциативные комплексы лигнинов разрушаются при введении в раствор низкомолекулярных электролитов. По аналогии с другими полимерами, например с акрилонитрилвинилсульфонатным сополимером, это может быть объяснено нейтрализацией электролитами ионогенных групп, приводящей к уменьшению гидродинамического объема молекулы, а также экранированием диполей индивидуальных макромолекул.

Линдстрем показал разрушение ассоциативных комплексов лигнина с изменением рН: крафт-лигнин диссоциирует в водных щелочных растворах, что проявляется в снижении характеристической вязкости с увеличением рН. В разбавленных (0,1...0,5 г/л) водных растворах диссоциация комплексов крафт-лигнина и сульфатного лигнина происходит при рН 4,5...13,0, а для растворов органоэольвлигнинов той же концентрации при рН 13...14. Диссоциация полимерных ассоциатов протекает обычно с более высокой скоростью, чем ассоциация, однако для лостижения равновесия может потребоваться длительное время.

Дифильное строение молекул лигносульфонатов, содержащих наряду с ионогенными функциональными группами незаряженные полимерные цепи, обуславливает поверхностную активность, которой в значительной степени определяются основные направления использования лигносульфонатов.

Важнейшей особенностью поверхностно-активных веществ является их повышенная способность к адсорбции на разных поверхностях раздела. При этом существенную роль играют конформационные изменения их молекул. Адсорбируясь на поверхности раздела фаз газ-жидкость, они снижают поверхностное натяжение, способствуют повышению пенообразования или, наоборот, работают как пеногасители, увеличивают способность растворов к смачиванию.

При адсорбции на поверхности раздела фаз жидкость-жидкость поверхностно-активные вещества снижают межфазное натяжение и открывают возможности для реализации процессов эмульгирования. Адсорбция поверхностно-активных веществ на гидрофобных участках поверхности твердого тела способствует увеличению смачиваемости, диспергирования, тогда как адсорбция на гидрофильных поверхностях сопровождается гидрофобизацией последних, снижением сопротивления трения. Коллоидный характер растворов позволяет отнести лигносульфонаты к классу коллоидных поверхностно-активных веществ.

Выделение коллоидных поверхностно-активных веществ в отдельную группу обусловлено тем, что структура их на поверхности раздела иная, чем у дифильных низкомолекулярных тензидов. Наиболее характерным свойством таких поверхностно-активных веществ является их необратимая адсорбция на межфазной поверхности и длительность установления адсорбционного равновесия, поэтому для снятия равновесных значений адсорбции коллоидных поверхностно-активных веществ на межфазной поверхности требует много времени. Проведенные исследования изменения во времени поверхностного натяжения σ водных растворов лигносульфонатов показали, что значения σ , близкие к статическим, достигаются через 5...20 часов после начала эксперимента[3]. Процессы адсорбции молекул поверхностно-активных веществ на различных поверхностях раздела и образования в растворах укрупненных коллоидных

частиц протекают самопроизвольно и носят ориентационный характер, обеспечивающий уменьшение энергии Гиббса системы.

Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-воздух при добавлении лигносульфонатов изучалось многими исследователями. Установлено, что на поверхностное натяжение технических лигносульфонатов влияют массовая доля сухих веществ, температура, природный состав сырья, условия делигнификации и последующих операций по обработке щелока до получения конечного продукта. Например, технические лигносульфонаты, получаемые после биохимической переработки и содержащие наряду с компонентами сульфитного щелока продукты жизнедеятельности дрожжей, обладают повышенной поверхностной активностью по сравнению с концентратами сульфитно-спиртовой барды. Сравнение компонентов состава технических лигносульфонатов разных заводов показывает их существенное различие, поэтому и значение σ для технических лигносульфонатов различных заводов должны различаться [1].

В литературе высказывалось мнение об отсутствии эффекта снижения поверхностного натяжения водных растворов тщательно очищенного лигносульфоната натрия при концентрациях 0,27; 0,50 и 0,78%, в связи с чем поверхностная активность сульфитных щелоков и сульфитно-спиртовой барды объяснялась присутствием в них органических жирных кислот в сульфитном щелоке не превышает 0,2%, и из-за незначительной концентрации их вряд ли можно считать единственно ответственными за поверхностно-активные свойства растворов технических лигносульфонатов.

Поверхностная активность, как и другие коллоидно-химические свойства поверхностно-активных веществ, зависит как от молекулярной структуры (длина и строение углеводного радикала, природа, число и расположение полярных групп), так и от внешних условий (температура, полярность растворителя, добавки электролитов). Для лигносульфонатов отмечалась

зависимость поверхностного натяжения водных растворов от молекулярной массы, а также от содержания кислых групп. Наибольшей поверхностной активностью характеризовались фракции с молекулярной массой 10000...45000, содержащие 14...15% сульфогрупп и около 10% карбоксильных групп.

Отмечалось, что с ростом валентности катиона снижается поверхностное натяжение равноконцентрированных растворов, а также при избыточной концентрации ионов Fe^{2+} происходит инактивация поверхностно-активных свойств лигносульфонатов.

Противоречивы данные о влиянии температуры на поверхностное натяжение растворов лигносульфонатов. При определении поверхностного натяжения 20%-ного раствора лигносульфоната кальция в области температур 20...60 °C установлен минимум при 40 °C, хотя ранее было показано, что поверхностное натяжение щелоков сульфитной делигнификации хвойной древесины на кальциевом основании существенно снижается при повышении температур вплоть до 90°C. Одной из основных причин большого расхождения результатов, полученных различными исследователями при рассмотрении поверхностного натяжения растворов технических лигносульфонатов, по мнению авторов работы, является химическая неоднородность анализируемых препаратов.

Существенный вклад в исследования коллоидной химии лигносульфонатов внесли работы американских ученых под руководством Салвесена, которые для изучения стабилизации эмульсий масло-вода использовали широкий спектр физико-химических методов: ультрафильтрацию, микроэлектрофорез, реологию концентрированных растворов и вискозиметрию разбавленных, определение поверхностного натяжения и межфазного напряжения, характеристик адсорбции и диффузии. Значительное число работ посвящено исследованию систем вода-масло.

В работах [4,5] показана способность лигносульфонатов почти на 50% снижать межфазное натяжение на границе раздела фаз вода-нефть. Наиболее эффективной в этом аспекте оказалась смесь лигносульфонат-сульфированные углеводы, действующая синергетически (рисунок 2).

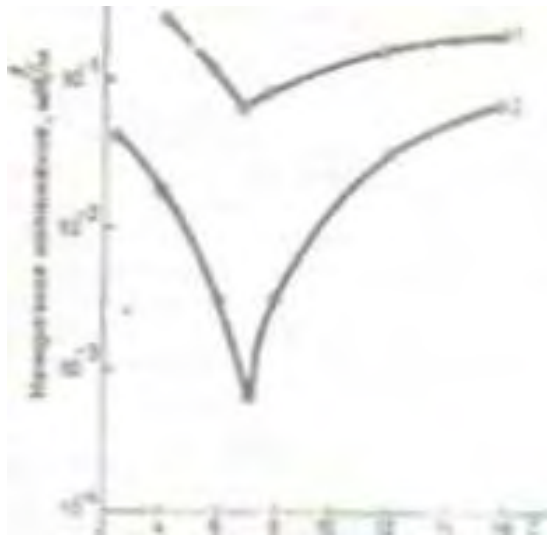


Рисунок 2 - Зависимость межфазного натяжения от числа атомов углерода в молекуле углеводорода в системе вода-органическая фаза без добавки (1) и с добавкой (2) [6].

Специфика действия различных поверхностно-активных веществ на границе раздела вода-твердая фаза в значительной мере обусловлена свойствами поверхности и структурой формирующихся адсорбционных слоев.

Изучение процессов адсорбции лигносульфонатов затруднено их полиэлектролитной природой, обуславливающей многообразие взаимодействий адсорбента и адсорбата. Адсорбция лигносульфонатов протекает по механизмам, основывающимся на образовании водородных, координационных и ковалентных связей, ванн-дер-ваальсовых притяжениях, обмене ионов. Установлена прямая зависимость адсорбционных свойств технических лигносульфонатов от их молекулярной массы и содержания

функциональных групп. Алифатические гидроксилы и карбоксильные группы являются донорами электронов, фенольные гидроксилы ответственны за образование водородных связей, сульфогруппы участвуют в образовании двойного электрического слоя. Различными исследователями отмечена зависимость диспергирующего эффекта и стабилизирующей способности лигносульфонатов от степени сульфирования и содержания функциональных групп.

1.4. Теория диспергирующего действия лигносульфонатов

Вопросы теории диспергирующего действия лигносульфонатов рассматривались многими исследователями на протяжении ряда лет. Еще в 1960 г. Горинг с соавторами выдвинули гипотезу, согласно которой диспергирование суспензий обусловлено действием лигносульфонатов как защитного коллоида. Низкомолекулярные фракции (НМФ) лигносульфонатов образуют хорошее покрытие частиц суспензии и, следовательно, уже при низких концентрациях действуют как диспергаторы. Высокомолекулярные фракции (ВМФ) лигносульфонатов в меньшей степени покрывают частицы и могут при низкой концентрации участвовать в структурообразовании системы. При повышении концентрации большие молекулы лигносульфонатов также могут покрывать всю частицу и тем самым снижать вязкость суспензии. В дальнейшем исследования Бенко, Кобаяси, Мелмса и Албера подтвердили, что диспергирующая способность лигносульфонатов зависит от их молекулярного состава.

В 1974-1977 гг. был опубликован ряд статей, авторы которых проверили комплексные исследования диспергирующего действия лигносульфонатов и установили, что фракции лигносульфонатов натрия адсорбируются на частицах каолиновой суспензии по типу монослойного покрытия, занимая при этом около 20% общей поверхности частиц. Адсорбция лигносульфонатов вызывает снижение заряда или перезарядку частиц каолина, что препятствует их коалесценции. Позднее подобное

предположение было выдвинуто для объяснения стабилизирующего воздействия лигносульфонатов на суспензию грунта и высококонцентрированную водоугольную суспензию (ВВУС). Адсорбируясь на поверхности частицы угля, лигносульфонаты изменяют ее гидрофильные свойства, о чем свидетельствует увеличение теплоты смачивания водой образцов угля после их обработки растворами лигносульфонатов.

Было найдено, что для регулирования свойств ВВУС аммонийные поверхностно-активные вещества являются наиболее подходящими, и показано, что натриевые лигносульфонаты обеспечивают оптимальную диспергирующую способность, а кальциевые лигносульфонаты большую стабильность дисперсии, при этом ζ -потенциал твердых частиц угля близок к максимально возможному.

Исследования электрофоретической подвижности и реологических параметров концентрированной каолиновой суспензии с добавками узкодисперсных фракций лигносульфонатов натрия в средах различной кислотности показали, что максимальная стабилизация суспензии достигается в щелочной среде при рН 10,5...11,5. При этом отмечалось незначительное влияние молекулярной массы лигносульфонатов, хотя фракция с $\bar{M}_w = 10\,000$ а. е. м. более эффективна как стабилизатор, чем фракции с молекулярными массами 3800 и 38 000. Влияние рН системы и молекулярной массы лигносульфонатов на стабильность суспензии CaCO_3 , стабилизированной лигносульфонатами, не выявлено. Максимальный диспергирующий эффект во всех случаях достигался при добавлении лигносульфонатов в количестве 1...2% к массе адсорбента.

На каолиновой суспензии получены новые экспериментальные подтверждения предположения Горинга, что НМФ лигносульфонатов действуют как диспергаторы, причем при всех концентрациях и даже в присутствии квасцов, в то время как высокомолекулярные фракции

лигносульфонатов проявляют флокулирующие свойства при низкой концентрации и диспергирующую способность при высокой.

В 80-е годы появилась серия сообщений, касающихся диспергирующего действия технических лигносульфонатов, авторы которых подтверждают преобладающую зависимость диспергирующей способности лигносульфонатов от молекулярно-массового распределения, указывая, как и Горинг, Бенко, Кобаяси, что оптимальные значения молекулярных масс разных суспензий существенно отличаются.

Среди факторов, оказывающих влияние на диспергирующие свойства технических лигносульфонатов, отмечается также природа катиона основания варочной кислоты, порода древесного сырья, способ варки и режим упаривания после дрожжевой бражки, содержание редуцирующих веществ, концентрация суспензии, температура и присутствие низкомолекулярных электролитов.

1.5. Регулирование и усиление поверхностно-активных свойств лигносульфонатов

В целях регулирования и усиления поверхностно-активных свойств технических лигносульфонатов используются такие приемы, как отделение примесей минерального происхождения и продуктов превращения углеводов, мембранное разделение, позволяющее получать более однородные по молекулярной массе фракции, а также введение различных минеральных и органических сореагентов. Вводя в технические лигносульфонаты добавки электролитов, можно регулировать реологические характеристики систем с их участием. Замена катиона или добавление солей, содержащих катион трехвалентный и большей валентности (Al, Fe, Cr), позволяет влиять на молекулярно-массовое распределение в сторону увеличения содержания высокомолекулярной фракции, значительно увеличивать предельную адсорбцию и скорость ее достижения.

Использование солей хрома к тому же способствует окислению гидроксильных групп до карбоксильных, ионизирующихся в воде при более высоких рН, что повышает поверхностную активность лигносульфонатов. Эффективность действия технических лигносульфонатов как поверхностно-активных веществ повышают добавки аминов и аминоспиртов, олигомерных аминоксодержащих соединений. Модифицирование лигносульфонатов аминами жирного и ароматического рядов в присутствии формальдегида позволяет получать высокоэффективные поверхностно-активные реагенты. Улучшение поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в этом случае связано с повышением гидрофобности их молекул за счет присоединения длинноцепочечных алкилаиминных цепей С(8)-С(12).

Введение функциональных групп, не присущих исходным лигносульфонатам, изменение содержания гидроксильных и сульфогрупп, применение различного типа деструктурирующих воздействий и, наоборот, конденсационных превращений позволяет в широком диапазоне изменять молекулярно-массовое распределение и гидрофильно-липофильный баланс, существенно влиять на адсорбционные процессы, происходящие на межфазных границах, и, соответственно, на потребительские свойства технических лигносульфонатов. Например, обработкой сульфитного щелока в кислой среде при 180⁰С было достигнуто существенное улучшение его диспергирующих свойств. Качественно новый уровень поверхностно-активных свойств и, как следствие, технологических показателей отмечен у хлор- и нитропроизводных лигносульфонатов.

Получение модифицированных лигносульфонатов с повышенной адсорбционной способностью, например, относительно породы нефтеносного пласта позволяет увеличить эффективность их действия как <<жертвенных>> поверхностно-активных веществ при нефтедобыче, предотвращающих адсорбцию более ценных сульфированных углеводородов, применяемых в композиции с ними. Исследования последних

лет показали, что смеси поверхностно-активных веществ можно использовать в нефтедобыче более широко, а не только в качестве <<жертвенного>> поверхностно-активного вещества.

Однако необходимо учитывать, что если для незаряженных полимерных поверхностно-активных веществ теория адсорбции на межфазных границах изучена достаточно хорошо и оценено влияние на структуру адсорбционных слоев таких важных факторов, как молекулярная масса, растворимость, взаимодействие с поверхностью, то теория адсорбции полиэлектролитов, к которым относятся лигносульфонаты, еще только разрабатывается. Процесс адсорбции полиэлектролитов значительно сложнее, и пока еще весьма далеко до его понимания, так как наряду с указанными параметрами на него оказывают влияние также заряды поверхности и полиэлектролита, рН, присутствие малых ионов.

1.6. Применение лигносульфонатов

В настоящее время лигносульфонаты находят применение практически во всех областях использования поверхностно-активных веществ, за исключением пищевой промышленности, производства средств для стирки, чистки, косметики. Публикуемые материалы показывают возможности существенного расширения использования лигносульфонатов в качестве реагентов для бурения, связующих для гранулированных кормов, добавок, регулирующих свойства строительных растворов, асфальтовых эмульсий, стабилизаторов водоугольных суспензий и почвенных коллоидов, средства для шлихтования тканей и т.д. Если по состоянию на 1982 г. производство лигносульфонатов как поверхностно-активных веществ в США, Западной Европе и Японии составляло 600 тыс. т/год, то к 2000 году количество лигносульфонатов, предусматриваемое для использования только в нефтедобыче, оценивается в 800 тыс. т. Необходимо добавить, что пока еще не реализована возможность расширения областей применения лигносульфонатов за счет создания на их основе катионоактивных и

амфотерных поверхностно-активных веществ. В числе этих двух классов промышленных поверхностно-активных веществ лигнинные продукты практически не представлены, тогда как в производстве анионоактивных поверхностно-активных веществ на их долю приходится 28% от общего объема, по данным [7-11].

Осуществление многочисленных оптимистических прогнозов, также как и установление эффективных направлений модифицирования лигносульфонатов, в значительной степени зависит от углубления представлений об их поведении на межфазных границах, их агрегативной и кинетической устойчивости в конкретных реальных условиях применения и одновременно определяется достоверностью знаний о механизмах тех процессов, для оптимизации которых они предлагаются. К исследованию лигносульфонатов и их модификаций целесообразно также подойти с позиций современных тенденций использования поверхностно-активных веществ, изыскивая новые функции, которые они могли бы выполнять в различных однофазных и многофазных системах.

2. Применение лигносульфонатов в качестве модифицирующих добавок для создания противокоррозионных материалов

2.1. Основы процесса коррозии

Коррозия - это электрохимический процесс, основу которого составляет реакция между металлическим железом, кислородом и водой, приводящая к образованию гидратированного оксида железа, или ржавчины. Этот процесс протекает в результате взаимодействия поверхности металла и среды, с которой он находится в контакте, и возникает вследствие склонности металлов растворяться в растворах электролитов и окисляться кислородом. Поэтому - необходимым условием для протекания процесса коррозии металла является контакт его с водой и кислородом.

К продуктам коррозии относятся окалина и ржавчина. Окалина - продукт газовой коррозии металла, возникает при температуре не менее 500°C в процессе прокатки стали. Окалина состоит из оксидов железа, расположенных на металле следующим образом: внутренний слой - закись железа FeO. промежуточный слой - магнетит Fe₂O₄. наружный слой - оксид железа: гематит и маггемит. Отрицательное влияние окалины состоит в том, что она имеет более положительный потенциал, чем железо, близкий к потенциалу меди, находящейся в контакте с железом. Поэтому во влажной атмосфере металл сильно разрушается. Толщина окалины обычно составляет 5 - 80 мкм.

Магнетит отличается от других продуктов коррозии, так как не приобретает положительного потенциала и поэтому не вызывает электрохимическую коррозию. Кроме того, он имеет более плотную структуру, хорошую адгезию к металлу, негигроскопичен и стабилен (т.е. термодинамически более устойчив, чем другие компоненты ржавчины).

В отсутствие воды и кислорода железо не ржавеет. Следовательно, если полностью изолировать металл от воды и кислорода, то коррозии происходить не будет, хотя для возникновения коррозии стали необходимо очень небольшое количество воды и кислорода. При средней норме коррозии стали в 70 мг 1см²/год требуется лить 11 мг воды и 30 мг кислорода на 1 см²/год. Если защитное покрытие на металле имеет достаточную толщину или достаточно устойчиво к воздействию влаги и кислорода, то оно защищает металл от коррозии за счет механического барьера. Обычные лакокрасочные покрытия допускают проникновение 190—1122 мг/см²/год воды и 4—53 мг/см²/год кислорода. Из этих данных следует, что контроль процесса коррозии для многих красок в значительной мере зависит от пигментов - ингибиторов коррозии.

Металл корродирует, если он находится в контакте с влагой и кислородом, а также с различными солями, незначительное количество которых всегда содержится в воде. Поверхность металла, неоднородна, что вполне

достаточно для возникновения разницы в потенциалах на отдельных участках металла, который, вступая в контакт с растворами солей, образует коррозионный элемент. Поскольку образующиеся на металле анодные и катодные участки обычно очень малы и тесно соприкасаются, — коррозия распределяется довольно равномерно по всей поверхности металла. Однако в определенных условиях площадь анодного участка может быть небольшой по сравнению с площадью катодного участка; в этом случае возникает сильная язвенная коррозия.

Возможны два подхода для устранения коррозии:

- а) устранение или ингибирование электрохимических процессов
- б) удаление воды или кислорода из потенциального очага коррозии.

Катодный процесс требует присутствия воды и кислорода на поверхности металла, так что два фактора, указанные выше, взаимосвязаны. На практике очень трудно предохранить поверхность металла от контакта с водой и кислородом вследствие того, что большинство связующих, входящих в состав красок, имеют весьма высокую проницаемость для этих веществ. К материалам с низкой проницаемостью для воды и кислорода относятся, например, воски, что объясняется их кристаллической природой. Низкой проницаемостью обладают также кристаллические полимеры, но их трудно ввести в состав композиций, высыхающих на воздухе. Традиционные судовые покрытия не предотвращают процессы на катодных участках. Для того, чтобы коррозия происходила на анодных участках, ионы железа должны перейти в электролит. Последнее может быть подавлено использованием лакокрасочных систем двух типов.

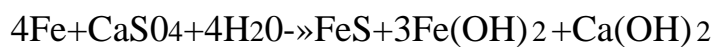
В системах первого типа в качестве пигмента применяется металлический цинк в достаточно большом количестве, чтобы осуществлялся контакт между частицами цинка и поверхностью железа. Вследствие того, что цинк более электроотрицателен по сравнению с железом, в гальванической паре, возникающей между этими двумя

металлами, железо является катодом, а цинк — анодом. В результате этого подавляется разрушение железа, а коррозии подвергается цинк.

В системы второго типа входят краски, содержащие ингибирующие пигменты, такие, как свинцовый сурик, свинцовые белила или оксид цинка. Эти пигменты используются вместе со связующими на основе высыхающих масел, которые подвергаются автоокислению. При этом наряду с формированием сшитых пленок происходит частичное расщепление триглицеридов высыхающего масла с образованием продуктов окисления, например азелаиновой кислоты. Эта кислота реагирует с пигментами, образуя свинцовые или цинковые мыла. Мыла реагируют с поверхностной оксидной пленкой на металле и предотвращают доступ воды, приводящей к образованию ржавчины. Другая группа пигментов характеризуется определенной растворимостью в воде. К ней относятся хроматы цинка, бария, стронция и свинца. В случае их применения на стали образуется оксидная пленка, защитные свойства которой усиливаются образующимися железо-хромо-оксидными комплексами. Однако в связи с тем, что в последнее время возросли экологические требования и учитывая токсичность этих пигментов, проводятся работы с целью исключения их из всех красок.

Существует несколько видов микроорганизмов, вызывающих коррозию трубопроводов и других стальных подземных конструкций. Для жизнедеятельности этих микроорганизмов необходимы специфические почвенные условия, например высокое содержание органических веществ, присутствие сульфатов, тиосульфатов, серы, карбоната железа и нитратов. Некоторые виды микроорганизмов, например сульфатредуцирующие бактерии, не могут жить в присутствии свободного кислорода и являются анаэробными. Эти бактерии при наличии органических веществ, способных отдавать водород, восстанавливают сульфаты до сероводорода. При коррозии железа ионы двухвалентного железа вступают в реакцию с сероводородом, образуя сернистое железо.

Гидроокись железа является продуктом суммарной реакции, протекающей при коррозии железа в присутствии сульфатредуцирующих бактерий:



При изменении условий в почве могут действовать другие микроорганизмы, которые окисляют сульфиды в сульфаты с образованием в качестве конечного продукта серной кислоты. Кислотная среда действует на сталь, и коррозия усиливается. Когда в почве снова возникают условия для жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов, последние активизируются и начинают утилизировать сульфаты, вырабатываемые сульфатредуцирующими бактериями. Другие микроорганизмы утилизируют для своего существования нитраты или тиосульфаты. Продукты жизнедеятельности этих организмов непосредственно или косвенным образом вызывают коррозию стали.

Катодная защита оказалась наиболее эффективным средством для контроля над микробиологической коррозией. Органические покрытия в этих условиях должны быть устойчивы к воздействию различных микроорганизмов. Этот вид коррозии не является преобладающим и часто может быть быстро определен. Цвет коррозионных продуктов в этом случае черный или темно-коричневый в зависимости от количества ржавчины и других обычных продуктов коррозии.

2.2. Способы защиты металлов от коррозии

Классификации и характеристика способов защиты

Существующие способы борьбы с коррозией металлов весьма разнообразны.

По принципу воздействия на коррозионный процесс различают следующие группы защитных мероприятий:

- Изоляция поверхности металла от коррозионноактивной среды;
- Дезактивирующая обработка среды с целью уменьшения ее активности;

-Поддержание металла в термодинамически неактивном состоянии.

По механизму защитного действия применяемые мероприятия сводятся к трем группам:

- 1)повышение анодного контроля коррозионной системы — легирование сплавов пассивирующими компонентами, введение в раствор анодных ингибиторов коррозии, применение анодной электрохимической защиты;
- 2)повышение катодного контроля — уменьшение содержания катодных компонентов в металле, снижение концентрации деполяризаторов катодного процесса, введение в раствор катодных ингибиторов, применение катодной электрохимической защиты;
- 3)повышение электрического сопротивления системы — коррозионной среды, применяемых защитных покрытий или образующихся на поверхности продуктов коррозии.

Наибольший технический и экономический эффект в борьбе с коррозией достигается при изоляции металлов с помощью различных защитных покрытий - металлических, неорганических неметаллических, органических. Независимо от вида материала покрытия должны иметь хорошую адгезию, быть беспористыми и стойкими в среде, в которой эксплуатируется изделие.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А. Научная статья, 1990.
2. Lewis N. G., Yean W.Q. High performance size-exclusion chromatography of lignosulfonates // J.Chromotogr.- 1985.-Vol.331, N 4.- P.419-424.
3. Lewis N. G., Coring D.A., Wong A. Fractioantion of lignosulfonates released during the early stages of delignifications // Canad. J.Chem.- P.419-424.
4. Hornof V., Neale G., Bourgeois P. Synergistic surfactant mixtures containuing lignosulfonates // Canad. J. Chem.Engng.-1981.-Vol.59, N 8.- P. 554-556.
5. Ram Baby D., Neale G.,Hornof V. Potential use of lignosulfonates and spent silfiten liquors in petroleum recovery processes // Cellul. Chem. And Technol.-1986.-Vol. 20, N6.-P. 663-672.
6. Lin S.J. Lignosulfonate surfactant // Int. Simp. Wood and Pulping Chem.-Paris, 1987.-P.77-81.
7. Werdelmann B.W. Tenside in unserer Welt- heute und morgen // Chemische Industrie.-1984.-Bd. 107, N 6.-S.321-327.
8. Сергеева В.Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья.- Рига, 1982.-105-125 с.
9. Непенин В.Н. Современное состояние и перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве // Химия и использование лигнина: Тезисы докладов 7-й Всесоюзной конференции – Рига, 1987.-169-170 с.

10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.-2-е издание, перераб. и доп.- Л.,1984.-368 с.

11. Чудаков М.И., Кирпичева Л.М., Иванова М.Б., Глухова Н.Т., Шпензер Н.Т., Талмуд С.Л. Поверхностно-активные свойства модифицированных лигносульфонатов // Гидролизная и лесохимическая промышленность – 1977.-№2.-18-20 с.

Содержание

Введение.....	4
1. Основное представление о лигносульфонатах.....	6
1.1. Свойства лигносульфонатов. Общие сведения.....	7
1.2. Конформация макромолекул лигносульфоната.....	13
1.3. Образование ассоциатов.....	17
1.4. Теория диспергирующего действия лигносульфонатов.....	24
1.5. Регулирование и усиление поверхностно-активных свойств лигносульфонатов.....	26
1.6. Применение лигносульфонатов.....	28
2. Применение лигносульфонатов в качестве модифицирующих добавок для создания противокоррозионных материалов.....	29
2.1. Основы процесса коррозии.....	29
2.2. Способы защиты металлов от коррозии.....	33
Библиографический список.....	34

Учебное издание

Ираида Ивановна Осовская

Юлия Александровна Кухаренко

**ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ-ДОБАВКИ
В КОМПОЗИЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Редактор и техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2010, поз.56

Подп. к печати 28.04.10. Формат 60×84/16. Бумага тип № 1. Печать офсетная. 2,5 уч.-изд. л.;

2,5 печ. л. Тираж 25 экз. Изд. № 56. Цена «С». Заказ 56.

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, ул. Ивана Черных, 4.

