

## Молекулярно-массовое распределение в лигносульфонатных буровых реагентах

А. Д. Бадикова, Р. А. Федина\*, Р. А. Хрипунова,  
С. Р. Сахибгареев, Д. А. Стеценко

*Башкирский государственный университет*

*Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.*

*\*Email: r121990@yandex.ru*

Методом эксклюзионной хроматографии определены молекулярные характеристики и молекулярно-массовое распределение лигносульфонатных буровых реагентов. Полученные значения молекулярно-массовых характеристик лигносульфонатных реагентов свидетельствуют о том, что экспериментальные образцы являются полидисперсными.

**Ключевые слова:** лигносульфонат натрия, буровые реагенты, молекулярно-массовое распределение, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Химические реагенты широко используются в практике бурения и обеспечивают необходимые свойства буровым растворам [1]. Главной функцией лигносульфонатных реагентов является понижение вязкости, основанное на сочетании стабилизирующего и ингибирующего эффектов. Все лигносульфонатные реагенты – это лигнополимеры на основе природного лигнина [2].

Лигносульфонаты являются побочными продуктами, получаемыми в процессе варки древесины целлюлозного производства. Сырье, из которого образуется отработанный сульфитный щелок, влияет на свойства лигносульфоната, например, лигносульфонаты из твердой (береза, осина) и мягкой (хвойные) древесины отличаются значениями средней молекулярной массы. В отработанном сульфитном растворе наряду с низкомолекулярными лигносульфонатами содержатся лигносульфонаты с очень большой молекулярной массой. В связи с углублением процесса переработки целлюлозы более широкое распространение имеет процесс нейтрально-сульфитной варки и получаемый при этом лигносульфонат отличается худшими свойствами, что предполагает проведение модифицирования нейтрально-сульфитного щелока с целью придания необходимых свойств [3–5].

Из литературы известно [6], что в ходе варки средняя молекулярная масса растворившихся лигносульфонатов достигает максимального значения. Затем вследствие продолжения деструкции в растворе она начинает снижаться, однако, конкурирующие реакции конденсации снова вызывают ее увеличение. Все это приводит к значительной полидисперсности лигносульфонатов [7].

Лигносульфонаты имеют широкое молекулярно-массовое распределение, некоторые авторы характеризуют их как полимеры, которые, растворяясь в воде, образуют дисперсную фазу коллоидных размеров и легкорастворимую часть, состоящую из молекул с более низкой массой [7].

Сырье, различные способы варки целлюлозы, условия их выделения, а также различные технические приемы получения могут оказывать влияние на полидисперсность, а следовательно, на условия и величину молекулярной массы лигносульфоната [8, 9].

В этой связи, целью данной работы явилось определение значения молекулярных характеристик и молекулярно-массового распределения лигносульфонатного сырья (нейтрально-сульфитный щелок ОАО «Пермский ЦБК»), модифицированных продуктов на его основе и промышленного аналога методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, а именно – эксклюзионной хроматографии [10].

Эксклюзионная хроматография (SEC) – это метод хроматографического разделения биомолекул в растворе в зависимости от их размера. В отличие от других видов хроматографии, в эксклюзионной хроматографии отсутствует взаимодействие анализируемого вещества с материалом неподвижной фазы колонки. Благодаря этому обеспечивается идеальное разделение. Механизм эксклюзионной хроматографии основан на различии размеров молекул в растворе. В эксклюзионной хроматографии концентрация в пробах не увеличивается, тогда как в других методах хроматографии возможны абсорбция или взаимодействия с неподвижной фазой.

Молекулярные массы экспериментальных образцов были определены на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent Technoligise 1260 Infinity США с полиэтиленгликолевой неподвижной фазой.

Эксперимент проводили с использованием двух колонок PL Aquagel-ОН MIXED (пластинчатая колонка) 8 мкм 300\*7.5 мм, защищенных предварительно колонками PL Aquagel-ОН Guard 8 нм, в системе PL-GPC 110. Колонки, система инжектора и детектор (RI) поддерживались при температуре 38°C. Время анализа одного образца составляет 30 минут.

Результаты определения молекулярной массы ( $M_n$  – среднечисловой молекулярный вес,  $M_w$  – среднемассовый молекулярный вес,  $M_p$  – молекулярная масса при максимуме пика и  $M_z$  – z-средний/среднеседиментационный молекулярный вес) лигносульфонатных реагентов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии представлены в таблице.

Из таблицы видно, что наименьшим значением среднего молекулярного веса обладает образец №3, что составляет 6.5 кДа, а наибольшим – промышленный образец лигносульфонатного реагента №6 с молекулярной массой порядка 50 кДа. Молекулярная

масса лигносульфоната натрия, модифицированного фосфоновыми соединениями (НТФ+ТПФ), составляет 54.0 кДа, что предположительно может говорить об участии в комплексообразовании ЛС-На и фосфоновых групп модифицирующих агентов с образованием водорастворимого полиэлектролитного комплекса.

Таблица. Молекулярно-массовые характеристики лигносульфонатных реагентов

№	Исследуемый образец	$M_p$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_z/M_w$	$M_w/M_n$
1	ЛСТ (Пермь)	15166	25855	38105	56382	1.48	1.47
2	ЛСТ (Соликамск)	6418	6611	6771	6965	1.03	1.02
3	ЛСТ (Сясь 70% + Соликамск 30%)	6205	6332	6454	6584	1.02	1.02
4	ФХЛС-М + ТПФ	8127	9815	10014	10230	1.02	1.02
5	ФХЛС+ТПФ+НТФ	14177	28653	39007	54148	1.39	1.36
6	ФХЛС (пром. аналог)	13707	27255	36549	49914	1.37	1.34

Молекулярная масса  $M_w$  экспериментальных образцов чувствительна к высокомолекулярным фракциям, поэтому превышает величину  $M_n$ , что согласуется с литературными данными [11] и свидетельствует о полидисперсности образцов.

У образцов №2, 3, 4 значения степени полидисперсности  $PD=M_z/M_w$ ,  $PD=M_z/M_w$  не превышает 1.1, соответственно, данные образцы можно считать монодисперсными [11]. Для исследуемых лигносульфонатных реагентов №1, 5, 6 – полидисперсность подтверждается высоким значением PD.

Кроме того, известно, что с уменьшением молекулярной массы снижается степень разветвленности макромолекул лигносульфоната, и форма их макромолекул с  $M_w < 10$  кДа приближается к стержнеобразной [12], учитывая это можно предположить, что поликомплексы с участием низкомолекулярных лигносульфонатов по топологии цепей, приближающихся к линейным полимерам, приобретут большую гидрофобизацию по мере присоединения олигомерных молекул лигносульфоната.

Таким образом, методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии были определены молекулярные массы экспериментальных образцов. Полученные значения молекулярно-массовых характеристик лигносульфонатных реагентов свидетельствуют о том, что экспериментальные образцы являются полидисперсными [11] и представляют собой смесь полимергомологов с различными молекулярными массами  $M_i$ .

## Литература

1. Рязанов Я. А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005. 664 с.
2. Гаврилов, Б. М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. 523 с.
3. Куляшова И. Н. Улучшение качества буровых промывочных жидкостей модифицированными нейтрально-сульфитными лигносульфонатами: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2016. 154 с.
4. Бадикова А. Д., Кудашева Ф. Х., Куляшова И. Н. Лигносульфонаты нейтрально-сульфитного способа варки как перспективное сырье для получения буровых реагентов / Башкирский химический журнал, 2014. Т. 21. №1. С. 64–66.
5. Свидетельство об официальной регистрации базы данных Патент РФ №2574659. Способ получения реагентов для обработки буровых растворов // Бадикова А. Д., Кулешова И. Н., Комкова Л. П., Четвертнева И. А., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н. (RU). Зарегистрировано в Реестре баз данных от 10.02.2016.
6. Богомоллов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесная промышленность, 1989. 360 с.
7. Лигносульфонаты – добавки в композиции лакокрасочных материалов: Учебное пособие / Под ред. Г. М. Полторацкого. СПб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2010.
8. Афанасьева Н. И., Тельтевская С. Е., Макаревич Н. А. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
9. Алексеева А. П., Тихонов И. А., Лапицкая С. А. Исследование функционального состава и молекулярного определения лигносульфонатов // Химия и химическая технология. 1975. №8. С. 172.
10. Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 213 с.
11. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
12. Бровко О. С., Паламарчук И. А., Вишнякова А. П. Влияние молекулярной массы лигносульфоната натрия на комплексообразование с полиэтиленполиамином // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 65–70.

## **Molecular weight distribution of lignosulfonates drilling reagents**

A. D. Badikova, R. A. Fedina\*, R. A. Khripunova,  
S. R. Sahibgareev, D. A. Stetsenko

*Bashkir State University*

*32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*\*Email: r121990@yandex.ru*

The molecular characteristics and the molecular weight distribution of lignosulfonate drilling reagents were determined by the method of exclusion chromatography. The obtained values of the molecular weight characteristics of lignosulfonates reagents indicate that the experimental samples are polydisperse.

**Keywords:** lignosulfonate sodium, drilling reagents, molecular weight distribution, high-performance liquid chromatography.