

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ СИСТЕМ

М.Е. Логинова¹, Э.М. Мовсумзаде², Г.А. Тептерева^{*2}, Н.В. Пугачев³, И.А. Четвертнева¹

¹Кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: ufamel@yandex.ru, chetvrtnevaia@mail.ru

²Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, eldarimm@yahoo.com

³Кафедра физической химии и химической экологии, Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450015

E-mail: nikita-pugachev@mail.ru

Статья посвящена исследованиям особенностей лигносульфонатных систем ФХЛС, ФХЛС-2М и сырьевой основы для получения указанных модифицированных форм: лигносульфонатов сульфитного (ЛСТ) и нейтрально-сульфитного (Н-ЛСТ) способов делигнификации древесного сырья. На основании расчетных данных уравнения Гиббса и уравнения Ленгмюра для всех исследуемых лигносульфонатных систем получены величины предельной мономолекулярной адсорбции и установлена широкая вариабельность их численных величин, проведена корреляция расчетных адсорбционных характеристик с ранее исследованными физико-химическими свойствами объектов исследования. Изучен физический смысл коэффициента K в уравнении Ленгмюра и установлена его корреляция с явлением сродства лигносульфонатных систем к адсорбенту (горной породе). Соотнесены численные величины энергии Гиббса с физическими свойствами лигносульфонатных систем, чем получены подтверждения необходимости проведения дополнительной модификации фосфоновыми группами оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) матрицы инактивного нейтрального лигносульфоната с получением эффективного реагента ФХЛС-2М.

В статье показана возможность приложения уравнения Шишковского с решению задачи установления воздействия концентрации лигносульфонатных реагентов на величину снижения поверхностного натяжения водных растворов, сделаны обоснованные предположения о причинах отрицательной адсорбции системы ФХЛС-2М, обусловлена необходимость введения понятия рабочей зоны концентраций и введение нового для лигносульфонатов и их модифицированных форм понятия «эффективная концентрация». По изменению поверхностного натяжения водных растворов и на основании анализа математической формы уравнения Шишковского, в работе установлен физический смысл коэффициентов a и b , соотнесен с численными величинами предельной адсорбции (коэффициент a), емкостью адсорбционного слоя A_{∞} , способностью к восстановлению равновесия (коэффициент b) для всех исследуемых объектов.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, поверхностная активность, лигносульфонаты, изо-терма Ленгмюра, геометрические характеристики макромолекулы, уравнение Шишковского

VARIABILITY OF MONOMOLECULAR ADSORPTION OF LIGNOSULFONATE SYSTEMS

M.E. Loginova¹, E.M. Movsumzade², G.A. Teptereva², N.V. Pugachev³, I.A. Chetvertneva¹

¹Department of Oil and Gas Well Drilling, Ufa State Petroleum Technical University, 1 Kosmonavtov Str., Ufa, Russian Federation, 450062

E-mail: ufamel@yandex.ru, chetvrtnevaia@mail.ru

²Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, 1 Kosmonavtov Str., Ufa, Russian Federation, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, eldarimm@yahoo.com

³Department of Physical Chemistry and Chemical Ecology. Bashkir State University, 32 Zaki Validi str. Ufa, Russian Federation, 450015

E-mail:nikita-pugachev@mail.ru

The article is devoted to the research of the features of lignosulfonate systems FHLC, FHLC-2M and the raw material basis for obtaining these modified forms: lignosulfonates of sulfite (LST) and neutral-sulfite (H-LST) methods of delignification of wood raw materials. Based on the calculated data of the Gibbs equation and the Langmuir equation for all studied lignosulfonate systems, the values of the limiting monomolecular adsorption were obtained and a wide variability of their numerical values was established, the correlation of the calculated adsorption characteristics with the previously studied physicochemical properties of the objects of study was carried out. The physical meaning of the coefficient K in the Langmuir equation has been studied and its correlation with the phenomenon of affinity of lignosulfonate systems to adsorbent (rock) has been established. The numerical values of the Gibbs energy are correlated with the physical properties of lignosulfonate systems, which confirms the need for additional modification of the matrix of inactive neutral lignosulfonate with the phosphonic groups of oxy-ethylidene diphosphonic acid (OEDFC) to obtain an effective reagent FHLC-2M.

The article shows the possibility of applying the Shishkovsky equation to solve the problem of determining the effect of the concentration of lignosulfonate reagents on the amount of reduction in the surface tension of aqueous solutions, reasonable assumptions are made about the causes of negative adsorption of the PHLS-2M system, the need for the introduction of the concept of the concentration working zone and the introduction of a new concept for lignosulfonates and their modified forms of the concept of "effective concentration". According to the change in the surface tension of aqueous solutions and based on the analysis of the mathematical form of the Shishkovsky equation, the physical meaning of the coefficients a and b is established in the work, correlated with the numerical values of the maximum adsorption (coefficient a), the capacity of the adsorption layer, the ability to restore equilibrium (coefficient b) for all the studied objects.

Key words: surface tension, surface activity, lignosulfonates, Langmuir isotherm, geometric characteristics of a macromolecule, Shishkovsky equation

Для цитирования:

Логинава М.Е., Мовсумзаде Э.М., Тептерева Г.А., Пугачев Н.В., Четвертнева И.А. Вариабельность мономолекулярной адсорбции лигносульфонатных систем. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 35–41

For citation:

Loginova M.E., Movsumzade E.M., Teptereva G.A., Pugachev N.V., Chetvertneva I.A. Variability of monomolecular adsorption of lignosulfonate systems. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 35–41

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция относится к одному из важнейших и широко распространенных поверхностных явлений. Рассмотрим адсорбцию образцов лигносульфонатных систем, используя следующие допущения теории Ленгмюра:

- адсорбция локализована, т.е. молекулы не перемещаются по поверхности;
- адсорбционные молекулы не взаимодействуют между собой;
- поверхность эквипотенциальна и адсорбционные центры энергетически эквивалентны.

Степень адсорбции определяется избытком концентрации адсорбтива C и обуславливается изменением поверхностного натяжения σ , которое зависит от температуры [1-3]. Все величины, определяющие адсорбцию, взаимосвязаны ($A = f(c, \sigma, T)$).

Для математического описания характера зависимости используется основное уравнение Гиббса:

$$A = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) \quad (1),$$

где A – величина полной адсорбции; A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция (ёмкость адсорб-

ционного слоя) моль/м²; K – константа адсорбционного равновесия адсорбата с адсорбентом; C – концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

В изучении адсорбционных параметров важным является понятие равновесной концентрации (C) и условия установления равновесия, когда параметры адсорбции и десорбции сопоставимы. Равновесие в системе устанавливается между адсорбируемым веществом (A) его равновесной концентрацией и описывается уравнением Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} K C}{1 + K C} \quad (2),$$

где A – величина полной адсорбции; A_{∞} – предель-

ная мономолекулярная адсорбция (ёмкость адсорбционного слоя) моль/м²; K – константа адсорбционного равновесия адсорбата с адсорбентом; C – концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

Уравнение Ленгмюра (2) соблюдается только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а также при адсорбции из растворов.

Математический вид уравнения (2) для изотерм Ленгмюра, применительно к каждому объекту исследования, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики объектов исследования при равновесном состоянии

Объекты	Вид функции	A_{∞} , моль/м ²	K	ΔG , Дж
ЛСТ	$A = \frac{0,049c}{1 + 7590,86c}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$	7590	22 125,7
ФХЛС	$A = \frac{0,752c}{1 + 1,92 \cdot 10^5 c}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	192 275	30 129,32
ФХЛС-2М	$A = \frac{0,672c}{1 + 83745,88c}$	$12,5 \cdot 10^{-6}$	83 745	26 972,8
Н-ЛСТ	$A = \frac{2,056c}{1 + 1,1 \cdot 10^6 c}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	1 105 339	34 460,46

По данным табл. 1 виден широкий спектр варибельности численных величин предельной адсорбции A_{∞} для исследуемых объектов, что позволяет сделать вывод о наличии зависимости предельной адсорбции A_{∞} от способа получения лигносульфонатов (способа делигнификации исходного древесного сырья), а также объясняет, во многом, отличия в способности различных лигносульфонатов к созданию устойчивого мономолекулярного защитного слоя [4, 5]. Интересным представляется большой разброс данных коэффициента K (уравнение 2), физический смысл которого заключается в наличии сродства адсорбата к адсорбенту и характеризует сроки достижения равновесной концентрации: чем выше значение K , тем меньше сродство и ниже адсорбционная способность, что подтверждается на примере Н-ЛСТ, ЛСТ и ФХЛС.

Система ФХЛС-2М, полученная модификацией матрицы Н-ЛСТ не только поливалентными катионами по и фосфоновыми группами ОЭДФК в пропановой цепи мономерных звеньев лигносульфоната, имеет ряд особенностей в ад-

сорбционных и поверхностно-активных характеристиках: увеличение адсорбционной способности происходит в результате изменения линейной формы макромолекулы Н-ЛСТ на глобулярную, что снижает энергетические затраты, однако снижает и степень сродства макромолекулы ФХЛС-2М за счет введения фосфолирующих агентов [6-9].

С указанной зависимостью между коэффициентом K и величиной предельной адсорбции A_{∞} коррелирует значение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

Видно, что для Н-ЛСТ величина адсорбции минимальна ($1,86 \cdot 10^{-6}$) и требует значительных энергетических затрат для установления равновесия и создания мономолекулярного слоя (34 460,46), по сравнению с ЛСТ ($6,55 \cdot 10^{-6}$ и 22 125,7, соответственно).

Сказанное подтверждается графическим изображением изотерм Ленгмюра (рис. 1).

По рис. 1 видно, что проведение дополнительной модификации фосфоновыми группами ОЭДФК для ФХЛС-2М увеличило предельную ад-

сорбцию низкоадсорбируемого нейтрального лигносульфоната Н-ЛСТ практически в семь раз, что подтверждает целесообразность модификации нейтрального ЛСТ [10-17].

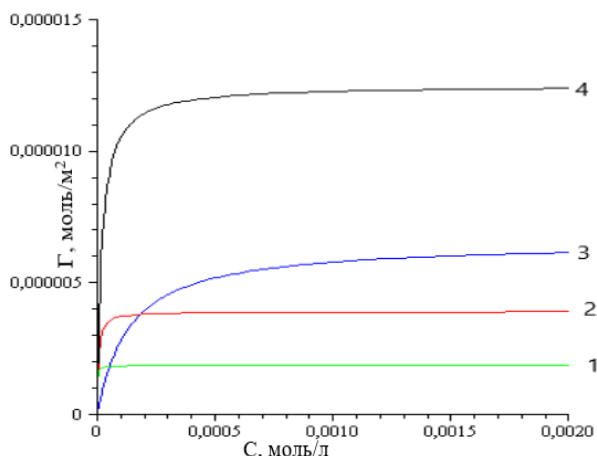


Рис. 1. Вид изотерм Ленгмюра для объектов исследования 1 – Н-ЛСТ; 2 – ФХЛС; 3 – ЛСТ; 4 – ФХЛС-2М

Фактически механизм адсорбции является более сложным, чем он представлен на рис. 1, поскольку поверхность твердых адсорбентов (горных пород), как правило, неоднородна в геометрических, энергетических и химических аспектах.

Этим обусловлена необходимость исследования поверхностной активности (уравнение 4), как характеристики природы адсорбата (рис. 2).

$$g = \frac{\Gamma}{c} RT \quad (4),$$

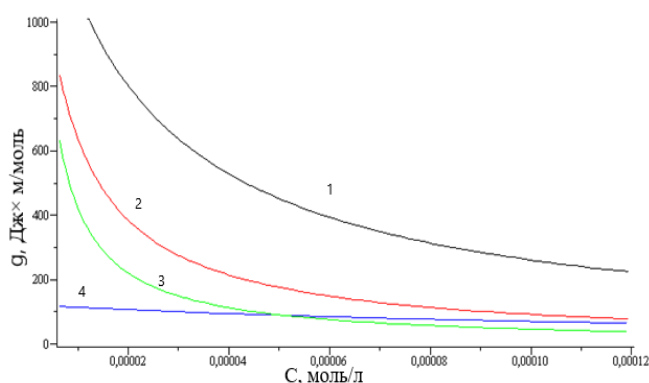


Рис. 2. Поверхностная активность образцов 1 – ФХЛС-2М; 2 – ФХЛС; 3 – Н-ЛСТ; 4 – ЛСТ

По физическому смыслу поверхностная активность – это сила, удерживающая вещество на поверхности, рассчитанная на единицу гиббсовской адсорбции A_{∞} [Дж·м/моль]. Именно поверх-

ностная активность (g) определяет знак гиббсовской адсорбции (положительная адсорбция или отрицательная, когда вещество практически «тонет», уходя в объем раствора и не создавая устойчивого адсорбционного слоя на поверхности). Для исследуемых лигносульфонатных систем адсорбция практически всегда положительна, хотя и имеет место явление «кажущейся» адсорбции за счет приоритета адсорбции смолистых веществ [1-3, 18-22]. Данные рис. 2 также отражают наличие «средства» к адсорбенту (горной породе) и отражает, в общем виде, увеличение концентрации вещества у поверхности раздела фаз.

По рис. 2 видно, что поверхностная активность ЛСТ сульфитной варки практически не зависит от концентрации и характеризует наличие «средства» и стабильность системы сульфитного ЛСТ.

Поверхностная активность Н-ЛСТ и модифицированных форм ФХЛС-2М и ФХЛС отражает неустойчивость систем, стабилизация поверхности которых достигается только с увеличением концентрации их в составе промывочных жидкостей, что подтверждаются ранее выполненными расчетами «эффективной концентрации» при практическом применении лигносульфонатных систем [23]. Расчетные данные с использованием величины «эффективной концентрации» и подтвержденные практикой применения указанных систем, полностью совпали с данными рис.2.

Концентрация адсорбата (лигносульфонатных систем) может быть связана с численными величинами снижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ в результате адсорбции по уравнению Шишковского.

$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + KC) = \sigma_0 - a \ln(1 + bC)$ (5) где a, b – эмпирические коэффициенты, σ_0 – поверхностное натяжение воды, Н/м и отражается характером кривых (рис. 3).

Кривыми рис. 3 подтверждается общий характер работы лигносульфонатных систем, однако выявляется особенность для системы ФХЛС-2М, которая способна к стремительному снижению поверхностного натяжения в области малых концентраций, не входящих в диапазон рабочей зоны (от $5,1 \cdot 10^{-5}$ до $76 \cdot 10^{-5}$ моль/л) [23], с тенденцией к исчезновению границы раздела фаз, следствием чего является потеря равновесия системы в начальный период времени. Однако, по мере приближения к значениям «эффективной концентрации» ($C = 11,68 \cdot 10^{-5}$ моль/л) [10] особенность свойств раствора ФХЛС-2М нивелируется, система становится равновесной.

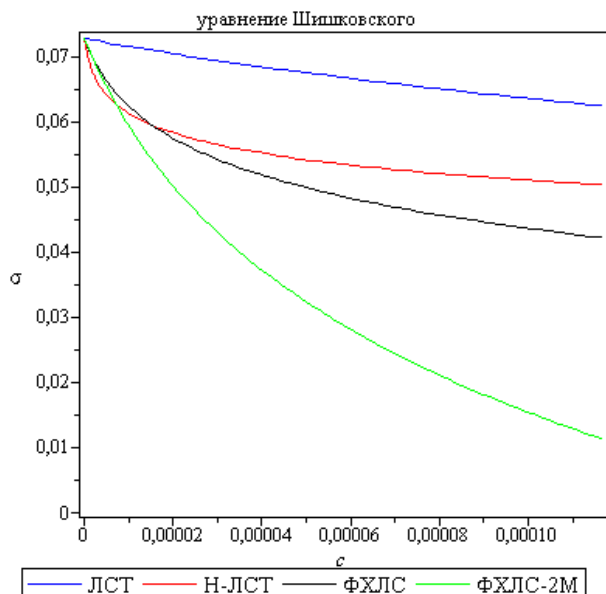


Рис. 3. Вид кривых согласно уравнению Шишковского для лигносульфонатных систем
1 – ЛСТ; 2 – Н-ЛСТ; 3 - ФХЛС; 4 – ФХЛС-2М

Именно способность к восстановлению равновесия составляет физический смысл коэффициента b , в то время как коэффициент a определяет предельную адсорбцию.

Установить физический смысл и численные значения указанных коэффициентов удалось в работе следующим путем. Для этого, приравняем правые части уравнений (1) и (2):

$$-\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right) = \frac{A_{\infty} KC}{1 + KC} \quad (6)$$

Разделим переменные:

$$d\sigma = A_{\infty} RT \frac{KC}{1 + KC} \quad (7)$$

Проинтегрируем правые и левые части равенства (7) при $T = const$:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -A_{\infty} RT \int_0^c \frac{KdC}{1 + KC} \quad (8)$$

Учитывая, что $d(1 + KC) = d(KC)$, после интегрирования уравнения (8) получим:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC) \quad (9)$$

Обозначим через a произведение $\Gamma \infty RT$, тогда

$$A_{\infty} = \frac{a}{RT} \quad (10)$$

Подставив равенство (10) в формулу (9), получим уравнение Шишковского, соответствующее формуле (5), (табл. 2).

Таблица 2

Численные значения коэффициентов a и b уравнения Шишковского

Объекты исследования	Численные значения коэффициентов	
	a	b
ЛСТ	0,0162	7590,86
ФХЛС	0,0097	$1,9 \cdot 10^5$
ФХЛС-2М	0,031	53745,88
Н-ЛСТ	0,0046	$1,1 \cdot 10^6$

Видно, что для системы ФХЛС-2М коэффициент b наименьший, что коррелирует с характером кривой 4 на рис.3, а также объясняет наивысший уровень предельной адсорбции (коэффициент a), а именно емкость адсорбционного слоя A_{∞} для всех исследуемых объектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что величины предельной мономолекулярной адсорбции для всех исследуемых лигносульфонатных систем ЛСТ, Н-ЛСТ, ФХЛС, ФХЛС-2М имеют большую вариабельность численных значений: от $1,86 \cdot 10^{-6}$ моль/м² для Н-ЛСТ и $6,55 \cdot 10^{-6}$ моль/м² для ЛСТ; до $3,91 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и $12,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м² для модифицированных форм ФХЛС, ФХЛС-2М, соответственно.

Наименьшая адсорбция характерна для системы нейтрального лигносульфоната, что полностью коррелирует с низкими реакционными характеристиками Н-ЛСТ, наибольшая адсорбция – для системы ФХЛС-2М, получаемой модификацией Н-ЛСТ фосфоновыми группами, проходящей в пропановых цепочках соседних мономерных звеньев лигносульфоната, а также за счет изменения линейной формы молекул на глобулярную, что и позволило увеличить предельную адсорбцию Н-ЛСТ практически на порядок.

Изучением поверхностной активности подтверждена обоснованность введения нового для лигносульфонатных систем понятия «эффективная концентрация», что позволило рассчитать практические количества применения лигносульфонатных систем.

Приложением уравнения Шишковского к анализу лигносульфонатных систем удалось установить физический смысл эмпирических коэффициентов a и b в уравнении Шишковского и показать, что величину предельной адсорбции определяет коэффициент a , максимальный для системы ФХЛС-2М, а способность к восстановлению рав-

новесия - коэффициент b , физическим смыслом которого является характеристика стабильности системы и согласно которому наиболее стабильной является система Н-ЛСТ, что совпадает с физико-химическими свойствами неактивного нейтрального лигносульфоната.

Для лигносульфонатной системы ФХЛС-2М выявлен ряд индивидуальных особенностей как в соотношении сродства (K) и величины предельной адсорбции A_{∞} , так и в появлении тенденции к стремительному снижению поверхностного натяжения, вплоть до исчезновения границы раздела фаз,

чем объясняется явление отрицательной адсорбции растворов ФХЛС-2М, которое выравнивается с переходом в область «эффективной концентрации», равной $11,68 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Установлено, что тенденция проявляется исключительно в начальной области рабочих концентраций ($5,1 \cdot 10^{-5}$ - $76 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур, М.: Наука. 1966. С. 3 - 16.
2. *Бабаян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В.* Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов/ под общей редакцией акад. П.А. Ребиндера. М:Гостоптехиздат. 1962. 280 с.
3. Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. Тр. Третьего Всесоюзного совещания по применению ПАВ в нефтяной промышленности/ под общей ред. Акад. П.А. Ребиндера. ВНИИОЭНГ. М. 1966. 284 с.
4. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, М.: Химия, 1982, 400 с.
5. *Когановский А.Н., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. 256 с.
6. *Оболенская А.В.* Химия лигнина. — СПб: ЛТА, 1993. 79 с.
7. *Тептерева Г.А., Логина М.Е., Конесев В.Г.* Спектрофотометрические характеристики лигносульфонатов различных способов получения. Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2018. № 6. С. 98-114.
8. *Deng Y, Zhang W, Wu Y, Yu H, Qiu X.* Effect of Molecular Weight on the Adsorption Characteristics of Lignosulfonates. J Phys Chem B. 2011. Dec 15. 115(49):14866-73.
9. *Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М.* Возможности повышения качественных характеристик неактивных нейтральных лигносульфонатов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 53-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
10. *Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X.* Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt-Free and Salt-Added Aqueous Solutions. Biomacromolecules. 2011 Sep 12;12(9):3313-20. DOI: 10.1021/bm200808p.
11. *Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A.* Modification of technical lignins by carboxylic acids. Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. N 5. P. 1007-1008.
12. *Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаян Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М.* Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
13. *Леванова В.П.* Лечебный лигнин. СПб.: Центр сорбционных технологий. 1992. 136 с.
1. *Rebinder P. A.* Physico-chemical mechanics of dispersed structures, Moscow: Nauka. 1966. P. 3-16. (in Russian).
2. *Babalyan G.A., Kravchenko I.I., Markhasin I.L., Rudakov G.V.* Physico-chemical bases of the use of surfactants in the development of oil reservoirs/ under the general editorship of Academician P.A. Rebinder. M:Gostoptehizdat. 1962. 280 p.
3. Application of surfactants in the oil industry. Tr. of the Third All-Union Meeting on the use of surfactants in the oil industry/ under the general ed. Akad. P.A. Rebinder. VNIIOENG. M. 1966. 284 p.
4. *Frolov Yu. G.* Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems, M.: Khimiya, 1982, 400 p. (in Russian).
5. *Koganovsky A. N., Klimenko N. A., Levchenko T. M., Roda I. G.* Adsorption of organic substances from water. L.: Chemistry. 1990. 256 p. (in Russian).
6. *Obolenskaya. A.V.* Chemistry of lignin. St. Petersburg.: LTA, 1993. 79 p. (in Russian).
7. *Teptereva G. A., Loginova M. E., Konesev V. G.* Spectrophotometric characteristics of lignosulfonates of various production methods. Electronic scientific journal of Oil and Gas Business. 2018. N 6. P. 98-114. (in Russian).
8. *Deng Y, Zhang W, Wu Y, Yu H, Qiu X.* Effect of Molecular Weight on the Adsorption Characteristics of Lignosulfonates. J Phys Chem B. 2011 Dec 15;115(49):14866-73.
9. *Chetvertneva I. A., Karimov O. Kh., Teptereva G. A., Movsumzade E. M.* Possibilities of improving the quality characteristics of inactive neutral lignosulfonates. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 10. P. 53-58. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
10. *Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X.* Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt-Free and Salt-Added Aqueous Solutions. Biomacromolecules. 2011 Sep 12;12(9):3313-20. DOI: 10.1021/bm200808p.
11. *Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A.* Modification of technical lignins by carboxylic acids. Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. N 5. P. 1007-1008.
12. *Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babaev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M.* Wood components as sources of pento-containing raw materials for synthesis of useful compounds, products and reagents. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 3. P. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
13. *Levanova V.P.* Therapeutic lignin. SPb.: Tsentr sorbtsionnykh tekhnologiy. 1992. 136 p. (in Russian).

14. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тентерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М. Использование пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов для получения производных фурана. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 73-80. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6300.
15. Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тентерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х. Структура и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот. НефтеГазХимия. 2020. № 2. С. 22–26.
16. Ляо Д.-Дж., Зыбин Д.И., Простякова А.И., Ягудаева Е.Ю., Вихров А.А., Иценко А.А., Зубов В.П., Капустин Д.В. Статическая и динамическая сорбция нуклеиновых кислот и белков на поверхности сорбентов, модифицированных нанотолщинными слоями полимеров. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 4-22. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5694.
17. Мовсумзаде Э.М., Четвертнева И.А., Тентерева Г.А., Рольник Л.З., Колчина Г.Ю., Тивас Н.С., Каримов О.Х., Бахтина А.Ю. Основные составляющие передела природных растительных ресурсов (зарождение, становление и развитие практических свойств). Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2020. № 3-4. С. 60-70.
18. Кольцов Н.И. Исследование адсорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах по нелинейным временам релаксации. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
19. Тентерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г., Исмаков Р.А. Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов. Уфа: Нефтегазовое дело. 2017. 92 с.
20. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар. 2004. 523 с.
21. Арзуманова Н.Б., Какхраманов Н.Т. Полимерные биокomпозиты на основе агроотходов: источник, классификация, химический состав и методы обработки лигноцеллюлозных природных волокон. Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 64. Вып.4. С. 4-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.
22. Efrushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Klevtsov M.V. Chemical modification of lignins by amino acids. Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. N 5. P. 934-936.
23. Тентерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-126. DOI:10.6060/ivkkt.20216409.6465.
14. Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babaev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. The use of a pentosan-containing fraction of neutral lignosulfonates for the production of furan derivatives. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 2. P. 73-80 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6300.
15. Karimov O.Kh., Kolchina G.Yu., Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh. Structure and reactivity of plant antioxidants based on oxycoric acids. Neftegazo-Khimiya. 2020. N 2. P. 22-26 (in Russian).
16. Liao D.-J., Zybin D.I., Prostyakova A.I., Yagudaeva E.Yu., Vikhrov A.A., Ishchenko A.A., Zubov V.P., Kapustin D.V. Static and dynamic sorption of nucleic acids and proteins on the surface of sorbents modified with nanotolled polymer layers. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2018. V. 61. N 1. P. 4-22. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5694.
17. Movsumzade E.M., Chetvertnev a I.A., Teptereva G.A., Rolnik L.Z., Kolchina G.Yu., Tivas N.S., Karimov O.H., Bakhtina A.Yu. The main components of the redistribution of natural plant resources (origin, formation and development of practical properties). Promyshl. Pr-vo Ispolz.Elastomerov. 2020. N 3-4. P. 60-70. (in Russian).
18. Koltsov N.I. Investigation of carbon dioxide adsorption on chromium and gallium oxide catalysts by nonlinear relaxation times. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2018. V. 61. N 2. P. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
19. Teptereva G. A., Shavshukova S. Yu., Konesev V. G., Ismakov R. A. Functional analysis of lignosulfonates used in drilling technology Oil and gas business. Ufa. 2017. 92 p. (in Russian).
20. Gavrilov B. M. Ligno-polymer reagents for drilling fluids. Krasnodar. 2004. 523 p. (in Russian).
21. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. Polymer composites based on agricultural waste: source, classification, chemical composition and processing methods of lignocellulose natural fibers. News of higher educational institutions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. V. 64. N 4. P. 4-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.
22. Efrushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Klevtsov M.V. Chemical modification of lignins by amino acids. Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. N 5. P. 934-936 (in Russian).
23. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4-126. (in Russian). DOI:10.6060/ivkkt.20216409.6465.

Поступила в редакцию (Received) 26.11.2021

Принята к опубликованию (Accepted) 27.12.2021