

УДК 546.722:54-148

**Ю.Г. Хабаров, И.М. Бабкин, В.А. Вешняков**

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 190 печатных трудов в области химической переработки древесины.  
E-mail: khabarov@agtu.ru



Бабкин Игорь Михайлович родился в 1987 г., окончил в 2010 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры технологии ЦБП САФУ. Имеет 4 печатные работы в области химии древесины, химии лигнина.  
E-mail: khabarov.yu@mail.ru



Вешняков Вячеслав Александрович родился в 1984 г., окончил в 2007 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 20 печатных работ в области химии древесины и химии лигнина.  
E-mail: khabarov@agtu.ru



## **ВЛИЯНИЕ КИСЛОТЫ ПРИ НИТРОЗИРОВАНИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ПЕПТИЗАЦИИ МАГНИТОАКТИВНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)**

Рассмотрено влияние условий нитрозирования лигносульфонатов на последующий синтез на основе сульфата железа(II) магнитоактивного соединения, обладающего свойствами магнитной жидкости.

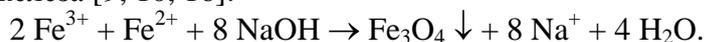
*Ключевые слова:* лигносульфонаты, нитрозирование, сульфат железа(II), магнитоактивное соединение.

Наноразмерные магнитоактивные соединения (МС) являются основой магнитных жидкостей, которые одновременно обладают текучестью и способны взаимодействовать с магнитным полем. Магнитные жидкости относятся к многокомпонентным коллоидным системам, которые состоят из дисперсной фазы (магнитных частиц), дисперсионной среды и стабилизатора, в качестве которого обычно используют различные поверхностно-активные вещества – ПАВ (чаще всего олеиновую кислоту) [6, 8]. Дисперсная фаза магнитных жидкостей – магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и ферриты состава  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (где Me –  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  или  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Для синтеза магнитных жидкостей применяют методы диспергирования и конденсации. Для получения ультрадисперсных магнитных частиц первоначально механическое диспергирование производили в шаровой мельнице в течение 1000 ч [12]. Позднее продолжительность диспергирования удалось значительно снизить [11, 13]. Основные недостатки механического диспергирования – низкая производительность, загрязнение магнитной жидкости продуктом истирания шаров при

работе мельницы, а также невозможность получить дисперсную фазу с малым разбросом размеров частиц.

В настоящее время основными являются конденсационные способы, при которых образование частиц магнетита коллоидных размеров происходит из отдельных молекул за счет химической реакции, протекающей с участием солей двух- и трехвалентного железа [9, 10, 16]:



Для получения частиц коллоидных размеров конденсацию проводят при соотношении  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$ , температуре 70 °С и постоянном интенсивном перемешивании. Использование гидроксида аммония [1–4] позволяет снизить температуру до 25...40 °С.

При синтезе магнитной жидкости на основе коллоидных частиц магнетита Дж. Нил [14–15] использовал в качестве стабилизатора технические лигносульфонаты (ЛСТ). Магнитная жидкость образуется после продолжительной термической обработки.

Способы получения МС магнетитного типа на основе соли железа(II) встречаются редко. Так В.Г. Беликов с соавторами разработали способ, по которому первоначально из раствора соли железа(II) осаждают карбонат железа(II). Образование магнетита происходит при температуре 55...60 °С. Термическую обработку проводят в течение 1 ч. Готовый магнетит промывают дистиллированной водой до рН 7 и отделяют от жидкости декантацией [7]. Недостатком указанного способа является низкая относительная магнитная восприимчивость образующегося МС.

Модификация ЛСТ с помощью нитрозирования позволяет на основе сульфата железа(II) получать МС, который представляет собой ультрадисперсный коллоидный раствор с высокой относительной магнитной восприимчивостью.

Цель исследования состояла в определении условий нитрозирования ЛСТ, оптимальных с точки зрения дальнейшего синтеза МС, обладающего свойствами магнитной жидкости.

#### *Методическая часть*

При выполнении экспериментов были использованы нитрит натрия, азотная (концентрация 65 %), ледяная уксусная, серная (94 %), муравьиная (85 %) и соляная (36 %) кислоты, гидроксид натрия, гептагидрат сульфата железа(II) квалификации ч.д.а., лигносульфонаты технические. Из этих реактивов были приготовлены водные растворы следующих концентраций: 1 М раствор NaOH; 10 %-е растворы кислот; растворы  $\text{NaNO}_2$  (2,5 г/л) и ЛСТ (18,6 г/л). Раствор сульфата железа(II) готовили в мерной колбе вместимостью 200 мл, растворяя в дистиллированной воде 5,56 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с добавлением 16 мл 10 %-го раствора уксусной кислоты для подавления гидролиза, после чего содержимое доводили до метки.

Нитрозирование ЛСТ проводили в мерной колбе вместимостью 100 мл, для этого в нее вносили 4 мл раствора ЛСТ, заданный объем 10 %-го раствора кислоты, 80 мл дистиллированной воды, 4 мл раствора  $\text{NaNO}_2$ . Затем доводили объем до метки водой и выдерживали реакционную смесь в течение заданного времени.

Синтез МС проводили следующим образом. В пробирку вносили 10 мл раствора исходных или нитрозированных ЛСТ, добавляли 2 мл раствора сульфата железа(II), содержимое пробирки встряхивали, приливали 2 мл раствора гидроксида натрия и перемешивали. Через определенные промежутки времени регистрировали относительную магнитную восприимчивость (ОМВ).

Измерение ОМВ осуществляли на установке, смонтированной на основе электронных аналитических весов. На чашке весов был закреплен кольцевой постоянный магнит (намагниченность 0,0675 Тл, напряженность магнитного поля  $5,37 \cdot 10^4$  А/м). В отверстие кольцевого магнита была вертикально установлена пробирка, закрепленная так, что она его не касалась. Перед измерением показания весов обнуляли, затем в закрепленную пробирку помещали пробирку меньшего диаметра с образцом и регистрировали изменение показаний прибора. Для расчета ОМВ (ОМВ, г/г<sub>Fe</sub>) использовали следующую формулу:

$$\text{ОМВ} = \frac{|\Delta m|}{m_{\text{Fe}}},$$

где  $\Delta m$  – изменение показаний прибора, г;

$m_{\text{Fe}}$  – масса железа в анализируемом образце, г.

Электронные спектры поглощения записывали в диапазоне длин волн 200...600 нм на спектрофотометре «Shimadzu UV-1650PC» в кварцевых кюветках (толщина рабочего слоя 1 см) относительно дистиллированной воды.

#### *Обсуждение результатов*

Реакция электрофильного нитрозирования очень чувствительна к условиям проведения [5], поэтому изучение влияния условий нитрозирования ЛСТ на последующий синтез МС на основе сульфата железа(II) представляет большой интерес. Для достижения поставленной цели нитрозирование ЛСТ проводили при комнатной температуре и различных расходах нитрита натрия, а для создания кислой среды добавляли 10 %-е водные растворы муравьиной, уксусной, соляной, серной или азотной кислот. Расход  $\text{NaNO}_2$  составлял 13 %, кислот – 230 % от массы ЛСТ.

Нитрозирование ЛСТ как ароматических полимеров происходит по ароматическому ядру фенилпропановой структурной единицы. Нитрозогруппа является сильным электроноакцептором, она сопряжена с бензольным кольцом и влияет на распределение электронной плотности, усиливая кислотные свойства фенольных гидроксильных групп. Это приводит к изменению комплексообразующих свойств. После завершения нитрозирования ЛСТ были записаны электронные спектры их растворов.

В дальнейшем предварительно нитрозированные ЛСТ использовали при синтезе МС, измеряли динамику формирования его магнитной активности и динамику осаждения гидроксида железа(II). На начальной стадии синтеза при добавлении щелочи образуется суспензия, которая постепенно осаждается. Динамика осаждения мало зависит от типа кислоты, примененной при нитрозировании ЛСТ. В основном этот процесс заканчивается через 30...50 мин.

По сравнению с осаждением магнитная активность формируется в течение более длительного времени. Скорость этого процесса существенно замедляется через 80 мин после начала синтеза. Из рис. 1 видно, что МС, синтезированное с использованием ЛСТ, нитрозированных в присутствии азотной кислоты, обладает максимальной магнитной активностью. С осадком происходят интересные внешние изменения: первоначально компактный, состоящий из достаточно крупных частиц, окрашенных в зеленоватые тона, с течением времени он изменяет окраску на практически черную. Это сопровождается сильным изменением дисперсности осадка, т. е. происходит его пептизация. Размеры частиц уменьшаются настолько, что осадок, наряду с магнитной активностью, приобретает текучесть. Визуально начало пептизации наблюдается через 40...60 мин после начала синтеза МС.

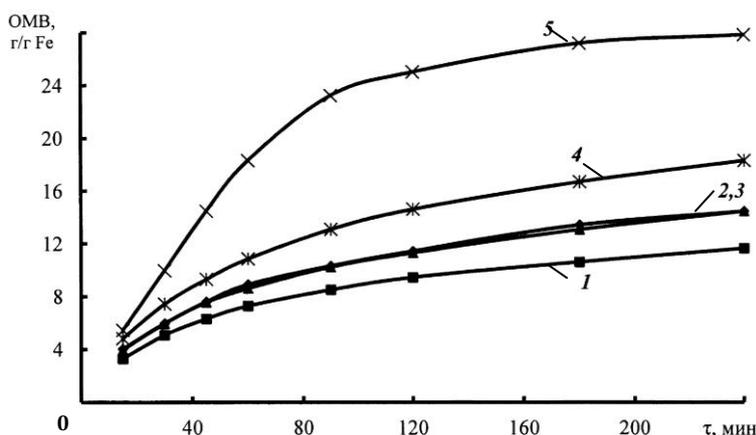


Рис. 1. Динамика формирования магнитной активности МС в зависимости от типа кислоты, использованной при нитрозировании ЛСТ: 1 – соляная, 2 – муравьиная, 3 – серная, 4 – уксусная, 5 – азотная

При использовании исходных или нитрозированных в присутствии других кислот ЛСТ образуются компактные осадки, со временем приобретающие значительно меньшую магнитную активность. Пептизация происходит не полностью, только часть осадка приобретает свойства магнитной жидкости, а в присутствии исходных ЛСТ она не наблюдается.

При нитрозировании происходит изменение функционального состава ЛСТ, в молекулах появляются нитрозогруппы, связанные с ароматическими ядрами фенилпропановых единиц. Это приводит к изменению электронного спектра (рис. 2). В видимой области спектра (около 450 нм) очень сильно возрастает поглощение.

Чтобы выявить характер изменения электронных спектров, провели их математическую обработку. Из спектров щелочных растворов нитрозированных ЛСТ вычли щелочной спектр исходных ЛСТ. Полученные разностные спектры, представляющие собой интенсивные широкие полосы, приведены на рис. 3. Математически они хорошо аппроксимируются кривыми Гаусса. Результаты аппроксимации сведены в таблицу.

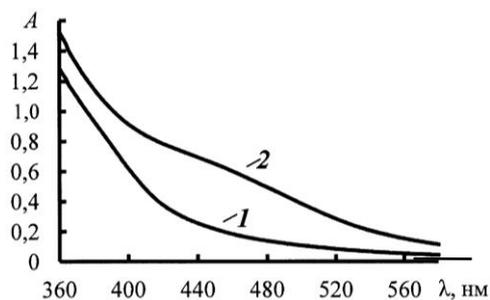


Рис. 2. Электронные спектры щелочных растворов исходных (1) и нитрозированных (2) ЛСТ

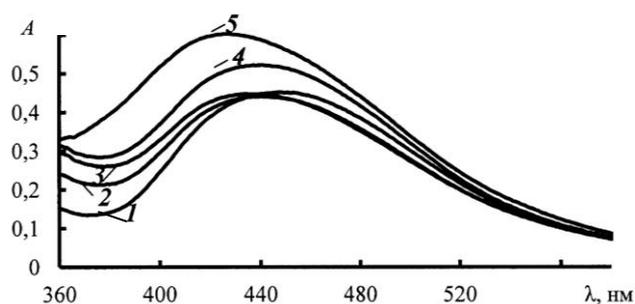


Рис. 3. Спектры вычитания щелочных растворов ЛСТ, нитрозированных в присутствии уксусной (1), серной (2), соляной (3), азотной (4) и муравьиной (5) кислот

**Характеристика полосы поглощения, появляющейся на электронном спектре  
нитрозированных ЛСТ с применением различных кислот**

Кислота	Характеристика полосы поглощения			δ, %
	Положение	Полуширина	Интенсивность	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22600	5500	0,44	1,9
HCl	22830	5500	0,45	4,5
HNO <sub>3</sub>	22750	5500	0,52	1,8
CH <sub>3</sub> COOH	22350	5150	0,45	1,1
HCOOH	23300	6100	0,60	3,1

Примечание. δ – средняя относительная погрешность аппроксимации спектра.

Оказалось, что при использовании серной, соляной и уксусной кислот новая полоса поглощения имеет практически одинаковые характеристики, за исключением ее полуширины для ЛСТ, нитрозированных с применением уксусной кислоты.

Самая интенсивная и более широкая полоса поглощения появилась на спектре нитрозированных в присутствии муравьиной кислоты ЛСТ. Максимум ее смещен в высокочастотную область спектра примерно на 1000 см<sup>-1</sup>.

Полоса поглощения на спектре ЛСТ, нитрозированных в присутствии азотной кислоты, по своим характеристикам отличается только интенсивностью поглощения.

Такие различия, по-видимому, можно объяснить тем, что нитрозирование в присутствии азотной кислоты проходит в окислительных условиях, а при использовании муравьиной кислоты – в восстановительных.

Таким образом, азотная кислота является предпочтительным реагентом для проведения нитрозирования ЛСТ. Модифицированные в этих условиях ЛСТ обладают максимальной пептизирующей способностью при синтезе МС на основе сульфата железа(II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 568598 СССР, МКл<sup>2</sup> С 02 G 49/08. Способ получения феррожидкости / Бибик Е.Г., Лавров Н.С., Грибанов Н.М., Котомина Т.М., Варенцова Т.А.; заявитель Ленинградский технологический институт им. Ленсовета; патентообладатель Бибик Е.Г., Лавров Н.С., Грибанов Н.М., Котомина Т.М., Варенцова Т.А. Бюл. № 30, 1977.
2. А.с. 861321 СССР, МКл<sup>3</sup> С 01 G 49/08. Способ получения феррожидкости / Бибик Е.Г., Грибанов Н.М., Бузунов О.В., Гермашев В.Г.; заявитель ОКТБ «Кристалл» Ленинградского технологического института им. Ленсовета; патентообладатель Бибик Е.Г., Грибанов Н.М. Бузунов О.В., Гермашев В.Г. Бюл. № 33, 1981.
3. А.с. 966015 СССР, МКл<sup>3</sup> С 01 G 49/08. Способ получения феррожидкости / Бибик Е.Г., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Гермашев В.Г.; заявитель Бибик Е.Г., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Гермашев В.Г.; патентообладатель Бибик Е.Г., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Гермашев В.Г. Бюл. № 38, 1982.
4. А.с. 978860 СССР, МКл<sup>3</sup> А 61 К 33/26. Рентгеноконтрастное вещество / Цыб А.Ф., Амосов И.С., Бибик Е.Е., Грибанов Н.М., Никитина Р.Г., Рожинский М.М., Кугельмас М.К., Шаназаров К.С., Слюсаренко И.С., Граник Е.Н.; заявитель НИИ медицинской радиологии АМН СССР; патентообладатель Цыб А.Ф., Амосов И.С., Бибик Е.Е., Грибанов Н.М., Никитина Р.Г., Рожинский М.М., Кугельмас М.К., Шаназаров К.С., Слюсаренко И.С., Граник Е.Н. Бюл. № 45, 1982.

5. *Беляев Е.Ю., Гадаспов Б.В.* Ароматические нитрозосоединения. Л.: Химия, 1988. 176 с.
6. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
7. Пат. 2230705 РФ, МПК<sup>7</sup> С 01 G 49/08. Способ получения магнитоактивного соединения / Беликов В.Г., Курегян А.Г., Шахшаев Ш.О., Зилфикаров И.Н.; заявитель Беликов В.Г., Курегян А.Г., Шахшаев Ш.О., Зилфикаров И.Н.; патентообладатель Пятигорская государственная фармацевтическая академия; заявл. 19.04.2000; опубл. 20.06.2004.
8. *Такемоти С., Такадзуми С.* Магнитные жидкости / пер. с яп. М.: Мир, 1993. 272 с.
9. *Elmore W.C.* Ferromagnetic colloid for studying magnetic structure // *Phys. Rev.* 1938. Vol. 54, N 4. P. 309.
10. *Elmore W.C.* The magnetization of ferromagnetic colloid // *Phys. Rev.* 1938. Vol. 54, N 12. P. 1092–1095.
11. *Kaiser R., Miskolczy G.* Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetic particles // *Journal of Applied Physics.* 1970. Vol. 41, N. 3. P. 1064–1072.
12. Pat. 3215572 US USCl. 149 – 2. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles / Papell S.S.; № 315096; заявл. 09.10.1963; опубл. 02.11.1965.
13. Pat. 3700595 US Int. Cl. H 01 F 1/10. Ferrofluid composition / Kaiser R.; заявлено 15.06.1970; заявка № 46556; опубл. 24.11.1972.
14. Pat. 4018691 US USCl. 252/62.54. Aryl sulfonate-aldehyde composition and process for its preparation / Neal J.A.; Assignee: Georgia-Pacific Corporation; заявл. 28.08.1975; опубл. 19.04.1977.
15. Pat. 4110208 US, US. Cl. 210/695. Clarification process / Neal J.A.; Assignee: Georgia-Pacific Corporation; заявл. 24.06.1977; опубл. 29.08.1978.
16. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanofluid / J.A. Lopez [at al]. // *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.* 2010. Vol. 30, N 1. P. 60–66.

Поступила 30.05.11

*Yu.G. Khabarov, I.M. Babkin, V.A. Veshnjakov*

Northern Arctic Federal University named after M.V. Lomonosov

### **Acid Effect Usage for Lignosulfonates Nitrosation on Their Ability to Peptization of Magnetoactive Compounds Based on Ferrous Sulfate(II)**

Influence of conditions of nitrosation of lignosulphonate on the subsequent synthesis of magnetoactive substance possessing magnetic liquid properties on the basis of sulphate of iron(II) is considered.

*Keywords:* lignosulfonate, nitrosation, ferrous sulfate (II), magnetoactive compounds.