

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

На правах рукописи

ПАРФЕНОВА Лариса Николаевна

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С БИНАРНЫМИ
РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2005

Работа выполнена в лаборатории химии лигнина Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Полторацкий Г.М.

Научный консультант доктор химических наук,
Афанасьев Н.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Новоселов Н.П.

Ведущая организация: Институт высокомолекулярных соединений РАН

Защита состоится « ____ » _____ 2005 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета К.212.231.01 Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, г. Санкт-Петербург, ул.Ивана Черных, 4, СПбГТУРП, Ученый Совет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

С.В. Семенов

Актуальность исследований

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 в качестве представителя группы биополимеров (соли гуминовых и фульвокислот, таннины и т.д.), играющих очень важную роль в природе. Считается, что в настоящее время для этой группы биополимеров, которую можно обозначить как водорастворимые ароматические полиэлектролиты растительного происхождения, 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 то же время отмечается существенная роль изменений структуры растворителя в формировании свойств растворов, особенно энергетических, и на связанную с этим специфику поведения водных растворов по сравнению с неводными системами.

Перспективность применения калориметрии в изучении систем лигнин-растворитель впервые была показана в работах К.П.Мищенко и его сотрудников. В настоящее время имеются лишь отдельные исследования, посвященные термохимии взаимодействия некоторых препаратов лигнина с неводными растворителями. В литературе отсутствует информация относительно термохимических характеристик водорастворимых лигносульфонатов.

Т.о. исследования, направленные на установление характера взаимодействия технических и модифицированных лигносульфонатов с растворителями различной природы с применением термодинамических и гидродинамических методов являются актуальными, так как результаты таких исследований и предлагаемые методологические подходы могут быть использованы для сравнительного анализа физико-химических свойств растворов других полиэлектролитов растительного происхождения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Института экологических проблем Севера УрО РАН по темам: «Структура и свойства технических и модифицированных лигнинов»(№ Гос.регистрации 01.960.009723) и «Направ-

ленное регулирование свойств лигнинов и вторичных продуктов переработки древесины»(№ Гос.регистрации 01.200.110742).

Цель и задачи исследования.

Основная цель данной работы – **установить влияние природы растворителя и условий модификации полимера на термохимические и гидродинамические характеристики лигносульфонатов.**

Для достижения поставленной цели в процессе исследования решались следующие задачи:

- Калориметрическим методом получить термохимические характеристики взаимодействия лигносульфонатов натрия с водно-солевыми и водно-этанольными растворителями;
- Исследовать гидродинамические свойства технических и модифицированных лигносульфонатов методом вискозиметрии;
- Охарактеризовать влияние температуры, состава бинарных растворителей на физико-химические свойства растворов лигносульфонатов;
- Установить закономерности влияния условий модификации лигносульфонатов на термохимические и гидродинамические характеристики их растворов.

Научная новизна.

Впервые методом калориметрии получены энтальпии взаимодействия технических и модифицированных лигносульфонатов с бинарными водно-солевыми и водно-этанольными растворителями в интервале температур 298-323К и вискозиметрические характеристики этих растворов.

Показано, что область кроссовера, характеризуемая критической концентрацией C^* , отделяющей область разбавленных растворов от области умеренно концентрированных растворов (критерий Дебая) ($C^*=1/[\eta]$) для водных растворов лигносульфонатов соответствует ~25% концентрации.

Установлено, что температурные коэффициенты $\Delta(\Delta H)/\Delta T$ для водных растворов лигносульфонатов в отличие от водных растворов простых электролитов имеют положительное значение в интервале температур 293-323К.

Охарактеризовано влияние предварительно растворенного электролита на физико-химические свойства системы лигносульфонат натрия–вода–электролит. При добавлении соли – “структурообразователя” воды ($MgSO_4$) наблюдается рост абсолютной и приведенной вязкостей, а также положительных значений энтальпий растворения

лигносульфонатов. Введение электролита - “разрушителя” структуры воды (KNO_3) сопровождается противоположными эффектами.

Показано влияние мембранных технологий (ультрафильтрации и диализа) на термодимические и вискозиметрические характеристики водных и водно-этанольных растворов лигносульфонатов.

Практическая значимость.

Результаты термодимических и гидродинамических исследований и предлагаемые методологические подходы могут быть использованы для разработки новых методов контроля и сравнительного анализа физико-химических свойств растворов лигносульфонатов и других полиэлектролитов растительного происхождения.

Данные о характере взаимодействия лигносульфонатов с водно-этанольными растворами могут быть использованы в научно-исследовательской практике для обоснования выбора состава растворителя при органосольвентной делигнификации древесины.

Автор выносит на защиту:

- Результаты термодимических и вискозиметрических исследований взаимодействия технических и модифицированных лигносульфонатов с бинарными водно-солевыми и водно-этанольными растворителями;
- Закономерности влияния природы и концентрации предварительно растворенного вещества на физико-химические характеристики взаимодействия лигносульфонатов с бинарными растворителями;
- Результаты политермических исследований термодимических и гидродинамических свойств растворов лигносульфонатов;
- Характеристику влияния мембранных технологий (ультрафильтрации и диализа) на термодимические и гидродинамические свойства лигносульфонатов.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в формулировке цели и задач исследования, получении основного массива экспериментальных данных, их интерпретации, подготовке публикаций, сделанных по теме диссертационной работы.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на Всероссийском научном Симпозиуме по термодимии и калориметрии (Нижний Новгород, 2004), Европейских совещаниях по лигноцеллюлозным материалам (Portugal, 1998), (Latvia,

2004); Международных Симпозиумах по химии древесины и целлюлозно-бумажному производству (Montreal, Canada, 1997), (Madison, USA, 2003).

По теме диссертации опубликовано 9 научных работ.

Структура и объем диссертации

Структура диссертации отражает цели и задачи исследования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Основной текст изложен на страницах, включая таблицы и рисунков. Список литературы содержит работ.

Благодарности

Автор благодарен своему научному руководителю Г.М. Полторацкому, чье внимательное отношение и поддержка в большой степени способствовали написанию этой диссертации. Автор выражает признательность и благодарность за постоянную помощь и поддержку в работе научному консультанту Н.И.Афанасьеву, заведующей лабораторией химии лигнина Т.Ф.Личутиной. Автор благодарен И.Ю. Заручевных, И.А. Паламарчук, А.В.Фесенко, принимавшим участие в выполнении экспериментальных исследований, а также всем коллегам, помогавшим на различных этапах выполнения и оформления работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

В главе представлен обзор литературы, в котором приводится характеристика лигнинных полимеров техногенного и природного происхождения. Приводится обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных термодинамическим исследованиям растворов лигнина. Рассмотрены вопросы, связанные с направленным регулированием свойств лигнина при различных типах модификации.

Показано, что применение методов термодинамики в сочетании с другими физико-химическими методами для изучения закономерностей образования растворов лигнина является одним из путей к объяснению многих противоречивых данных об

этом природном полимере и выбору наиболее обоснованных методов его модификации, переработки и использования.

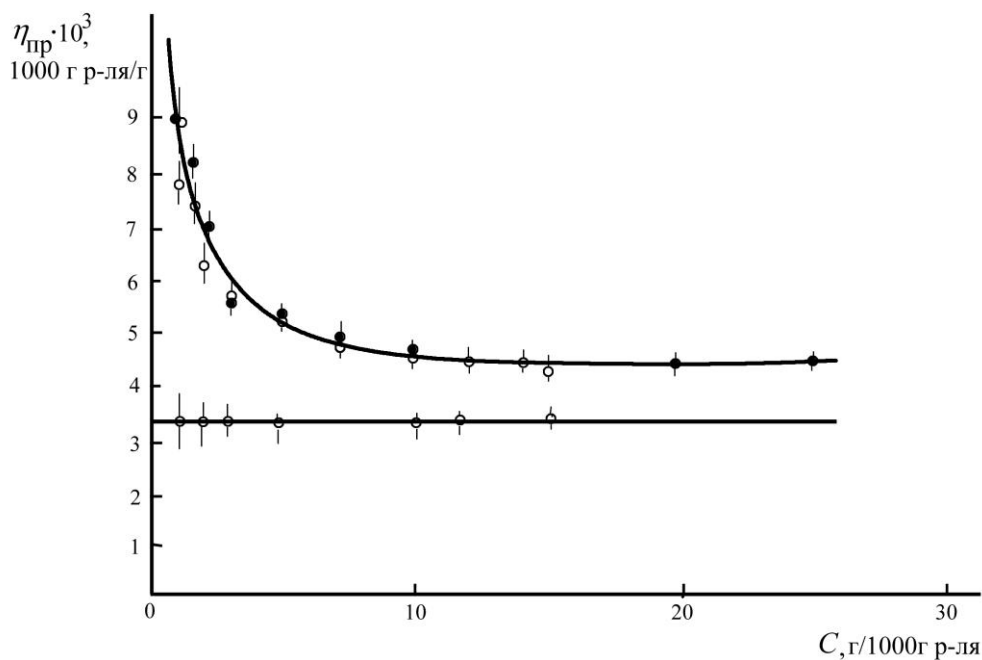
Глава 2. Методическая часть.

Во второй главе кратко описаны методики анализа компонентного и функционального состава, молекулярно-массового распределения лигносульфонатов, микрокалориметрических и вискозиметрических измерений. Приводится описание устройства и калибровки микрокалориметра, анализ погрешностей измерения.

Глава 3. Физико-химическая характеристика взаимодействия лигносульфонатов с водно-солевыми системами.

На основании анализа литературных данных и собственных экспериментальных исследований лигносульфонаты и поведение их в растворах может быть охарактеризовано следующим образом:

- Лигносульфонаты - сульфопроизводные биополимера лигнина, характеризующиеся полидисперсностью, полифункциональностью и разветвленной структурой.
- Методом лазерной корреляционной спектроскопии на приборе, созданном в Санкт-Петербургском Институте ядерной физики, было установлено, что растворы лигносульфонатов - наноразмерные системы.
- ЛС относятся к водорастворимым анионным полиэлектролитам, которые смешиваются с водой при любых соотношениях. Водные растворы лигносульфонатов характеризуются термической обратимостью и агрегативной устойчивостью в области 0-100⁰С.
- Для лигносульфонатов характерен типичный полиэлектролитный эффект, сохраняющийся во всем изученном интервале температур (рисунок 1).
- ЛС имеют низкие значения характеристической вязкости (0,04 дл/г), нулевые значения константы Хаггинса, что говорит в пользу компактной конформации макромолекул в растворах. Область кроссовера, характеризующаяся критической концентрацией C^* , отделяющей область разбавленных растворов от области умеренно концентрированных растворов (критерий Дебая) ($C^*=1/[\eta]$) для водных растворов лигносульфонатов соответствует ~25% концентрации.



1 – водный раствор лигносульфонатов; 2 – водно-солевой раствор лигносульфонатов

Рисунок 1 - Концентрационные зависимости приведенной вязкости.

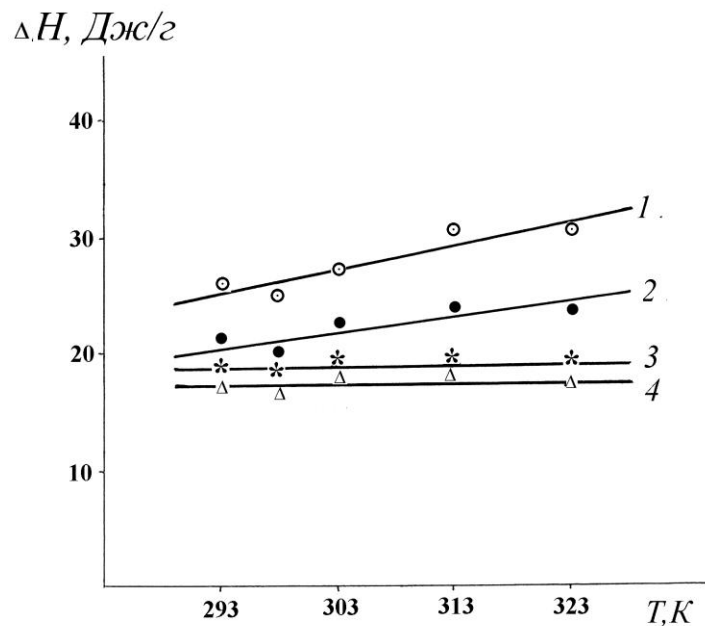
Природу растворителя для полимера можно изменять, варьируя состав, рН раствора, его температуру. Температура будет оказывать влияние не только на конформацию полимера в растворе, но и на состояние растворителя.

Удельные энтальпии растворения ЛС в воде и вискозиметрические характеристики растворов были определены в температурном интервале 293-323К. Температурные зависимости удельных энтальпий растворения лигносульфонатов в воде представлены на рисунке 2.

Для низкомолекулярных электролитов с повышением температуры теплота растворения в воде становится более экзотермичной. Здесь же наблюдаются диаметрально противоположная картина – рост температуры приводит к увеличению эндотермичности.

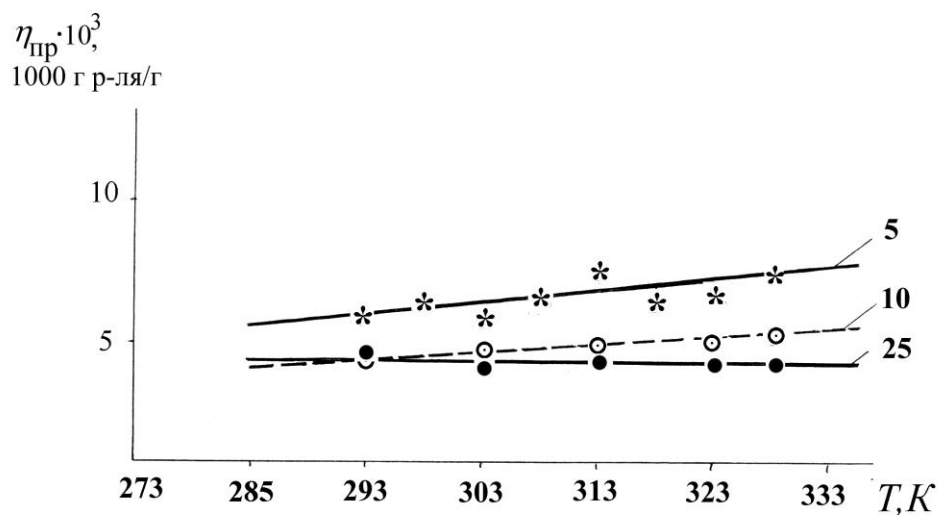
Конформационное состояние лигносульфонатов в растворе будет определяться конкуренцией следующих взаимодействий: ван-дер-ваальсовы взаимодействия боковых групп, гидрофобные эффекты, кулоновские взаимодействия заряженных групп.

При нагревании раствора полиэлектролита растут силы отталкивания одноименно заряженных групп, должно происходить небольшое увеличение гидродинамического объема макромолекулы, что отражается на значениях приведенной вязкости (рисунок 3). Все это и может служить причиной роста эндо-составляющей общего эффекта растворения с температурой.



1 – 2 г/1000г р-ля; 2 - 5 г/1000г р-ля; 3 - 10 г/1000г р-ля; 4 - 20 г/1000г р-ля

Рисунок 2 - Температурные зависимости удельных энтальпий растворения лигно-сульфонатов натрия при различных концентрациях полиэлектролита в растворе.



1 – 5г/1000 г р-ля; 2 - 10г/1000 г р-ля; 3 - 25г/1000 г р-ля

Рисунок 3 - Температурная зависимость приведенной вязкости водных растворов ЛС .

Однако с ростом температуры усиливаются и гидрофобные взаимодействия. Особенно заметен этот эффект при увеличении концентрации раствора. Конкуренция вышеназванных взаимодействий может быть причиной уменьшения положительных значений температурных коэффициенты $\Delta(\Delta H_m)/\Delta T$ для водных растворов лигносульфонатов с ростом концентрации полиэлектролита в растворе выше 10г/1000г растворителя (таблица 1).

Таблица 1 – Температурные коэффициенты удельных теплот растворения лигносульфонатов в воде

| Концентрация ЛС в растворе, г/1000 р-ля | Температурные коэффициенты $\Delta(\Delta H)/\Delta T$, Дж/г К |
|--|--|
| 2 | 0,193 |
| 5 | 0,092 |
| 10 | 0,051 |
| 20 | 0,029 |

Считается актуальным поиск «простейших макромолекулярных растворов», на примере которых можно моделировать различные этапы фазовых превращений при образовании растворов биополимеров. Одной из таких систем может служить раствор: вода (1) – биополимер (2) – электролит (3). В данной работе выбрана химическая система, состоящая из воды, лигносульфоната натрия и различных простых электролитов, отличающихся характером своего воздействия на структуру воды.

В работе проанализировано влияние структуры воды, которая зависит от природы и концентрации растворенного вещества, на физико-химических свойств в системе лигносульфонат натрия – вода - электролит.

В настоящее время доминирует концепция двухструктурной модели воды, согласно которой существует динамическое равновесие между двумя формами воды: свободной и связанной в виде кластеров. Простые электролиты обладают способностью смещать равновесие между этими формами, тем самым изменяя структуру растворителя.

При добавлении соли–“структурообразователя” воды ($MgSO_4$) наблюдается рост абсолютной и характеристической вязкостей, а также положительных значений энтальпий растворения лигносульфонатов. Введение электролита “разрушителя” (KNO_3) сопровождается противоположными эффектами (рис.4).

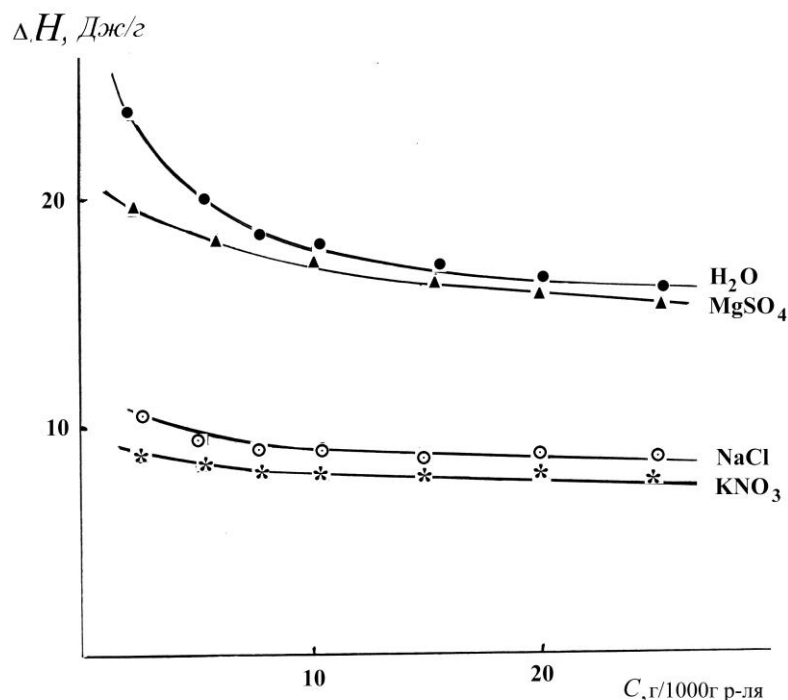


Рисунок 4 - Удельные энтальпии растворения ЛС в водных растворах электролитов при 298К.

Глава 4. Термохимические и гидродинамические характеристики взаимодействия лигносульфонатов с водно-этанольными растворителями.

Явления, происходящие при переходе лигнина в раствор, играют важную роль во многих технологических процессах химической переработки древесины, в частности при делигнификации. Установлено, что использование в качестве реакционной среды при делигнификации водно - спиртовых смесей создает условия для ускорения и лучшей селективности процесса.

С целью получения новых данных, необходимых для лучшего понимания механизмов взаимодействия лигнинных полимеров со смешанными водно-органическими растворителями были получены физико-химические характеристики тройной системы ЛС – вода - этанол. На рисунке 5 представлена фазовая диаграмма для этой системы.

Далее измерения проводились в той области составов, где ограниченная растворимость ЛС в бинарном растворителе не препятствует проведению микрокалориметрического эксперимента. С помощью дифференциального микрокалориметра бы-

ли определены удельные энтальпии взаимодействия ЛС с водно-этанольными растворителями и вискозиметрические характеристики этих растворов (рисунок 6).

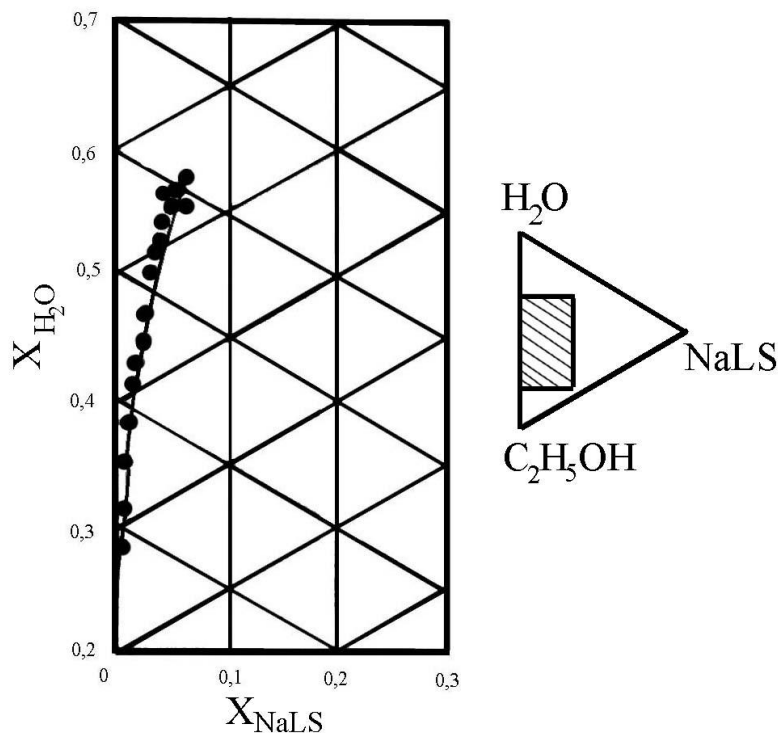
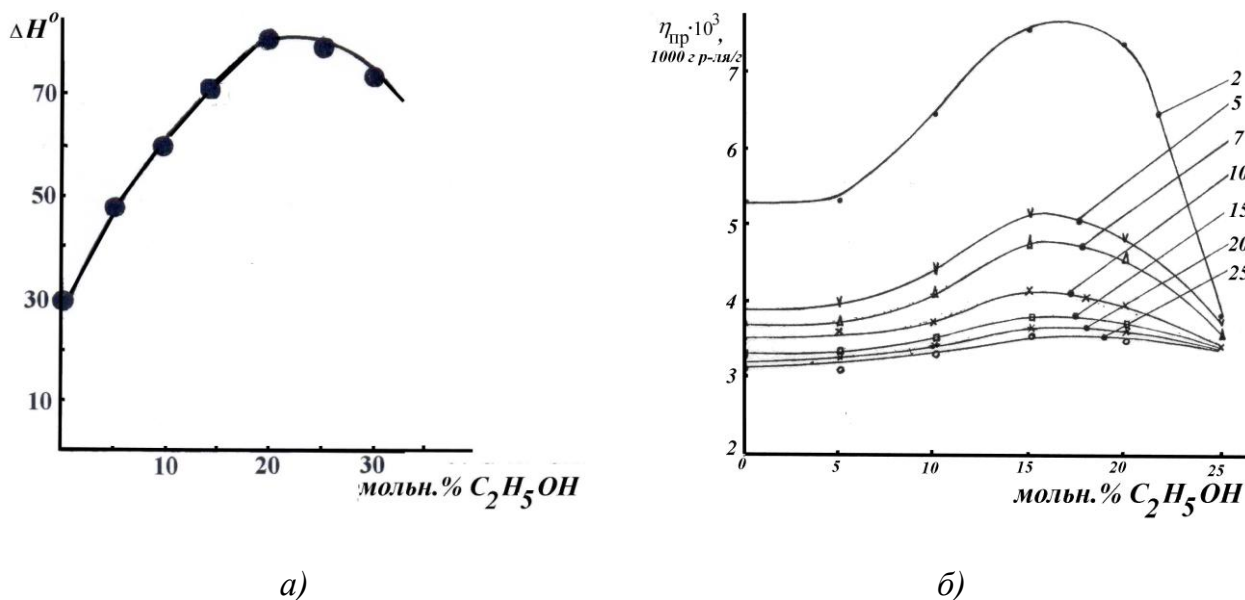


Рисунок 5 - Фазовая диаграмма для системы H₂O - ЛС - C₂H₅OH.



а)

б)

Рисунок 6 – Термодинамические (а) и вискозиметрические (б) характеристики взаимодействия лигносульфонатов с бинарными растворителями

В зоне составов смешанного растворителя 15-20мол.% этанола наблюдается эндотермический максимум первых теплот растворения ЛС. Известно из многочис-

ленных литературных данных, что в этой области составов смешанного растворителя (вода – этанол) происходит упрочнение структуры этого растворителя, т.е. увеличение средней прочности пространственно фиксируемых межмолекулярных связей. Поэтому логично предположить, что указанный максимум может быть связан с этим явлением, и характер сольватации лигносульфонатов в системе вода- этанол в большой степени определяется свойствами растворителя (энергетикой взаимодействий между компонентами бинарной системы).

Экстремальный характер изменения вязкости наблюдается для многих полимерных систем при добавлении к хорошему растворителю осадителя, каковым для лигносульфонатов является этанол. Это происходит потому, что первые порции добавленного осадителя способствуют улучшению характеристики, называемой в физической химии растворов полимеров термодинамическим качеством растворяющей смеси, которое при дальнейшем добавлении осадителя ухудшается. Обычно это объясняют предпочтительной адсорбцией спирта на электронодонорных центрах дифильных макромолекул. Глубина максимума на зависимости приведенной вязкости ЛС от состава бинарного растворителя (рисунок 6 (б)) уменьшается по мере увеличения концентрации ЛС в тройной системе, что объясняется уменьшением полиэлектролитного набухания макромолекулы.

Глава 5. Влияние процессов ультрафильтрации и диализа на термодинамические и вискозиметрические характеристики растворов лигносульфонатов.

Применению ультрафильтрации для фракционирования и концентрирования лигносульфонатов посвящено значительное количество исследований, в том числе ряд задач в этом направлении решены коллективом лаборатории химии лигнина Института экологических проблем Севера РАН. При ультрафильтрации происходит разделение лигносульфонатов на фракции, отличающиеся молекулярной массой. Различия наблюдаются и в таких химических характеристиках, как зольность, содержание редуцирующих веществ.

Процесс диализа освящен в специальной литературе в меньшей степени, чем ультрафильтрация. Практически нет публикаций, посвященных его контролю.

Следует отметить, что ультрафильтрация и диализ похожи по своей сути, так как в том и другом случае происходит мембранное разделение жидкостей на составляющие, отличающиеся гидродинамическими размерами частиц.

Последовательное влияние двух мембранных процессов (ультрафильтрации и диализа) приводит к новому изменению качественных показателей лигносульфонатов (таблица 2).

Таблица 2 - Характеристика диализованных и фракционированных с помощью ультрафильтрации лигносульфонатов

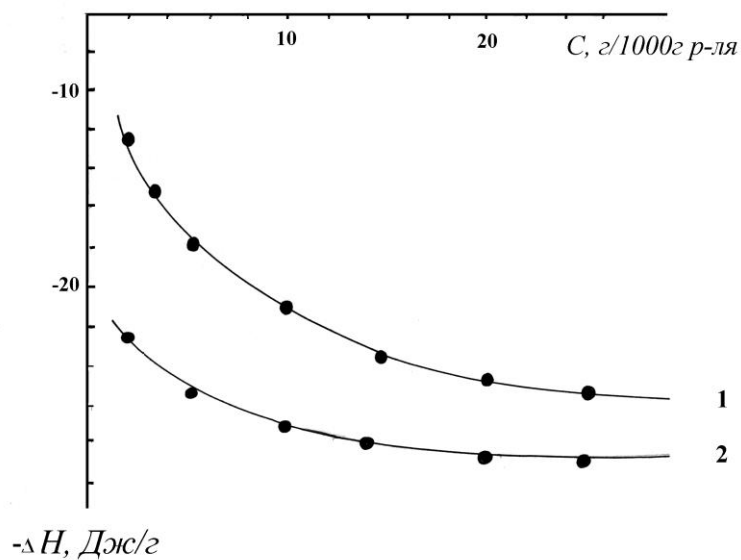
| Название образца | M_w | Зольность, % | pH 1% раствора | Редуцирующие вещества (РВ), % |
|------------------------------|-------|--------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Технический ЛС до диализа | 46000 | 28,3 | 4,2 | 1,42 |
| Технический ЛС после диализа | 49000 | 12,6 | 3,5 | - |
| Фракция №1 до диализа | 68000 | 12,0 | 4,8 | 0,41 |
| Фракция №2 до диализа | 23000 | 19,8 | 6,0 | 4,47 |
| Фракция №1 после диализа | 71000 | 9,7 | 3,5 | - |
| Фракция №2 после диализа | 51000 | 10,9 | 3,2 | - |

Результаты исследований, представленные в таблице 2, позволяют утверждать:

- в результате протекания процесса диализа возрастают значения молекулярных масс лигносульфонатов, причем эта тенденция ярче выражена для низкомолекулярных образцов, содержащих большее количество низкомолекулярных компонентов, способных диффундировать через мембрану при диализе.
- изменяется pH растворов анализируемых образцов, что может объясняться протеканием процессов ионного обмена полиэлектролита с материалом мембраны.

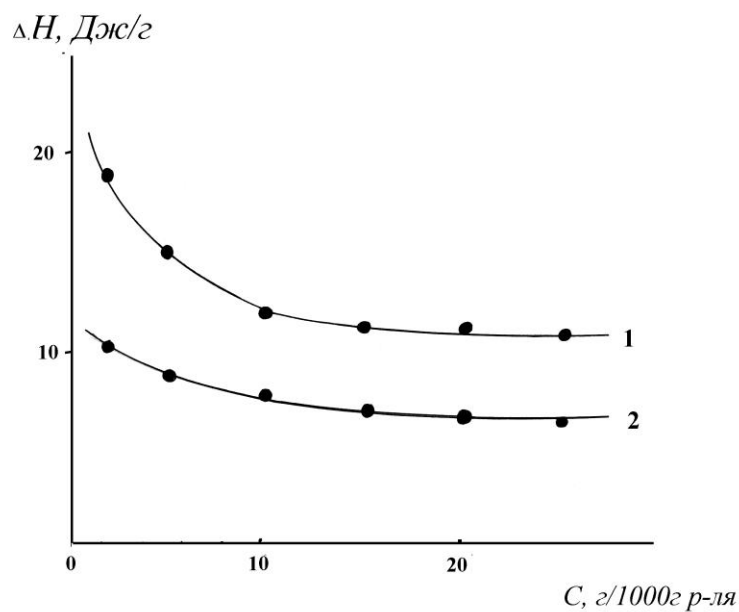
На рис.7 и 8 представлены концентрационные зависимости удельных энтальпий растворения I и II фракций лигносульфонатов до и после диализа.

Эти данные являются свидетельством того, как сильно могут изменяться свойства продуктов ультрафильтрации: первая более высокомолекулярная фракция, которая, по сути, является мембранным концентратом, растворяется экзотермически, а вторая фракция – мембранный фильтрат (пермеат) эндотермически.



1 – образец до диализа; 2 – образец после диализа

Рис.7 - Концентрационные зависимости удельных энтальпий растворения лигносульфонатов фракции I в воде при 298К.



1 – образец до диализа; 2 – образец после диализа

Рисунок 8 - Концентрационные зависимости удельных энтальпий растворения лигносульфонатов фракции II в воде при 298К

В результате дополнительной обработки диализом экзотермичность растворения I фракции еще несколько увеличивается, а эндотермичность растворения второй, соответственно, снижается.

Объяснить это можно тем, что с увеличением молекулярной массы экзотермичность растворения ароматических высокомолекулярных соединений, как правило, возрастает. Кроме того, известно, что экзотермическое растворение далеко не всегда является следствием преимущественного энергетического взаимодействия между полимером и растворителем, оно может быть результатом преимущественных контактов полимер-полимер, которые для более гидрофобной и высокомолекулярной фракции I более вероятны, чем для фракции II.

Глава 6. Влияние добавок технических и модифицированных лигнинов на свойства искусственных почвогрунтов.

В настоящее время продолжает считаться актуальным научно обоснованный поиск оптимального направления использования лигнинных полимеров.

Было изучено влияние модифицированных и технических лигнинов на свойства смесей отходов ЦБП (зола ТЭС, обезвоженный активный ил) и дано обоснование возможности их использования в качестве компонентов искусственных почвогрунтов при рекультивации территорий, нарушенных техногенным воздействием.

1. Впервые калориметрическим методом получены энтальпии взаимодействия технических и модифицированных лигносульфонатов с бинарными водно-солевыми и водно-этанольными растворителями.
2. Показано, что ЛС имеют низкие значения характеристической вязкости, нулевые значения константы Хаггинса, что говорит в пользу компактной конформации макромолекул в растворах, стабилизированной водородными связями и гидрофобными взаимодействиями.
3. Область кроссовера, характеризуемая критической концентрацией C^* , отделяющей область разбавленных растворов от области умеренно концентрированных растворов (критерий Дебая) ($C^* = 1/[\eta]$) для водных растворов лигносульфонатов соответствует ~25% концентрации.
4. Установлено, что температурные коэффициенты $\Delta(\Delta H_m)/\Delta T$ для водных растворов лигносульфонатов в отличие от водных растворов простых электролитов имеют положительное значение в интервале температур 293-323К. Гидродинамические характеристики подтверждают, что обнаруженное термодинамически изменение энергетики взаимодействий в системе с ростом температуры, заключающееся в росте эндотермичности растворения, связано с увеличением

гидродинамического радиуса макромолекулы за счет полиэлектролитного набухания.

5. Выявлено, что гидродинамическое поведение водных растворов лигносульфонатов характеризуется термической обратимостью и агрегативной устойчивостью в области 273-373 К.
6. Установлено влияние предварительно растворенного простого электролита на физико-химические свойства системы лигносульфонат натрия–вода–электролит. При добавлении соли – “структурообразователя” воды ($MgSO_4$) наблюдается рост абсолютной и приведенной вязкостей, а также положительных значений энтальпий растворения лигносульфонатов. Введение электролита “разрушителя” (KNO_3) сопровождается противоположными эффектами.
7. Установлено, что модификация лигносульфонатов методом ультрафильтрации позволяет получить фракционированные по молекулярной массе продукты, отличающиеся характером взаимодействия с растворителями, что подтверждено изменением термохимических и вискозиметрических характеристик. В результате проведения процесса диализа возрастает экзотермичность растворения лигносульфонатов, связанная с возрастанием в образце высокомолекулярной составляющей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Афанасьев Н.И., Парфенова Л.Н. Вязкость водных растворов лигносульфонатов // Лесной журнал.- 1995.-№ 2-3. С .150-154.
2. Afanasjev N., Korobova E., Parfenova L. The structure of lignosulphonates in solutions // Proc.of Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., Montreal, Canada, 1997, P .273 – 276.
3. Parfenova L., Afanasiev N., Macarevich N. Enthalpy and hydrodynamic characteristics of lignosulfonates interaction with solvents // Proc.of Eighth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.- Portugal, 1998, P.381-384.
4. Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Личутина Т.Ф., Парфенова Л.Н. Технология очистки и фракционирования технических лигносульфонатов методом ультрафильтрации. // Инновации. - 2003 .- №8 С. 93-96.
5. Lichutina T., Parfenova L., Brovko O., Afanasjev N. On the efficiency of lignosulphonate ultrafiltration // Proc. of 12th Int. Symp. on Wood and Pulping Chem. - Madison, USA, 2003, P .63.
6. Parfenova L.N., Afanasjev N.I., Poltoratsky G.M. Thermochemical Characteristics of Lignosulphonate Modification Reactions by Compounds Containing

Nitrogen // Proc.of Eighth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.
– Riga, Latvia, 22-25.08.2004, P. 157-160.

7. Парфенова Л.Н., Заручевных И.Ю. Влияние добавок технических и модифицированных лигнинов на свойства искусственных почвогрунтов // Вестник Поморского университета, №1(5), 2004, С. 14-20.
8. Парфенова Л.Н., Полторацкий Г.Ф. Калориметрическое исследование реакций модификации лигносульфонатов азотсодержащими соединениями // Тез. докл. Всерос. научного Симпозиума по термохимии и калориметрии, Нижний Новгород, 1-3.07.2004, С. 202.
9. Парфенова Л.Н., Полторацкий Г.Ф., Афанасьев Н.И. Термохимические характеристики взаимодействия сульфопроизводных лигнина с водно-солевыми системами // Тез. докл. Всерос. научного Симпозиума по термохимии и калориметрии, Нижний Новгород, 1-3.07.2004, С. 203.