

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.777:544.015.22

УПРАВЛЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПРИРОДОЙ СУЛЬФИТНОГО
ЛИГНИНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

© 2022 г. Т. Н. Луговичкая^{а,*}, Д. А. Рогожников^а, С. В. Мамяченков^а

^а Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

*e-mail: tlugovitskaja@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Исследованы электрохимические и гидродинамические свойства сульфитного лигнина (лигносульфоната) в смешанных водно-органических (EtOH/Ac) средах. Установлено, что в водной среде макромолекулы лигносульфоната проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом. Обнаружено, что в смешанных водно-органических средах наблюдается переход между режимами поведения лигносульфоната из полиэлектролитно-иономерного в иономерный и, как следствие, фазовое разделение системы лигносульфонат–вода–органическая жидкость. Определены гидродинамический размер, индекс полидисперсности и ζ -потенциал лигносульфонатсодержащих ассоциатов. Получены из смешанных водно-органических сред воздушно-сухие нанопорошки. Показано, что изменяя концентрацию полиэлектролита (0.020–200 г/дм³), природу (EtOH/Ac), содержание (ϕ EtOH/Ac = 0.60–73.0 об. %), метод введения органической жидкости, возможно гибко управлять процессами самосборки и получать водные дисперсии или воздушно-сухие нанопорошки ЛС с различным размером (40–500 нм) и морфологией (наночастицы, везикулы).

Ключевые слова: лигносульфонат, полиэлектролит, полианион, противоионы, наночастицы, везикулы

DOI: 10.31857/S0044453722110152

При сульфитной делигнификации древесины в качестве крупнотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности образуется водорастворимый полимер сульфитный лигнин или лигносульфонат (ЛС). ЛС характеризуется наличием разного типа функциональных (сульфонатная, карбоксильная и фенольная гидроксильная) групп, склонных к диссоциации в водной среде и определяющих полиэлектролитные свойства этого полимера [1]. Макромолекулы ЛС отличаются и хаотичным (случайным) набором полиароматических фрагментов, обуславливающим широкое молекулярно-массовое распределение образцов ЛС [2]. Благодаря полиэлектролитной природе на основе ЛС получают перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, флокулянты, термостойкие краски, трехмерную 3D-печатную продукцию, иммунохимиотерапевтические (таргетные) препараты и пр. [3–7]. Несмотря на расширение сфер использования ЛС, проблемы его утилизации до конца не решены и являются большой народно-хозяйственной задачей.

Помимо перечисленных свойств ЛС носит характер ассоциирующего полиэлектролита [8]. Самоассоциация ЛС с образованием супрамолекулярных самосборок (наночастицы, наноллисты,

везикулы) является результатом различного типа нековалентных взаимодействий в водных, в водно-солевых и смешанных водно-органических средах: π – π -стэкинг (из-за плоской дискообразной структуры макромолекулы ЛС) [9], водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса и гидрофобные взаимодействия [10]. В целом самосборка ЛС следует общей тенденции молекулярного поведения, характерного для всех типов лигнина [11]. Однако наличие сульфогрупп в составе ЛС вызывает ряд электростатических взаимодействий, не характерных для других технических (водонерастворимых) образцов лигнина [12]. Этому типу взаимодействий и будет посвящена настоящая работа.

Вкратце остановимся на общих современных теоретических представлениях, описывающих состояние полиэлектролитов в растворах. Согласно базовой теории Маннинга [13], базирующейся в основном на понятии конденсации противоионов, полиион представляется в виде бесконечно длинной прямой нити, на которой на равных расстояниях расположены заряды, и если плотность заряда на цепи полиэлектролита превышает некоторое критическое значение, то определенная доля противоионов удерживается вблизи полииона, чтобы понизить его заряд. Од-

Таблица 1. Характеристика используемого образца ЛС

Образец	Содержание элементов и функциональных групп, %								M_w
	C	H	O	S	Ca	SO ₃ H	OCH ₃	OH _{phen}	
ЛС	48.7	4.5	38.2	4.2	3.0	12.3	9.2	2.1	46 300

нако модель “заряженной нити” не отражает истинной конформации полииона. Альтернативной теорией, учитывающей конформацию полиэлектролита, является скейлинговая модель [14]. Согласно последней в ближнем порядке нескольких мономерных звеньев отталкивания зарядов недостаточно для того, чтобы изменить конформацию цепи, и поэтому цепь полиэлектролита сворачивается в шарики – электростатические бобы, состоящие из нескольких мономерных звеньев. Размер бобов определяется балансом между жесткостью цепи полимера, электростатическими и гидрофобными контактами и взаимодействием звеньев с растворителем.

В работах [15, 16] описывается несколько режимов поведения ион-содержащих полимеров, зависящих, прежде всего, от полярности растворителя. При растворении макромолекул в сильно полярных растворителях (вода), в результате диссоциации ионогенных групп в раствор высвобождаются свободные противоионы. Такой режим поведения ион-содержащих полимеров называется полиэлектролитным. В малополярных растворителях преобладают силы электростатического притяжения между ионами, вследствие чего, противоионы конденсируются на противоположно заряженных звеньях полимерной цепи с образованием ионных пар. Реализуется так называемый иономерный режим поведения полиэлектролита [17]. В иономерном режиме благодаря диполь-дипольному притяжению ионные пары могут объединяться в мультиплеты и играть роль внутримолекулярных и межмолекулярных физических сшивок. Последние будут способствовать притяжению мономерных звеньев, уплотнению конформаций макромолекул и их агрегации вплоть до высаживания полимерной системы из раствора.

При определенных условиях полиэлектролиты демонстрируют и смешанное полиэлектролитно-иономерное поведение, когда часть противоионов находится в свободном, а часть – в связанном состояниях. Переход между режимами возможен при изменении внешних условий – температуры, полярности среды, введения индифферентного электролита.

В целом процессы ассоциации противоионов в полиэлектролитных системах [17, 18] чрезвычайно важны, так как могут вызывать фазовое разделение, гелеобразование в полиэлектролитных системах, играть определяющую роль в стабилизации

полиэлектролитных и ПАВ-полиэлектролитных комплексов и др.

Учитывая то, что переработка ЛС ведется преимущественно из растворов, управление полиэлектролитным поведением призвано открыть новые подходы к созданию практически важных лигносульфонатсодержащих материалов, в частности, для получения нано- и микрочастиц.

Цель настоящей работы – исследование полиэлектролитного поведения ЛС в водных и водно-органических средах и получение лигносульфонатсодержащих нано- и микрочастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию ЛС, выделенную препаративной ультрафильтрацией (1.5 МПа, 303–308 К) из промышленного сульфитного шелока Норвежского целлюлозно-бумажного предприятия (Vorregaard lignotech, Norway). Средне-массовая молекулярная масса (M_w) образца, определенная методом седиментационного равновесия [19], составила 46 300. Элементный и функциональный анализ ЛС представлен в табл. 1. Этиловый спирт EtOH (95.6%), ацетон Ac (99.75%) квалификации ч.д.а., а также хлорид калия KCl квалификации “для спектрального анализа” использовались без дополнительной очистки.

Объектами исследования служили: водный раствор ЛС, системы ЛС–H₂O–органическая жидкость и воздушно-сухие нанопорошки различной морфологии, выделенные из указанных систем.

Для растворения ЛС использовали бидистиллированную воду и водный раствор KCl с концентрацией C_{KCl} 0.08–2.8 М. Ионную силу (I , М) растворяющей среды рассчитывали по формуле:

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2, \quad (1)$$

где C_i – молярная концентрация отдельных ионов, Z_i – заряд иона.

Водные и водно-солевые растворы ЛС ($C_{ЛС} = 0.2–200$ г/дм³) готовили растворением навески полимера в расчетном объеме растворителя при перемешивании на магнитной мешалке с частотой оборотов 300 об./мин в течение 15 мин. Растворы ЛС обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор ≤ 0.45 мкм и оставляли на 24 ч для достижения адсорбционного равновесия.

Для приготовления смешанных водно-органических растворов в водный или водно-солевой раствор ЛС при интенсивном перемешивании (500 об./мин) медленно вводили по каплям органическую жидкость¹ (EtOH или Ac). Содержание органической жидкости (φ , об. %) варьировали в диапазоне $\varphi_{\text{EtOH/Ac}}$ 0.6–73.0 об. %.

Воздушно-сухие нанопорошки ЛС получали из соответствующих растворов несколькими способами. По первому способу 0.5 мкл водного раствора ЛС с помощью механического инжектора в виде шприца распыляли на предварительно нанесенный на подложку слой органической жидкости (EtOH/Ac). Объемное соотношение органическая жидкость : раствор ЛС составляло 1 : 1. По второму способу органическую жидкость по каплям вводили в объем раствора ЛС до появления опалесценции. Объемное соотношение органическая жидкость : раствор ЛС составляло 6–3 : 1. Каплю полученной суспензии наносили на подложку. Образцы сушили при температуре 293 ± 2 К и атмосферном давлении до воздушно-сухого состояния в течение 24 ч и анализировали с использованием СЭМ.

В качестве подложек использовали стеклянные пластины (1×1 см), покрытые магнетронным распылением на установке Quorum Q150S (Quorum Tech, Великобритания) тонким слоем платины (10–20 Å). Эксперимент повторяли не менее трех раз.

Исследования (если не указано иное) проводили в изотермических условиях при температуре 293 ± 2 К.

Элементный анализ образца ЛС осуществляли на анализаторе VarioMICROcube (Elementar, Германия). Определение содержания серы и метоксильных групп в ЛС проводили по стандартным методикам [20].

Водородный показатель (рН) измеряли на рН-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 рН-meter (MTD, Сингапур).

Электропроводность растворов ЛС определяли измерением сопротивления на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 с точностью $\pm 0.5\%$. Использовали термостатированную ячейку объемом 25 мл.

Удельную электропроводность ($\kappa_{\text{уд}}$, См см⁻¹) раствора ЛС вычисляли на основании данных трех параллельных измерений и с учетом удельной электропроводности воды по формуле:

$$\kappa_{\text{уд}} = K/R - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

¹ Так как этиловый спирт и ацетон являются антирастворителями для ЛС, в тексте рукописи EtOH и Ac будем называть органическими жидкостями.

где K – постоянная ячейки, см⁻¹; R – сопротивление раствора, См; $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ – удельная электропроводность воды, См см⁻¹.

Молярную электропроводность растворов (λ , См моль⁻¹ см²) рассчитывали по уравнению:

$$\lambda = \kappa_{\text{уд}} \times 10^3 / C_{\text{ЛС}}, \quad (3)$$

где C – молярная концентрация ЛС в растворе, моль/дм³.

В отдельной серии опытов устанавливали влияние добавки органической жидкости (EtOH/Ac) на изменение электропроводности растворов и дисперсий нано- и микрочастиц ЛС. В 25 мл водного раствора ЛС с помощью калиброванной бюретки и системы перемешивания вводили органическую жидкость и контролировали изменение проводимости. При расчетах электропроводности системы ЛС–вода–органическая жидкость учитывали проводимость растворяющей среды (холостой опыт в отсутствие ЛС).

Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.54 мм. Измеряли время истечения раствора полимера (t , с) и растворяющей смеси (t_0 , с) с точностью ± 0.1 с. Число вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C_{\text{ЛС}}$, дл/г) рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{уд}}/C_{\text{ЛС}} = (t - t_0)/(t_0 C_{\text{ЛС}}), \quad (4)$$

где $C_{\text{ЛС}}$ – концентрация ЛС, г/дл. Определение предельного числа вязкости ($[\eta]$, дл/г) проводили по уравнению Хаггинса:

$$\eta_{\text{уд}} = [\eta]C_{\text{ЛС}} + k_{\text{H}}([\eta]C_{\text{ЛС}})^2, \quad (5)$$

где k_{H} – константа Хаггинса.

Средний гидродинамический диаметр (Z -Average; d , нм) и распределение частиц ЛС по размеру в водной и в водно-органической средах, а также индекс полидисперсности PDI в диапазоне от 0 (монодисперсный) до 1 (очень широкое распределение) определяли методом динамического светорассеяния с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern-Pananalytical, Малверн, Великобритания), снабженного гелий-неоновым (He–Ne) лазером мощностью 4 мВт. Измерения проводили в конфигурации обратного рассеяния при 173°. Распределение по размерам в единицах интенсивности получали из анализа корреляционных функций с использованием алгоритма Multiple Narrow Modes (Мультимодальная модель анализа) программного обеспечения анализатора. Распределения частиц по размерам из единиц интенсивности преобразовывали в объемные с использованием теории Ми (Mie 1908). Погрешность измерения не превышала 2%.

Дзета-потенциал (ζ -потенциал, мВ) оценивали по измерению электрофоретической подвижности частиц ЛС (Laser Doppler Velocimetry).

Значения вязкости и показателя преломления для смешанных сред вода–EtOH/Ac использовали из литературных источников [21].

Морфологию воздушно-сухих порошков с разрешением до 1.5 нм оценивали на сканирующем электронном микроскопе Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне ускоряющих напряжений 0.1–30 кВ. Обработку и анализ полученных данных проводили с помощью программного пакета SmartSEM (CarlZeiss, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поведение ЛС в водной среде

При растворении ЛС в воде образуется коллоидный раствор темно-коричневого цвета. pH раствора в диапазоне $C_{ЛС}$ 0.02–200 г/дм³ составляет 5.6–5.9, а рК сульфонатной, карбоксильной и фенольной гидроксильной групп, определенные в работе [22] – 1.5, 5.1 и 10.5 соответственно. Следовательно, в бинарной системе ЛС–H₂O в большей степени ионизированы сульфонатные и карбоксильные группы. Согласно работе Резанович [23] в водных растворах ЛС реализуется смешанный полиэлектролитно-иономерный режим, когда часть противоионов (Me^{n+}) находится в связанном с полианионом ЛС состоянии, а часть свободны. Это подтверждается и исследованием электрохимических и гидродинамических свойств ЛС в водном растворе. Так, эквивалентная электропроводность λ водного раствора ЛС описывается степенной зависимостью с отрицательным показателем (рис. 1, кривая 1). В области высоких разбавлений с $C_{ЛС} \sim 0.05$ до 0.005 моль/дм³ из-за большого числа свободных противоионов λ увеличивается. С повышением $C_{ЛС} > 0.05$ моль/дм³ противоионы конденсируются на полианионе с образованием ионных пар, вследствие этого λ изменяется незначительно. Удельная электропроводность с увеличением $C_{ЛС}$ возрастает. Однако этот рост ввиду процессов противоионной ассоциации не пропорционален $C_{ЛС}$.

Согласно данным по гидродинамике в идентичных условиях, макромолекулы ЛС также проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом: число вязкости $\eta_{уд}/C_{ЛС}$ несколько возрастает с ростом $C_{ЛС}$, при этом зависимость $\eta_{уд}/C_{ЛС} = f(C_{ЛС})$ проходит через максимум и имеет ниспадающую ветвь (рис. 1, кривая 2). Отклонение $\eta_{уд}/C_{ЛС}$ от линейной зависимости обуславливается набуханием макроиона, происходящим за счет уменьшения экранирования фиксированных зарядов и возрастания электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев полианиона.

Добавление низкомолекулярной соли KCl в водный раствор ЛС приводит к подавлению по-

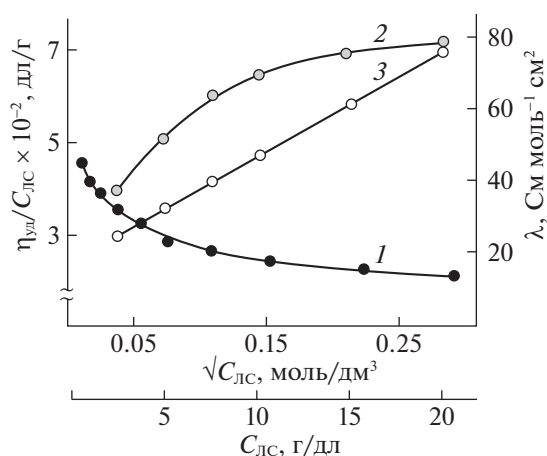


Рис. 1. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности (1) и числа вязкости (2, 3) водного раствора ЛС без (1, 2) и с добавлением (3) KCl ($I = 0.4$ M).

лиэлектролитного эффекта и некоторой компактизации (поджатию) макромолекулярных клубков ЛС вплоть до перехода к иономерному состоянию. Отсутствие полиэлектролитного набухания макромолекул в водно-солевых растворах подтверждается прямолинейностью зависимости $\eta_{уд}/C_{ЛС} = f(C_{ЛС})$ (рис 1, кривая 3). Предельное число вязкости $[\eta]$, определенное по уравнению Хаггинса составляет 0.034–0.032 дл/г. Низкое значение $[\eta]$ показывает, что макромолекулы ЛС в водном растворе набухают в значительно меньшей степени, чем линейные гибкоцепные полимеры, при этом они находятся в виде компактных частиц, не проявляющих асимметрии.

Таким образом, в водной среде реализуется смешанный полиэлектролитно-иономерный режим поведения макромолекул ЛС.

Поведение ЛС в смешанных водно-органических средах

Введение в водные растворы ЛС органических жидкостей приводит к снижению степени диссоциации макромолекул ЛС (рис. 2). С увеличением содержания EtOH/Ac уменьшается диэлектрическая проницаемость (ϵ) растворяющей среды (рис. 2, вставка) и соответственно эквивалентная проводимость систем ЛС–H₂O–EtOH/As.

Происходит смена режима взаимодействия полианиона ЛС с противоионами из смешанного полиэлектролитно-иономерного в иономерный. Следствием этих явлений является образование ионных пар полианион ЛС–противоионы и закономерное снижение количества токопроводящих частиц и их подвижности. Введение от 1 до 20 об. % EtOH в водные растворы ЛС вызывает

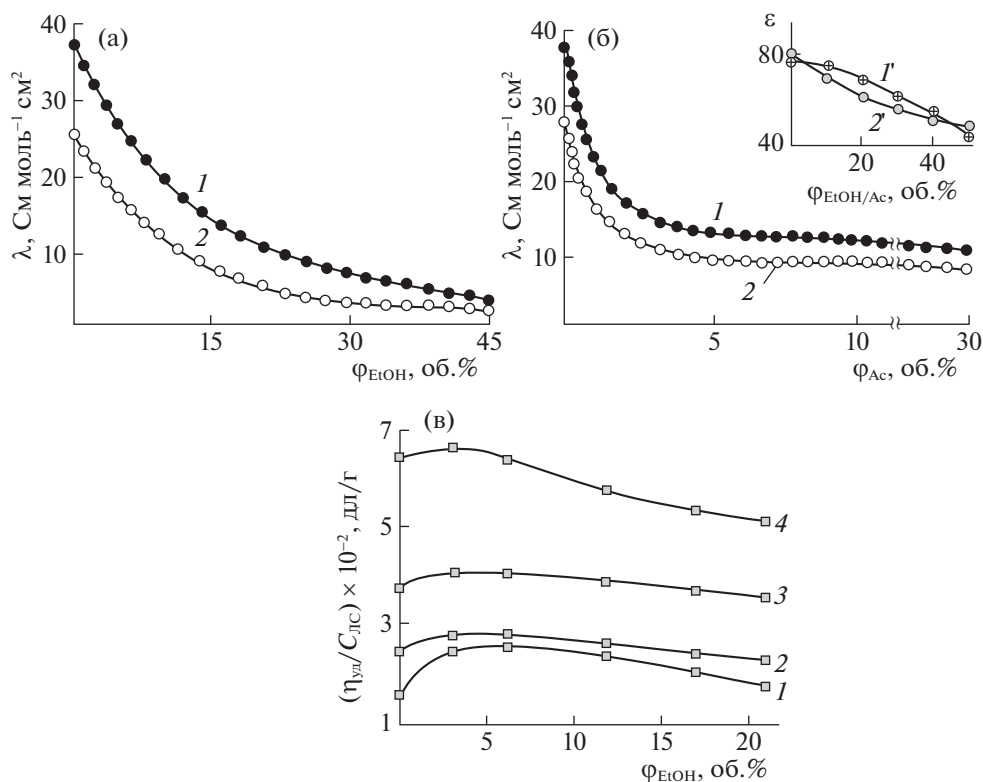


Рис. 2. Влияние этилового спирта (а, в) и ацетона (б) на эквивалентную электропроводность (а, б) и число вязкости (в) водных растворов ЛС. $C_{ЛС}$, моль/дм³: а, б – 1 – 0.03, 2 – 0.075; в – 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.9; $I = 0.4$ М. Вставка: влияние содержания этилового спирта (1'), ацетона (2') на диэлектрическую проницаемость растворяющей среды.

монотонное снижение λ на 30–32% при $C_{ЛС}$ 0.03 и на 19–17% при $C_{ЛС}$ 0.075 моль/дм³ (рис. 2а). Дальнейшее добавление спирта понижает эквивалентную проводимость системы менее интенсивно. При идентичных условиях введение Ас на уровне ~1–2 об. % вызывает резкое снижение λ с 38 до 18 См моль⁻¹ см² при $C_{ЛС}$ 0.03 и с 28 до 11 См моль⁻¹ см² при $C_{ЛС}$ 0.075 моль/дм³ (рис. 2 б). Последнее объясняется фазовым разделением, которое для систем ЛС–Н₂О–EtOH наступает при $\phi_{EtOH} \sim 30$ –35%, а в системах ЛС–Н₂О–Ас – на порядок ниже, т.е. при $\phi_{Ac} \sim 3.0$ –3.5%. Введение органических жидкостей в водный раствор ЛС оказывает влияние и на вязкость исследуемой системы. Так, введение 2–3 об. % этилового спирта в систему при постоянной ионной силе приводит к росту числа вязкости вследствие некоторого увеличения размеров макромолекул (рис. 2в). Новые порции ($\phi = 7$ –8 об. %) начинают постепенно играть роль осадителя, при этом $\eta_{уд}/C_{ЛС}$ обнаруживает тенденцию к уменьшению.

Неоднозначное изменение вязкости в водно-органических средах может быть обусловлено помимо процессов противоионной ассоциации взаимодействием растворителей друг с другом, избирательной адсорбцией одного из компонентов на цепи полимера, а также процессами структурообразования в растворах ЛС.

Таким образом, введение в водные растворы ЛС органических жидкостей приводит к смене режима поведения ЛС от смешанного полиэлектролитно-иономерного до иономерного, в котором оставшиеся свободные противоионы связываются посредством электростатических, а в дальнейшем диполь-дипольных взаимодействий в ионные пары с полимерной цепью ЛС. Стабилизация ионных пар и мультиплетов, вероятней всего, осуществляется посредством водородных связей, образование которых в исследуемых условиях неизбежно.

Для управления процессами ассоциации ЛС с целью получения частиц заданного размера важно знать, как изменяется гидродинамический диаметр ассоциатов и их заряд в зависимости от состава смешанных сред. Далее будут представлены распределение по размерам и ζ -потенциал самособирающихся ассоциатов ЛС в водно-солевой и водно-органических средах.

Динамическое светорассеяние ЛС в водных растворах, как и в ряде более ранних работ [24, 25], показывает бимодальное распределение ско-

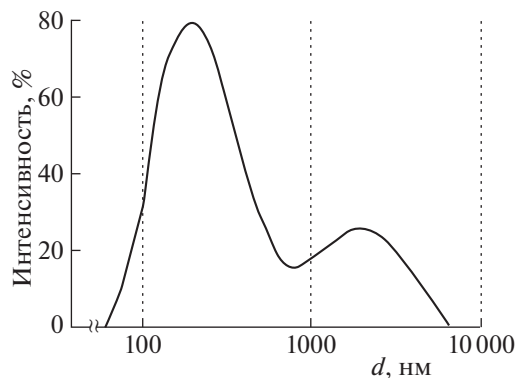


Рис. 3. Характерная автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света и соответствующее ей бимодальное распределение частиц ЛС: на примере раствора с $C_{\text{ЛС}} = 0.003$ моль/дм³.

рости распада, соответствующее быстрому и медленному режимам растворения (рис. 3). Происхождение быстрой моды обусловлено трансляционной самодиффузией молекул ЛС. Наличие медленной моды является следствием кулоновских [26], гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей [27]. ζ -Потенциал в максимуме бимодального распределения составляет -32.6 ± 2.1 при рН 5.2–5.6 соответственно.

Для исследования адекватного размера частиц ЛС, как и в случае гидродинамических свойств, необходимо устранить полиэлектролитные эффекты введением низкомолекулярной соли. При добавлении КСl в водный раствор ЛС пик скорости затухания для быстрой моды изменяется незначительно, а пик для медленной моды с увеличением ионной силы подавляется и совсем исчезает. При этом средний гидродинамический размер d частиц ЛС уменьшается (рис. 4, кривая 1).

Следует ожидаемой тенденции и изменение электрофоретической подвижности ЛС. При возрастании ионной силы ($C_{\text{КСl}} = 0.1$ – 2.8 М) ζ -потенциал отрицателен и непрерывно уменьшается с абсолютными значениями от $\sim -29 \pm 1.6$ мВ до $\sim -10 \pm 1.0$ мВ (рис. 4, кривая 2). Последнее указывает на уменьшение плотности заряда на поверхности частиц ЛС и неполное (наличие остаточного заряда) экранирование отрицательных зарядов на полиэлектролитной цепи.

Как введение индифферентных электролитов, так и введение органических жидкостей в водные растворы ЛС вследствие, описанных выше электростатических взаимодействий (переход в иономерный режим) должно приводить к снижению поверхностного заряда растворенных макромолекул [28]. В обоих случаях, отталкивающие электростатические силы ослабляются, в результате чего интенсифицируются гидрофобные взаимодействия, приводящие к ассоциации, агрегации и

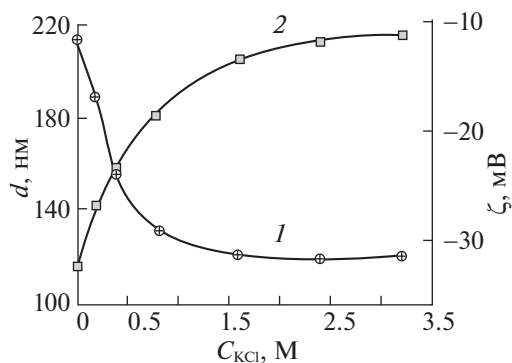


Рис. 4. Влияние ионной силы на средний гидродинамический размер и ζ -потенциал дисперсий ЛС: $C_{\text{ЛС}} = 0.003$ моль/дм³.

осаждению полимерной фазы ЛС. Последнее выражается и в увеличении гидродинамического размера дисперсий ЛС (рис. 5), а в случае использования EtOH — индекса полидисперсности. Максимального размера ~ 370 – 380 нм с индексом полидисперсности 0.6 ассоциаты ЛС достигают при содержании $\varphi_{\text{EtOH}} = 28$ об. %.

Размер агрегатов ЛС в водно-ацетоновых средах при содержании φ_{Ac} на порядок ниже оказывается сопоставимым с характеристиками агрегатов, сформированных в водно-спиртовых средах (рис. 4 б). PDI с увеличением φ_{Ac} от 0.3 до 3.0 об. %, снижается от ~ 0.25 до ~ 0.18 .

Введение в водные системы ЛС от 3 до 28 об. % этанола снижает величину ζ -потенциала ассоциатов ЛС с -33 ± 1.9 до -28 ± 1.4 мВ с некоторым минимумом (-18 ± 2.4 мВ) при $\varphi_{\text{EtOH}} \sim 3.1$ – 12.0 об. %.

Несколько иной тенденции следует изменение ζ -потенциала в системах ЛС–H₂O–Ac. Добавка ацетона на уровне 0.2–0.3 об. % приводит к снижению поверхностного заряда частиц и ассоциатов ЛС, ζ -потенциал в среднем уменьшается на 5–7 мВ. Однако дальнейшее увеличение содержания Ac в системе приводит к возрастанию электрофоретической подвижности. При этом ζ -потенциал дисперсий ЛС (по абсолютному значению) возрастает на 19–20 мВ. Такое изменение ζ -потенциала с учетом изменения удельной электропроводности в идентичных условиях возможно обуславливается преобразованием конфигурации цепей и перегруппировкой полярных групп макромолекул ЛС.

Таким образом, добавление в водные растворы ЛС органических жидкостей EtOH/Ac интенсифицирует ассоциативные процессы ЛС. Вследствие таких супрамолекулярных сборок в водно-спиртовых средах образуются высокодисперсные ассоциаты со средним гидродинамическим диа-

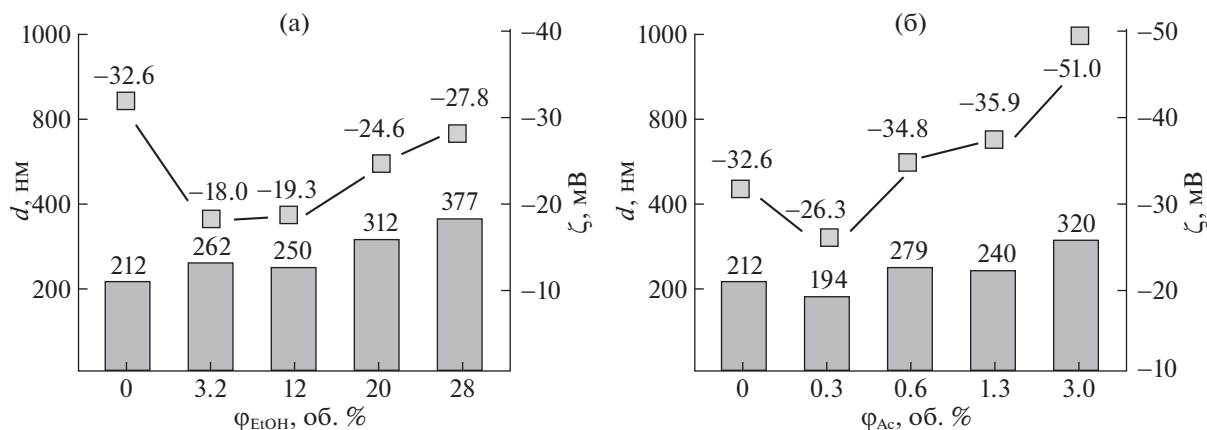


Рис. 5. Влияние органических жидкостей EtOH (а)/Ac (б) на средний гидродинамический размер и ζ -потенциал дисперсий ЛС: $C_{\text{ЛС}} = 0.005$ моль/дм³.

метром 200–400 нм и низким поверхностным зарядом, а в водно-ацетоновых средах – ассоциаты близкие по размеру к вышеописанным, но с низким индексом полидисперсности и высоким поверхностным зарядом.

Для визуализации частиц и ассоциатов ЛС из смешанных водно-органических сред различными способами выделяли нанопорошки и исследовали их с использованием СЭМ.

Исследование воздушно-сухих образцов ЛС, выделенных из смешанных водно-органических сред

Согласно СЭМ на морфологию и размер выделенных нано- и микроструктур оказывает влияние концентрация ЛС, природа (EtOH/Ас) и метод введения органической жидкости (распыление на поверхность/введение в объем раствора полимера). Так, при $C_{\text{ЛС}} < 0.04$ г/дм³ на подложке образуется малое количество частиц, а при $C_{\text{ЛС}} > 1$ г/дм³ вследствие стесненной коагуляции дисперсий фиксируются множественные агрегаты, что затрудняет достоверное определение их морфологии и размера. Поэтому в дальнейшем используются растворы с $C_{\text{ЛС}} 0.04–1.00$ г/дм³.

При распылении водных растворов ЛС на поверхность EtOH (рис. 6а), формируются изометричные наночастицы сферической формы и преимущественным размером 40–60 нм. При введении EtOH в объем водного раствора до опалесценции дисперсий ЛС (объемное соотношение 6–3 : 1) образуются полидисперсные наноразмерные индивидуальные частицы (40–60 нм) и кластеры (≤ 300 нм) сферической формы.

Водно-ацетоновые среды

Из раствора ЛС на поверхности Ас (рис. 6б) формируются везикулы радиусом от 20 до 400 нм. Из опалесцирующих суспензий ЛС–вода–Ас образуются везикулы и некоторое количество наночастиц (рис. 6в, г). Отметим, что везикулы, выделенные из опалесцирующих суспензий более полидисперсны, чем полученные распылением раствора ВМФ на поверхность Ас. Образование везикул в смешанных водно-ацетоновых средах со структурой “мягкое ядро–оболочка” наблюдалось и в исследовании [29]. Вероятно, формирование подобных структур, отражающее амфифильное строение ЛС, происходит вследствие процессов мицеллообразования в водно-ацетоновых средах.

Таким образом, можно заключить, что на основе ЛС в смешанных водно-органических средах возможно получение дисперсий размером 200–400 нм и различных по морфологии самособирающихся нано- и субмикроструктур. Потенциал полученных частиц и везикул во всем диапазоне размеров может быть весьма огромен: от получения высокоселективных веществ и сорбентов до создания нанороботов, действующих в живых организмах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трехмерный сетчатый полиэлектrolит природного происхождения – сульфитный лигнин или лигносульфонат является примером самоорганизующейся структурированной на микро- и наноуровнях полимерной системы.

Движущими силами самоорганизации макромолекул ЛС являются нековалентные межмолекулярные взаимодействия различной природы: гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные

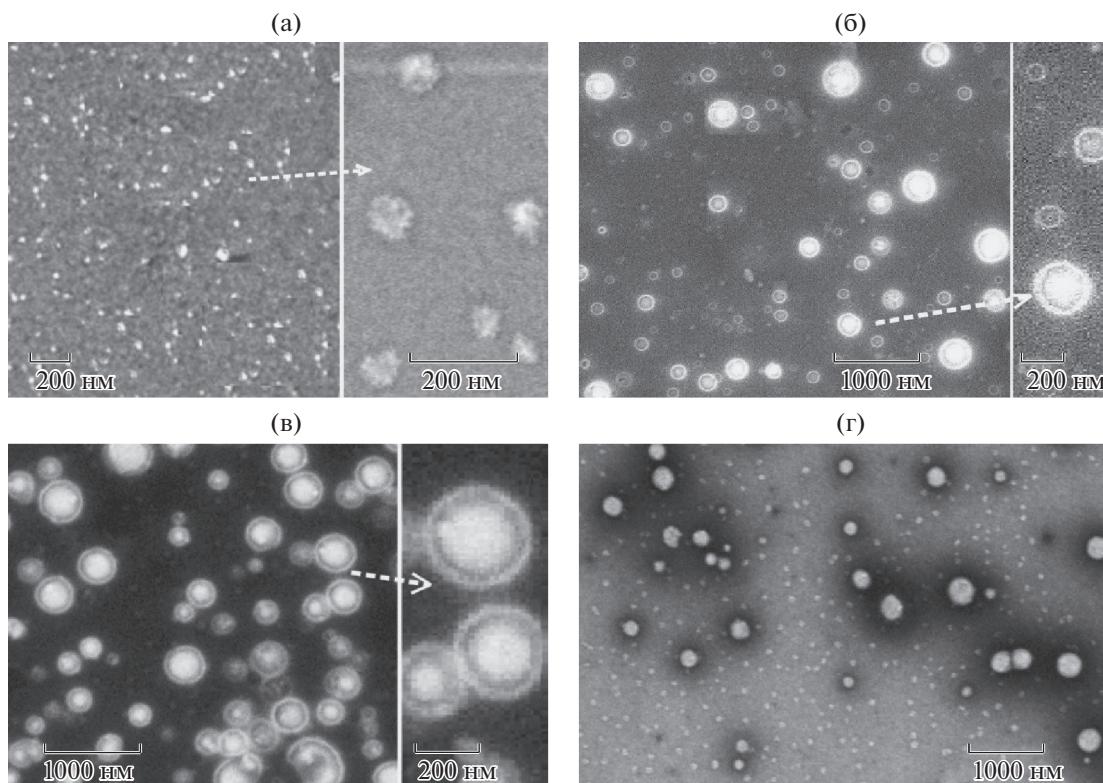


Рис. 6. СЭМ-фотографии самособирающихся нано- и субмикроструктур ЛС, сформированных из смешанных водно-органических сред: а, б – на поверхности EtOH/Ac ($\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}/\text{Ac} = 1:3$), (в, г) – из опалесцирующих систем $\text{ЛС}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ac}$ ($1:6$); $C_{\text{ЛС}} 0.8 \text{ г/дм}^3$.

связи. Особую роль играют и электростатические взаимодействия, обусловленные наличием сульфонатной группы ЛС, приводящие к смене режимов поведения ионсодержащих макромолекул: от полиэлектролитно-иономерного в водной среде до иономерного в водно-органических средах. При этом макромолекулы ЛС претерпевают ассоциативные превращения, в результате которых формируются нано- и микроstructures. Изменяя концентрацию ЛС, природу (EtOH/Ac), содержание ($\Phi_{\text{EtOH}/\text{Ac}} = 0.60-73.0 \text{ об. \%}$), метод введения органической жидкости, возможно управлять процессами самосборки и получать водные дисперсии или воздушно-сухие нанопорошки ЛС с различным размером (40–500 нм) и морфологией (наночастицы, везикулы).

Исследование выполнено в рамках госзадания РФ по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruwoldt J.A.* // *Surfaces*. 2020. V. 3. № 4. P. 622. <https://doi.org/10.3390/surfaces3040042>
2. *Myrvold B.O.* // *Tappi J.* 2007. V. 6. № 11. P. 10.
3. *Che C., Vagin M., Ail U. et al.* // *Adv. Sus. Sys.* 2019. V. 3. № 9. P. 1900039. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900039>
4. *Oveissi F., Fatehi P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 32. P. 42336. <https://doi.org/10.1002/app.42336>
5. *Wang M., Liu X., Song P. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 128. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.167>
6. *Wang X., Zhou Z., Guo X. et al.* // *RSC advances*. 2016. V. 6. № 42. P. 35550. <https://doi.org/10.1039/C6RA03398A>
7. *Etman S.M., Abdallah O.Y., Mehanna R.A., Elnaggar Y.* // *Int. J. Pharm.* 2020. V. 578. P. 119097. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119097>
8. *Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B.* // *Biomacromolec.* 2021. V. 22. № 8. P. 3323. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00441>
9. *Deng Y., Feng X., Yang D. et al.* // *BioResources*. 2012. V. 7. P. 1145.
10. *Rezanowich A., Yean W.Q., Goring D.A.I.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. V. 8. P. 1801. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080429>
11. *Mishra P.K., Ekielski A.* // *Colloids and Interfaces*. 2019. V. 3. № 2. P. 52. <https://doi.org/10.3390/colloids3020052>

12. *Lugovitskaya T.N., Naboychenko S.S.* // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 602. P. 125127.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125127>
13. *Manning G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 3. P. 924.
<https://doi.org/10.1063/1.1672157>
14. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // *Macromol.* 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
<https://doi.org/10.1021/ma00110a021>
15. *Volkov E.V., Filippova O.E., Khokhlov A.R.* // *Colloid J.* 2004. V. 66. № 6. P. 663.
<https://doi.org/10.1007/s10595-005-0003-x>
16. *Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2007. V. 49. № 9. P. 1053.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X07090131>
17. *Gordievskaya Y.D., Kramarenko E.Y., Gavrilov A.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 46. P. 26296.
<https://doi.org/10.1039/D1CP03167H>
18. *Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M.* // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 227. P. 118773.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
19. *Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V., Naboychenko C.C.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. № 9. P. 1553.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
20. *Закус Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Монография. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
<https://booksee.org/book/468100>
21. *Belda R., Herraes J.V., Diez O.A.* // *Phys. Chem. Liq.* 2005. V. 43. P. 91.
<https://doi.org/10.1080/00319100512331327342>
22. *Tang Q., Zhou M., Yang D., Qiu X.* // *J. Polym. Res.* 2015. V. 22. P. 50.
<https://doi.org/10.1007/s10965-015-0689-3>
23. *Rezanowich A., Goring D.A.I.* // *J. Colloid Sci.* 1960. V. 15. P. 452.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(60\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90049-0)
24. *Qian Y., Deng Y., Guo Y. et al.* // *Holzforschung.* 2015. V. 69. № 4. P. 377.
<https://doi.org/10.1515/hf-2014-0105>
25. *Qian Y., Deng Y., Qiu X. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1515/hf-2014-0004>
26. *Förster S., Schmidt M., Antonietti M.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 5. P. 781.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90036-X)
27. *Sedlak M.* // *Macromol.* 1993. V. 26. № 5. P. 1158.
<https://doi.org/10.1021/ma00057a040>
28. *Vainio U., Lauten R.A., Haas S. et al.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 2465.
<https://doi.org/10.1021/la204479d>
29. *Zhong X., Qian Y., Huang J. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 10. P. 2731.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04939>