

Научная статья

УДК 661.183.1

DOI: 10.37482/0536-1036-2023-6-190-203

Сорбционно-структурные свойства аэрогельных материалов на основе биополимеров

О.С. Бровко[✉], канд. хим. наук, вед. науч. сотр., доц.;

ResearcherID: [AAF-5387-2019](https://orcid.org/0000-0002-1961-7831), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1961-7831>

И.А. Паламарчук¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.;

ResearcherID: [AAF-5454-2019](https://orcid.org/0000-0002-2947-1370), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2947-1370>

Н.А. Горшкова¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.;

ResearcherID: [AAF-5411-2019](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>

Н.И. Богданович², д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: [A-4662-2013](https://orcid.org/0000-0002-5374-2943),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5374-2943>

А.Д. Ивахнов^{1,2}, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаврова УрО РАН, просп. Никольский, д. 20, г. Архангельск, Россия, 163020; brovko-olga@rambler.ru[✉], irpalamarchuk@mail.ru, nat.gorshkova@mail.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; n.bogdanovich@narfu.ru, ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.05.23 / Одобрена после рецензирования 20.06.23 / Принята к печати 27.06.23

Аннотация. В настоящее время для выведения избыточного количества тяжелых металлов и токсинов из живых организмов успешно применяются аэрогельные материалы в качестве энтеро- и аппликационных сорбентов. Неисчерпаемой сырьевой базой для создания аэрогельных материалов являются природные биополимеры альгинат и хитозан, а также различные производные лигнина. На их основе разработано значительное количество сорбционных материалов и раневых покрытий различных типов, что связано не только с широким спектром физико-химических свойств названных полимеров и их уже доказанной медико-биологической активностью, но и с распространенностью и возобновляемостью сырьевых источников для производства данных полимеров, простотой извлечения, возможностью достижения высокой степени очистки и сравнительно невысокой ценой. Ключевой стадией синтеза аэрогельных материалов является формирование прочного гидрогеля – каркаса. Один из технологических приемов – получение интерполиэлектrolитного армирующего гидрогеля. В работе предложены 2 упаковочные модели формирования структуры интерполиэлектrolитных комплексов на основе пар биополимеров: «альгинат натрия – хитозан» и «лигносульфонат натрия – хитозан». Первая модель – блочная, при которой структура формируется за счет ионных связей между карбоксильными группами альгината натрия и аминогруппами хитозана, а также кооперативной системы водородных связей и дисперсионных взаимодействий. Вторая модель – агрегационно-трубчатая, структура которой образуется посредством ионных связей между сульфогруппами (в составе палочкообразных надмолекулярных структур лигносульфоната натрия) и аминогруппами хитозана, а также водородных

связей и дисперсионных взаимодействий. При высушивании интерполиэлектrolитных комплексов в сверхкритических условиях формируются прочные фазовые контакты, при этом изменения в структуре геля становятся необратимыми. В результате получены гидрофобные микро- и мезопористые 2-компонентные аэрогелевые материалы, различающиеся внутренней структурой. Аэрогелевые материалы, структура которых образована по 1-й из названных моделей, характеризуются фибриллярной структурой, а по 2-й – структурными элементами сферической формы. Полученные аэрогелевые материалы обладают высокой сорбционной активностью по отношению к воде и широкому кругу тяжелых металлов и низкомолекулярных токсинов. Цель работы – исследование структурно-сорбционных свойств аэрогелевых материалов, основа которых – биополимеры различной структурной организации. Значительное увеличение сорбционной активности аэрогелевых материалов «альгинат натрия – хитозан» в сравнении с «лигносульфонат натрия – хитозан» связано, по-видимому, с их различной надмолекулярной структурой. Действует совокупность механизмов сорбции: намокание, всасывание, диффузия, осмотические явления и химическое взаимодействие, обусловленное высокопористой структурой аэрогелевых материалов и наличием сорбционно-активных центров.

Ключевые слова: биополимеры, лигносульфонат натрия, альгинат натрия, хитозан, аэрогелевые материалы, металлы, краситель, сорбция

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФ № 23-23-10021.

Для цитирования: Бровко О.С., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Богданович Н.И., Ивахнов А.Д. Сорбционно-структурные свойства аэрогелевых материалов на основе биополимеров // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 6. С. 190–203. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-6-190-203>

Original article

Sorption and Structural Properties of Aerogel Materials Based on Biopolymers

Olga S. Brovko¹✉, Candidate of Chemistry, Leading Research Scientist, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [AAF-5387-2019](https://orcid.org/0000-0002-1961-7831), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1961-7831>

Irina A. Palamarchuk¹, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [AAF-5454-2019](https://orcid.org/0000-0002-2947-1370), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2947-1370>

Natalia A. Gorshkova¹, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [AAF-5411-2019](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>

Nikolay I. Bogdanovich², Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [A-4662-2013](https://orcid.org/0000-0002-5374-2943),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5374-2943>

Artem D. Ivakhnov^{1,2}, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Nikolsky, 20, Arkhangelsk, 163020, Russian Federation; brovko-olga@rambler.ru✉, irpalamarchuk@mail.ru, nat.gorshkova@mail.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; n.bogdanovich@narfu.ru, ivahnov-tema@yandex.ru

Received on May 24, 2023 / Approved after reviewing on June 20, 2023 / Accepted on June 27, 2023

Abstract. Nowadays aerogel materials (AM) are successfully used as entero- and applicative sorbents to eliminate excessive amounts of heavy metals and toxins from living organisms. Natural biopolymers alginate and chitosan, as well as various lignin derivatives are an inexhaustible raw material base for the creation of AM. A significant number of sorption materials and wound coatings of various types have been developed on their basis, which is associated not only with a wide range of physicochemical properties of these polymers and their already proven biomedical activity, but also with the prevalence and renewability of raw material sources for the production of these polymers, ease of extraction, the possibility of achieving a high degree of purification and relatively low price. The key stage in the AM synthesis is the formation of a strong hydrogel which is the AM framework. One of the technological methods is to obtain interpolyelectrolyte solid hydrogel. The paper proposes two different packaging models for the formation of the structure of interpolyelectrolyte complexes (IPEC) based on biopolymers pairs: sodium alginate (ALNa)–chitosan (CT) and sodium lignosulfonate (LSNa)–CT. The first model is a block model, in which the structure is formed due to ionic bonds between the carboxyl groups of ALNa and amino groups of CT, as well as a cooperative system of hydrogen bonds and dispersion interactions. The second model is an aggregation-tubular model, the structure of which is formed through ionic bonds between sulfogroups (within the rod-shaped supramolecular structures of LSNa) and amino groups of CT, as well as hydrogen bonds and dispersion interactions. Upon the process of IPEC drying under supercritical (SC-) conditions, strong phase contacts are formed, and the changes in the gel structure become irreversible. As a result, hydrophobic micro- and mesoporous two-component AMs differing in internal structure were obtained. AM ALNa–CT are characterized by fibrillar structure, and LSNa–CT – by structural elements of spherical shape. The obtained AM ALNa–CT and LSNa–CT have high sorption activity towards water and a wide range of heavy metals and low molecular weight toxins. The purpose of the work is to study the structural and sorption properties of AM based on biopolymers of various structural organization. A significant increase in the sorption activity of AM ALNa–CT in comparison with LSNa–CT is apparently due to their different supramolecular structure. There is a combination of several sorption mechanisms such as wetting, absorption, diffusion, osmotic phenomena and chemical interaction due to the highly porous structure of AM and the presence of sorption-active centers.

Keywords: biopolymers, lignosulfonate, alginate, chitosan, aerogel materials, metals, dyes, sorption

Acknowledgements: The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant No. 23-23-10021.

For citation: Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Gorshkova N.A., Bogdanovich N.I., Ivakhnov A.D. Sorption and Structural Properties of Aerogel Materials Based on Biopolymers. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2023, no. 6, pp. 190–203. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-6-190-203>

Введение

Создание новых сорбционных аэрогельных материалов (AM) является актуальной областью науки, технологии и медицины. Аэрогели представляют собой класс высокопористых материалов 3-мерной разветвленной структуры с низкой плотностью и способностью сорбировать большое количество органических жидкостей, минеральных и токсичных веществ, в десятки и сотни раз превышающих собственную массу материала [14, 24]. Роль сорбционных мате-

риалов в медицине значительна. Благодаря высокоразвитой пористой структуре АМ эффективно используются для детоксикации живых организмов и при гемо-, энтеро- и аппликационной сорбции. В качестве неисчерпаемой сырьевой базы для создания АМ выступают природные биополимеры альгинат, хитозан, а также различные производные лигнина, в частности сульфированные лигнины – лигносульфонаты. Выбор перечисленных биополимеров обусловлен тем, что они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки воды, энтеросорбентам: отсутствие токсичных компонентов в материале, хорошие сорбционные свойства, высокая скорость поглощения, невысокая стоимость и доступность сырья.

Лигнины относятся к числу важнейших компонентов растительной ткани, их полимерная структура (сверхразветвленная, звездообразная, линейная) зависит от многих факторов. Мономерным звеном лигнина принято считать фенилпропановую единицу. Технические лигнины можно рассматривать как полимеры, полученные в результате гидролиза или делигнификации древесины (в щелочной либо кислой среде). Спектр адсорбционной активности лигнина включает токсины экзо- и эндогенной природы, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы, радионуклиды, аммиак, двухзарядные катионы. Опыт клинического применения лигнина, в т. ч. с целью выведения токсичных металлов, приведен в монографии [8]. Также известно, что лигниновые сорбенты довольно успешно использовались в период чернобыльской катастрофы в зоне радиоактивного заражения [7]. К настоящему времени энтеросорбенты на основе лигнинов («Полифепан», «Лигносорб», «Фильтрум», «Лактофильтрум») прошли клиническую апробацию в различных медицинских учреждениях для лечения большого количества заболеваний и их осложнений [7].

Соли альгиновых кислот (альгинаты), а также хитин и хитозан (ХТ) – это природные полимеры, получаемые из морских биоресурсов, которым в настоящее время наибольшее внимание уделяется фармацевтическими учреждениями, а также при разработке лекарств или в области исследований, связанных с медициной. Альгинаты производят из бурых морских водорослей. Благодаря способности связывать и выводить из организма радионуклиды, тяжелые металлы и различные токсины альгинаты применяют в качестве сорбентов, наиболее распространенным среди которых является лекарственный препарат «Альгисорб» [17]. Кроме этого, способность адсорбировать воду позволяет использовать альгинатные гидрогели в качестве средств для достижения гемостаза и местного лечения ран, в т. ч. хронических незаживающих [11, 16]. Хитин – главный компонент панцирей ракообразных и насекомых, по структуре идентичен целлюлозе. Дезацетилированное производное хитина – ХТ – связывает токсины, соли тяжелых металлов, желчные кислоты, благоприятно влияет на липидный обмен [22, 23, 25]. Так, клинические испытания пленочных образцов ХТ показали высокую эффективность при заживлении ожоговых ран II–III А, Б степеней [1]. Однако в силу своих физико-химических свойств перечисленные биополимеры мало пригодны для получения пористых сорбентов с удовлетворительными прочностными и морфологическими характеристиками. Решением стало получение 2-компонентных АМ, сочетающих жесткость и контролируемую пористость с многообразием сорбционных свойств.

Синтез АМ, как правило, включает несколько стадий: получение гидрогеля, его созревание, обмен растворителя в порах геля и сушку с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂), в результате которой происходит диффузионное замещение органического растворителя внутри геля на СК-СО₂ [2]. Формируются прочные фазовые контакты, при этом изменения в структуре геля становятся необратимыми [4, 20, 21]. В связи со сказанным ключевой стадией синтеза пористых матриц на основе биополимеров является построение прочного каркаса гидрогеля, поскольку от этого зависит способность материала противостоять усадочным напряжениям в процессе сушки [21].

Перспективным способом получения гидрогелей является метод интерполимерного комплексообразования [12, 19]. В результате взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭ) формируется интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК) – дисперсная фаза, когда поры заполнены дисперсионной средой, каркас будущего АМ [4, 19–21]. На стадии синтеза ИПЭК закладываются размерные и структурные характеристики АМ, которые в дальнейшем определяют пространственную структуру и физико-химические свойства АМ (впитывающая способность, диффузионные свойства, химическое взаимодействие). Благодаря указанным свойствам данные материалы могут служить универсальной матрицей, удовлетворяющей требованиям к получению на ее основе сорбционных материалов медицинского назначения. Следует отметить, что до недавнего времени данных о сорбционно-структурных свойствах 2-компонентных АМ практически не было.

В настоящей работе мы провели сравнительное изучение сорбционных свойств АМ, полученных на основе пар биополимеров различной структурной организации: лигносульфоната натрия со сверхразветвленной структурой; альгината натрия и ХТ – с линейной. Преимуществом разветвленных ПЭ является возможность создания высокой локальной плотности заряда и, соответственно, получения на их основе компактных ИПЭК, а далее порошковых АМ, основным свойством которых является наличие развитой внутренней пористости. На основе ПЭ линейной структурной организации получают полимерные сорбенты волокнистой структуры. Их характеризует высокая эластичность, развитая система транспортных пор, что значительно увеличивает площадь взаимодействия материала и жидкости и напрямую влияет на сорбционную емкость.

Цель – исследование структурно-сорбционных свойств АМ на основе биополимеров различной структурной организации и оценка возможности дальнейшего использования данных АМ для энтеро- и аппликационной сорбции.

Объекты и методы исследования

В работе использовали лигносульфонат натрия (ЛСNa) с молекулярной массой (ММ) 67 кДа, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжма. Очистку образца от низкомолекулярных примесей проводили методом ультрафильтрации на лабораторной установке типа ФМ 02-1000 с перемешиванием [3]. ХТ (ООО «Био-прогресс», Московская обл.) получен из панцирей крабов, протонирован в 2%-й уксусной кислоте, ММ – 150 кДа. Альгинат натрия (АЛNa), АО «Архангельский опытный водорослевый комбинат», выделен из бурых водорослей

Белого моря, ММ – 70 кДа. Подробные характеристики образцов ЛСNa, ХТ и АЛNa приведены в работе [19].

ИПЭК получали смешением водного раствора анионоактивного ЛСNa (АЛNa) и уксуснокислого раствора катионоактивного ХТ при различных мольных соотношениях. Расчет мольного состава реакционной смеси (моль/моль) проводили по формуле

$$Z = \frac{C_{\text{ХТ}}^{\text{см}}}{C_{\text{АЛNa(ЛСNa)}}^{\text{см}}},$$

где $C^{\text{см}}$ – мольные концентрации ПЭ в смеси.

АМ получены при эквимольном соотношении ПЭ ($\text{NH}_3^+/\text{COOH}(-\text{SO}_3^-) = 1,0$) [19]. Далее водная фаза в структуре ИПЭК была заменена на органическую – ацетон (х.ч.). Образцы высушивали в токе CO_2 , находящемся в сверхкритическом состоянии: температура – 40 °С, давление – 10 МПа, скорость потока – 1 мл CO_2 /мин, – на установке MV-10ASFE (Waters, США) [18]. Продолжительность сушки составляла 12 ч.

Определение ζ -потенциала водных дисперсий ИПЭК осуществляли методом электрофореза, размера частиц – методом динамического светорассеяния на приборе Nanopartica Sz-100 (Horiba, Япония).

Влагопоглощение материалов изучали гравиметрическим методом в дистиллированной воде. Материалы погружали в чашу с раствором, накрывали крышкой и выдерживали в термостате при температуре 37 °С. Образцы перед взвешиванием промокали фильтровальной бумагой. Результаты оценивали по показателю степени набухания (г/г), который рассчитывали по формуле

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1, m_2 – масса аэрогеля до и после набухания соответственно, г.

Электронно-микроскопические исследования АМ. Снимки образцов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma VP Zeiss (Швейцария) с ускоряющим напряжением 10 кВ и детектором InLens. Для повышения контрастности снимков на поверхность образцов с помощью устройства Q150TES (Quorum Technologies, Германия) наносили платиново-палладиевое покрытие толщиной до 5 нм.

Снимки образцов на атомно-силовом микроскопе (АСМ) MultiMod 8 (Bruker Corp., Германия) выполняли с помощью кантилевера Veeco (Si модифицированный Sb), жесткость зонда – 62 Н/м, частота колебаний – 354 кГц. Режим сканирования – PeakForce.

Параметры пористой структуры синтезированных материалов получали методом низкотемпературной адсорбции азота (77,4 К) на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Образец предварительно подвергали дегазации при 90 °С в течение 2 ч до остаточного давления 0,6...0,7 МПа. Навеска образцов для анализа составляла 50±5 мг. Обработку полученных изотерм проводили с использованием различных расчетных методов: расчет удельной поверхности, суммарного объема пор и средней ширины пор выполняли по методу Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ); t-plot метод использовали для определения площади поверхности мезопор и оценки объема микропор; методы Horvath–Kawazoe (НК) и Баррета–Джойнера–Халенда

(ВН) применяли для оценки распределения пор по размерам (для микро- и мезопор соответственно). Объем мезопор находили по разности суммарного объема сорбирующих пор и объема микропор. Погрешность измерения составила 0,5 %.

Сорбционные свойства АМ оценивали статическим методом. Определение остаточного содержания красителей метиленового голубого (МГ) и конго красного (КК) проводили колориметрическим методом, а катионов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Hg(II) – методом комплексонометрического титрования по общепринятым методикам [13]. Сорбционную емкость АМ (мг/г) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C - C_{\text{равн}})V}{m},$$

где C и $C_{\text{равн}}$ – концентрации вещества в объеме раствора до и после адсорбции, мг/л; V – объем раствора адсорбтива, взятого для контактирования с АМ, л; m – масса АМ, г.

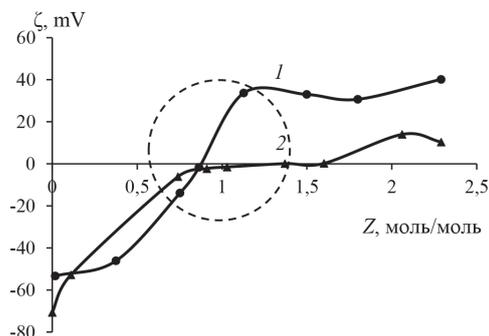
Результаты исследования и их обсуждение

Гидрогели представляют собой 3-мерную сетчатую структуру, состоящую из сшитых макромолекул полимеров и обладающую способностью поглощать растворы большого объема. В зависимости от структуры и вида сушки гидрогели могут быть получены в форме пленки, порошка или каркасного аэрогеля [19]. Один из методов сшивки биополимеров – метод интерполимерного комплексообразования, на эффективность которого влияют различные факторы: структура и степень ионизации ПЭ, природа функциональных групп, рН среды, силы межмолекулярных взаимодействий и т. д. Как правило, структурные переходы в подобных реакциях объясняются не только электростатическими (кулоновскими) взаимодействиями противоположно заряженных функциональных групп полимеров, но и кооперативной системой Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородных связей [6].

Морфология ИПЭК в значительной степени определяется структурой и конформацией взаимодействующих пар ПЭ в растворе [5]. Линейный жесткоцепной биополимер ХТ обладает гелеобразующими и флокулирующими свойствами, а образующийся ИПЭК эквимолярного состава ЛСNa–ХТ выделяется в виде мелкодисперсного гелеобразного осадка – матрицы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах комплекса с формированием между ними полимерных мостиков, что приводит к более полному отделению осадка от жидкой фазы (ζ -потенциал водной дисперсии ИПЭК ЛСNa–ХТ эквимолярного состава имеет небольшой положительный заряд, что иллюстрирует рис. 1). В результате получается рыхлый агрегат – флокула, в которой частицы не имеют непосредственного контакта между собой. АЛNa и ХТ – полимеры с линейной цепью и большим количеством гидроксильных групп. В области составов, близких к стехиометрии (значение ζ -потенциала приближается к 0), протекает кооперативная полиэлектролитная реакция, которая также сопровождается образованием ИПЭК. Гель созревает в течение суток. Гели получают непрозрачными, молочно-белого цвета.

Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала водных дисперсий ИПЭК ЛСNa–ХТ (1) и АЛNa–ХТ (2) от мольного соотношения компонентов в смеси

Fig. 1. Dependence of electrokinetic potential of aqueous dispersions of IPEC LSNa–CT (1) and ALNa–CT (2) on the molar ratio of components in the mixture



Контроль процесса формирования ИПЭК ЛСNa–ХТ и АЛNa–ХТ был произведен методом АСМ. Анализ топографии поверхности ИПЭК, полученных при эквимольном соотношении противоположно заряженных ПЭ, показал, что структура ИПЭК зависит от конформационного состояния формирующих их ПЭ (рис. 2 а, б). В результате проведенных исследований предложены 2 упаковочные модели формирования структуры ИПЭК: АЛNa–ХТ и ЛСNa–ХТ. Первая модель – это блочная структура, которая формируется за счет образования ионных связей между карбоксильными группами АЛNa и аминогруппами ХТ, а также кооперативной системы водородных связей и дисперсионных взаимодействий. Вторая модель – это агрегационно-трубчатая структура, которая получается за счет образования ионных связей между сульфогруппами в составе палочкообразных надмолекулярных структур ЛСNa и аминогруппами ХТ, а также водородных связей и дисперсионных взаимодействий. Следует отметить, что характерное для АЛNa расположение частиц блоками и наличие палочкообразных структур (трубок), характерное для ЛСNa, сохраняется в структуре ИПЭК АЛNa–ХТ и ЛСNa–ХТ соответственно [19].

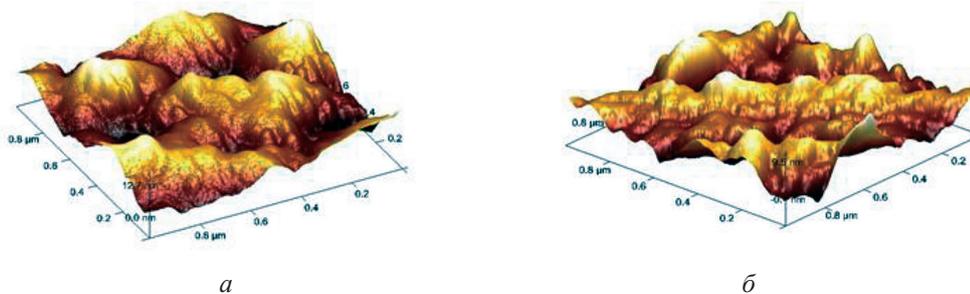


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности ИПЭК АЛNa–ХТ (а) и ЛСNa–ХТ (б)

Fig. 2. AFM-image of the surface of IPEC ALNa–CT (a) and LSNa–CT (b)

При высушивании дисперсий ИПЭК в СК-условиях получены 2-компонентные АМ. Внешне образец аэрогеля АЛNa–ХТ представляет собой волокнистый материал белого цвета в виде монолита, АМ состава ЛСNa–ХТ имеет вид мелкодисперсного порошка коричневого цвета.

Согласно СЭМ-исследованиям, образец АЛNa–ХТ имеет внутреннюю сложную многоуровневую структурную организацию: состоит из хаотически расположенных нанообъектов (фрагменты фибрилл) шириной 15...20 нм и длиной 50...80 нм, собранных в конгломераты различного размера, между которыми просматриваются пустоты, формирующие свой-

ственную данному образцу ажурную морфологию поверхности (рис. 3, *a*). Аэрогельные наноматериалы ЛСNa–ХТ (рис. 3, *б*) визуализируются как однородные по форме структурные элементы (частицы сферической формы), средний размер которых составляет 30...55 нм.

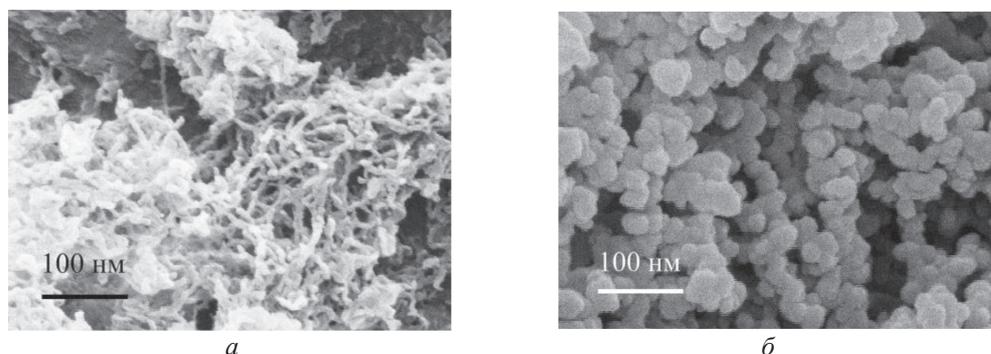


Рис. 3. Электронные микрофотографии АМ: *a* – АЛNa–ХТ; *б* – ЛСNa–ХТ

Fig. 3. Electronic micrographs of AM: *a* – ALNa–CT; *б* – LSNa–CT

Адсорбционно-структурные исследования показали, что АМ имеют развитую микро- и мезопористую структуру. Сравнительные результаты, характеризующие параметры пористой структуры АМ АЛNa–ХТ и ЛСNa–ХТ, приведены в таблице.

Параметры пористой структуры АМ ЛСNa–ХТ и АЛNa–ХТ

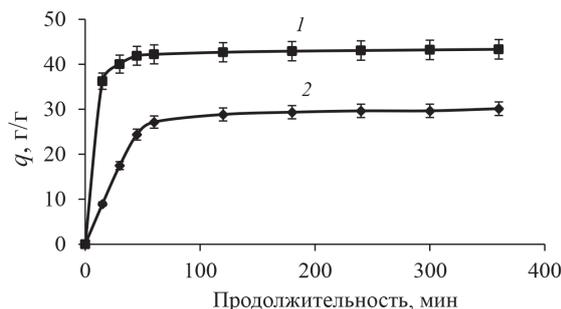
Parameters of the porous structure of AM LSNa–CT and ALNa–CT

АМ	Удельная поверхность, м ² /г			Общий объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
	общая	микропор	мезопор		
ЛСNa–ХТ	101±5	2±1	99±5	0,27±0,02	10,7±0,8
АЛNa–ХТ	260±15	11±4	249±13	1,24±0,12	20,2±1,9

Процесс набухания является самопроизвольным физическим (диффузионным) процессом, обусловленным развитой микро- и мезопористой структурой АМ. Полиэлектролитная природа АМ, высокая удельная поверхность, развитая микро- и мезопористая структура, значительное водопоглощение, широкий диапазон рН-устойчивости дают возможность применения новых 2-компонентных АМ для целей энтеро- и аппликационной сорбции.

При контакте с водной средой образец АМ ЛСNa–ХТ быстро и полностью диспергируется с образованием взвеси, что приводит к увеличению площади поверхности адсорбции воды, а образец АЛNa–ХТ сохраняет формуустойчивость, что объясняется различием структуры двух этих образцов. Кинетику набухания АМ изучали весовым методом. Модельной средой являлась дистиллированная вода. Представленные на рис. 4 результаты свидетельствуют о высокой скорости набухания образцов АЛNa–ХТ, при этом максимальное водопоглощение АМ АЛNa–ХТ (43 г/г) выше в 1,4 раза, чем ЛСNa–ХТ (30 г/г). Высокая сорбционная емкость АМ по отношению к воде позволяет отнести полученные материалы к суперадсорбентам.

Рис. 4. Кинетика влагопоглощения АМ: АЛNa–ХТ (1) и ЛСNa–ХТ (2)
 Fig. 4. Moisture absorption kinetics of AMs: ALNa–CT (1) and LSNa–CT (2)

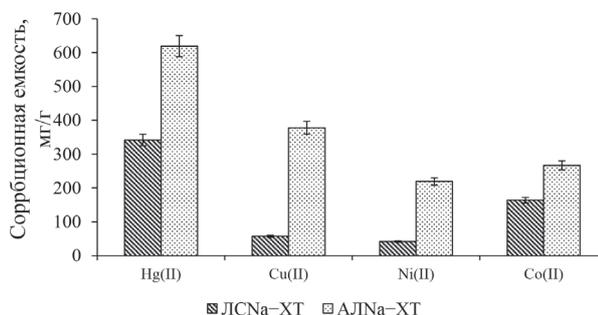


Таким образом, различная структурная организация АМ влияет на влагопоглощение и, соответственно, на их сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам и низкомолекулярным токсинам. Известно, что металлы поступают в живые организмы с водой, пищевыми продуктами и вдыхаемым воздухом. Распространение вышеперечисленных загрязнителей в окружающей среде обусловлено как геохимическими процессами, так и промышленным производством. В условиях увеличения техногенной нагрузки на окружающую среду применение энтеросорбентов позволяет восстанавливать, поддерживать и регулировать нормальное функционирование организма человека и животных.

В качестве модельных веществ (адсорбтивов) использовали ионы Cu(II), Ni(II), Co(II) и Hg(II). Сравнительные результаты определения статической сорбционной емкости АМ представлены на рис. 5.

Рис. 5. Сорбционная емкость АМ АЛNa–ХТ и ЛСNa–ХТ к ионам тяжелых металлов: Hg(II), Cu(II), Ni(II) и Co(II)

Fig. 5. Sorption capacity of AM ALNa–CT and LSNa–CT to heavy metal ions: Hg(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)



Наличие различных функциональных групп ПЭ в составе ИПЭК, развитая пористая структура ИПЭК определяют различные механизмы сорбции металлов: ионный обмен, комплексообразование, хемосорбцию и физическую сорбцию. АМ АЛNa–ХТ проявляют особое сродство и селективность к катионам меди: сорбционная емкость по отношению к этим катионам составляет 378 мг/г, а эффективность сорбции – 100 % (рис. 5). Следует отметить, что медицинский препарат «Альгисорб» совершенно неэффективен по отношению к меди [15]. Наблюдаемое различие в сорбционной емкости к ионам тяжелых металлов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Hg(II) АМ АЛNa–ХТ в сравнении с АМ ЛСNa–ХТ связано, по-видимому, с их разной надмолекулярной структурой и коррелирует с несопадающими значениями удельной поверхности и суммарного объема пор (см. таблицу). Кроме того, плотность адсорбционных центров выше у линейной пары АЛNa–ХТ.

В качестве моделей эндотоксинов и органических соединений средней (от 10 до 20 кДа) и низкой (до 900 Да) ММ использовали красители КК и МГ соответственно, выбор которых обусловлен их широким применением для оценки адсорбционных свойств пористых материалов и простотой определения [10, 18]. Эксперименты, проведенные на модельных системах, свидетельствуют о высокой скорости и эффективности адсорбционного действия изучаемых АМ. Предельная адсорбция по МГ составила 626 мг/г для АЛNa-ХТ и 213 мг/г для ЛСNa-ХТ (рис. 6), что сопоставимо с сорбционной активностью промышленных активных углей медицинского назначения [9]. Следует отметить, что сорбционная емкость АМ относительно МГ значительно выше, чем для КК (образцы ИПЭК получены при эквимольном соотношении противоположно заряженных функциональных групп ($\text{NH}_3^+/\text{-SO}_3^-$ (COOH^-) = 1,0)). Этот факт можно объяснить на основании сведений о том, что кислотно-основной индикатор МГ адсорбируется на активных центрах сорбентов как кислотного, так и основного характера, тогда как кислотный индикатор КК – на активных центрах преимущественно основного характера (АМ в своей структуре содержат химически связанный азот) [15, 18].

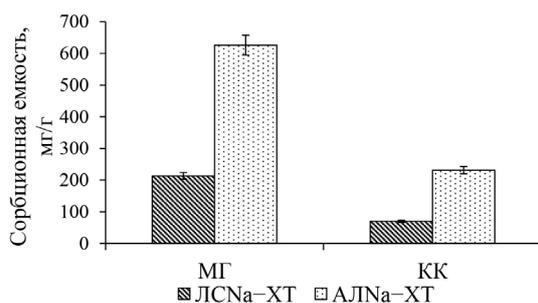


Рис. 6. Сорбционная емкость АМ АЛNa-ХТ и ЛСNa-ХТ к красителям МГ и КК

Fig. 6. Sorption capacity of AM ALNa-CT and LSNa-CT towards MB and CR dyes

Заключение

Таким образом, аэрогельные материалы, полученные по моделям «альгинат натрия – хитозан» и «лигносульфонат натрия – хитозан» характеризуются высокой сорбционной активностью по отношению к воде и широкому кругу маркеров, в т. ч. к тяжелым металлам и низкомолекулярным токсинам. Значительное увеличение сорбционной активности аэрогельных материалов «альгинат натрия – хитозан» в сравнении с «лигносульфонат натрия – хитозан» связано, по-видимому, с различной надмолекулярной структурой комплексов и аэрогельных материалов на основе каждой из названных моделей. Отмечена вся совокупность механизмов сорбции: намокание, всасывание, диффузия, осмотические явления и химическое взаимодействие. Полученные результаты показали, что исследуемые аэрогельные материалы обладают высокой адсорбционной активностью в отношении веществ-маркеров токсичных веществ и могут представлять интерес в качестве сорбентов (энтеросорбентов) в медицинской и ветеринарной практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Бузинова Д.А., Шиповская А.Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер.: Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, № 2. С. 42–46.
Buzinova D.A., Shipovskaya A.B. Sorption and Bactericidal Properties of Chitosan Films. *Izvestiya Saratovskogo universiteta* = Bulletin of the Saratov University, 2008, vol. 8, Ser. Chemistry. Biology. Ecology, no. 2, pp. 42–46. (In Russ.).
2. Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И. Получение материалов аэрогелевого типа на основе интерполимерного комплекса альгинат-хитозан с использованием сверхкритических флюидов // Сверхкрит. флюиды: теор. и практ. 2018. Т. 13, № 3. С. 83–89.
Valchuk N.A., Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Ivakhnov A.D., Chukhchin D.G., Bogdanovich N.I. Preparation of Aerogel Materials Based on Alginate-Chitosan Interpolymer Complex Using Supercritical Fluids. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 2018, vol. 13, no. 3, pp. 83–89. (In Russ.).
3. Вишнякова А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока // Экология и пром-сть России. 2009. № 8. С. 37–39.
Vishnyakova A.P., Brovko O.S. Application of Ultrafiltration for Clearing, Concentration and Fractionating of Lignosulphonates of Sulfite Lye. *Ekologia i promyshlennost Rossii* = Ecology and Industry of Russia, 2009, no. 8, pp. 37–39. (In Russ.).
4. Горшкова Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Богданович Н.И., Чухчин Д.Г. Формирование надмолекулярной структуры композиционного аэрогеля на основе альгината натрия и хитозана // Сверхкрит. флюиды: теор. и практ. 2020. Т. 15, № 3. С. 11–20.
Gorshkova N.A., Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Ivakhnov A.D., Bogolitsyn K.G., Bogdanovich N.I., Chukhchin D.G. Formation of a Supramolecular Structure of a Composite Aerogel Based on Sodium Alginate and Chitosan. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 2020, vol. 15, no. 3, pp. 11–20. (In Russ.).
5. Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 4. С. 401–415.
Izumrudov V.A. Self-assembly and Molecular “Recognition” Phenomena in Solutions of (Bio)Polyelectrolyte Complexes. *Uspekhi himii* = Russian Chemical Reviews, 2008, vol. 77, no. 4, pp. 401–415. (In Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003767>
6. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
Kabanov V.A. Polyelectrolyte Complexes in Solution and in Bulk. *Uspekhi himii* = Russian Chemical Reviews, 2005, vol. 74, no. 1, pp. 5–23. (In Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165>
7. Конорев М.Р. Клиническая фармакология энтеросорбентов нового поколения // Вестн. фармации. 2013. № 4(62). С. 79–85.
Konorev M.R. Clinical Pharmacology of New Generation Enterosorbents. *Vestnik farmacii* = Bulletin of Pharmacy, 2013, vol. 4, no. 62, pp. 79–85. (In Russ.).
8. Леванова В.П. Лечебный лигнин. СПб.: Центр сорбц. технологий, 1992. 136 с.
Levanova V.P. *Therapeutic Lignin*. Saint Petersburg, Center for Sorption Technologies Publ., 1992. 136 p. (In Russ.).

9. Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.В., Писарев В.М. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // *Общ. реаниматология*. 2016. Т. 12, № 6. С. 82–107.
- Morozov A.S., Bessonov I.V., Nuzhdina A.V., Pisarev V.M. Sorbents for Extracorporeal Removal of Toxic Substances and Molecules with Undesirable Biological Activity (Review). *Obshchaya reanimatologiya = General Reanimatology*, 2016, vol. 12, no. 6, pp. 82–107. (In Russ.). <https://doi.org/10.15360/1813-9779-2016-6-82-107>
10. Мухина О.Ю., Пискунова И.А., Лысенко А.А. Адсорбция красителя метиленового голубого активированными углеродными волокнами // *Журн. приклад. химии*. 2003. Т. 76, № 6. С. 926–930.
- Mukhina O.Yu., Piskunova I.A., Lysenko A.A. Sorption of Methylene Blue Dye by Activated Carbon Fibers. *Zurnal prikladnoy khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, no. 6, pp. 926–930. (In Russ.). <https://doi.org/10.1023/A:1026311606910>
11. Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А., Кричевский Г.Е., Щедрин М.А., Егорова Е.А. Возможности применения полисахаридов при лечении ран // *Раны и раневые инфекции*. Журн. им. проф. Б.М. Костюченка. 2019. Т. 6, № 2. С. 24–31.
- Oltarzhevskaya N.D., Korovina M.A., Krichevsky G.E., Shchedrina M.A., Egorova E.A. Possibilities of Using Polysaccharides in the Treatment of Wounds. *Rany i ranevye infekcii = Wounds and Wound Infections*, 2019, vol. 6, no. 2, pp. 24–31. (In Russ.). <https://doi.org/10.25199/2408-9613-2019-6-2-24-31>
12. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат-хитозан // *Химия раст. сырья*. 2008. № 4. С. 29–34.
- Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Brovko O.S., Boitsova T.A., Afanasiev N.I. Cooperative Interactions in the Lignosulfonate-Chitosan System. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya = Chemistry of Plant Raw Material*, 2008, no. 4, pp. 29–34. (In Russ.).
13. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Иностран. лит., 1960. 580 с.
- Prshibil R. *Complexones in Chemical Analysis*. Moscow, International Literature Publ., 1960. 580 p. (In Russ.).
14. Смирнов Б.М. Аэрогели // *Успехи физ. наук*. 1987. Т. 152, № 5. С. 133–157.
- Smirnov B.M. Aerogels. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Advances in the Physical Sciences*, 1987, vol. 152, no. 5, pp. 133–157. (In Russ.). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0152.198705e.0133>
15. Тунакова Ю.А., Мухаметшина Е.С., Шмакова Ю.А. Оценка сорбционной емкости биополимерных сорбентов на основе лигнина в отношении металлов // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2011. № 9. С. 74–79.
- Tunakova Yu.A., Mukhametshina E.S., Shmakova Yu.A. Evaluation of the Sorption Capacity of Biopolymer Sorbents Based on Lignin in Relation to Metals. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2011, no. 9, pp. 74–79. (In Russ.).
16. Швецов И.С. Аппликационные гемостатические средства. Возможности и перспективы альгината натрия и хитозана // *Соврем. наука: актуал. проблемы теории и практики*. Сер.: Естеств. и техн. науки. 2021. № 5. С. 230–235.
- Shvetsov I.S. Application Hemostatic Agents: Possibilities and Prospects of Sodium Alginate and Chitosan. *Sovremennaya nauka: aktual'nye problemy teorii i praktiki. Seriya: Estestvennyye i tekhnicheskie nauki = Modern Science: Actual Problems of Theory and Practice*. Ser. Natural and Technical Sciences, 2021, no. 5, pp. 230–235. (In Russ.). <https://doi.org/10.37882/2223-2966.2021.05.35>

17. Ali F.M., Boviery M.A. Adsorption Characteristics of Wheat Bran Towards Heavy Metal Cations. *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 38, iss. 3, pp. 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.11.005>
18. Alzaydien A.S. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli. *American Journal of Environmental Sciences*, 2009, vol. 5, iss. 3, pp. 197–208. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.197.208>
19. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the Conformation of Biopolyelectrolytes on the Morphological Structure of Their Interpolymer Complexes. *Macromolecular Research*, 2015, vol. 23, iss. 11, pp. 1059–1067. <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3140-z>
20. Gorshkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Ivakhnov A. Preparation of Bioactive Aerogel Material Based on Sodium Alginate and Chitosan for Controlled Release of Levomycetin. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, vol. 32, iss. 9, pp. 3474–3482. <https://doi.org/10.1002/pat.5358>
21. Gorshkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Arkhilin M. Formation of Supramolecular Structure in Alginate/Chitosan Aerogel Materials during Sol-Gel Synthesis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, vol. 95, iss. 1, pp. 101–108. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05309-9>
22. Murata Y., Kodama Y., Hirai D., Kofuji K., Kawashima S. Properties of an Oral Preparation Containing a Chitosan Salt. *Molecules*, 2009, vol. 14, no. 2, pp. 755–762. <https://doi.org/10.3390/molecules14020755>
23. Murata Y., Kudo S., Kofuji K., Miyamoto E., Kawashima S. Adsorption of Bile Acid by Chitosan-Orotic Acid Salt, and Its Application as an Oral Preparation. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2004, vol. 52, iss. 10, pp. 1183–1185. <https://doi.org/10.1248/cpb.52.1183>
24. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews*, 2003, vol. 34, iss. 4, pp. 4243–4266. <https://doi.org/10.1002/chin.200304237>
25. Shahidi F., Abuzaytoun R. Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2005, vol. 49, pp. 93–135. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(05\)49003-8](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(05)49003-8)

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest