

Л. В. Носач<sup>1, 2</sup>, Є. П. Воронін<sup>1</sup>, Є. М. Пахлов<sup>1</sup>, Л. П. Головкова<sup>1</sup>, О. Севастьянова<sup>2</sup>,  
М. Ліндстрьом<sup>2</sup>

## Газофазне зшивання лігніну на поверхні нанорозмірного високодисперсного кремнезему

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна, [nosachlv@ukr.net](mailto:nosachlv@ukr.net)

<sup>2</sup>КТН-Королівський технологічний інститут, Текнікрінген 56-58, SE-100 44 Стокгольм, Швеція, [olena@kth.se](mailto:olena@kth.se)

Описано спосіб полімеризаційного модифікування нанорозмірного діоксиду кремнію шляхом зшивання шару лігніну, адсорбованого на поверхні нанокремнезему в умовах газового дисперсійного середовища. Суміш фенолу та формальдегіду в присутності HCl виявилася найефективнішим реагентом для зшивання молекул лігніну. Висловлено припущення, що зшивання молекул лігніну відбувається за механізмом, подібним до отримання фенолформальдегідних смол.

**Ключові слова:** високодисперсний нанорозмірний кремнезем, лігнін, полімеризаційне модифікування, адсорбційне модифікування, механічна обробка, газофазне зшивання.

Подано до редакції 15.08.2021; подано до друку 15.11.2021.

### Вступ

Аморфний непористий високодисперсний нанорозмірний кремнезем (нанокремнезем) є першим промисловим продуктом нанотехнологій [1]. В Інституті хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України у вісімдесятих роках 20-го століття на основі нанокремнезему були розроблені та впроваджені в медичну практику ефективні сорбційно-детоксикаційні препарати "Силікс", "Силлард" та "Полісорб МП" [2-9]. Нині нанокремнезем є вихідною речовиною для ентеросорбентів, які виробляють в Україні та Росії під комерційними назвами "Силікс", "Силлард", "Біле вугілля", "Атоксил" та "Полісорб МП" [8-12].

Такий нанокремнезем має  $S_{\text{шт}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$  і складається із сферичних частинок діаметром  $\sim 10$  нм. Якщо на поверхню частинок нанокремнезему нанести шар біологічно активних сполук (БАС), а потім створити додатковий полімерний шар, то буде отримано нанорозмірні капсули типу "ядро-

оболонка" (Рис. 1). Швидкість вивільнення БАС із такої нанокapsули в основному визначатиметься структурою полімерної оболонки.

Для створення на основі нанокремнезему перспективних комбінованих препаратів, які крім сорбційної детоксикації, володіють більш широким спектром дії, важливо цілеспрямовано формувати на поверхні нанокремнезему шари біологічно активних сполук (БАС) та полімеру.

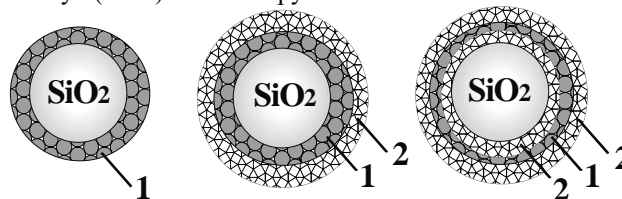


Рис. 1. Схематичне зображення нанокapsул типу "ядро-оболонка" на основі нанокремнезему: 1 - БАС, 2 - полімер.

У термінах хімії поверхні даний процес називається модифікуванням високодисперсного

кремнезему нелеткими органічними сполуками. За агрегатним станом дисперсійного середовища, в якому відбувається процес, всі види модифікування діляться на газофазні та рідкофазні [13, 14]. Кожен спосіб має свої переваги і недоліки, проте, для створення реальної, тобто нелaborаторної технології модифікування високодисперсного кремнезему, рідкофазний спосіб є неприйнятним.

В результаті багаторічних досліджень в Інституті хімії поверхні НАН України імені О.О. Чуйка було розроблено лабораторну та пілотну технології адсорбційного модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками та полімерами в умовах газового дисперсійного середовища [15-23].

Мета даної роботи полягала в перевірці можливості застосування отриманого технологічного досвіду для проведення полімеризаційного модифікування високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища.

Адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему є одностадійним процесом і полягає в нанесенні нелетких речовин на поверхню в результаті міграції в спеціально підібраній атмосфері. Полімеризаційне модифікування є більш складним і містить дві стадії: 1) адсорбційне модифікування олігомерами і 2) скріплення сорбованих молекул олігомерів шляхом взаємодії з зшиваючими агентами і утворення нерозчинних сітчастих полімерів [13, 14, 24, 25].

## I. Матеріали та методи

Високодисперсний кремнезем марки А-300 (Калуський дослідний завод Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Калуш, Україна) був використаний як вихідний матеріал. Як модифікатор використовували лігнін (лігносульфонат DP-1962, компанія Votregaard, Сарпсборг, Норвегія)

Лігнін - це складний тривимірний сітчастий полімер, який має ароматичну природу [26]. Молекула лігніну є великою з невизначеним складом і має багато різноманітних функціональних груп. Основними функціональними групами лігніну є метоксильні, спиртові й фенольні гідроксильні групи, а також карбонільні і карбоксильні групи.

Згідно літературних даних, лігнін може бути чудовим об'єктом для хімічних реакцій завдяки його високофункціональному характеру. В огляді [27] детально описуються різні хімічні модифікації лігнінів. Вони підрозділяються на три групи: 1) фрагментація лігніну на фенольні або інші ароматичні сполуки, 2) синтез нових хімічних активних центрів і 3) функціоналізація гідроксильних груп для підвищення їх реакційної здатності. Для лігніну характерні такі реакції - гідрування, гідроліз, окислення, піроліз, галогенування, нітрування, амінування, алкілування та інші [28-30]. Однак, практично всі ці реакції, за винятком, мабуть, піролізу, відбуваються в середовищі різних розчинників або води. Це робить їх малоприсадним для вирішення нашої задачі - здійснити зшивання

шару лігніну, адсорбованого на поверхні високодисперсного кремнезему в умовах газового дисперсійного середовища.

В даному дослідженні ми використовували такі речовини для зшивання як: глутаровий альдегід, формальдегід, поліетиленгліколь, полівініловий спирт, фенол (Китай). Як каталізатор використовували водні розчини  $\text{NH}_3$  та  $\text{HCl}$ .

Модифікування високодисперсного кремнезему проводили в кульовому млині. Було проведено два типи модифікування - адсорбційне та полімеризаційне.

Для адсорбційного модифікування в кульовий млин завантажували нанокремнезем, лігнін у кількості 200 мг на 1 г  $\text{SiO}_2$  (кількість, що відповідає ємності моношару) та невелику кількість води (400 мг на 1 г  $\text{SiO}_2$ ). Раніше ми показали, що в цьому випадку нанокремнезем повністю зберігає свою сипучість [20-23]. Час механічної обробки становив 2 години. Потім зразок вивантажували і прогрівали при 85 °С для видалення парів розчинника.

Для полімеризаційного модифікування в кульовий млин послідовно завантажували нанокремнезем, лігнін у кількості 200 мг/г (моношар), зшиваючу речовину (або їх суміш) та каталізатор. Загальна кількість води в реакційній суміші становила 400 мг на 1 г  $\text{SiO}_2$ . Час механохімічної обробки становив 2 години. Потім зразок вивантажували і нагрівали при різних температурах в діапазоні від 85 до 200 °С.

ІЧ-спектри модифікованого нанокремнезему реєстрували на спектрофотометрі Specord M80 (Німеччина) в діапазоні 1200-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Експрес-аналіз результату процесу зшивання проводили по зміні кольору розчину над осадом водної суспензії модифікованого нанокремнезему. Для цього готували 5 % мас. водні суспензії одержаних зразків. Водний розчин лігніну має коричневий колір і містить в електронному спектрі смуги поглинання з максимумами ~ 220 і 270 нм. Концентрацію лігніну в рівноважних розчинах досліджуваних зразків визначали на приладі Specord M40 (Німеччина).

## II. Результати та обговорення

### *Адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему лігніном.*

Основними активними центрами поверхні високодисперсного кремнезему є ізолювані силанольні групи  $\equiv\text{Si-OH}$ , які в ІЧ-спектрі проявляються у вигляді інтенсивної вузької смуги поглинання ( $\nu_{\text{OH}}$ ) з максимумом в області 3750  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 2, крива 1). Концентрація вільних силанольних груп на поверхні використаного нанокремнезему становить 0,8 ммоль/г. Адсорбційна взаємодія з органічними молекулами, що мають полярні функціональні групи, відбувається в результаті утворення водневих зв'язків із силанольними групами. У цьому випадку значення  $\nu_{\text{OH}}$  збурених силанольних груп зменшується, а максимум смуги зміщується в область довгих хвиль. Ступінь збурення

силанольних груп ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) характеризує ступінь покриття поверхні ( $\Theta$ ), який можна розрахувати із співвідношення оптичної густини смуги  $3750\text{ cm}^{-1}$  до та після адсорбції ( $D_0$  та  $D$  відповідно) за формулою:

$$\Theta = 1 - D/D_0$$

де  $D$  і  $D_0 = \log T_0/T$ ;

а  $T_0$  і  $T$  - це інтенсивність інфрачервоного випромінювання в базовій лінії і в максимумі смуги  $3750\text{ cm}^{-1}$ .

ІЧ-спектри модифікованих кремнеземів та залежність ступеня збурення силанольних груп від вмісту модифікатора показано на Рис. 2 та 3. Раніше ми виявили [21] для лінійних макромолекул поліоксидетилену та полівінілпіролідону, що коли вміст полімеру на поверхні високодисперсного кремнезему становить приблизно  $200\text{ mg/g}$ , то усі силанольні групи є збуреними. Як видно з Рис. 3, для лігніну ступінь збурення становить лише близько 40%. Ми вважаємо, що це пов'язано з тривимірною структурою молекули лігніну. Це означає, що більшість функціональних груп адсорбованих молекул лігніну може бути залучена до процесу зшивання на поверхні нанокремнезему.

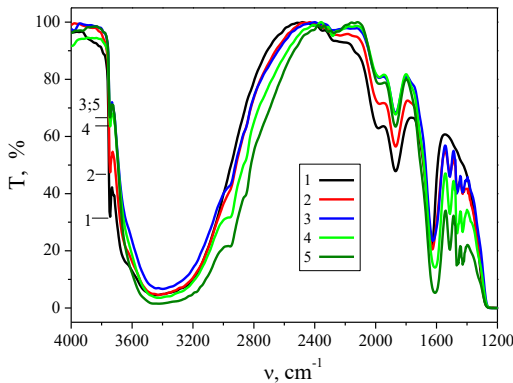


Рис. 2. ІЧ-спектри нанокремнезему: 1 - вихідний, 2-5 - містить 50, 100, 150 та 200 мг/г лігніну відповідно.

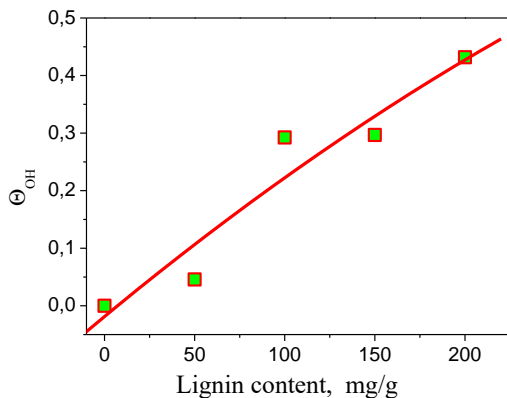


Рис. 3. Залежність ступеня збурення силанольних груп нанокремнезему від вмісту лігніну.

### Полімеризаційне модифікування високодисперсного кремнезему лігніном.

Було одержано і досліджено 12 зразків, які відрізнялись різною комбінацією нанокремнезему, зшиваючої речовини та каталізатора. Ступінь зшивання молекул лігніну на поверхні нанокремнезему визначали по кількості десорбованого з поверхні кремнезему лігніну після контакту зразка з водою, тобто по зміні забарвлення розчину над осадом водної суспензії модифікованого нанокремнезему. Полімеризований лігнін не розчиняється, тому він не десорбується. Вміст лігніну в рівноважному розчині визначали за допомогою УФ-спектроскопії.

Найкращий результат показав зразок, в якому як зшиваюча речовина було використано суміш фенолу і формальдегіду, а як каталізатор –  $\text{HCl}$ . На Рис. 4 наведено фотографії композитів нанокремнезем-лігнін - вихідний зразок (1.01) та зразок після зшивання (1.02). З цих зразків готували 5% (мас.) водні суспензії. Після 30 хв суспензії центрифугували і знімали електронні спектри одержаних розчинів (Рис. 5).



Рис. 4. Зразки нанокремнезему, модифікованого лігніном, до (зразок 1.01) та після (зразок 1.02) зшивання.

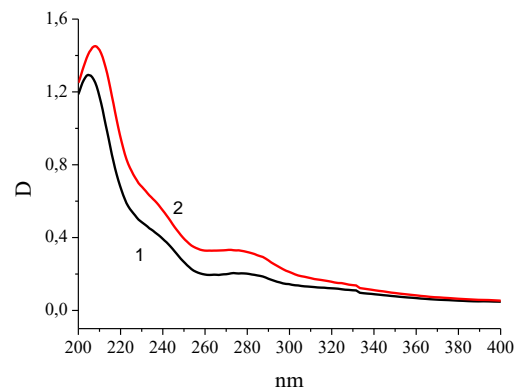
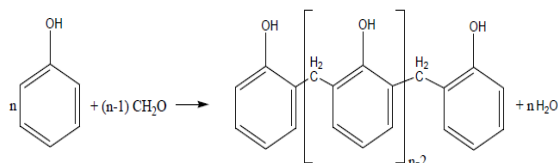


Рис. 5. УФ-спектри рівноважних розчинів: 1 - зразок 1.01 (розведення в 21 раз); 2 - зразок 1.02 (розведення в 200 раз).

Розраховані концентрації лігніну в рівноважних розчинах становили: вихідний зразок 1.01

(контрольний) - 28 мг/мл, зразок після зшивання лігніну 1.02 - 4,5 мг/мл, тобто майже в 6 разів нижче. Це означає, що приблизно 84% лігніну на поверхні кремнезему знаходиться у полімеризованому стані.

Зроблено припущення, що зшивання молекул лігніну відбувається не за рахунок взаємодії використаних зшиваючих речовин з функціональними групами лігніну, а за механізмом, аналогічним до отримання фенолформальдегідних смол [31], де ароматичні фрагменти молекули лігніну реагують з формальдегідом в орто положеннях (2 і 6), дозволяючи прикріпити до кільця до 2 одиниць формальдегіду (Рис. 6).



**Рис.6.** Схема одержання фенолформальдегідних смол.

Початкова реакція у всіх випадках включає утворення гідроксиметилфенолу, який здатний реагувати або з іншим вільним місцем в ароматичному фрагменті лігніну, або з іншою гідроксиметильною групою. Перша реакція призводить до утворення метиленового містка, а друга до формування ефірного містка: в результаті

цього відбувається зшивання розгалужених молекул лігніну внаслідок утворення між ними фенолформальдегідних ланцюжків.

Таке припущення вимагає подальшого дослідження.

## Висновки

Розроблено спосіб зшивання шару лігніну адсорбованого на поверхні нанокремнезему в умовах газового дисперсійного середовища. Суміш фенолу та формальдегіду в присутності HCl виявилася найефективнішим реагентом для зшивання молекул лігніну.

*Ця публікація є частиною дослідницької роботи у КТН - Королівському технологічному інституті, Стокгольм, Швеція, що фінансується стипендією Шведського інституту*

**Носач Людмила Вікторівна** – к.х.н, с.н.с, с.н.с.;  
**Воронін Євгеній Пилипович** – д.х.н., зав. лаб.;  
**Пахлов Євгеній Михайлович** – к.х.н, с.н.с.;  
**Головкова Людмила Петрівна** – к.х.н, с.н.с.;  
**Севастьянова Олена** – к.х.н, доц.;  
**Ліндстрьом Мікаель** – проф., декан факультету.

- [1] <https://www.silica-specialist.com/en/our-products> (accessed on 29 October 2021).
- [2] A.A. Chuiko, Medicinal Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide (Naukova Dumka, Kyiv, 2003) (in Russian).
- [3] Silica in medicine and biology / Ed. acad. A.A. Chuiko (Kiev-Stavropol, 1993) (in Russian).
- [4] O.O. Chuiko, O.O. Pentyuk, V.K. Pogorelyi, Enterosorbent Silics: Properties and Clinical Application. Chapter 13. / Colloidal silica: fundamentals and applications / ed. H.E.Bergna, W.O.Roberts (Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2006).
- [5] Application in methodical practice of the drugs basis on the highly disperse silica and the mechanism of their action, Bulletin of Vinnytsia State Medical University, 3 (1), (1999) (in Ukrainian).
- [6] Ye.P. Voronin, I.S. Chekman, A.V. Rudenko, L.V. Nosach, L.M. Osinnya, Medical and Philosophical Journal "Integrative Anthropology", 1 (29), 44 (2017) (in Ukrainian).
- [7] Ye.P. Voronin, I.S. Chekman, A.V. Rudenko, L.M. Osinnya, L.V. Nosach, Journal of Infectious Diseases, 1 (87), 71 (2017) (in Ukrainian).
- [8] Instructions for medical use of the drug Sillard P. Registration Certificate. N P. 12.00/02646 (in Ukrainian).
- [9] <http://www.biofarma.ua/katalog-produkcii/enterosorbenty/121-siliks.html> (accessed on 29 October 2021).
- [10] <https://omnifarma.com.ua/products/bile-vugillya-tabletki/> (accessed on 29 October 2021).
- [11] <https://atoxil.ua/> (accessed on 29 October 2021).
- [12] [www.polisorb.ru](http://www.polisorb.ru) (accessed on 29 October 2021).
- [13] A.V. Kiselev, Intermolecular interactions in adsorption and chromatography (Higher school, Moscow, 1986) (in Russian).
- [14] Chemistry of grafted surface compounds / Ed. G.V. Lisichkin (Fizmatlit, Moscow, 2003) (in Russian).
- [15] E.F. Voronin, L.V. Nosach, V.M. Gunko, Surface, 17 (2), 221 (2010) (in Russian).
- [16] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, E.M. Pakhlov, N.V. Guzenko, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, Adsorption Science & Technology, 24 (2), 143 (2006).
- [17] L.V. Nosach, E.P. Voronin, Physics and Chemistry of Solid State (3), 540 (2006) (in Ukrainian).
- [18] V.M. Gun'ko, E.F. Voronin, L.V. Nosach, E.M. Pakhlov, O.E. Voronina, N.V. Guzenko, O.A. Kazakova, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, Applied Surface Science, 253 (5), 2801 (2006).
- [19] E.F. Voronin, L.V. Nosach, E.M. Pakhlov, Physical chemistry of nanomaterials and supramolecular structures / Ed. A.P. Shpak, P.P. Gorbik (Naukova Dumka, Kyiv, 2007) (in Russian).

- [20] Patent №87126 Ukraine.
- [21] E.F. Voronin, L.V. Nosach, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, O.L. Gabchak, *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications* (Springer, London, 2009).
- [22] L.V. Nosach, *Surface*, 6 (21), 83 (2014) (in Ukrainian).
- [23] L.V. Nosach, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, N.V. Guzenko, V.M. Gun'ko, *Biocompatible hybrid oxide nanoparticles for Human Health: from synthesis to applications*, (Elsevier, 2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815875-3.00007-2>.
- [24] A.E. Ivanov, V.V. Saburov, V.I. Zubov, *Journal of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society*, 34 (3), 368 (1989) (in Russian).
- [25] *Chemical encyclopedia*, vol. 3 (Big Russian encyclopedia, Moscow, 1992) (in Russian).
- [26] <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (accessed on 29 October 2021).
- [27] S. Laurichesse, L. Averous, *Progress in Polymer Science*, 39, 1266 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- [28] M.P. Pandey, C.S. Kim, *Chemical Engineering Technology*, 34, 29 (2011) <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>.
- [29] N.E. Mansouri, Q. Yuan, F. Huang, *BioResources*, 6, 4523 (2011).
- [30] S.P. Huo, M.C. Nie, Z.W. Kong, G.M. Wu, J. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 152 (2012) <https://doi.org/10.1002/app.35401>.
- [31] W.H. Slabaught, T.D. Parsons, *General Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc. New York – London – Sydney – Toronto, 1976).

L.V. Nosach<sup>1,2</sup>, E.F. Voronin<sup>1</sup>, E.M. Pakhlov<sup>1</sup>, L.P. Golovkova<sup>1</sup>, O. Sevastyanova<sup>2</sup> and M. Lindström<sup>2</sup>

## Gas-phase crosslinking of the lignin on the nanoscale fumed silica surface

<sup>1</sup>*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Street 17, 03164, Kyiv, Ukraine, [nosachlv@ukr.net](mailto:nosachlv@ukr.net)*

<sup>2</sup>*KTH-Royal Institute of Technology, Teknikringen 56-58, SE-100 44 Stockholm, Sweden, [olena@kth.se](mailto:olena@kth.se)*

A method for the polymerization modification of nanoscale fumed silica by crosslinking a lignin layer adsorbed on a nanosilica surface under a gas dispersion medium is described. A mixture of phenol and formaldehyde in the presence of HCl proved to be the most effective crosslinking agent. It has been suggested that the crosslinking of lignin molecules occurs by a mechanism similar to the production of phenol-formaldehyde resins.

**Keywords:** fumed nanosilica, lignin, polymerization modification, adsorption modification, mechanical treatment, gas-phase crosslinking