УДК 544.032.2:(547.992.3+666.321):544.723.2

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА, КАОЛИНА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**© 2025 г. О. Н. Дабижа[1, 2]*, Е. А. Бондаревич[3], Е. М. Иванькова[4], Т. В. Хамова[1], О. А. Шилова[1, 5]**

*[1] Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, наб. адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*[2] Забайкальский государственный университет, Александро-Заводская, 30, Чита, 672039 Россия*

*[3] Читинская государственная медицинская академия ул. Горького, 39а, Чита, 672000 Россия*

*[4] Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*[5] Санкт-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ», Профессора Попова, 5, лит. «Ф», Санкт-Петербург, 197022 Россия*

**e-mail: dabiga75@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.06.2025 г.
После доработки 03.07.2025 г.
Принята к публикации 08.07.2025г.

Для целенаправленного изменения структуры каолина и повышения его сорбционной емкости был использован экспресс-метод сухой механохимии без растворителя путем тонкого измельчения на воздухе в течение 3 и 6 минут в мельнице (0.94 кВт; 26 000 об·мин$^{-1}$). В том же процессе каолин был модифицирован гидролизным лигнином для гидрофобизации и улучшения его сорбционных свойств. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-абсорбционной спектроскопии изучено влияние механической активации на структуру и свойства каолина, гидролизного лигнина и композитов на их основе с различными соотношениями компонентов. Плотная структура каолинита была сохранена, водородные связи в гидролизном лигнине были разрушены, количество карбонильных групп увеличилось, а фрагменты природного полимера были привиты к каолиниту. Было обнаружено, что в композитах образуется агрегационно-агломерационная микроструктура. Каолин, а также композит каолина и гидролизного лигнина с массовым соотношением 10 : 1, обработанные дозой механической энергии 0.83 кДж·г$^{-}$

[1], продемонстрировали значительные изменения в структуре и достаточно высокие сорбционные характеристики. Удельная поверхность этих сорбентов по Брунауэру-Эмметту-Теллеру составила ~ 16 $м^2 \cdot г^{-1}$, адсорбция бычьего сывороточного альбумина – 83.63 и 44.10 $мг \cdot г^{-1}$ соответственно. Таким образом, сухая механическая активация на воздухе в «мягких» условиях позволила увеличить сорбцию бычьего сывороточного альбумина каолином на 104%.

*Ключевые слова:* измельчение, каолиновая глина, гидролизный лигнин, композит, сорбционная емкость, бычий сывороточный альбумин

# INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF HYDROLYTIC LIGNIN, KAOLIN AND COMPOSITES BASED ON THEM

© 2025 O. N. Dabizha, E. A. Bondarevich, E. M. Ivan'kova,
T. V. Khamova, O. A. Shilova

The express method of dry mechanochemistry without a solvent by fine grinding in air for 3 and 6 minutes in a mill (0.94 kW; 26,000 rpm) was used for a targeted change in the structure of kaolin and an increase in its sorption capacity. In the same process, kaolin was modified with hydrolytic lignin to hydrophobize and improve its sorption properties. The influence of mechanical activation on the structure and properties of kaolin, hydrolytic lignin and composites based on them with different component ratios was studied using electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption and UV absorption spectroscopy. The dense structure of kaolinite was preserved, hydrogen bonds in hydrolytic lignin were destructed and the number of carbonyl groups increased, and fragments of natural polymer were grafted to kaolinite. It was found that an aggregation-agglomeration microstructure is formed in the composites. Kaolin, as well as a composite of kaolin and hydrolytic lignin with a mass ratio of 10 : 1, were treated with a mechanical energy dose of 0.83 $kJ \cdot g^{-1}$, exhibited significant changes in structure and demonstrated relatively high sorption characteristics. The Brunauer-Emmett-Teller specific surface area of this sorbents were ~ 16 $m^2 \cdot g^{-1}$, the adsorption of bovine serum albumin was 83.63 and 44.10 $mg \cdot g^{-1}$, respectively. Thus, dry mechanical activation in air under ‘mild’ conditions made it possible to increase the sorption of bovine serum albumin of kaolin by 104%.

*Keywords:* grinding, kaolin clay, hydrolytic lignin, composite, sorption capacity, bovine serum album

# ВВЕДЕНИЕ

Перспективными прекурсорами композитных материалов, применяемых для эффективного связывания биополимеров и доставки высокомолекулярных лекарственных средств, являются каолиновая глина и продукт переработки целлюлозы – гидролизный лигнин. Композиты на основе каолина используются в качестве эффективных сорбентов тяжелых металлов [1], красителей [2] и лекарственных средств [3]. Интересно отметить, что адсорбционная способность краевых и базальных поверхностей каолинита может сильно различаться из-за участия в адсорбции поверхностных кислородов и гидроксильных групп [4], изменения претерпевают как адсорбент, так и адсорбат [5]. Сорбционные материалы на основе гидролизного лигнина активны по отношению к ионам тяжелых металлов, красителей, органических соединений, лекарственных препаратов [6] и микотоксинов [7]. Однако следует добиться гомогенизации растительной и минеральной компонент в сорбционном материале и изучить его сорбционную емкость по отношению к наиболее распространенному белку в плазме крови – бычьему сывороточному альбумину.

Метод сухой механохимии без применения растворителей позволяет гомогенизировать и направленно изменять структуру композитных сорбентов путем тонкого измельчения на воздухе [8]. В результате механической активации разрушаются пакеты и слои [9, 10], изменяется структура каолина [11], увеличивается содержание в нем аморфной фазы [12], что повышает сорбционную емкость. Механохимическая обработка каолинита позволяет его отшелушить [11]. Механохимическая активация смеси каолина и кремнезема хорошо изучена [13]. Присутствие частиц кальцита подавляет нарушение укладки каолинита, подвергнутого измельчению [14], а кварц, наоборот, стимулирует разупорядочение структуры этого минерала [15]. Отшелушенные нанолисты каолинита могут быть включены в

нанокомпозиты полимер/каолинит, образуя инновационный класс материалов, обладающих большим потенциалом в качестве суперабсорбентов [16].

Известно, что при измельчении лигнина в шаровой мельнице повышается его реакционная способность [17]. Модификация гидролизного лигнина сопровождается изменением его структуры и молекулярной массы, появлением новых функциональных групп и улучшением целевых характеристик [18], в том числе сорбционных свойств. Карбонизация смеси кремнеземного сапропеля и гидролизного лигнина при температуре 20–700 °C приводит к получению углеродно-кремнеземного сорбента нефти и радионуклидов [19]. Вследствие окислительной модификации гидролизного лигнина перекисью водорода увеличилось содержание карбонильных и карбоксильных групп, повысилась сорбция ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина [20]. Углеродные сорбенты созданы термохимической переработкой гидролизного лигнина [21] в смесях с водным раствором фенол-лигнин-формальдегидной смолы [22], гидроксидом железа [23], а также 3 масс. % раствором полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде [24]. Увеличение удельной площади поверхности материала до 215 и 716 $м^2/г$ было достигнуто высокотемпературным отжигом гидролизного лигнина в вакууме с последующим фторированием [25] и модификацией гидролизного лигнина $ZnCl_2$, $NiCl_2$ с дальнейшей карбонизацией [26], соответственно.

Достаточное, как пишут авторы [27], количество альбумина было адсорбировано на активированном кислотой монтмориллоните К10 (67 $мг·г^{-1}$) и на иллит-смектите (86 $мг·мг^{-1}$), но на бентоните и вермикулите практически не наблюдалось адсорбции из-за конформационных изменений макромолекул адсорбата. В литературе мы не нашли примеров использования сухой механической активации каолиновых глин совместно с полимерами на воздухе в «мягких» условиях для улучшения сорбционных свойств. В то же время наши предыдущие исследования показали, что механохимическая модификация природных клиноптилолитов

поливиниловым спиртом изменяет их структуру и улучшает нефтеемкость [28]. Катионы $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$ и $Cu^{2+}$ наиболее хорошо сорбировались композитом полифепан@каолин при массовом соотношении полифепан : каолин 10 : 1 и дозе механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$ из водных растворов концентрации 1.0 мг·дм$^{-3}$ [29]. Наличие фенольных гидроксилов в структуре пористого гидролизного лигнина и гидроксильных групп в структуре слоистого каолинита благоприятствует возможному взаимодействию этих компонентов.

Представляет интерес получить растительно-минеральные сорбенты путем «мягкой» механической активации на воздухе с малой продолжительностью процесса. Кроме того, необходимо установить зависимость структуры, физических свойств и сорбционной емкости композитов по бычьему сывороточному альбумину от их состава и дозы подведенной механической энергии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каолин (“MolecularMeal”, Китай) представляет собой порошок белой глины плотностью не более 2.89 г·см$^{-3}$. Перед механической активацией каолин не подвергался дополнительной обработке. Гидролизный лигнин («Полифепан», ООО «Восток», Россия) – экологически безопасный промышленный энтеросорбент из древесины хвойных пород. Гидролизный лигнин предварительно высушивали при температуре 105 °C в течение 1 часа для удаления влаги. В качестве белка использовали бычий сывороточный альбумин от BioClot. Это мономерный белок, состоящий из одной цепи, включающей 538 аминокислотных остатков с молекулярной массой 66 500 кДа.

Растительно-минеральные композиционные сорбенты получали в результате механической активации 50 г смеси гидролизного лигнина и каолина в массовых соотношениях 10 : 1; 5 : 1; 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10 с использованием универсальной

настольной мельницы RT-02BHK (Rong Tsong Precision Technology Co., Тайвань). Учитывая, что энергоемкость аппарата составляла $J$ = 2.3 Вт·г$^{-1}$, доза механической энергии, подводимой к смешиваемым порошкам, составляла $D_1 = J \cdot t_1 = 2.3 \cdot 180 = 0.41$ кДж·г$^{-1}$ при трех минутах и $D_2 = J \cdot t_2 = 2.3 \cdot 360 = 0.83$ кДж·г$^{-1}$ при шести минутах механической обработки, соответственно [29]. Превышение этого времени механической активации приведет к нежелательному нагреву стальных ножей мельницы и растительно-минерального порошка, а также к спеканию сорбционного материала.

Микроструктура и морфология порошков изучены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Supra 55VP, Carl Zeiss, Германия). Для измерений были установлены следующие параметры: режим вторичных электронов, ускоряющее напряжение 5 кВ, увеличение от x500 до 50 000. Исследуемые порошки помещали на проводящую подложку и осаждали тонкий слой платины с помощью прибора Q150T ES (Quorum Instruments, Великобритания), чтобы избежать накопления электростатического заряда. Расстояние между слоями нативного каолинита и угол их наклона определяли по РЭМ-изображениям с помощью программы SmartSEM V06.00. Фазовый состав растительно-минеральных порошков исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра (ДРОН-3.0, Россия), используя излучение CuK$\lambda$ с длиной волны $\lambda$ = 0.1542 нм, Ni-фильтр, $U$ = 30 кВ, $I$ = 20 мА, диапазон $2\Theta$ = 10–60°, шаг 0.05°. Профили дифракционных максимумов обрабатывали с помощью программы фазовых исследований «Powder Diffraction File». Структурный анализ прессованных таблеток исследуемого порошка с бромидом калия проводили в диапазоне частот от 4000 до 400 см$^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu, Япония). Интенсивности полос поглощения определяли методом базовой линии. Для анализа ИК-спектров гидролизного лигнина в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения при 1510 см$^{-1}$, обусловленную скелетными колебаниями

ароматического кольца [30]. Насыпную плотность образцов измеряли гравиметрическим методом. Результаты измерений представлены как среднее ± SD. Удельную поверхность порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями образцы дегазировали в вакууме при 373 K в течение 16 ч. Удельную поверхность образцов определяли многоточечным методом Брунауэра-Эммета-Теллера в диапазоне парциальных давлений азота $P/P_0$ = 0.05–0.35. Расчеты проводили с использованием программы NOVAWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США). Результаты измерений представлены как среднее ± SD. Коэффициенты корреляции между удельной площадью поверхности и содержанием каолина в образцах, а также дозой механической энергии рассчитывали в MS Excel.

Концентрацию белкового субстрата - бычьего сывороточного альбумина (БСА, PAA Laboratories GmbH, Австрия) - определяли методом УФ-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ПЭ-5400УФ («Экрохим», Россия). Индексы кристалличности каолинита (CI) рассчитывали по ИК-спектрам каолина как отношение интенсивностей ($I_\nu$, см$^{-1}$) полос поглощения, обусловленных колебаниями гидроксильных групп, согласно уравнениям (1)–(2) [31].

$$\mathrm{CI}_1 = I_{3696}/I_{912}, \quad (1)$$

$$\mathrm{CI}_2 = I_{3620}/I_{3696}. \quad (2)$$

Индекс Хинкли (HI) вычисляли по инфракрасным спектрам с использованием следующей зависимости (3) [32].

$$\mathrm{HI} = I_{3696}/I_{3620}, \quad (3)$$

а также из рентгеновской дифрактограммы (как отношение интенсивностей отражений (110) и (11) каолинита [10].

Концентрацию бычьего сывороточного альбумина ($C_{\text{БСА}}$, мг/см$^3$) рассчитывали по следующему уравнению (4) [33].

$$C_{\text{БСА}} = 1.55 - \mathrm{D}_{280} - 0.76 - \mathrm{D}_{260}, \quad (4)$$

где 1.55 и 0.76 – коэффициенты пересчета; $D_{280}$ и $D_{260}$ – экспериментально наблюдаемые оптические плотности растворов при 280 и 260 нм (тирозин, триптофан и фенилаланин), соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ электронных микрофотографий исходных и механически активированных каолина и гидролизного лигнина подтвердил изменения морфологии их поверхности после механической обработки (Рис. 1).

**Рис. 1**. СЭМ-изображения исходного и механически активированного гидролизного лигнина и каолина, а также композитов гидролизный лигнин@каолин: HL – гидролизный лигнин; К – каолин; 3, 6 – время механической активации, мин (соответствует дозам механической энергии 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$).

Каолин без механической обработки (образец К) содержит псевдогексагональные кристаллы каолинита как с параллельной укладкой, так и с ориентированными случайным образом одиночными частицами с характерными острыми гранями [34]. Имеется большое количество неоднородных пор и межслоевого наноразмерного пространства. Так, расстояние между слоями составляет от 11 до 30 нм, а угол их наклона – от 0 до 45°. На СЭМ-изображениях образцов К$^3$, К$^6$ регистрируются расслаивание и уменьшение размеров пластинчатых пачек вследствие тонкого истирания порошков. Этот эффект усиливается с увеличением времени механической активации или дозы подведенной механической энергии. Такие изменения согласуются с данными авторов [10, 35, 36] о разделении слоев каолинита на более мелкие блоки при механической активации. После механической обработки каолина в течение 6 мин пластинчатые частицы каолинита разупорядочены и уже не

имеют гексагональную форму и прежние размеры (Рис. 1). Эти наблюдения согласуются с данными авторов [34] по обработке каолина в планетарной шаровой мельнице PM 400 (RETSCH). Сохранение плотной структуры каолинита после истирания свидетельствует о том, что гидроксильные группы остаются «запечатанными» внутри пакетов, о чем также пишут авторы [10].

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, исходный гидролизный лигнин (образец HL) имеет вид пучков нитевидных волокон с развитой пористостью (Рис. 1). Они подвергаются фрагментации после механической обработки в течение трех минут и на поверхности появляются трещины, чешуйки (образец $HL^3$). Известно, что слоистая микроструктура гидролизного лигнина формируется в результате его активации с помощью пиролиза в вакууме [25]. Набухание лигнина происходит из-за разрушения внутренней поддерживающей структуры, а именно, водородных связей [37]. После шестиминутной механической активации на электронных микрофотографиях наблюдаются окатанные фрагменты из слоистых частиц гидролизного лигнина, находящиеся на его чешуйчатом волокнистом остове (образец $HL^6$).

Морфология композитов, в составе которых преобладает гидролизный лигнин после дозы энергии 0.41 кДж·г$^{-1}$ (Рис. 1) представляет собой включение пластинчатых частиц каолинита в плотноупакованный массив (образец $HLK^3_{10:1}$), и их накопление на поверхности разрыхленных волокон (образец $HLK^3_{5:1}$). При значительном преобладании каолина в составе композита (образец $HLK^3_{10:1}$) наблюдаются упорядоченные агломераты параллельных пластинчатых каолинитовых частиц с острыми краями, соединенными между собой. Образцы с эквимассовым составом и с преобладанием каолинита в составе имеют более сложную морфологию. В первом случае наблюдается переплетение волокон и ажурной сети фрагментов частиц разного

размера и формы (образец $HLK^3_{1:1}$), а во втором – чешуйчатые пластинчатые частицы разной ориентации и укладки (образец $HLK^3_{5:1}$).

Как и ожидалось, более значительные изменения морфологии имеют место после механической активации смесей каолина и гидролизного лигнина в течение 6 мин (Рис. 1), соответствующих дозе механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$. Этого воздействия достаточно для того, чтобы волокна гидролизного лигнина претерпели разрывы, а кристаллические частицы каолинита присоединились к местам дефектов и трещин (СЭМ-изображение образца $HLK^6_{10:1}$). Напротив, при механической активации смеси гидролизного лигнина с преобладающим каолином (образец $HLK^6_{1:10}$), пачки каолинита окружены россыпью разнонаправленных чешуйчатых частиц. При равном по массе содержании растительного и минерального компонентов (образец $HLK^6_{1:1}$) на электронной микрофотографии видны крупные волокна, поверхность которых насыщена многочисленными частицами пластинчатой и окатанной форм, размеры которых составляет менее 1 мкм. В случае избытка одного из компонентов в составах растительно-минеральных смесей (образцы $HLK^6_{5:1}$; $HLK^6_{1:5}$) наблюдаются отшелушенные чешуйки на волокнах гидролизного лигнина и формирование агрегатно-агломерационной структуры с участием и этих полимерных, а также пластинчатых каолинитовых частиц.

На порошковой рентгеновской дифракционной картине каолина присутствуют рефлексы, относящиеся к кристаллическим фазам глинистых минералов каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ и гидрослюды (иллита) (K, $H_3O$)$Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ (Рис. 2).

**Рис. 2**. Рентгеновские дифрактограммы исходного каолина (К) и композитов гидролизный лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.41 кДж·г$^{-1}$: I – $HLK^3_{10:1}$; II – $HLK^3_{5:1}$; III – $HLK^3_{1:1}$; IV – $HLK^3_{1:5}$; V – $HLK^3_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1); I – иллит; K – каолинит.

Согласно данным полуколичественного анализа, рассчитанных методом корундовых чисел [18], их содержание составляет 87 и 13 масс. %, соответственно (Табл. 1). Каолиниту принадлежат высокоинтенсивные базальные рефлексы (001) и (002) с межплоскостными расстояниями *d* = 7.1609 и 3.5769 Å, а также низкоинтенсивные призматические рефлексы (020) и (10) с межплоскостными расстояниями *d* = 4.9925 и 4.3621 Å (№ карты 01-080-0885) [38]. Острые и узкие рефлексы (001) и (002) указывают на низкую степень дефектности каолинита [10]. Это подтверждается вычисленным значением индекса Хинкли, который составляет HI = 1.42. Минерал группы гидрослюд идентифицируется по кристаллическим рефлексам с межплоскостными расстояниями *d* = 9.9670 и 4.9925 Å (№ карты 00-026-0911).

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отдельных кристаллических рефлексов каолинита на рентгеновских дифрактограммах образцов

| Образцы | Время механической обработки, мин | Доза механической энергии, D, кДж·г$^{-1}$ | Содержание, масс. части | | Отдельные межплоскостные расстояния каолинита, *d*, Å | Относительная интенсивность рефлексов $I/I_0$ | $\Sigma I/I_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | HL | K | | | |
| HL | 0 | 0 | 10 | 0 | –* | – | – |
| $HLK^3_{10:1}$ | 3 | 0.41 | 10 | 1 | –; 2.34; – | –; 259; – | 259 |
| $HLK^3_{5:1}$ | 3 | 0.41 | 5 | 1 | –; 2.34; 2.30 | –; 250; 140 | 390 |
| $HLK^3_{1:1}$ | 3 | 0.41 | 1 | 1 | 2.38; 2.34; 2.29 | 132; 185; 115 | 432 |
| $HLK^3_{1:5}$ | 3 | 0.41 | 1 | 5 | 2.39; 2.34; 2.30 | 106; 147; 70 | 322 |
| $HLK^3_{1:10}$ | 3 | 0.41 | 1 | 10 | 2.38; 2.34; 2.29 | 84; 86; 49 | 219 |
| $HLK^6_{10:1}$ | 6 | 0.83 | 10 | 1 | –; 2.34; 2.30 | –; 251; 164 | 416 |
| $HLK^6_{5:1}$ | 6 | 0.83 | 5 | 1 | 2.38; 2.34; 2.29 | 147; 255; 168 | 570 |
| $HLK^6_{1:1}$ | 6 | 0.83 | 1 | 1 | 2.39; 2.34; 2.30 | 122; 157; 98 | 377 |
| $HLK^6_{1:5}$ | 6 | 0.83 | 1 | 5 | 2.38; 2.34; 2.30 | 119; 180; 90 | 389 |
| $HLK^6_{1:10}$ | 6 | 0.83 | 1 | 10 | 2.39; 2.34; 2.30 | 94; 108; 67 | 269 |
| K | 0 | 0 | 0 | 10 | 2.38; 2.34; 2.29 | 82; 85; 47 | 214 |

Примечание:* "–" – отсутствие рефлекса на рентгеновской дифрактограмме

Рентгеновская дифрактограмма гидролизного лигнина (Рис. 3) имеет характерный вид [39] и состоит из аморфного гало в области углов дифракции с

максимумами 2Θ = ~ 16 и 22.6° и нескольких рефлексов кристаллических примесей кварца и кальцита.

**Рис. 3**. Рентгеновские дифрактограммы исходного гидролизного лигнина (HL) и композитов гидролизный лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$: I′ – $HLK^6_{10:1}$; II′ – $HLK^6_{5:1}$; III′ – $HLK^6_{1:1}$; IV′ – $HLK^6_{1:5}$; V′ – $HLK^6_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1); C – кальцит; I – иллит; K – каолинит; Q – кварц.

Большое количество отражений образует диффузный фон. Это означает, что гидролизный лигнин характеризуется низким общим структурным порядком. Кристаллические отражения с межплоскостными расстояниями $d$ = 4.2665 и 3.3539 Å принадлежат кварцу (011) (№ карты 01-085-0794), а $d$ = 3.0369 Å – кальциту (№ карты 01-072-1651).

Рентгеновские дифрактограммы растительно-минеральных композитов $HLK^3_{1:10}$; $HLK^6_{1:10}$ (Рис. 2 и 3), содержащих всего 1 масс. ч. гидролизного лигнина на 10 масс. ч. каолина, имеют вид на дифрактограммы исходного каолинита (образец К). Однако относительные интенсивности кристаллических отражений каолинита не уменьшаются при снижении его содержания в образце. Напротив, при дозах механической энергии 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$ соответственно наблюдается повышение этой величины относительно исходного каолина на 2 и 26% (Табл. 1). Во всех случаях, кроме эквимассовых составов, наблюдается большее увеличение суммарного значения относительных интенсивностей рефлексов каолинита для образцов, полученных с дозой энергии 0.83, чем 0.41 кДж·г$^{-1}$, за 6 и 3 минут механического воздействия, соответственно. Максимальная суммарная относительная интенсивность $\Sigma I/I_0$ рефлексов каолинита в области 2Θ = 37–40° регистрируется для композита $HLK^6_{5:1}$, а именно – в 2.6 раза больше этого значения для каолина К и в 1.5 раза больше по

сравнению с этим значением для композита $HLK^3_{5:1}$ (Табл. 1). В то же время для композитов эквимассового состава суммарная относительная интенсивность $\Sigma I/I_0$ рефлексов каолинита в указанном диапазоне углов в 1.2 раза выше для образца с меньшей дозой энергии (образец $HLK^3_{1:1}$). В области 2Θ = 10–30° дифрактограмм образцов $HLK^3_{10:1}$, $HLK^3_{5:1}$ $HLK^3_{10:1}$, $HLK^3_{5:1}$ (Рис. 2) наблюдается аморфное гало – такое же, как на рентгеновской дифрактограмме исходного гидролизного лигнина HL (Рис. 3). Увеличение содержания гидролизного лигнина в составах композитов отражается на дифрактограммах поднятием базисной линии в диапазоне углов дифракции 2Θ = 20–30° (образцы $HLK^3_{1:10}$; $HLK^3_{1:5}$; $HLK^3_{1:1}$) и 10–35° (образцы $HLK^3_{5:1}$; $HLK^3_{10:1}$). Следовательно, результаты рентгенофазового анализа показали, что применение доз механической энергии 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$ не приводит к разрушению кристаллической фазы каолинита во всех содержащих каолин, образцах. Это свидетельствует о возможном механохимическом привитии на поверхность слоистого силиката - каолинита продуктов механодеструкции гидролизного лигнина.

Полосы поглощения исходных и механически активированных каолинов (образцы К; $К^3$; $К^6$) имеют максимумы при типичных частотах для основного минерала каолиновой глины (образцы К) - каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [31]. Отнесение частот и относительные интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах каолинов приведены в Табл. 2. Нативный и механически активированный каолины содержат каолинит с упорядоченной структурой, о чем свидетельствуют четкие четыре полосы поглощения колебаний ОН-группы при 3696, 3672, 3654 и 3621 см$^{-1}$. Это подтверждается расчетом индексов кристалличности каолинита CCI1, CI2 (Табл. 2) и соответствует данным для упорядоченного каолинита $CI_1 > 0.8$, $CI_2 < 0.9$ [31]. Вследствие тонкого истирания, способствующего механической активации, имеет место незначительное смещение полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями Si-O и Al-OH, в высокочастотную область на величину 2–4 см$^{-1}$. Такой эффект может быть вызван

уменьшением размера минеральных частиц и известен как «голубое» смещение. Снижение значения индекса Хинкли HI и индекса кристалличности $CI_2$ для образцов K; $K^3$; $K^6$ (Табл. 2) вызвано расслоением и уменьшением внутреннего порядка кристаллической структуры каолинита [40]. Значимой структурной особенностью является исчезновение в ИК-спектре полосы поглощения в области 3500–3000 $см^{-1}$ для образца $K^3$ и ее появление для образца $K^6$. Это обусловлено десорбцией и адсорбцией воды, соответственно, и зависит от дозы поглощенной механической энергии. Дегидроксилирование каолинита, вызванное механической активацией при $D$ = 0.41 $кДж·г^{-1}$, происходит из-за расслаивания его слоев, о чем упоминалось в работе [16]. Как известно [41], при механическом истирании потеря воды может наблюдаться при температуре значительно ниже той, которая необходима для этого процесса в материале без измельчения. Следовательно, происходит расслаивание каолинита с образованием воды в течение первых трех минут истирания и последующая ее адсорбция на поверхностно-активных участках, созданных вследствие шестиминутной механической обработки.

Таблица 2. Инфракрасные частоты и относительные интенсивности полос поглощения (ОИПП) исходных веществ в зависимости от дозы механической энергии

| Отнесение и параметры | Волновое число, $см^{-1}$ (ОИПП) | | |
|---|---|---|---|
| | Доза механической энергии, $кДж·г^{-1}$ | | |
| | 0 | 0.41 | 0.83 |
| Каолиновая глина | | | |
| $\nu_{as}(O–H_{inner-surface})$ | 3696 (0.88) | 3696 (0.79) | 3696 (1.11) |
| $\nu(O–H_{inner})$ | 3621 (0.76) | 3622 (0.59) | 3622 (0.80) |
| $\nu(Si–O_{longitudinal\ mode})$ | 1115 (0.87) | 1107 (0.70) | 1107 (0.97) |
| ν(Si–O–Si) or ν(Si–O–Al)<br>ν(Si–O–Si) or ν(Si–O–Al) | 1035 (1.00)<br>1005 (0.98) | 1034 (1.00)<br>1011 (0.97) | 1038 (1.00)<br>1011 (0.96) |
| $\delta(Al–O–H_{inner})$ | 912 (0.84) | 914 (0.73) | 914 (0.86) |
| δ(Si–O) | 795 (0.20) | 791 (0.14) | 795 (0.25) |
| $\delta(Si–O_{perpendicular})$ | 754 (0.19)<br>696 (0.33) | 752 (0.13)<br>694 (0.27) | 752 (0.25)<br>694 (0.35) |
| δ(Si–O–Al) | 540 (0.51) | 540 (0.58) | 540 (0.37) |
| δ(Si–O–Si) | 471 (0.35) | 471 (0.42) | 471 (0.25) |
| $CI_1 = I_{3696}/I_{915}$ | 1.05 | 1.08 | 1.29 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CI_2 = I_{3620}/I_{3696}$ | 0.86 | 0.75 | 0.72 |
| $HI = I_{3696}/I_{3620}$ | 1.40 | 1.34 | 1.16 |
| Гидролизный лигнин | | | |
| ν(O–H) H–bonded | 3520 (2.83) | – | 3522 (0.57) |
| $\nu_{as}$(C–H) | 2938 (0.61) | 2932 (0.76) | 2940 (0.38);<br>2901 (0.33) |
| ν(C=O) | – | – | 1705 (0.24) |
| ν(Ar), ν(C=O) | 1613 (1.74) | 1601 (0.85) | 1605 (0.45) |
| ν(Ar), guaiacyl > syringyl | 1510 (1.00) | 1508 (1.00) | 1512 (1.00) |
| $\delta_{as}$(C–H) | 1460 (1.06) | 1458 (0.89) | 1458 (0.82) |
| ν(Ar), $\delta_{as}$(C–H in $OCH_3$) | 1425 (0.97) | 1424 (0.74) | 1427 (0.68) |
| ν(C–H in $CH_3$), ν(O–H) | – | 1366 (0.67) | 1366 (0.61) |
| δ(C–H in Ar), ν(C=O) $\nu_{as}$($C_{Ar}$–O–C) | 1271 (1.42) | 1273 (1.15) | 1269 (1.00) |
| ν(C=O), ν(C–O–C), ν(C–C) | 1220 (1.23) | 1223 (0.99) | 1221 (0.88) |
| δ(C–H in guaiacyl ring) | 1157 (1.29) | 1153 (1.02) | – |
| $\delta_{маятн.}$($CH_3$) | 1113 (1.39) | 1107 (1.11) | – |
| $\nu_s$(C–O–C), δ(C–H in Ar) | 1061 (1.77)<br>1034 (1.74) | 1057 (1.28)<br>1034 (1.41) | –<br>1030 (0.89) |
| ν(─HC═CH─) | – | – | 957 (0.09) |
| ν(C–H) of guaiacyl units | 856 (0.13) | – | – |
| $S/G = I_{1320}/I_{1270}$ | 0.72 | 0.69 | 0.71 |
| $k = I_{1600}/I_{1510}$ | 1.74 | 0.85 | 0.45 |

Примечание. *k* – коэффициент отношения интенсивностей полос поглощения; $CI_1$, $CI_2$ – индексы кристалличности каолинита; HI – индекс Хинкли; G – guaiacyl; RIAB – относительные интенсивности полос поглощения; S – syringyl

Полосы поглощения на ИК-спектрах нативного и механически активированного гидролизного лигнина имеют характерные волновые числа (Табл. 2) для продукта хвойного лигнина [42] и гидролизного лигнина [43]. Более высокая интенсивность полосы поглощения при 1271, чем при ~ 1220 $см^{-1}$, и высокая интенсивность полосы поглощения при 1030–1034 $см^{-1}$ подтверждают наличие гваяциловых ядер в структуре исследуемого гидролизного лигнина [42]. Вследствие механической активации наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при 3550–3440 $см^{-1}$ валентных колебаний гидроксильных групп, связанных водородными связями, уменьшение интенсивности (образец $HL^3$), а затем исчезновение (образец $HL^6$) полос поглощения при 1061 $см^{-1}$ деформационных колебаний C–O в первичных гидроксильных группах. Кроме того, имеют место незначительные смещения

характеристических полос поглощения в области 1613–1100 см$^{-1}$ в низкочастотную область и появление слабых полос поглощения в области 670–470 см$^{-1}$ (образец HL$^3$), не характерных для гидролизного лигнина. Отсутствие полосы поглощения в области 1660–1750 см$^{-1}$ в ИК-спектре образца HL без механической обработки указывает на отсутствие карбонильных групп. Однако после приложения к гидролизному лигнину доз механической энергии $D$ = 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$ при 1705 см$^{-1}$ появляются плечо (образец HL$^3$) и полоса поглощения (образец HL$^6$), соответственно. Эти изменения, очевидно, связаны с дегидратацией измельченного гидролизного лигнина с образованием карбонильных групп [17]. Об этом свидетельствует полоса поглощения при 1705 см$^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями групп C=O. В области 1000–470 см$^{-1}$ наблюдаются изменения для механически активированного гидролизного лигнина (образцы HL$^3$, HL$^6$), свидетельствующие о перестройке их структуры.

ИК-спектры композитов гидролизный лигнин – каолин, полученных при поглощении дозы механической энергии $D$ = 0.41 кДж·г$^{-1}$, представлены на Рис. 4.

**Рис. 4**. Инфракрасные спектры гидролитических композитов лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.41 кДж·г$^{-1}$: I – HLK$^3_{10:1}$; II – HLK$^3_{5:1}$; III – HLK$^3_{1:1}$; IV – HLK$^3_{1:5}$; V – HLK$^3_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1).

Для образцов, в составе которых преобладает каолин (образцы HLK$^3_{1:5}$, HLK$^3_{1:10}$), наблюдается фактическое совпадение полос поглощения с полосами в инфракрасном спектре механически активированного каолинита K$^3$. Индекс Хинкли, отражающий совершенство кристаллической структуры каолинита, составляет HI = 0.88 и 0.82 для образцов HLK$^3_{1:5}$ и HLK$^3_{1:10}$, соответственно. Следовательно, наличие волокон гидролизного лигнина препятствует нарушению укладки каолинитовых слоев, подобно тому, как это описано в присутствии кальцита [15]. В случае преобладания в

составах гидролизного лигнина или эквимассового соотношения компонентов инфракрасные спектры представляют собой аддитивный результат с небольшими смещениями характеристических полос поглощения ~2–4см$^{-1}$ в области 1510–1500 см$^{-1}$ и широкими полосами поглощения валентных колебаниям ОН-групп с водородными связями в области ~ 3400 см$^{-1}$. Сохранение структуры каолинита в ИК-спектрах механокомпозитов $HL^3_x$ (где $x$ = 10 : 1; 5 : 1; 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10) свидетельствует о прививке фрагментов природного полимера из фенилпропана [44], т.е. гидролизного лигнина.

Поглощение дозы механической энергии, равной $D$ = 0.83 кДж·г$^{-1}$ , приводит к более значительным изменениям в структуре композитов $HLK^6_x$ (где $x$ = 10 : 1; 5 : 1; 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10) (Рис. 5).

**Рис. 5**. Инфракрасные спектры композитов гидролизный лигнин@каолин после дозы механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$: I′ – $HLK^6_{10:1}$; II′ – $HLK^6_{5:1}$; III′ – $HLK^6_{1:1}$; IV′ – $HLK^6_{1:5}$; V′ – $HLK^6_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1).

Интенсивные составные полосы поглощения в области 3700–3200 см$^{-1}$ инфракрасных спектров образцов с преобладанием гидролизного лигнина (образцы $HLK^6_{10:1}$; $HLK^6_{5:1}$) соответствуют валентным колебаниям ОН-групп, участвующих в формировании системы водородных связей с различными уровнями энергии. Кроме того, появляется новая слабая полоса поглощения при 619 см$^{-1}$, интенсивность которой снижается при уменьшении содержания растительного компонента в этих образцах. Очевидно, что эта полоса поглощения проявляется в механически активированном гидролизном лигнине (образец $HL^6$) в виде дублета при 667 и 606 см$^{-1}$. Растяжение С–Н связей в ароматических метоксильных группах и $CH_3$, $CH_2$ группах боковой цепи зарегистрировано для образцов $HLK^6_{10:1}$; $HLK^6_{5:1}$; $HLK^6_{1:1}$ при 2940, 2942 и 2938 см$^{-1}$,

соответственно. Интенсивность дублетов полос поглощения 1638 и 1618/1616 см$^{-1}$ уменьшается симбатно содержанию гидролизного лигнина в составах образцов $HLK^6_{10:1}$; $HLK^6_{5:1}$ / $HLK^6_{1:5}$. Возможно, возникновение этой полосы поглощения с частотой, находящейся в интервале 1699–1633 см$^{-1}$, обусловлено растяжением C=O группы в сопряженных альдегидах.

В Табл. 3 представлены значения удельной поверхности ($S_{BET}$), адсорбции бычьего сывороточного альбумина ($a_{БСА}$) для образцов гидролизного лигнина, каолина и композитов из них в зависимости от дозы приложенной механической энергии. Значение удельной площади поверхности гидролизного лигнина (образец HL) не превышает 6.3 м$^2$·г$^{-1}$ и сопоставимо со значениями этой физической характеристики, приведенными другими исследователями [45]. Установлено, что удельная площадь поверхности механически активированного гидролизного лигнина (образец $HL^6$) уменьшилась на 16% по сравнению с необработанным образцом (образец HL).

Таблица 3. Физические и сорбционные свойства исходного и механически активированного гидролитического лигнина, каолина и композитов на их основе.

| Образцы | Время механической обработки, мин | Доза энергии, $D$, кДж·г$^{-1}$ | Содержание, мас. части | | Удельная площадь поверхности, $S_{БЕТ}$, м$^2$·г$^{-1}$ | Насыпная плотность, $d_{нас}$, г·см$^{-3}$ | Адсорбция БСА, мг·г$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | HL | K | | | |
| HL | 0 | 0 | 10 | 0 | 6.2 ± 0.1 | 0.33 ± 0.02 | 8.49 ± 0.58 |
| $HL^3$ | 3 | 0.41 | 10 | 0 | 5.3 ± 0.1 | 0.31 ± 0.03 | 11.18 ± 2.07 |
| $HL^6$ | 6 | 0.83 | 10 | 0 | 5.2 ± 0.1 | 0.31 ± 0.04 | 12.55 ± 2.52 |
| $HLK^3_{10:1}$ | 3 | 0.41 | 10 | 1 | 4.3 ± 0.1 | 0.38 ± 0.03 | 14.46 ± 0.20 |
| $HLK^3_{5:1}$ | 3 | 0.41 | 5 | 1 | 5.8 ± 0.1 | 0.53 ± 0.05 | 25.04 ± 3.51 |
| $HLK^3_{1:1}$ | 3 | 0.41 | 1 | 1 | 11.2 ± 0.1 | 0.39 ± 0.03 | 12.66 ± 0.46 |
| $HLK^3_{1:5}$ | 3 | 0.41 | 1 | 5 | 12.9 ± 0.1 | 0.53 ± 0.02 | 21.40 ± 2.14 |
| $HLK^3_{1:10}$ | 3 | 0.41 | 1 | 10 | 13.3 ± 0.1 | 0.49 ± 0.03 | 40.24 ± 2.50 |
| $HLK^6_{10:1}$ | 6 | 0.83 | 10 | 1 | 4.2 ± 0.1 | 0.49 ± 0.04 | 28.63 ± 1.70 |
| $HLK^6_{5:1}$ | 6 | 0.83 | 5 | 1 | 5.5 ± 0.1 | 0.53 ± 0.04 | 27.09 ± 1.99 |
| $HLK^6_{1:1}$ | 6 | 0.83 | 1 | 1 | 13.1 ± 0.2 | 0.39 ± 0.05 | 15.27 ± 1.94 |
| $HLK^6_{1:5}$ | 6 | 0.83 | 1 | 5 | 15.1 ± 0.2 | 0.53 ± 0.07 | 17.59 ± 1.18 |
| $HLK^6_{1:10}$ | 6 | 0.83 | 1 | 10 | 16.1 ± 0.2 | 0.38 ± 0.05 | 44.10 ± 2.67 |
| K | 0 | 0 | 0 | 10 | 15.8 ± 0.2 | 0.38 ± 0.01 | 40.91 ± 2.97 |
| $K^3$ | 3 | 0.41 | 0 | 10 | 14.8 ± 0.2 | 0.39 ± 0.03 | 74.89 ± 3.24 |
| $K^6$ | 6 | 0.83 | 0 | 10 | 16.3 ± 0.2 | 0.38 ± 0.07 | 83.63 ± 3.09 |

Примечание: БСА – бычий сывороточный альбумин; HL – гидролитический лигнин; K – каолин.

Удельная площадь поверхности каолина (K) составляет ~ 16 $м^2 \cdot г^{-1}$ и незначительно изменяется под воздействием применяемой механической обработки. Это значение уменьшается на 7 и увеличивается на ~3% в результате поглощения энергии 0.41 и 0.83 $кДж \cdot г^{-1}$ (образцы $K^3$ и $K^6$), соответственно. Значения удельной площади поверхности исследуемых минеральных образцов ($S_{БЕТ}$ = 15–16 $м^2 \cdot г^{-1}$) хорошо согласуются с удельной поверхностью каолинита ($S_{БЕТ}$ = 11–18 $м^2 \cdot г^{-1}$) [36].

Удельная площадь поверхности механически активированных композитов каолина с гидролизным лигнином сильно зависит от их состава и дозы механической энергии. Рассчитанные коэффициенты корреляции составляют – 0.97 и ± 1.00 соответственно. Относительная разность между экспериментально полученными и рассчитанными из представления аддитивности значениями удельной поверхности композитов составляет от 2 до 5% для образцов с преобладающим содержанием каолина (образцы $HLK^3_{10:1}$; $HKL^3_{5:1}$; $HLK^6_{10:1}$; $HKL^6_{5:1}$) и от 11 до 32% для остальных образцов. Повышение дозы механической энергии от 0.41 до 0.83 $кДж \cdot г^{-1}$ приводит к снижению удельной поверхности на 2; 5% у образцов с преобладающим содержанием гидролизного лигнина (образцы $HLK^6_{10:1}$; $HKL^6_{5:1}$) и повышению этого показателя на 17; 17; 21% у образцов с эквимассовым составом и преобладающим содержанием каолина (образцы $HLK^6_{1:1}$; $HKL^6_{1:5}$; $HKL^6_{1:5}$).

Белок – важный компонент растворенного органического вещества, который повсеместно встречается в почве, природных и рекультивированных водных растворах. Бычий сывороточный альбумин (БСА) – это водорастворимый анионный глобулярный белок, который предотвращает агрегацию и повышает стабильность и транспорт глинистых коллоидов [46]. Кроме того, на связывание БСА на поверхности

глины влияют конформационные изменения и надмолекулярные структуры [27]. БСА имеет множество функциональных групп, которые могут ковалентно и нековалентно связываться с поверхностью. Лигнин может образовывать комплексы с белком, высвобождая последний при pH < 3 [47], в то время как в настоящем исследовании показатель кислотности среды составляет около 7. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия и водородные связи также могут играть важную роль в гидролитическом связывании лигнина с БСА. Установлено, что экспериментальные значения адсорбции БСА каолином (Табл. 3) сопоставимы с известными результатами по адсорбции этого белка монтмориллонитом К10 и равны 58 мг·г$^{-1}$ [27]. Экспериментальное значение адсорбции БСА гидролизным лигнином меньше в ~5 раз, чем каолином. Зависимость адсорбции бычьего сывороточного альбумина исследуемыми композитами от содержания гидролизного лигнина имеет сложный характер и проходит через минимум при эквимассовом составе образцов. Для механически активированных образцов К$^{6}$ и HLK$^{6}_{1:10}$ получены максимальные значения адсорбции $a_{БСА}$ = 83.63 и 44.1 мг·г$^{-1}$, соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сухой механической активации без растворителя получены композиционные сорбенты на основе гидролизного лигнина : каолина в соотношениях 10 : 1; 5 : 1; 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10 масс. ч, а также модифицированные исходные компоненты с поглощением дозы механической энергии 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$ ($t$ = 3 и 6 мин; мельница РТ-02ВХК; $N$ = 0.94 кВт; 26 000 об·мин$^{-1}$). Продолжительность процесса механоактивации влияет на результаты исследований, и выявленные в данной работе закономерности в наибольшей степени соответствуют шестиминутному воздействию или дозе механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$. Подтверждено сохранение

плотной структуры каолинита после механической обработки при трех- и шестиминутном истирании в воздушной атмосфере. Однако каолин, механически активированный в течение 6 минут, демонстрирует увеличение удельной площади поверхности и адсорбции бычьего сывороточного альбумина. СЭМ-изображения и изменение положения и количества полос поглощения в ИК-спектре подтверждают, что при гидролизе лигнина под действием механической обработки происходит фрагментация, формирование слоистой микроструктуры и перестройка системы водородных связей. В результате этих изменений наблюдается уменьшение удельной поверхности и увеличение адсорбции бычьего сывороточного альбумина на ~ 48%. Очевидно, последнее связано с увеличением в гидролизном лигнине количества карбонильных групп и их участием в комплексообразовании с белком. Выявлено, что при механической активации смесей гидролизный лигнин@каолин, в первую очередь, претерпевает структурные изменения растительный компонент, в то время как структура каолинита сохраняется. После поглощения дозы механической энергии, равной 0.83 кДж·г$^{-1}$, формируется новая система внутри- и межмолекулярных водородных связей и образуются карбонильные группы в гидролизном лигнине в образцах с преобладанием этого компонента в композициях. Установлено формирование агрегатно-агломеративной микроструктуры с участием полимерных волокон и пластинчатых частиц каолинита в механоактивированных композитах на основе гидролизного лигнина и каолина. Удельная поверхность композитов увеличивается с ростом содержания каолина и дозы механической энергии.

Среди композитов наибольшее значение адсорбции бычьего сывороточного альбумина, равное ~40 мг·г$^{-1}$, имеют механически активированные в течение 3 и 6 минут ($D$ = 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$) образцы с соотношением в гидролизном лигнине : каолине, равным 1 : 10 масс. ч. Однако эти сорбционные характеристики ниже, чем у каолина, механически активированного в аналогичных условиях. Каолиновая глина

после механической активации в течение 6 минут имеет наилучшие показатели удельной поверхности и адсорбции бычьего сывороточного альбумина. Эти показатели составляют 16.3 $м^2 \cdot г^{-1}$ и 83.63 $мг \cdot г^{-1}$ соответственно. Таким образом, сухая механическая активация на воздухе в «мягких» условиях позволила увеличить сорбционные свойства каолиновой глины, а именно, сорбцию бычьего сывороточного альбумина на 104%.


## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с темой НИР по государственному заказу для Института химии силикатов № 1023033000122-7-1.4.3.


## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Данная работа не содержит исследований с участием людей и животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ogbu I.C., Akpomie K.G., Osunkunle A.A., Eze S.I.* Sawdust-kaolinite composite as efficient sorbent for heavy metal ions // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 2019. V. 54. № 1. P. 99–110.
https://doi.org/10.3329/bjsir.v54i1.40736

2. *Alkizwini R.S.* The use of an organo-kaolinite sorbent in a permeable reactive barrier for remediating groundwater contaminated with methylene blue dye experimental and theoretical investigation // Environ. Process. 2021. V. 8. P. 889–910.
https://doi.org/10.1007/s40710-021-00515-1

3. *Tishin A.N., Krut U.A., Tishina O.M., Beskhmelnitsyna E.A., Yakushev V.I.* Physico-chemical properties of montmorillonite clays and their application in clinical practice (review) // Research result: pharmacology and clinical pharmacology. 2017. V. 3. № 2. P. 119–128.
https://doi.org/10.18413/2313-8971-2017-3-2-119-128

4. *Каспржицкий А.С., Лазоренко, Г.И., Кругликов, А.А., Явна В.А.*, Анизотропия поверхностных свойств каолинита и ее роль при адсорбции молекул воды // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 2. С. 167–178. https://doi.org/10.31857/S0023291222600596 [*Kasprzhitskii A.S., Lazorenko G.I., Kruglikov A.A., Yavna V.A.* Anisotropy in the adsorption of $H_2O$ on kaolinite surfaces // Colloid Journal. 2023. V. 85. № 2. P. 201–212.
https://doi.org/10.1134/s1061933x23700175]

5. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Трифонова М.Ю*, Микрокалориметрическое исследование взаимодействия воды с поверхностью каолинита, модифицированного полигексаметиленгуанидином // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 1. С. 123– https://doi.org/10.7868/S0023291213010102 [*Tarasevich, Y.I., Polyakov, V.E., Trifonova, M.Y.* A microcalorimetric study of the interaction between water and poly(hexamethylene guanidine)-modified kaolinite surface // Colloid Journal. 2013. V. 75. № 1. P. 117–120.

https://doi.org/10.1134/S1061933X13010092]

6. *Golovkova L.P., Markitan O.V.* Adsorption of pharmaceuticals by the hydrolysis lignin surface // Chem. Phys. Technol. Surf. 2024. V. 15. № 2. P. 301–310.

https://doi.org/10.15407/hftp15.02.301

7. *Evstigneyev E.I., Zakusilo D.N., Ryabukhin D., Vasilyev A.V.* Recent advances in lignins: fundamentals and application // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. № 8. P. RCR5082.

https://doi.org/10.59761/RCR5082

8. *Kanmaz N., Buğdaycı M., Demirçivi P.* Solvent-free mechanochemical synthesis of $TiO_2$-ethyl cellulose biocomposite for adsorption of tetracycline and organic dyes // J. Mol. Liq. 2023. V. 378. P. 121643.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121643

9. *Juhász A.Z.* Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1998. V. 141. № 3. P. 449–462.

https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00245-3

10. *Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A*. The effect of the mode of heat treatment and mechanoactivation of kaolinite on mullite formation // Tech. Phys. Lett. 2023. V. 25. № 1. P. 81–85.

https://doi.org/10.1134/S1063785023700025

11. *Mañosa J., Calvo-de la Rosa J., Silvello A., Maldonado-Alameda A., Chimenos J.M.* Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation // Appl. Clay Sci. 2023. V. 238. P. 106918.

https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106918

12. *AlShamaileh E., Alrbaihat M., Moosa I., Abu-Afifeh Q., Al-Fayyad H., Hamadneh I., Al-Rawajfeh A*. Mechanochemical preparation of a novel slow-release fertilizer based on $K_2SO_4$-kaolinite // Agronomy. 2022. V. 12. № 12. P. 3016.

https://doi.org/10.3390/agronomy12123016

13. *Mako, E., Õze, C.,* The effects of silica fume and diatomaceous earth on the mechanochemical activation and pozzolanic activity of kaolin // Appl. Clay Sci. 2022. V. 228. P. 106636.
https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106636

14. *Machida S., Katsumata K., Yasumori A*. Effect of particle size of calcite on the stacking order of kaolinite during mechanical grinding // Int. J. Ceramic. Eng. Sci. 2023. V. 5. № 1. P. e10165.
https://doi.org/10.1002/ces2.10165

15. *Carmody O., Kristóf J., Frost R.L., Makó É., Kloprogge J.T., Kokot S.* A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics // J. Colloid. Interface Sci. 2005. V. 287. № 1. P. 43–56.
https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.060

16. *Neji A.B., Jridi M., kchaou Hela, Nasri M., Sahnoun R.D.* Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite // Polym. Test. 2020. V. 84. P. 106380.
https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106380

17. *Zhao X., Zhang Y., Hu H., Huang Z., Yang M., Chen D., Huang K., Huang A., Qin X., Feng Z.* Effect of mechanical activation on structure changes and reactivity in further chemical modification of lignin // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 91. P. 1081–1089.
https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.074

18. *Chistyakov A.V., Tsodikov M.V.* Methods for preparing carbon sorbents from lignin (Review) // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1090–1105.
https://doi.org/10.1134/S1070427218070054

19. *Latypova D.R., Badamshin A.G., Kuleshov S.P., Timashev E.O., Kulnitskiy B.A., Tomilov Yu.V., Nifantiev N.E., Dokichev V.A.* New high-efficiency carbon-silica sorbent // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 9. P. 1428−1433.

https://doi.org/10.1134/S1070427215090074

20. *Kozhevnikov A.Yu., Semushina M.P., Podrukhina E.A., Kosyakov D.S.* Modification of hydrolysis lignin by hydrogen peroxide to obtain an effective adsorbent of highly toxic rocket fuel // Eurasian Chem-Technol. J. 2017. V. 19. № 2. P. 155–161.

https://doi.org/10.18321/ectj646

21. *Sudakova I.G., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N.* Methods of chemical and thermochemical processing of hydrolytic lignin // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2021. V. 14. № 2. P. 263–275.

https://doi.org/10.17516/1998-2836-0236

22. *Samonina V.V., Khrylova E.D., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L.* Porous structure and krypton sorption capacity of carbon sorbents prepared from a composite of hydrolytic lignin and phenol-lignin-formaldehyde // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. P. 391–396.

https://doi.org/10.1134/S0036024422020236

23. *Bogdanovich N., Arkhilin M., Menshina A., Kuznetsova L., Kanarskii A., Voropaeva N., Figovsky O.* Magneto susceptible adsorbents obtained by thermochemical activation of hydrolytic lignin with iron (III) hydroxide // Chem. Chem. Technol. 2017. V. 11. № 2. P. 209–213.

https://doi.org/10.23939/chcht11.02.209

24. *Sverdlova N.I., Vinogradova L.E., Shtyagina L.M., Sazanov Yu.N.* Receiving the composite fibrous sorbents based on hydrolytic lignin and polyacrylonitrile // Fiber. Chem. 2018. V. 50. № 2. P. 206–208.

https://doi.org/10.1007/s10692-018-9961-8

25. *Nikolenko Yu., Tsvetnikov A., Ustinov A., Silant'ev V., Kuryavyi V., Ziatdinov A.* Hydrolytic lignin: it's activated and fluorinated forms // Key Eng. Mater. 2019. V. 806. P. 100–105.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.806.100

26. *Tsyganova S.I., Fetisova Yu.O., Velikanov D.A., Taran O.P.* Structural, magnetic and electrochemical characteristics of Ni/C composites fabricated from modified hydrolytic lignin // Mater. Lett. 2023. V. 352. P. 135120.
https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135120

27. *Mucha M., Maršálek R., Bukáčková M., Zelenková G.* Interaction among clays and bovine serum albumin // RSC Adv. 2020. V. 10. № 72. P. 43927–43939.
https://doi.org/10.1039/d0ra01430c

28. *Dabizha O.N., Khamova T.V., Shilova O.A.* Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyvinyl alcohol for increasing their oil sorptium capacity // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 12. P. 1335–1347.
https://doi.org/10.1134/S0020168522120068

29. *Bondarevich E.A., Dabizha O.N.* Adsorption activity of polyphepan-kaolin mechanocomposites towards inorganic ions // *Chem. Plant Raw Mater.* 2024. V. 4. P. 416–426.
https://doi.org/10.14258/jcprm.20240414043 (in Russian)

30. *Audu I.G., Ziegler-Devin I., Winter H., Bremer M., Hoffmann A., Fischer S., Laborie M-P., Brosse N.* Impact of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate mediated extraction on lignin features // GSC. 2017. V. 7. № 2. P. 114–140.
https://doi.org/10.4236/gsc.2017.72010

31. *Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I.* Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis // Acta Geodyn. Geomater. 2011. V. 8. № 1. P. 59–67.

32. *Hinckley D.N.* Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina // Clays Clay Miner. 1962. V. 11. P. 229–235.
https://doi.org/10.1346/CCMN.1962.0110122

33. *Khoirunnisa W., Nur M.I., Widyarti S., Permana S., Sumitro S.B.* Physiologic glycated-bovine serum albumin determination using spectrum-UV // J. Phys. Conf. Series. 2019. 1241. P. 012003.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/1241/1/012003

34. *N'Guessan N.E., Joussein E., Courtin-Nomade A., Paineau E., Soubrand M., Grauby O., Robin V., Cristina C.D., Vantelon D., Launois P., Fondan`eche P., Rossignol S. Texier-Mandoki N., Bourbon X.* Role of cations on the dissolution mechanism of kaolinite in high alkaline media // Appl. Clay Sci. 2021. 205. P. 106037.
https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106037

35. *Liang X., Li Q., Fang Y.* Preparation and characterization of modified kaolin by a mechanochemical method// Materials. 2023. V. 16. № 8. P. 3099.
https://doi.org/10.3390/ma16083099

36. *Kwon S., Hwang H., Lee Y.* Effect of pressure treatment on the specific surface area in kaolin group minerals // Crystals. 2019. V. 9. № 10. P. 528.
https://doi.org/10.3390/cryst9100528

37. *Long J., Xu Y., Wang T., Shu R., Zhang Q., Zhang X., Fu J., Ma L.* Hydrothermal depolymerization of lignin: understanding the structural evolution // BioResources. 2014. V. 9. № 4. P. 7162–7175.
https://doi.org/10.15376/biores.9.4.7162-7175

38. *Sachan A., Penumadu D.* Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using X-ray diffraction technique // Geotech. Geol. Eng. 2007. V. 25. P. 603–616.
https://doi.org/10.1007/s10706-007-9133-8

39. *Saber M., Hamdaoui L.E., Moussaouiti M.E., Tabyaoui M.* Extraction and characterization of lignin from moroccan thuya. Its application as adsorbent of methylene blue from aqueous solution // Cellulose Chem. Technol. 2022. V. 56. № 1–2. P. 69–81.
https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.06

40. *Mihajlović S.R., Vlahović M.M., Vušović N.M,. Đorđević N.G., Jovanović M.N.* Effect of delamination on physico-chemical properties of kaolin // Sci. Sinter. 2021. V. 53. № 2. P. 253–266.
https://doi.org/10.2298/SOS2102253M

41. *Leonel E.C., Nassar E.J., Ciuffi K.J., dos Reis M.J., Calef P.S.* Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite // Cerâmica. 2014. V. 60. № 354. P. 267–272.
https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200016

42. *Hergert H.L.* Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds[1, 2] // J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 3. P. 405–413.
https://doi.org/10.1021/jo01073a026

43. *Po H., Savitskaya T., Reznikov I., Hrynshpan D., Tsygankova N., Telysheva G., Arshanitsa A.* Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel // ABB. 2016. V. 7. № 11. P. 501–530.
http://dx.doi.org/10.4236/abb.2016.711046

44. *Adler E.* Lignin chemistry – past, present and future // *Wood Sci. Technol*. 1977. V. 11. № 3. P. 169–218.
https://doi.org/10.1007/bf00365615

45. *Sui W., Pang T., Wang G., Liu C., Parvez A.M., Si C., Li C.* Stepwise ethanol-water fractionation of enzymatic hydrolysis lignin to improve its performance as a cationic dye adsorbent // Molecules. 2020. V. 25. № 11. P. 2603.
https://doi.org/10.3390/molecules25112603

46. *Yan C., Cheng T., Shang J.* Effect of bovine serum albumin on stability and transport of kaolinite colloid // Water Research. 2019. V. 155. P. 204–213.
https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.022

47. *Zahedifar M., Castro F., Ørskov E.* Effect of hydrolytic lignin on formation of protein–lignin complexes and protein degradation by rumen microbes // Anim. Feed. Sci. Technol. 2002. V. 95. № 1–2. P. 83–92.
https://doi.org/10.1016/s0377-8401(01)00305-4

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1**. СЭМ-изображения исходного и механически активированного гидролизного лигнина и каолина, а также композитов гидролизный лигнин@каолин: HL – гидролизный лигнин; K – каолин; 3, 6 – время механической активации, мин (соответствует дозам механической энергии 0.41 и 0.83 кДж·г$^{-1}$).

**Рис. 2**. Рентгеновские дифрактограммы исходного каолина (K) и композитов гидролизный лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.41 кДж·г$^{-1}$: I – $HLK^3_{10:1}$; II – $HLK^3_{5:1}$; III – $HLK^3_{1:1}$; IV – $HLK^3_{1:5}$; V – $HLK^3_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1); I – иллит; K – каолинит.

**Рис. 3**. Рентгеновские дифрактограммы исходного гидролизного лигнина (HL) и композитов гидролизный лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$: I′ – $HLK^6_{10:1}$; II′ – $HLK^6_{5:1}$; III′ – $HLK^6_{1:1}$; IV′ – $HLK^6_{1:5}$; V′ – $HLK^6_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1); C – кальцит; I – иллит; K – каолинит; Q – кварц.

**Рис. 4**. Инфракрасные спектры гидролитических композитов лигнин@каолин после воздействия дозы механической энергии 0.41 кДж·г$^{-1}$: I – $HLK^3_{10:1}$; II – $HLK^3_{5:1}$; III – $HLK^3_{1:1}$; IV – $HLK^3_{1:5}$; V – $HLK^3_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1).

**Рис. 5**. Инфракрасные спектры композитов гидролизный лигнин@каолин после дозы механической энергии 0.83 кДж·г$^{-1}$: I′ – $HLK^6_{10:1}$; II′ – $HLK^6_{5:1}$; III′ – $HLK^6_{1:1}$; IV′ – $HLK^6_{1:5}$; V′ – $HLK^6_{1:10}$ (символы указаны в Табл. 1).

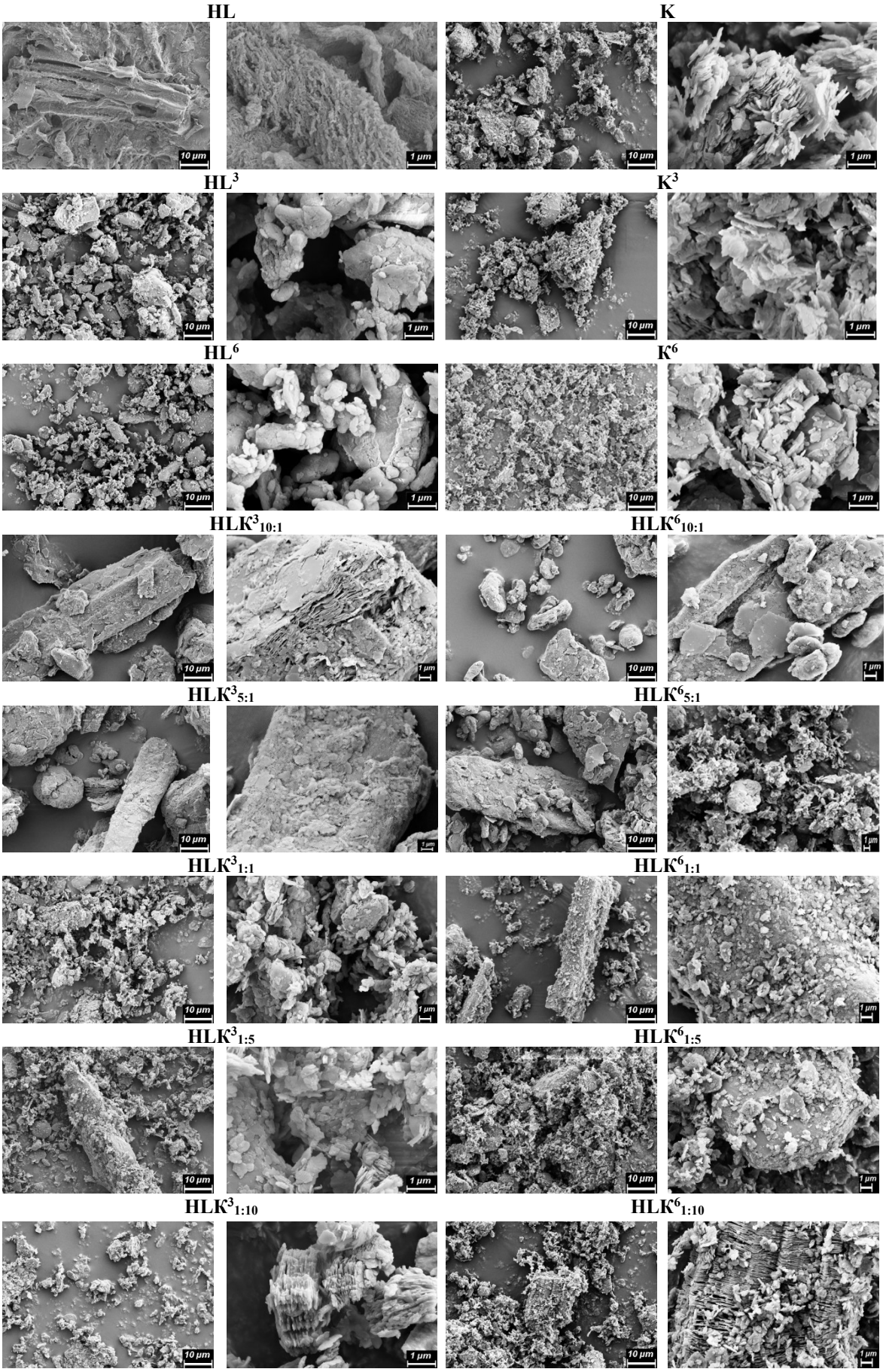


Рисунок 1. Дабижа

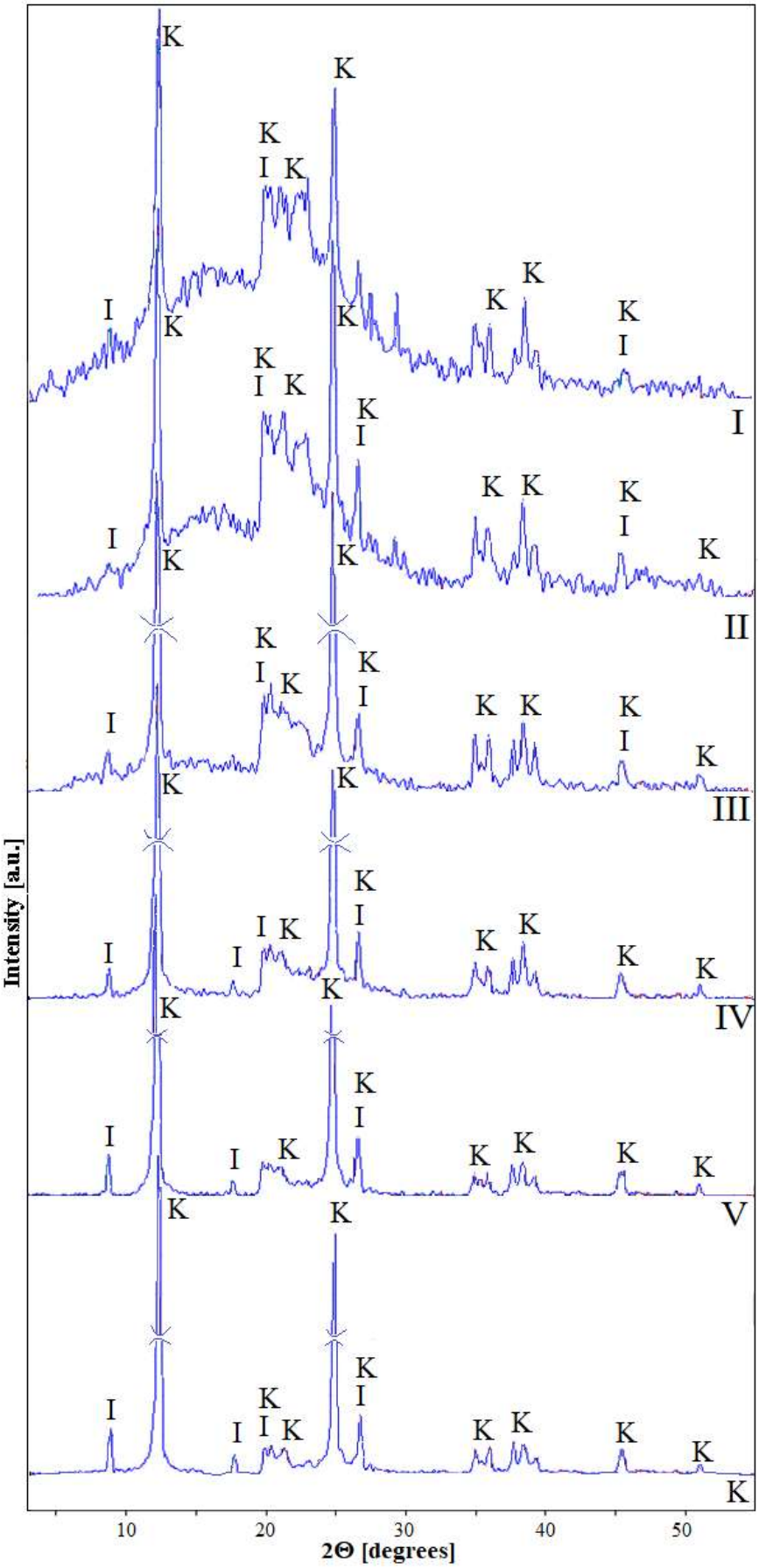


Рисунок 2. Дабижа

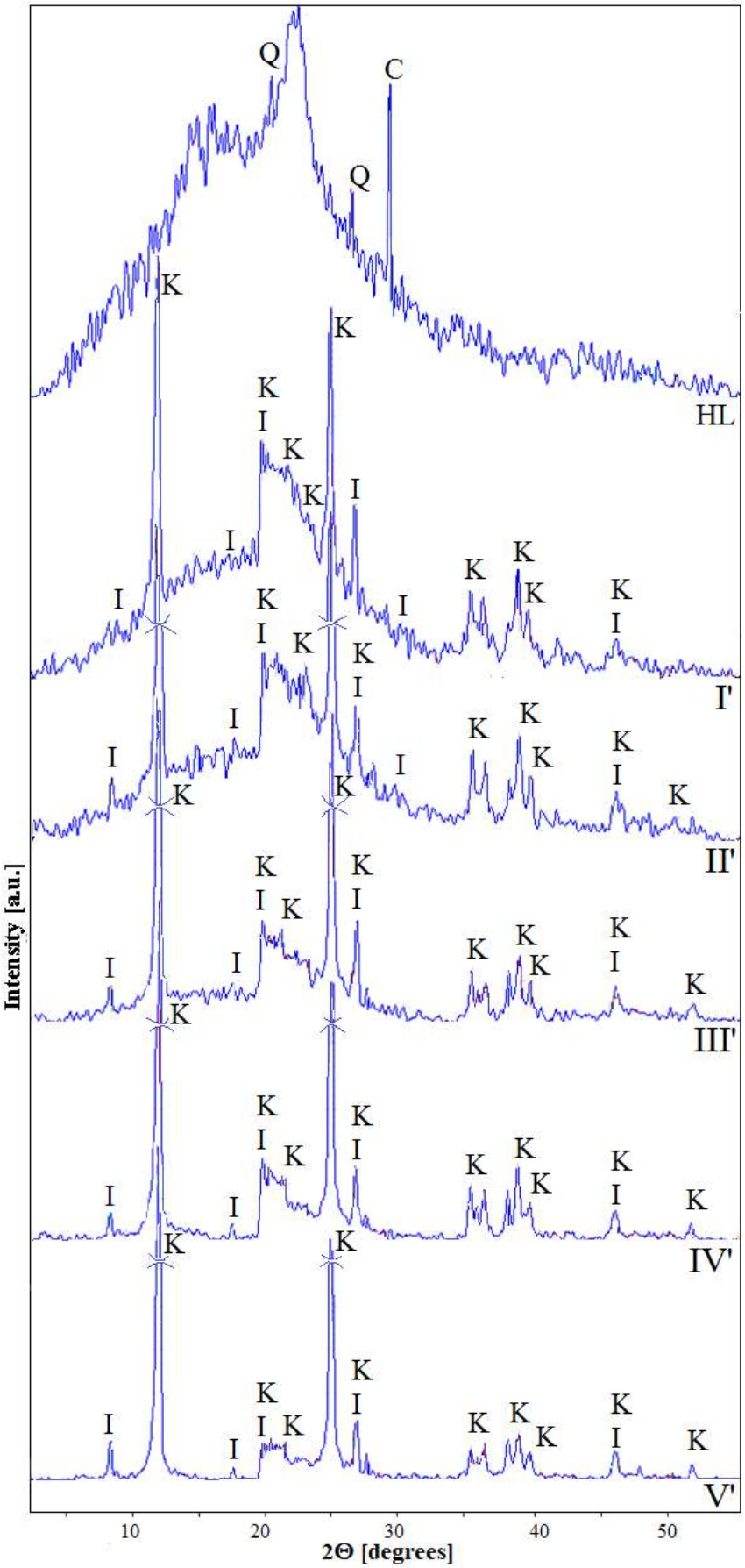


Рисунок 3. Дабижа

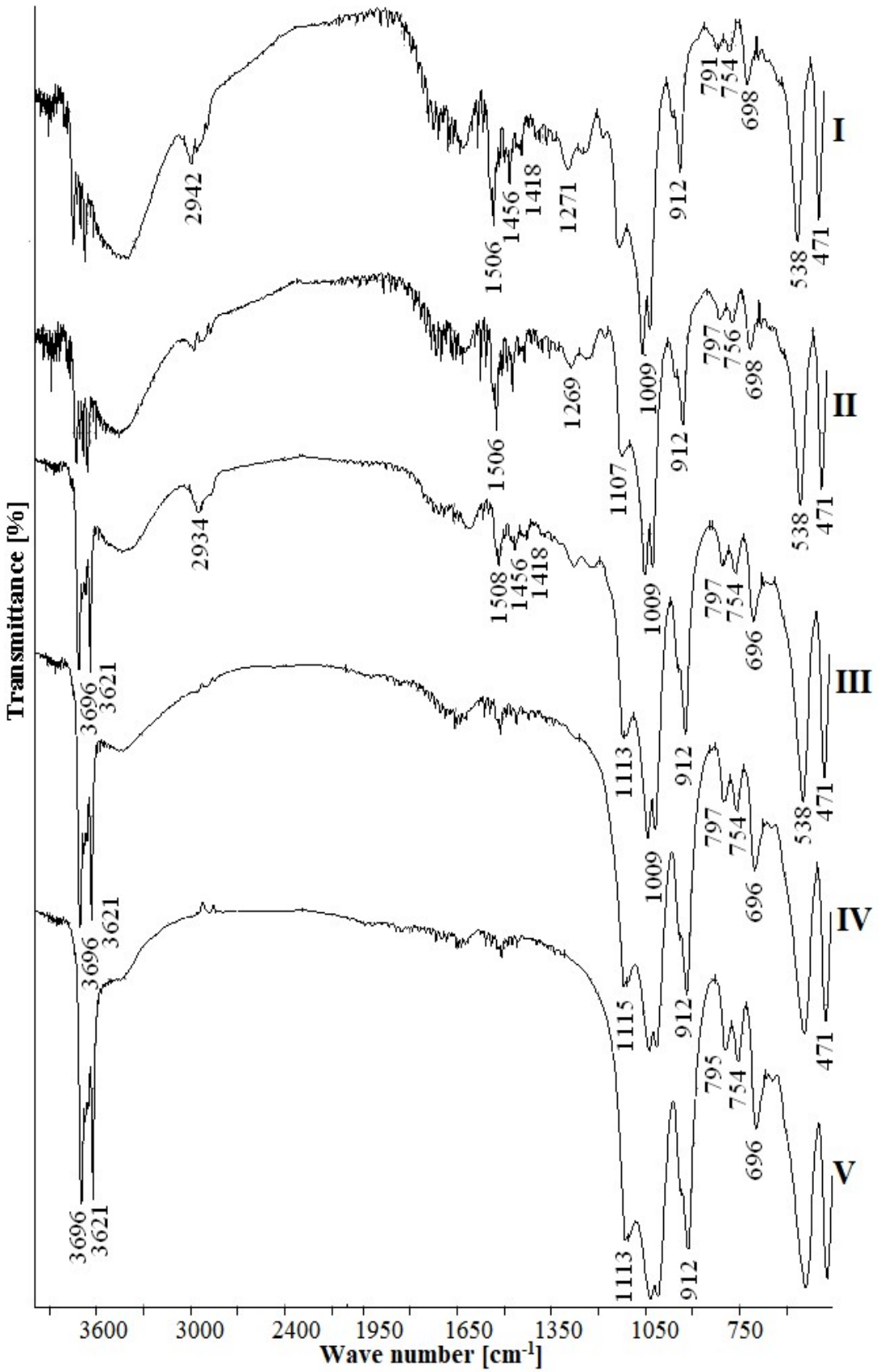


Рисунок 4. Дабижа

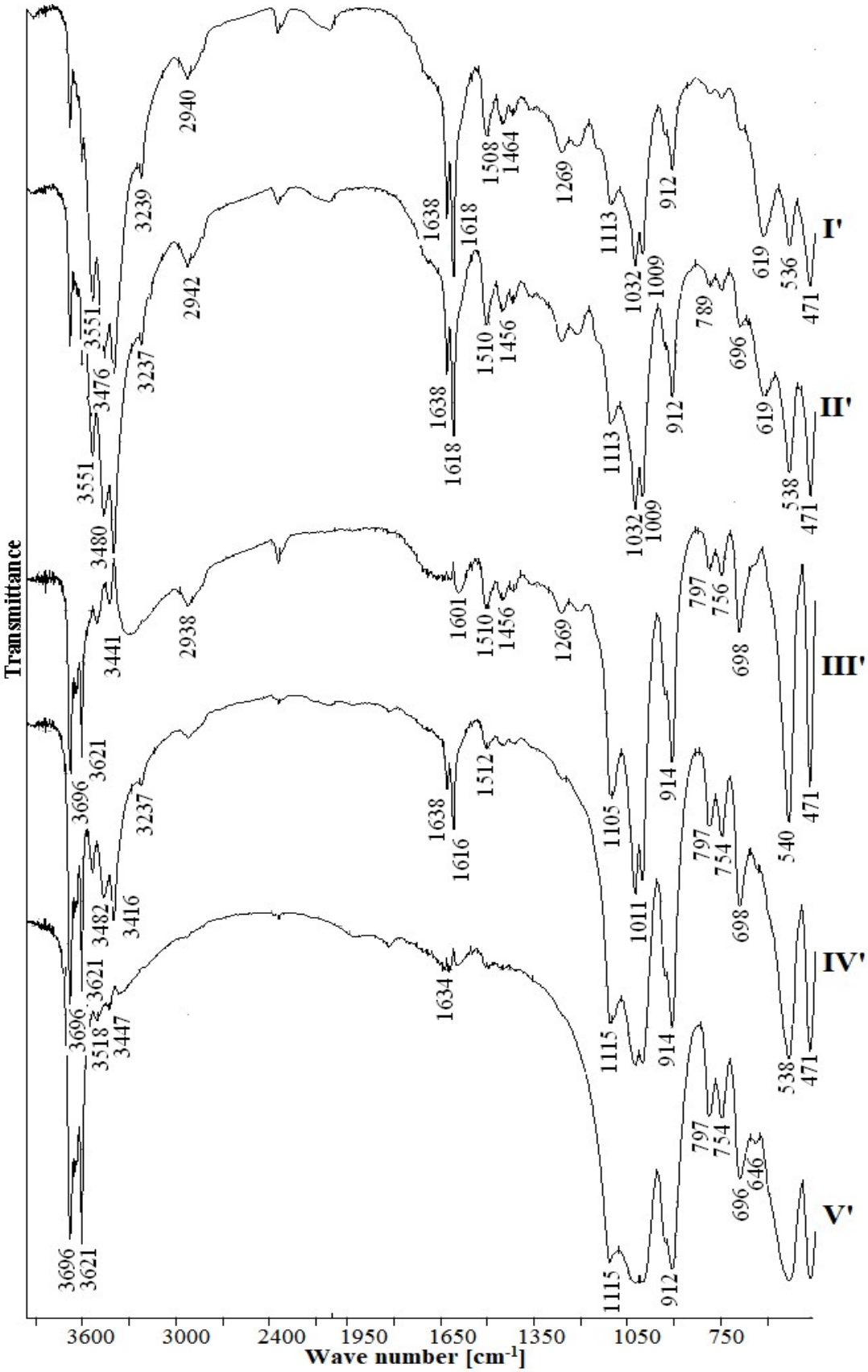


Рисунок 5. Дабижа