DOI: 10.31857/S0023291226050050
УДК 544.77:541.18

Оригинальная статья

Неэквивалентное макрофазовое разделение и образование полиэлектролитных комплексов в системе лигносульфонат–хитозан

Т.Н. Луговицкая*, У.Р. Шарипова, Д.Ю. Берсенева, М.А. Гладышева, Д.А. Рогожников

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
**E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru*

Аннотация. Исследовано интерполимерное взаимодействие в системе лигносульфонат (ЛС)–хитозан (ХТ), растворенный в аспарагиновой кислоте (ХТ·Asp), и установлены коллоидно-химические закономерности макрофазового разделения с образованием водонерастворимого полиэлектролитного комплекса (ПЭК). По данным концентрационных зависимостей молярной электропроводности и pH показано, что растворы ЛС и ХТ·Asp проявляют свойства полиэлектролитов. На основании потенциометрически контролируемого дозированного смешения растворов полиэлектролитов в двух последовательностях установлены точки помутнения, и построена эмпирическая диаграмма состояния систем ЛС–ХТ·Asp. Показано, что при добавлении раствора ЛС к раствору ХТ·Asp начальное помутнение наблюдается при условном аналитическом соотношении $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 0.015–0.567$, то есть в области аналитического избытка аминогрупп ХТ. При обратной последовательности смешения, когда раствор ХТ·Asp добавляют к раствору ЛС, начальная мутность фиксируется при $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 6.30–7.03$, что соответствует аналитическому избытку сульфонатных групп ЛС. Следовательно, переход системы к макрофазовому разделению не сводится к достижению условной зарядовой эквивалентности функциональных групп и существенно зависит от последовательности введения компонентов, локального состава среды, концентрационных и кинетических факторов. Из систем ЛС–ХТ·Asp выделен водонерастворимый ПЭК и охарактеризован с привлечением методов ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Совокупность полученных данных свидетельствует о формировании межполимерного комплекса ЛС–ХТ с участием электростатических взаимодействий между SO_3^--группами ЛС и NH_3^+-группами протонированного ХТ, а также водородных связей. Установлено, что фазовое поведение системы определяется не только зарядовым соотношением компонентов, но и последовательностью смешения, а также конформационно-ассоциативными особенностями природных полиэлектролитов в водной среде.

Ключевые слова: лигносульфонат, хитозан, полиэлектролитный комплекс, интерполимерное взаимодействие, макрофазовое разделение, фазовая диаграмма, точки помутнения

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской области, совместный грант № 26-29-20260, https://rscf.ru/project/26-29-20260.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – ЛТН, РДА; анализ данных литературы и экспериментальных данных – ГМА, БДЮ; написание (подготовка оригинального текста) – ШУР; написание (редактирование и рецензирование) – ЛТН, РДА.

Ссылка для цитирования: Луговицкая Т.Н., Шарипова У.Р., Берсенева Д.Ю., Гладышева М.А., Рогожников Д.А. Неэквивалентное макрофазовое разделение и образование полиэлектролитных комплексов в системе лигносульфонат–хитозан. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 641–658. https://doi.org/10.31857/S0023291226050050

© Луговицкая Т.Н., Шарипова У.Р., Берсенева Д.Ю., Гладышева М.А., Рогожников Д.А., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 5, pp. 641–658

DOI: 10.31857/S0023291226050050 Original Article

Nonequivalent Macrophase Separation and Polyelectrolyte Complex Formation in the Lignosulfonate–Chitosan System

T.N. Lugovitskaya*, U.R. Sharipova, D.Yu. Berseneva, M.A. Gladysheva, D.A. Rogozhnikov

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
**E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru*

Abstract. The interpolymer interaction in the lignosulfonate (LS)–chitosan (Chit) system, where chitosan was dissolved in aspartic acid (Chit·Asp), was studied, and the colloid-chemical regularities of macrophase separation accompanied by the formation of a water-insoluble polyelectrolyte complex (PEC) were established. Based on the concentration dependences of molar conductivity and pH, LS and Chit·Asp solutions were shown to exhibit polyelectrolyte properties. Using potentiometrically controlled stepwise mixing of polyelectrolyte solutions in two different sequences, the cloud points were determined and an empirical phase-state diagram of the LS–Chit·Asp systems was constructed. It was shown that, when the LS solution was added to the Chit·Asp solution, the onset of turbidity was observed at a conditional analytical ratio $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 0.015–0.567$, i.e., in the region of an analytical excess of Chit amino groups. In the reverse mixing sequence, when the Chit·Asp solution was added to the LS solution, initial turbidity was recorded at $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 6.30–7.03$, which corresponds to an analytical excess of LS sulfonate groups. Therefore, the transition of the system to macrophase separation is not limited to the achievement of conditional charge equivalence of the functional groups and substantially depends on the sequence of component addition, the local composition of the medium, and concentration and kinetic factors. A water-insoluble PEC was isolated from the LS–Chit·Asp systems and characterized using FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. The combined data indicate the formation of an LS–Chit interpolymer complex involving electrostatic interactions between SO_3^- groups of LS and NH_3^+ groups of protonated Chit, as well as hydrogen bonding. It was established that the phase behavior of the system is governed not only by the charge ratio of the components, but also by the mixing sequence and the conformational and associative features of natural polyelectrolytes in aqueous medium.

Keywords: lignosulfonate, chitosan, polyelectrolyte complex, interpolymer interaction, macrophase separation, phase diagram, cloud points

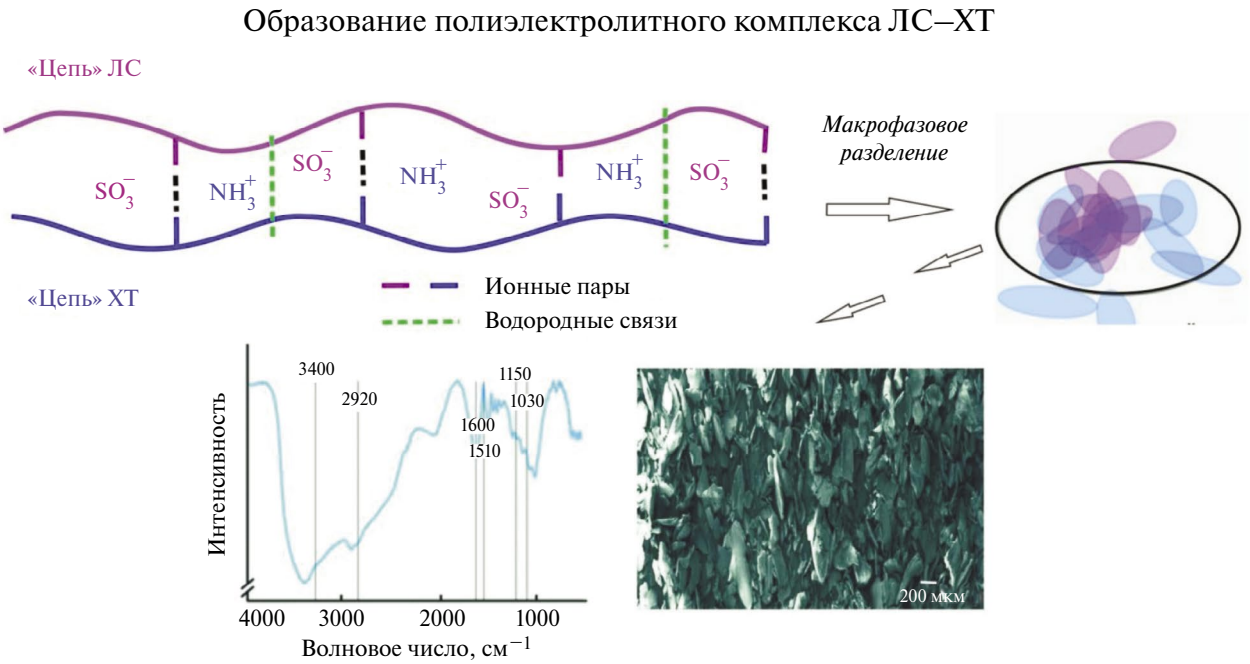
Funding. The study was supported by a joint grant from the Russian Science Foundation and the Government of the Sverdlovsk Region, grant No. 26-29-20260, https://rscf.ru/project/26-29-20260.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Study concept – LTN, RDA; analysis of the literature and experimental data – GMA, BDYu; writing (original draft preparation) – ShUR; writing (review and editing) – LTN, RDA.

For Citation: Lugovitskaya T.N., Sharipova U.R., Berseneva D.Yu., Gladysheva M.A., Rogozhnikov D.A. Nonequivalent Macrophase Separation and Polyelectrolyte Complex Formation in the Lignosulfonate–Chitosan System. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):641–658. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226050050

© Lugovitskaya T.N., Sharipova U.R., Berseneva D.Yu., Gladysheva M.A., Rogozhnikov D.A., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) представляют собой надмолекулярные образования, возникающие при взаимодействии макромолекул, несущих противоположно заряженные ионогенные группы, в ионизующих средах (вода) [1, 2]. В классическом понимании ПЭК представляют собой продукты интерполимерных реакций между поликатионами и полианионами, сопровождающихся образованием межцепных ионных пар, перераспределением противоионов и формированием новой супрамолекулярной организации системы [3–5].

Главным движущим фактором образования ПЭК обычно считают электростатическое притяжение между противоположно заряженными звеньями макромолекул и связанный с этим энтропийный выигрыш, обусловленный высвобождением низкомолекулярных противоионов в раствор [6]. Вместе с тем комплексообразование редко определяется только кулоновскими силами: в стабилизацию и структурирование ПЭК существенный вклад могут вносить образование водородных связей, гидрофобные эффекты, π–π-стэкинг ароматических фрагментов, ван-дер-ваальсовы силы и другие нековалентные взаимодействия. Поэтому ПЭК следует рассматривать как кооперативные системы, в которых ионная конденсация служит ядром процесса, а совокупность дополнительных нековалентных взаимодействий определяет морфологию, растворимость, плотность упаковки и свойства конечного материала [7, 8].

Наиболее простым и распространенным путем формирования ПЭК является смешение водных растворов полианиона и поликатиона, когда комплекс образуется самопроизвольно. На формирование и устойчивость ПЭК существенно влияют концентрация и молекулярная масса компонентов, плотность заряда на полимерной цепи, pH, ионная сила, присутствие низкомолекулярных солей и сам способ смешения растворов [8, 9].

Одной из центральных характеристик ПЭК является их растворимость в воде. В классической схеме различают стехиометрические комплексы, формирующиеся при соотношении зарядов, близком к эквивалентному, и обладающие пониженной растворимостью или полной нерастворимостью в воде, и нестехиометрические комплексы, образующиеся при избытке одного из полиэлектролитов либо при неполном протекании интерполимерной реакции с сохранением водорастворимости.

Для получения ПЭК используют широкий спектр полиэлектролитов [10]. Особую роль среди них занимают полиэлектролиты природного происхождения как основа для получения биосовместимых и биоразлагаемых ПЭК. К числу последних можно отнести ПЭК, полученные на основе сульфитного лигнина или лигносульфоната (ЛС) и хитозана (ХТ).

ЛС представляет собой разветвленный анионный полиэлектролит, получаемый в процессе сульфитной варки древесины [11]. Водорастворимость ЛС обеспечивается главным образом сульфонатными и карбоксильными группами, тогда как ароматическая лигниновая матрица придает макромолекуле выраженный гидрофобный и амфифильный характер. Согласно современным представлениям для ЛС существенны как электростатическое отталкивание одноименно

заряженных групп, так и самоассоциация за счет гидрофобных и π–π-взаимодействий; при этом сульфонатные группы в основном диссоциированы уже выше pH ≈ 2, карбоксильные группы – в области pH ≈ 3–4, а фенольные гидроксилы ионизируются в более щелочной области [12]. ХТ – частично деацетилированное производное хитина, в кислых средах ведет себя как катионный полиэлектролит вследствие протонирования первичных аминогрупп. Способность ХТ к комплексообразованию определяется степенью деацетилирования, молекулярной массой, распределением аминных и ацетамидных групп, а также pK_a макромолекулы [13, 14].

Небольшое количество существующих научных статей, посвященных именно системе ЛС–ХТ, свидетельствует о высокой чувствительности такой пары к pH, составу среды и соотношению компонентов. В работе [15] показано, что при смешении ЛС и ХТ при pH 4.5, когда оба полимера несут противоположные заряды, образуются преимущественно нерастворимые ПЭК, тогда как при pH 8 комплексообразование уже не наблюдается. Установлено также, что для компактных комплексов отношение сульфонатных и аммонийных групп близко к единице, то есть система стремится к нейтрализации зарядов [8]. Позднее было продемонстрировано, что ЛС может выступать эффективным контрполианионом при формировании наночастиц ХТ, а устойчивость таких систем определяется pH, временем ультразвукового воздействия, соотношением компонентов и присутствием стабилизирующих добавок [16, 17]. Дополнительные сведения о поведении систем на основе ЛС и ХТ получены в работах по многослойным покрытиям, волокнам и другим материалам. Так, при послойной самосборке из растворов поликатионного ХТ и полианионного ЛС формируются многослойные пленки с изменяющимися поверхностными свойствами [18]. В электроформовании лигнин-хитозановых волокон показано, что pH-управляемое полиэлектролитное взаимодействие между анионным лигнином и катионным ХТ может быть использовано для целенаправленного формирования волокнистых структур [19]. Таким образом, системы типа ЛС–ХТ могут существовать в виде растворимых или дисперсных ПЭК, наночастиц, пленок и волокон; однако зависимость перехода от оптически однородного состояния системы к макрофазовому разделению с образованием водонерастворимого ПЭК от состава среды и других факторов изучена далеко не полностью.

Практический потенциал использования ПЭК постоянно расширяется. Показано использование ПЭК не только как матриц для инкапсуляции и контролируемого высвобождения низко- и высокомолекулярных соединений, но и как перспективных платформ для доставки терапевтически значимых макромолекул [20, 21]. Одновременно интенсивно развивается применение ПЭК-гидрогелей и мягких полимерных матриц в качестве раневых покрытий, систем локального высвобождения и биомедицинских имплантируемых материалов, что обусловлено их способностью к самосборке в водной среде, иерархической организации и эффективному включению биоактивных компонентов [22]. Не менее перспективным направлением является и создание на основе ПЭК мембранных, барьерных и функциональных покрытий, а также композитных сорбентов, эффективно извлекающих из водных сред ионы металлов и органические красители [23, 24].

С учетом перспектив использования ПЭК, полученных на основе ЛС и ХТ, в качестве сорбентов для извлечения ионов тяжелых цветных металлов из сточных вод первостепенное значение приобретает выяснение закономерностей их образования в растворе и условий перехода в водонерастворимое состояние. Для растворения ХТ в настоящей работе выбрана аспарагиновая кислота (Asp), которая обеспечивает протонирование аминогрупп полимера и одновременно может влиять на межмакромолекулярные взаимодействия в системе за счет наличия карбоксильных групп, способных к координационному связыванию [25]. В связи с этим целью работы являлось исследование интерполимерного взаимодействия в системе ЛС–ХТ·Asp, установление условий макрофазового разделения и изучение свойств образующегося водонерастворимого ПЭК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали технический порошкообразный ЛС производства АО «Соликамскбумпром» (Россия) (ТУ 2455-028-00279580-2014). ЛС применяли без дополнительной очистки от углеводных, минеральных и других низкомолекулярных примесей. Согласно паспорту качества, массовая доля сухих веществ в образце ЛС составляла 97.40%, массовая доля основного вещества – 63.38%, массовая доля золы в пересчете на сухое вещество – 21.91%.

Использованный образец ЛС характеризовался следующим элементным составом (масс. %): C – 36.81, H – 19.37, S – 6.82, Na – 17.4. Содержание сульфонатных групп, определенное методом ионообменного титрования [26], достигало 2.13 ммоль/г, что соответствует 21.93 масс. % в пересчете на $-SO_3Na$. Среднемассовая молекулярная масса $\bar{M}_w$ ЛС, установленная методом седиментационного равновесия с экстраполяцией к нулевой угловой скорости на основе данных кажущейся молекулярной массы, полученных при ультрацентрифугировании растворов различной концентрации, составляла 9.6 кДа.

ХТ производства ЗАО «Биопрогресс», согласно данным производителя, характеризовался молекулярной массой 330 кДа и степенью деацетилирования 95%. Элементный состав образца ХТ: (масс. %) C – 43.8, H – 6.9, N – 8.3. В качестве растворяющей среды для ХТ использовали *L*-аспарагиновую кислоту (Asp) фармакопейной степени чистоты, полученную биокаталитическим синтезом с использованием штамма *E. coli* ВКПМ 7188 (ЗАО «Биоамид», Россия).

Водные растворы ЛС заданной концентрации ($C_{ЛС}$ = 0.1–20.0 г/дм^3) готовили растворением навески полимера в расчетном объеме воды при перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 мин. Растворы ХТ концентрации $C_{ХТ}$ = 0.25–0.40 г/дм^3 готовили в присутствии Asp (10 г/дм^3) при перемешивании в течение 4–6 ч при 25°C. Полученные растворы обеспыливали фильтрацией через мембрану Millipore с диаметром пор ⩽0.45 мкм.

ПЭК получали смешением водных растворов ЛС и ХТ·Asp. Для установления влияния последовательности введения компонентов на начало макрофазового разделения проводили дозированное смешение растворов полиэлектролитов в двух направлениях с одновременным контролем pH. При этом pH регистрировали как параметр среды, отражающий кислотно-основное состояние системы и степень протонирования аминогрупп ХТ·Asp. В первой серии к фиксированному объему раствора ХТ·Asp (C_{Asp} = 10 г/дм^3, $C_{ХТ}$ = 0.25–1.00 г/дм^3) последовательно добавляли раствор ЛС ($C_{ЛС}$=1 г/дм^3). Во второй серии к фиксированному объему раствора ЛС последовательно добавляли растворы ХТ·Asp с теми же концентрациями, что и в первой серии. После добавления каждой порции вводимого раствора систему перемешивали и выдерживали до стабилизации pH; критериями стабилизации служили изменение pH не более чем на 0.01 ед. в течение 1–3 мин и отсутствие дальнейшего визуального изменения состояния системы. Начало макрофазового разделения определяли методом визуально фиксируемых точек помутнения. За точку начала помутнения принимали появление устойчивой опалесценции или мутности, не исчезающей после перемешивания. В ходе опытов фиксировали объем добавленного раствора, значение pH, момент появления начальной мутности, переход системы к устойчивой мутности и появление видимых частиц водонерастворимого ПЭК.

Для количественного описания состава систем использовали условное аналитическое мольное соотношение функциональных групп $n(SO_3^-)/n(NH_3^+)$. Под $n(SO_3^-)$ понимали аналитическое количество сульфонатных групп ЛС, рассчитанное по содержанию $-SO_3Na$ в исходном ЛС, равное 21.93 масс. %, что соответствует содержанию функциональных групп qSO_3^- = 2.13 ммоль/г. Под $n(NH_3^+)$ понимали количество аминогрупп ХТ, способных к протонированию в кислой среде Asp; расчет выполняли по массе ХТ в растворе с учетом степени деацетилирования 95%. Для каждой экспериментальной точки соотношение рассчитывали по формуле (1):

$$n\left(SO_3^-\right)/n\left(NH_3^+\right) = \frac{C_{ЛС}\cdot V_{ЛС}\cdot qSO_3}{C_{ХТ}\cdot V_{ХТ}\cdot qNH_2}, \qquad (1)$$

где $C_{ЛС}$ и $C_{ХТ}$ – концентрации растворов ЛС и ХТ, г/дм^3; $V_{ЛС}$ и $V_{ХТ}$ – объемы соответствующих растворов, присутствующих в системе в рассматриваемой экспериментальной точке, дм^3; qSO_3, qNH_2 – расчетное содержание функциональных групп в ЛС и ХТ соответственно, ммоль/г.

Для ИК-спектроскопии, ТГА/ДСК и СЭМ использовали водонерастворимый ПЭК, полученный в первой серии опытов при следующих условиях: $C_{ХТ}$ = 0.25 г/дм^3, C_{Asp} = 10 г/дм^3, $C_{ЛС}$ = 1 г/дм^3, условное аналитическое соотношение $n(SO_3^-)/n(NH_3^+)$ = 0.567. После появления устойчивого помутнения и формирования осадка систему выдерживали 30 мин при перемешивании. Выпавший продукт отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия выраженной окраски промывных вод, сушили при 40°C, измельчали и анализировали.

Методы

Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур). Система была откалибрована с использованием калибровочных буферов NIST Traceable с pH 4.01, 7.00 и 10.01.

Электропроводность определяли измерением сопротивления на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 (WTW, Германия) с точностью ±0.5%. Использовали термостатированную ячейку объемом 25 мл.

Удельную электропроводность ($æ_{уд}$, См/см) вычисляли на основании данных трех параллельных измерений и с учетом удельной электропроводности воды по формуле (2):

$$æ_{уд} = K/R - æH_2O, \qquad (2)$$

где K – постоянная ячейки, см$^{-1}$; R – сопротивление раствора, См; $æH_2O$ – удельная электропроводность воды, См/см.

Молярную электропроводность раствора (Λ, См·моль$^{-1}$·м^2) рассчитывали по уравнению (3):

$$\Lambda = æ_{уд}\cdot 10^3/C, \qquad (3)$$

где C – молярная концентрация ЛС/ХТ в растворе, моль/дм^3.

Элементный анализ осуществляли на анализаторе VarioMICROcube (Elementar, Германия). Погрешность определения составляла ±0.5 масс. %. Натрий определяли гравиметрическим методом с показателем точности ±0.45%, серу – методом барийметрического титрования с границами абсолютной погрешности ±0.30%.

ИК-спектры воздушно-сухих порошков исходных полимеров и водонерастворимого ПЭК регистрировали на FTIR-спектрометре Bio-Rad FTS 175 в диапазоне 400–5000 см$^{-1}$ в режиме полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) с использованием алмазного кристалла (спектральное разрешение 0.5 см$^{-1}$).

Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах “Ohaus Discovery” (США), точность взвешивания ±0.0001 г.

Термогравиметрический и дифференциально-сканирующий калориметрический анализы (ТГА/ДСК) воздушно-сухих порошков исходных полимеров и водонерастворимого ПЭК проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx

(Netzsch, Германия) в алундовых тиглях при нагревании от 50 до 800°C в атмосфере осушенного воздуха со скоростью 10°C/мин. Предварительный нагрев до 100°C с последующим охлаждением до комнатной температуры не проводили; поэтому низкотемпературная потеря массы в термограммах относится к удалению физически сорбированной и слабосвязанной влаги из воздушно-сухих образцов.

Морфологию водонерастворимого ПЭК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Перед съемкой образец наносили на стеклянную подложку, покрывали тонким слоем платины на установке Quorum Q150S и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре.

Все измерения (если не указано иное) выполняли в термодинамических условиях при 22 ± 2°C не менее чем в трех параллельных опытах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение экспериментальных данных целесообразно начать с анализа электрохимических свойств индивидуальных водных растворов ЛС и ХТ·Asp. Рассмотрим концентрационные зависимости молярной (Λ, См·моль$^{-1}$·м^2) электропроводности и pH (рис. 1), позволяющие установить особенности ионного состояния ЛС и ХТ·Asp в растворе и подтвердить полиэлектролитную природу обоих полимеров.

Представленные зависимости $\Lambda = f\left(\sqrt{C_{ЛС/ХТ}}\right)$ в координатах Кольрауша имеют выраженно нелинейный характер: при разбавлении растворов Λ обоих полимеров возрастает, однако это возрастание не описывается линейной зависимостью, характерной для простых низкомолекулярных электролитов в области разбавленных растворов. Как для ЛС, так и для ХТ·Asp получены степенные зависимости вида: $\Lambda = 29.6C_{ЛС}^{-0.25}$ ($R_2 = 0.98$) и $\Lambda = 10.4C_{ХТ\cdot Asp}^{-0.8}$ ($R_2 = 0.99$). Сам факт интенсивного роста молярной проводимости при уменьшении $C_{ЛС/ХТ}$ указывает на выраженное влияние концентрации на состояние заряженных макромолекул и распределение противоионов в растворе, что является характерным признаком полиэлектролитных систем [27]. Для растворов полиэлектролитов Λ определяется не только общим числом ионов, но и конформацией макроцепей, степенью диссоциации ионогенных групп, подвижностью противоионов и их ассоциацией с полиионной цепью; поэтому концентрационные зависимости Λ для них существенно сложнее, чем для обычных электролитов.

Для растворов ХТ·Asp наблюдается особенно резкое увеличение Λ в области малых концентраций, что отражается в большем по модулю показателе степени (−0.8). Такое поведение согласуется с природой ХТ·Asp как катионного полиэлектролита: в кислой среде его аминогруппы протонируются, при этом по мере разбавления ослабляются межцепные взаимодействия и экранирование зарядов, возрастает эффективная подвижность противоионов и увеличивается вклад макромолекулярной цепи в перенос заряда [28]. Известно, что растворимость ХТ в кислых средах обеспечивается именно протонированием первичных аминогрупп, а его полиэлектролитные свойства определяются степенью протонирования и концентрацией раствора [25].

Для ЛС зависимость также имеет убывающий степенной характер, однако изменяется более плавно, чем для ХТ·Asp. Это указывает на то, что ЛС в исследованном диапазоне концентраций сохраняет свойства анионного полиэлектролита, но степень изменения его эффективной ионизации и подвижности противоионов с разбавлением выражена слабее.

Далее рассмотрим зависимости pH = $f(C_{ЛС/ХТ})$. В индивидуальном растворе ЛС в области разбавленных

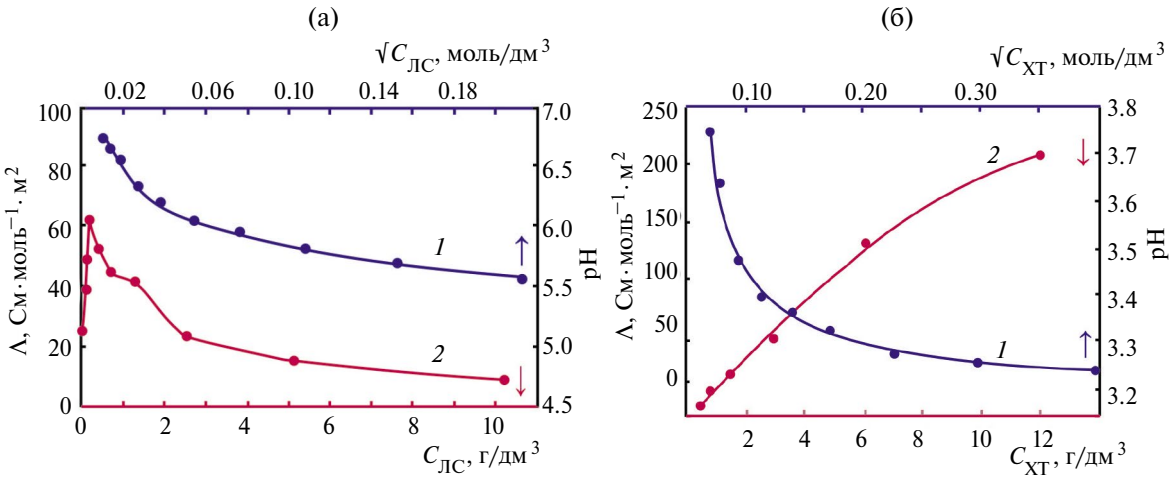


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной электропроводности (*1*) и pH (*2*) индивидуальных водных растворов ЛС (а) и ХТ·Asp (б)

Fig. 1. Concentration dependences of molar conductivity (*1*) and pH (*2*) of individual aqueous solutions of LS (a) and Chit·Asp (б)

растворов pH возрастает, достигая максимума при $C_{ЛС} \approx 0.16$ г/дм^3, а при дальнейшем увеличении концентрации снижается (рис. 1а, кривая *2*).

Немонотонный характер pH $= f(C_{ЛС})$, по-видимому, обусловлен сочетанием нескольких факторов. Прежде всего он связан с полифункциональной природой ЛС, в составе которого присутствуют различные ионогенные и полярные группы, по-разному участвующие в формировании кислотно-основного состояния раствора. Кроме того, существенную роль играет концентрационно-зависимое изменение конформации и ассоциативного состояния макромолекул ЛС в водной среде. Известно [29], что при низких концентрациях ЛС и ионной силе раствора макромолекулы находятся в более развернутом состоянии вследствие электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами. По мере увеличения $C_{ЛС}$ возрастает экранирование заряда, снижается степень развернутости «цепей» и усиливается связывание противоионов с полиионом. Одновременно ЛС склонны к самоассоциации за счет гидрофобных взаимодействий, π–π-стекинга и водородных связей [12]. В работах Vainio et al. показано, что в водных растворах ЛС при увеличении концентрации проявляются признаки самоассоциации макромолекул, обусловленные сочетанием электростатических, гидрофобных и π–π-взаимодействий [30, 31]. Следовательно, при изменении концентрации ЛС меняются не только степень ионизации функциональных групп, но и доля свободных и экранированных зарядов, характер гидратации и степень межмакромолекулярной ассоциации, что и может обусловливать сложную, немонотонную зависимость pH $= f(C_{ЛС})$.

Для растворов ХТ·Asp зависимость pH $= f(C_{ХТ\cdot Asp})$ носит монотонно возрастающий характер (рис. 1б, кривая *2*). С увеличением концентрации полимера pH раствора постепенно возрастает примерно от 3.17 в наиболее разбавленной области до 3.70 при максимальной исследованной концентрации. При этом весь диапазон значений pH остается в кислой области, что указывает на сохранение протонированного состояния аминогрупп ХТ·Asp и, следовательно, на существование в растворе ХТ·Asp в форме катионного полиэлектролита.

Такое поведение связано с тем, что при увеличении $C_{ХТ\cdot Asp}$ возрастает вклад аминогрупп полимера в протонный баланс системы и происходит перераспределение протонов между свободной аспарагиновой кислотой и макромолекулярной цепью. Поэтому раствор становится менее кислым, однако не теряет катионного характера. Таким образом, рост pH с концентрацией отражает не нейтрализацию системы, а изменение кислотно-основного равновесия в растворе протонированного ХТ.

Таким образом, полученные зависимости позволяют заключить, что оба исследуемых полимера ЛС и ХТ·Asp проявляют выраженное концентрационно-зависимое изменение pH и электропроводности, характерное для растворов полимерных электролитов. Следовательно, при смешении растворов ЛС и ХТ·Asp возникают предпосылки для межмакромолекулярного взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов, которое должно приводить к образованию ПЭК.

На рис. 2 приведена условная схема предполагаемого взаимодействия ЛС и ХТ·Asp в водной среде. Основу формирования ПЭК составляет электростатическое связывание между отрицательно заряженными сульфонатными $-SO_3^-$ группами ЛС и протонированными аминогруппами $-NH_3^+$ ХТ с образованием межцепных ионных пар [15]. С учетом полифункциональности и амфифильной природы ЛС комплексообразование в системе ЛС–ХТ следует рассматривать как кооперативный процесс, чувствительный к составу среды и состоянию ионогенных групп компонентов [32].

Для экспериментального подтверждения возможности такого взаимодействия и установления условий перехода системы от растворимого состояния к образованию нерастворимого ПЭК обратимся к анализу зависимостей изменения pH при введении в раствор ХТ·Asp раствора ЛС (рис. 3). Поскольку степень протонирования аминогрупп ХТ и ионизации функциональных групп ЛС определяется кислотностью среды, именно зависимости pH позволяют оценить изменение состояния системы в процессе дозированного смешения и выявить соотношения компонентов, при которых начинается фазовое разделение.

Как видно из рис. 3 во всех случаях добавление ЛС сопровождается плавным увеличением pH без выраженного скачка, что указывает на постепенный характер интерполимерного взаимодействия. Для раствора, содержащего 1 г/дм^3 ХТ, pH возрастает от 4.12 до 4.18; для раствора, содержащего 0.5 г/дм^3 ХТ, – от 3.76 до 3.87; для раствора, содержащего 0.25 г/дм^3 ХТ, – от 3.56 до 3.70. Таким образом, по мере снижения исходной концентрации ХТ чувствительность системы к добавлению ЛС возрастает: суммарное изменение pH увеличивается, а кривая становится более заметно наклонной. Это свидетельствует о том, что в более разбавленных растворах поликатиона межмакромолекулярное связывание и перераспределение протонов между компонентами проявляются сильнее.

Иной характер наблюдается при обратной последовательности смешения (рис. 3б), когда к раствору ЛС добавляют раствор ХТ·Asp. В этом случае введение ХТ·Asp сопровождается резким снижением pH на начальном участке кривых, что обусловлено кислой реакцией раствора аспарагината хитозана и изменением кислотно-основного состояния системы при межполимерном взаимодействии. Для растворов ХТ·Asp с концентрацией ХТ 1.00, 0.50 и 0.25 г/дм^3 начальная мутность наблюдалась при введении соответственно 1.3, 2.6 и 5.8 мл добавляемого раствора. При дальнейшем увеличении его объема мутность усиливалась и переходила в устойчивую; соответствующие значения объема составляли 2.4, 4.2 и 8.6 мл. Выпадение видимых частиц осадка происходило при 3.0, 4.8 и 9.4 мл соответственно. Снижение концентрации ХТ·Asp, как и в первой серии опытов, приводило к смещению всех визуально фиксируемых стадий фазового разделения в область больших объемов добавляемого раствора.

Сопоставление кривых на рис. 3а, 3б показывает, что изменение pH и появление признаков фазового разделения имеют разный характер при прямой и обратной последовательности смешения. При добавлении ЛС к раствору ХТ·Asp процесс протекает на фоне слабого роста pH, тогда как при введении ХТ·Asp в раствор ЛС начальный участок сопровождается заметным снижением pH. Количественные

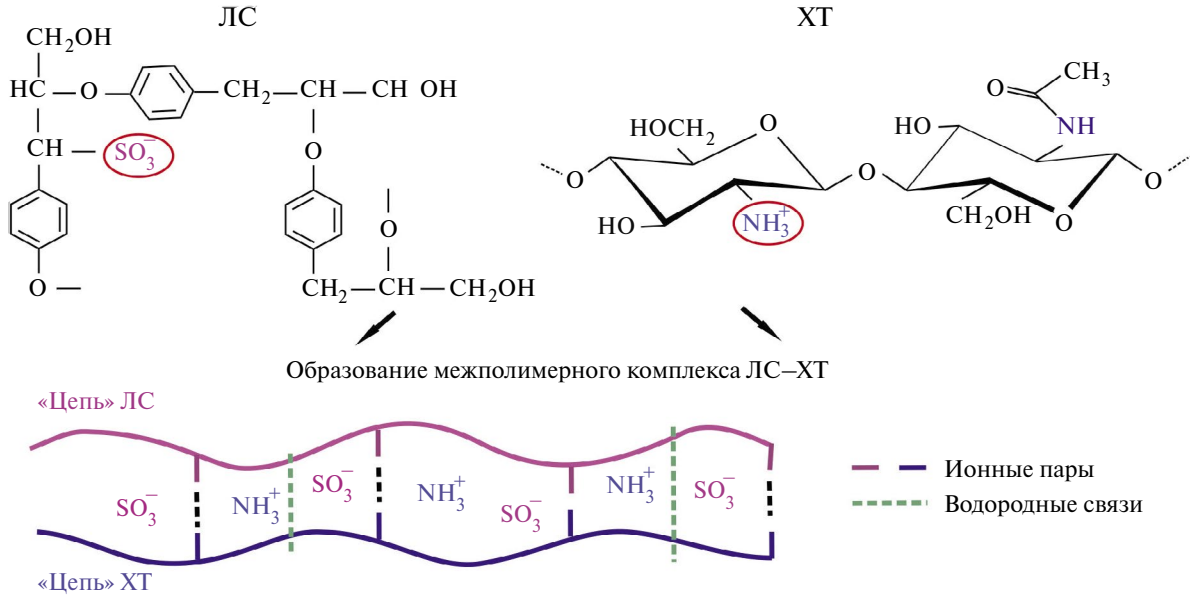


Рис. 2. Условная схема интерполимерного взаимодействия ЛС (а) и протонированного ХТ (б) в водной среде с образованием ПЭК. Схема приведена без учета реального соотношения молекулярных масс, степеней полимеризации и длин цепей полиэлектролитов

Fig. 2. Schematic representation of the interpolymer interaction between LS (a) and protonated Chit (б) in an aqueous medium with PEC formation. The scheme is presented without considering the actual ratio of molecular weights, degrees of polymerization, and chain lengths of the polyelectrolytes

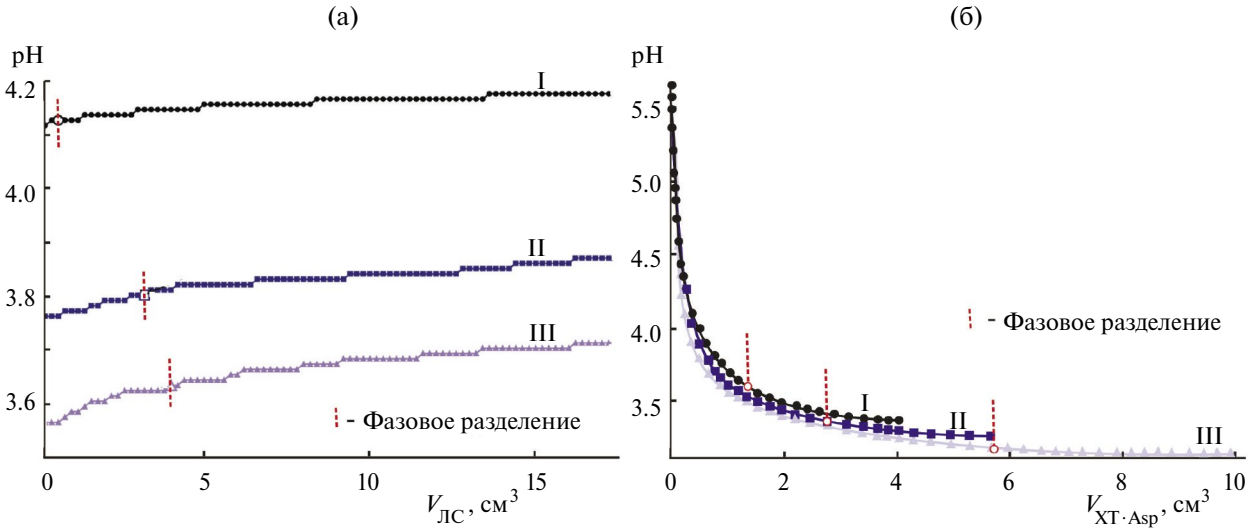


Рис. 3. Изменение pH и точки начала макрофазового разделения в системе ЛС–ХТ·Asp при различной последовательности дозированного смешения растворов полиэлектролитов: (а) добавление раствора ЛС к раствору ХТ·Asp; (б) добавление раствора ХТ·Asp к раствору ЛС. Состав систем: $C_{ЛС}$ = 1 г/дм^3; C_{Asp} = 10 г/дм^3, $C_{ХТ}$, г/дм^3: 1.0 (I), 0.5 (II), 0.25 (III)

Fig. 3. Change in pH and onset points of macrophase separation in the LS–Chit·Asp system at different sequences of stepwise mixing of polyelectrolyte solutions: (a) addition of the LS solution to the Chit·Asp solution; (б) addition of the Chit·Asp solution to the LS solution. System composition: C_{LS} = 1 g/dm^3; C_{Asp} = 10 g/dm^3; C_{Chit}, g/dm^3: 1.0 (I), 0.5 (II), 0.25 (III)

параметры начала помутнения, устойчивой мутности и выпадения частиц приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при добавлении раствора ЛС к раствору ХТ·Asp начало фазового разделения фиксируется при условном аналитическом соотношении $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)$ = 0.015–0.567, то есть в области аналитического избытка аминогрупп ХТ. При обратной последовательности смешения, когда раствор ХТ·Asp добавляют к раствору ЛС, начальная мутность наблюдается при $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)$ = 6.30–7.03, что соответствует аналитическому избытку сульфонатных групп ЛС. Следовательно, начало макрофазового разделения в системе ЛС–ХТ·Asp не определяется только достижением условной эквивалентности функциональных групп, а зависит от последовательности введения полиэлектролитов. Это указывает на вклад локального состава среды, концентрационных и кинетических факторов в формирование водонерастворимого ПЭК.

Для сопоставления полученных данных была построена эмпирическая диаграмма фазового поведения системы ЛС–ХТ·Asp при различной последовательности дозированного смешения растворов полиэлектролитов (рис. 4). Диаграмма обобщает данные табл. 1 в координатах $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)-C_\Sigma$ и наглядно разделяет области, соответствующие двум последовательностям смешения. Серия ЛС→ХТ·Asp располагается при $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)<1$, а серия ХТ·Asp→ЛС – при $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)>1$. Тем самым диаграмма подтверждает количественный вывод табл. 1 и показывает, что фиксируемые состояния относятся к различным областям состава системы.

Для серии ХТ·Asp→ЛС направление изменения состояния на диаграмме читается справа налево: по мере добавления ХТ·Asp количество аминогрупп в системе возрастает, вследствие чего отношение $n(-SO_3^-)/n(-NH_3^+)$ уменьшается. Поэтому точки, соответствующие началу помутнения, устойчивой мутности и выпадению частиц, последовательно смещаются в сторону меньших значений этого отношения. Такое смещение отражает постепенный переход от формирования дисперсной фазы к образованию видимых частиц водонерастворимого ПЭК.

Таблица 1. Параметры фазового разделения в системе ЛС–ХТ·Asp при двух последовательностях дозированного смешения

Table 1. Phase-separation parameters in the LS–Chit·Asp system for two sequences of stepwise mixing

Последовательность смешения растворов полиэлектролитов	$C_{ХТ}$, г/дм^3	Точка начала помутнения			V, мл	
		V, мл	pH	$n(SO_3^-)/n(NH_3^+)$	Устойчивая мутность	Выпадение частиц
ЛС→ХТ·Asp	1.00	0.4	4.13	0.015	–	–
ЛС→ХТ·Asp	0.50	3.0	3.80	0.224	–	–
ЛС→ХТ·Asp	0.25	3.8	3.63	0.567	–	–
ХТ·Asp→ЛС	1.00	1.3	3.58	7.03	2.4	3.0
ХТ·Asp→ЛС	0.50	2.6	3.38	7.03	4.2	4.8
ХТ·Asp→ЛС	0.25	5.8	3.20	6.30	8.6	9.4

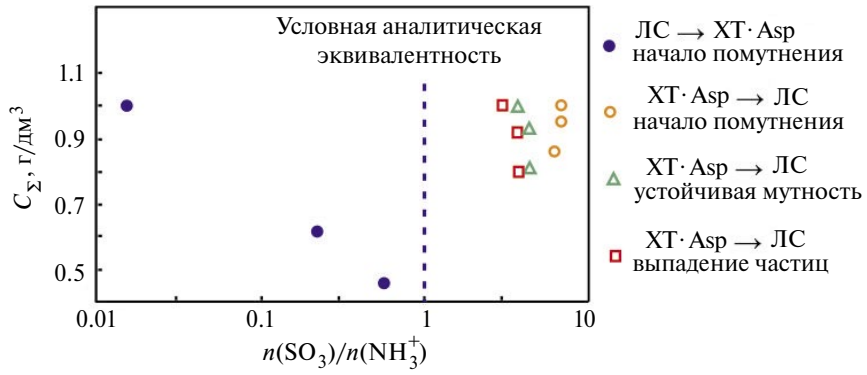


Рис. 4. Эмпирическая диаграмма фазового поведения системы ЛС–ХТ·Asp при различной последовательности дозированного смешения растворов полиэлектролитов

Fig. 4. Empirical phase-behavior diagram of the LS–Chit·Asp system at different sequences of stepwise mixing of polyelectrolyte solutions

Такая картина фазового поведения послужила основанием для последующего анализа химической природы образующегося осадка. Для подтверждения образования интерполимерного комплекса и выявления функциональных групп, участвующих во взаимодействии ЛС и ХТ·Asp, далее были исследованы ИК-спектры исходных компонентов и выделенного осадка.

На рис. 5 представлены ИК-спектры исходных порошков ЛС, ХТ и выделенного водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ. Все три спектра содержат интенсивную широкую полосу в высокочастотной области 3600–3000 $см^{-1}$, обусловленную валентными колебаниями О–Н-связей, а для хитозансодержащих образцов также перекрывающимися колебаниями N–H-групп. Однако характер этой полосы для отдельных компонентов и комплекса различается. Для ХТ полоса в области 3400–3200 $см^{-1}$ выражена особенно интенсивно и имеет широкий асимметричный профиль, что характерно для развитой системы внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Для ЛС данная область также проявляется отчетливо, но спектральный профиль более сглажен. В спектре ПЭК ЛС–ХТ широкая полоса сохраняется, при этом ее форма становится промежуточной между спектрами исходных компонентов, что указывает на перераспределение системы водородных связей при межполимерном взаимодействии.

В спектре ХТ также наблюдаются характерные полосы в области 3000–2800 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям С–Н-связей, а также набор полос в интервале 1650–1500 $см^{-1}$, традиционно связываемых с колебаниями амидных и аминных групп. Наиболее существенными для интерпретации являются области около 1650 $см^{-1}$ и 1590–1550 $см^{-1}$, чувствительные к состоянию ацетамидных фрагментов и протонированных аминогрупп [33]. Для ЛС в этой же области проявляются полосы ароматического каркаса, а также колебания, связанные с кислородсодержащими функциональными группами ароматической матрицы [34]. В спектре ПЭК ЛС–ХТ полосы в интервале 1650–1500 $см^{-1}$ приобретают более сложный, перекрывающийся характер. Такая перестройка спектрального профиля свидетельствует об изменении электронного окружения функциональных

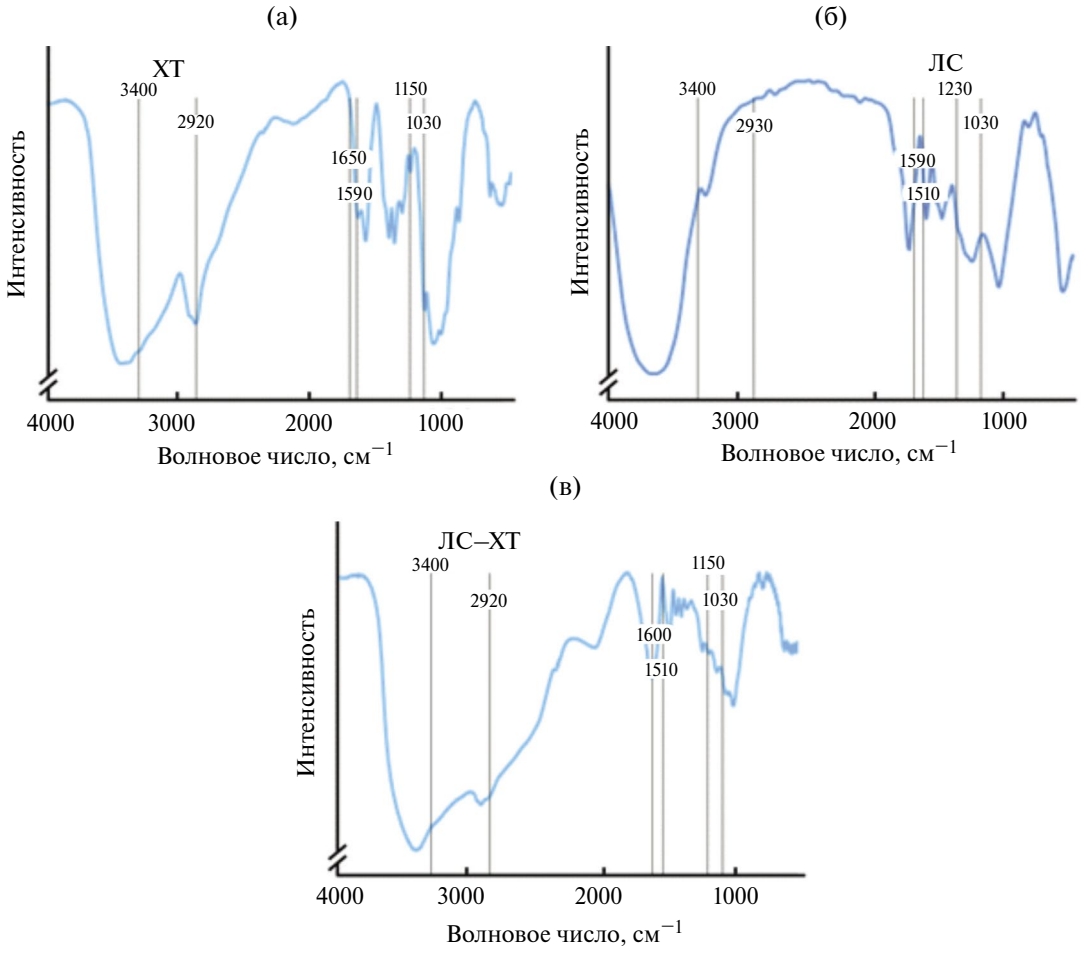


Рис. 5. ИК-спектры порошков исходного ХТ (а), ЛС (б) и водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ (в)
Fig. 5. FTIR spectra of powders of initial Chit (а), LS (б), and the water-insoluble LS–Chit PEC (в)

групп исходных полимеров и согласуется с образованием межцепных ионных пар между сульфонатными группами ЛС и протонированными аминогруппами ХТ. Существенные различия между исходными компонентами и комплексом наблюдаются также в области 1200–1000 $см^{-1}$. Для ХТ данный диапазон определяется в основном колебаниями С–О–С гликозидного мостика и связей С–О полисахаридного цикла. Для ЛС в этой области располагаются полосы, связанные с сульфонатными группами и С–О-связями ароматических и алифатических кислородсодержащих фрагментов. В спектре ПЭК ЛС–ХТ полоса в области 1200–1000 $см^{-1}$ сохраняет высокую интенсивность, но приобретает более широкий и сглаженный характер, чем в спектрах индивидуальных полимеров. Это указывает на одновременное присутствие в структуре комплекса как полисахаридного каркаса ХТ, так и сульфонатсодержащих фрагментов ЛС.

При сравнении спектров ЛС и ЛС–ХТ обращает на себя внимание изменение формы полос в средней и низкочастотной областях, а также сглаживание отдельных максимумов, отчетливо различимых у исходного ЛС. Одновременно по сравнению со спектром ХТ в спектре комплекса снижается степень разделения полос, характерных для аминных и ацетамидных групп, что может быть связано с их вовлечением в межмакромолекулярное связывание. Таким образом, совокупность спектральных признаков позволяет заключить, что при образовании ПЭК ЛС–ХТ реализуется кооперативное межмакромолекулярное взаимодействие, включающее, по меньшей мере, электростатическое связывание противоположно заряженных функциональных групп и перестройку системы водородных связей. Сохранение полос, характерных для обоих исходных полимеров, подтверждает присутствие фрагментов ЛС и ХТ в составе осадка, тогда как изменение их формы и относительной выраженности свидетельствует о формировании не механической смеси, а новой межполимерной фазы.

Для дальнейшего подтверждения этого вывода и оценки влияния комплексообразования на устойчивость ПЭК при нагревании были исследованы термические свойства ЛС, ХТ и водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ (рис. 6).

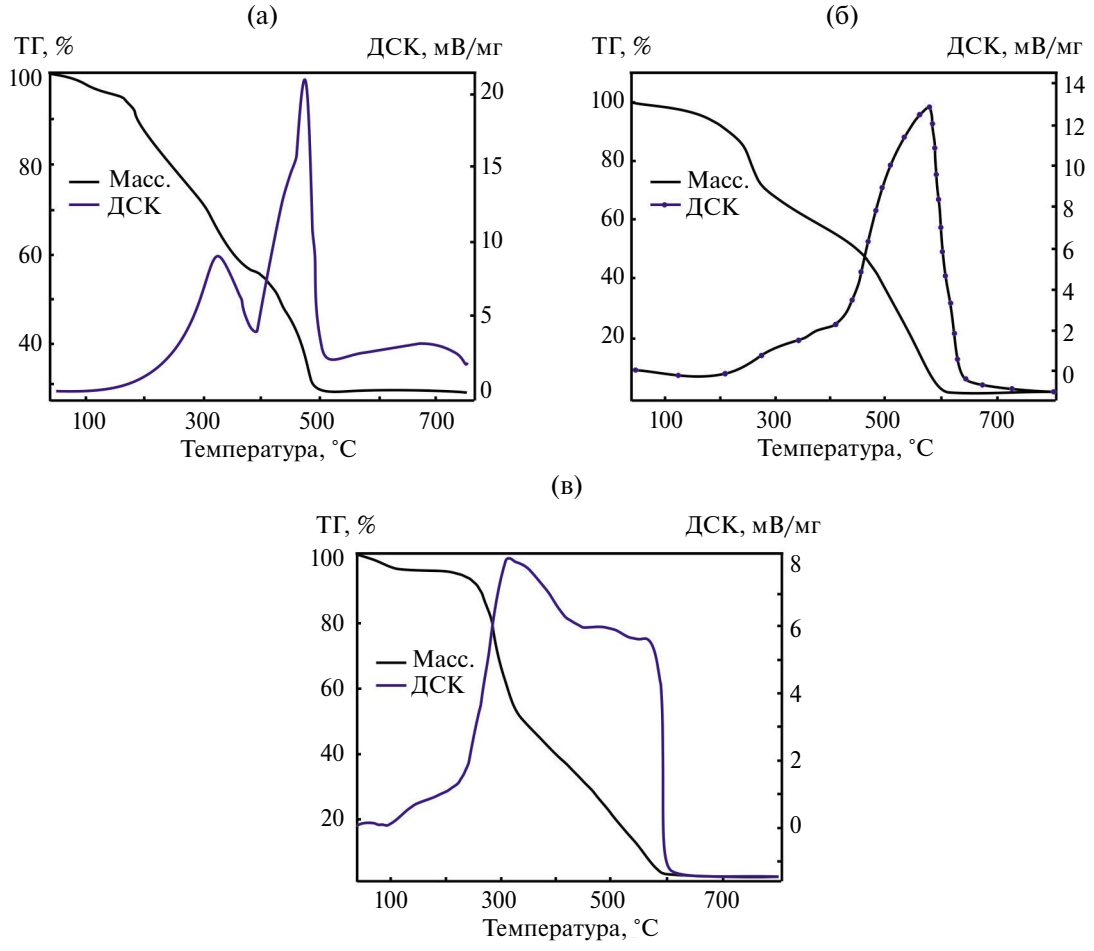


Рис. 6. Термические характеристики исходных ЛС (а), ХТ (б) и водонерастворимого ПЭК (в)
Fig. 6. Thermal characteristics of initial LS (a), Chit (б), and the water-insoluble PEC (в)

Для исходного ЛС характерен выраженно многостадийный характер термодеструкции. На ТГ-кривой (рис. 6а) в низкотемпературной области до ~180–200°C наблюдается сравнительно небольшая потеря массы, которую можно связать с удалением физически сорбированной и более слабо связанной воды. Далее, в интервале примерно 200–550°C, реализуется основная область разложения, причем процесс идет не одномоментно, а через несколько последовательных стадий. Такая картина хорошо согласуется с природой ЛС как химически неоднородного ароматического полимера, содержащего сульфонатные, метоксильные, гидроксильные и алифатические боковые фрагменты. В литературе для ЛС аналогично отмечают начальную стадию дегидратации, а затем широкую область термодеструкции, связанную с разрывом боковых цепей, элиминацией (отщеплением) кислородсодержащих групп и последующей трансформацией более устойчивого ароматического каркаса [34, 35]. На ДСК-кривой ЛС этим стадиям соответствуют несколько экзотермических эффектов, включая выраженные максимумы в области около 343, 372, 464 и 504°C, что указывает на последовательное окислительно-деструктивное превращение разных структурных фрагментов. Существенный остаток массы к ~800°C также согласуется с повышенной склонностью лигнинсодержащих материалов к коксообразованию и формированию углеродистого остатка.

Для исходного ХТ термическое поведение иное и в большей степени соответствует двух- или трехстадийной схеме, типичной для аминополисахаридов (рис. 6б). В низкотемпературной области наблюдается плавное уменьшение массы, связанное с удалением адсорбированной воды. Наиболее интенсивная потеря массы начинается после ~250°C и продолжается до ~350°C, что отвечает основной деструкции полисахаридной цепи. В литературе эту область связывают с протеканием деацетилирования, деаминирования, разрыва гликозидных связей и деполимеризации макромолекулы хитозана [36, 37]. На термограмме используемого ХТ первая выраженная стадия потери массы составляет 35.56%, а последующая высокотемпературная – еще 63.79%, то есть разложение происходит глубоко и практически завершается к ~650–700°C. Выраженный экзотермический пик в области около 560–580°C можно интерпретировать как стадию интенсивного окисления промежуточных углеродистых продуктов, образовавшихся после первичной деструкции полисахаридной матрицы.

Термограмма водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ (рис. 6в) по форме занимает промежуточное положение между исходными компонентами, однако не является аддитивностью термических свойств исходных компонентов. Прежде всего обращает на себя внимание существенно меньшая потеря массы в низкотемпературной области – около 3.82%, что указывает на уменьшение доли свободно удаляемой влаги по сравнению с исходным ХТ и может быть связано с более плотной упаковкой межполимерной структуры. Основная деструкция ПЭК начинается в области ~250–300°C и далее продолжается в широком температурном интервале вплоть до ~600°C. При этом на ДСК-кривой вместо нескольких хорошо разделенных эффектов, как у ЛС, или одного доминирующего высокотемпературного максимума, как у ХТ, наблюдается более сглаженный и протяженный экзотермический профиль с максимумом в области около 300–320°C и последующим широким плечом в интервале ~320–580°C. Такое изменение формы термоаналитических кривых указывает на перераспределение межмолекулярных взаимодействий и формирование новой межполимерной фазы. Для композитов и комплексов на основе ХТ и ЛС в литературе также отмечено, что их разложение протекает иначе, чем у индивидуальных компонентов, а температурный интервал деструкции определяется совместным вкладом полисахаридной матрицы и лигносульфонатного фрагмента [37]. В нашем случае суммарная потеря массы ПЭК в основной области составляет 93.61%, а остаток при высоких температурах минимален, что свидетельствует о практически полном разрушении органической матрицы в окислительной атмосфере.

Сопоставление термических свойств исходных ЛС, ХТ и ПЭК ЛС–ХТ позволяет сделать несколько принципиальных выводов. Во-первых, ЛС характеризуется наиболее растянутой и многостадийной областью разложения, что отражает его химическую и структурную неоднородность. Во-вторых, ХТ демонстрирует более типичное для аминополисахарида поведение с основной стадией деструкции полимерной цепи в среднетемпературной области и последующим высокотемпературным окислением остатка. В-третьих, ПЭК ЛС–ХТ проявляет собственный термический профиль, отличающийся как от ЛС, так и от ХТ, что подтверждает образование не механической смеси, а новой межполимерной структуры. Снижение низкотемпературной потери массы и изменение конфигурации экзотермических эффектов можно рассматривать как следствие электростатического связывания противоположно заряженных групп и дополнительной стабилизации системы водородными связями. В совокупности термоаналитические данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии и подтверждают формирование водонерастворимого ПЭК.

По данным СЭМ водонерастворимый ПЭК представлен не дискретными сферическими частицами, а иерархически организованными пластинчато-слоистыми агрегатами (рис. 7). На обзорных изображениях осадок представлен в виде плотных агрегатов пластинчатого и чешуйчатого типа, образованных множеством перекрывающихся ламеллярных фрагментов (рис. 7а). На рис. среднего увеличения (рис. 7б) хорошо различимы отдельные крупные пластинчатые элементы с относительно гладкими поверхностями и вытянутой формой. При высоком увеличении поверхность агрегатов оказывается

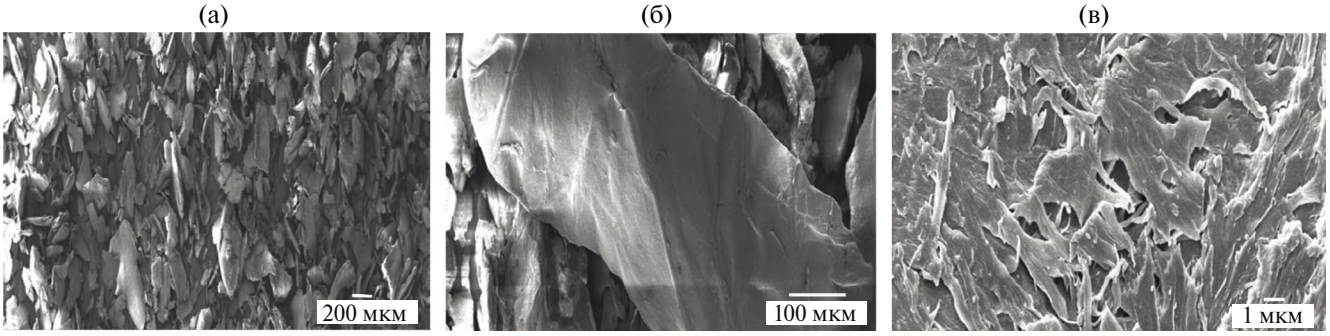


Рис. 7. СЭМ-изображения водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ при различных увеличениях: (а) общий вид агрегированного осадка; (б) крупный ламеллярный фрагмент; (в) микрорельеф поверхности агрегата

Fig. 7. SEM images of the water-insoluble LS–Chit PEC at different magnifications: (а) general view of the aggregated precipitate; (б) large lamellar fragment; (в) surface microrelief of the aggregate

неоднородной и включает как плотные сглаженные участки, так и рыхлые зоны с выраженной складчатостью и межпластинчатыми пустотами (рис. 7в).

Такое морфологическое строение согласуется с механизмом комплексообразования, основанным на электростатическом связывании противоположно заряженных макромолекул с последующей коагуляцией и структурной перестройкой осадка. В сочетании с данными ИК-спектроскопии и термического анализа результаты СЭМ подтверждают образование новой межполимерной фазы, соответствующей водонерастворимому ПЭК ЛС–ХТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано интерполимерное взаимодействие в системе ЛС–ХТ·Asp и установлены условия перехода системы от оптически однородного состояния к макрофазовому разделению с образованием водонерастворимого ПЭК.

Начало фазового разделения определяли при потенциометрически контролируемом дозированном смешении растворов ЛС и ХТ·Asp в двух последовательностях. При добавлении раствора ЛС к раствору ХТ·Asp начало фазового разделения фиксировали при $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 0.015–0.567$, то есть при аналитическом избытке аминогрупп ХТ. При обратной последовательности, когда раствор ХТ·Asp добавляли к раствору ЛС, начальное помутнение наблюдалось при $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 6.30–7.03$, то есть в области аналитического избытка сульфонатных групп ЛС. Следовательно, граница макрофазового разделения в системе ЛС–ХТ·Asp не совпадает с условной зарядовой эквивалентностью функциональных групп и зависит от последовательности введения полиэлектролитов.

Построенная эмпирическая диаграмма фазового поведения обобщает данные двух серий дозированного смешения и показывает, что области начала помутнения для последовательностей ЛС→ХТ·Asp и ХТ·Asp→ЛС располагаются по разные стороны от $n(SO_3^-)/n(NH_3^+) = 1$. При этом область до начала помутнения следует рассматривать как оптически однородное состояние системы, в котором могут присутствовать исходные макромолекулы и/или растворимые интерполимерные ассоциаты.

Структурная характеристика выделенного твердого продукта подтверждает образование водонерастворимого ПЭК ЛС–ХТ. По данным ИК-спектроскопии в осадке сохраняются признаки обоих исходных полимеров, а изменения в областях колебаний сульфонатных, аминных, ацетамидных и кислородсодержащих групп свидетельствуют о перестройке межмолекулярных взаимодействий при комплексообразовании. Термоаналитические данные указывают на формирование новой межполимерной фазы, отличающейся от исходных компонентов характером связывания воды и стадиями термодеструкции. По данным СЭМ водонерастворимый ПЭК представлен иерархически организованными пластинчато-слоистыми агрегатами, что согласуется с кооперативной межмакромолекулярной ассоциацией и последующей коагуляцией системы.

Таким образом, установлено, что в системе ЛС–ХТ·Asp реализуется неэквивалентное макрофазовое разделение, сопровождающееся образованием водонерастворимого ПЭК. Полученные результаты показывают возможность управления образованием ПЭК за счет концентрации компонентов, их условного аналитического соотношения и последовательности смешения. Эти данные расширяют представления о фазовом поведении природных полиэлектролитных систем и могут быть использованы при направленном получении функциональных материалов на основе лигносульфоната и хитозана. Количественная оценка степени связывания компонентов в ПЭК, а также инструментальное, в частности турбидиметрическое, уточнение границы фазового разделения будут являться предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonaccorso A., Zingale E., Carbone C. et al. A current overview of polyions and polyelectrolyte complexes for pharmaceutical applications with special emphasis to brain purposes. *J. Pharm. Investig.* 2026. Vol. 56. no. 2. Pp. 301–329. https://doi.org/10.1007/s40005-025-00763-5
2. Bhattacharyya D., Mukherjee S., Kaity S. Progress in biopolymer-based polyelectrolyte complexes for biomedical applications. *React. Funct. Polym.* 2026. Vol. 224. P. 106731. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2026.106731
3. Kabanov V.A., Zezin A.B. Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure Appl. Chem.* 1984. Vol. 56. no. 3. Pp. 343–354. https://doi.org/10.1351/pac198456030343
4. Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.-J. et al. Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems. *Prog. Polym. Sci.* 1989. Vol. 14. no. 1. Pp. 91–172. https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90018-X
5. Kulkarni A.D., Vanjari Y.H., Sancheti K.H. et al. Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2016. Vol. 44. no. 7. Pp. 1615–1625. https://doi.org/10.3109/21691401.2015.1129624
6. Boughanmi R., Oelmann M., Steinbach C. et al. Sustainable polyelectrolyte complexes of pectin and chitosan as adsorbents for heavy metal ions from surface water. *J. Polym. Sci.* 2025. Vol. 63. no. 1. Pp. 133–145. https://doi.org/10.1002/pol.20240442
7. Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk. *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. no. 1. Pp. 3–20. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165
8. Meka V.S., Sing M.K.G., Pichika M.R. et al. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. *Drug Discov. Today.* 2017. Vol. 22. no. 11. Pp. 1697–1706. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.06.008
9. Григорян И.В., Антюфриева Л.А., Григорян А.П. и др. Применение машинного обучения для предсказания фазового поведения интерполиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах. *Коллоидный журнал.* 2025. Т. 87. № 3. С. 187–201. https://doi.org/10.7868/S3034543X25030028
10. Bediako J.K., Mouele E.S.M., El Ouardi Y. et al. Saloplastics and the polyelectrolyte complex continuum: advances, challenges and prospects. *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 462. P. 142322. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142322
11. Dingbo Shu, Xiaogang Yin, Juan Li et al. Preparation and properties of a biodegradable bio-based superabsorbent hydrogel derived from sodium lignosulfonate and citric acid. *ChemistrySelect.* 2026. Vol. 11. no. 9. P. e05437. https://doi.org/10.1002/slct.202505437
12. Ruwoldt J. A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. *Surfaces.* 2020. Vol. 3. no. 4. Pp. 622–648. https://doi.org/10.3390/surfaces3040042
13. Hamman J.H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. *Mar. Drugs.* 2010. Vol. 8. no. 4. Pp. 1305–1322. https://doi.org/10.3390/md8041305
14. Ning Ma, Lu Wang, Lele Zhou et al. Analysis of the interaction between chitosan with different molecular weights and casein based on optical interferometry. *Food Hydrocoll.* 2023. Vol. 137. P. 108386. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108386
15. Fredheim G.E., Christensen B.E. Polyelectrolyte complexes: interactions between lignosulfonate and chitosan. *Biomacromolecules.* 2003. Vol. 4. no. 2. Pp. 232–239. https://doi.org/10.1021/bm020091n
16. Suyeon Kim, Fernandes M., Matamá T. et al. Chitosan–lignosulfonates sono-chemically prepared nanoparticles: Characterisation and potential applications. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2013. Vol. 103. Pp. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.033
17. Al-Rashed M.M., Niknezhad S., Jana S.C. Mechanism and factors influencing formation and stability of chitosan/lignosulfonate nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* 2019. Vol. 220. no. 1. P. 1800338. https://doi.org/10.1002/macp.201800338
18. Hui Luo, Qing Shen, Fan Ye et al. Structure and properties of layer-by-layer self-assembled chitosan/lignosulfonate multilayer film. *Mater. Sci. Eng. C.* 2012. Vol. 32. no. 7. Pp. 2001–2006. https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.023
19. Schreiber M., Vivekanandhan S., Cooke P. et al. Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. no. 23. Pp. 7949–7958. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8481-z
20. Dogaris I., Pylypchuk I., Henriksson G. et al. Polyelectrolyte complexes based on a novel and sustainable hemicellulose-rich lignosulphonate for drug delivery applications. *Drug Deliv. Transl. Res.* 2024. Vol. 14. no. 12. Pp. 3452–3466. https://doi.org/10.1007/s13346-024-01573-2

21. Belynn Sim, Jun Jie Chang, Qianyu Lin et al. Hydrogels based on polyelectrolyte complexes: Underlying principles and biomedical applications. *Biomacromolecules*. 2024. Vol. 25. no. 12. Pp. 7563–7580. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c01240
22. Jiaying Li, Lijie Li, Brink H.A. et al. Polyelectrolyte complex-based materials for separations: progress, challenges and opportunities. *Mater. Horiz.* 2025. Vol. 12. no. 14. Pp. 4998–5030. https://doi.org/10.1039/D4MH01840K
23. Lijie Li, Baig M.I., de Vos W.M. et al. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose–chitosan complex membranes through sustainable aqueous phase separation. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2023. Vol. 5. no. 3. Pp. 1810–1818. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01901
24. Makhatova A., Sukhishvili S.A., Masad E. Bio-based polyelectrolyte complexes for customized soil stabilization: Linking polymer adsorbtion to soil mechanical performance. *J. Clean. Prod.* 2026. Vol. 538. P. 147334. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.147334
25. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L. et al. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2022. Vol. 277. P. 118773. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773
26. Закис Г.Ф. *Функциональный анализ лигнинов и их производных*. Рига: Зинатне, 1987.
27. van Leeuwen H.P., Cleven R.F.M.J., Valenta P. Conductometric analysis of polyelectrolytes in solution. *Pure Appl. Chem.* 1991. Vol. 63. no. 9. Pp. 1251–1268. https://doi.org/10.1351/pac199163091251
28. Bobreshova O.V., Bobylkina O.V., Kulintsov P.I. et al. Conductivity of aqueous solutions of low-molecular chitosan. *Russ. J. Electrochem.* 2004. Vol. 40. no. 7. Pp. 694–697. https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035250.54523.e8
29. Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B. Associative behavior of lignosulphonates in moderately concentrated water, water–salt, and water–alcoholic media. *Biomacromolecules*. 2021. Vol. 22. no. 8. Pp. 3323–3331. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00441
30. Vainio U., Lauten R.A., Serimaa R. Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of aqueous lignosulfonate solutions. *Langmuir*. 2008. Vol. 24. no. 15. Pp. 7735–7743. https://doi.org/10.1021/la800479k
31. Vainio U., Lauten R.A., Haas S. et al. Distribution of counterions around lignosulfonate macromolecules in different polar solvent mixtures. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. no. 5. Pp. 2465–2475. https://doi.org/10.1021/la204479d
32. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Боголицын К.Г. и др. Взаимосвязь структуры и ионообменных свойств полиэлектролитных комплексов на основе биополимеров. *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. № 1. С. 109–115.
33. Claverie E., Perini M., Onderwater R.C.A. et al. Multiple technology approach based on stable isotope ratio analysis, Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetric analysis to ensure the fungal origin of the chitosan. *Molecules*. 2023. Vol. 28. no. 11. P. 4324. https://doi.org/10.3390/molecules28114324
34. Wibowo E.S., Byung-Dae Park. Chemical and thermal characteristics of ion-exchanged lignosulfonate. *Molecules*. 2023. Vol. 28. no. 6. P. 2755. https://doi.org/10.3390/molecules28062755
35. Komisarz K., Majka T.M., Pielichowski K. Chemical transformation of lignosulfonates to lignosulfonamides with improved thermal characteristics. *Fibers*. 2022. Vol. 10. no. 2. P. 20. https://doi.org/10.3390/fib10020020
36. Georgieva V., Zvezdova D., Vlaev L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal*. 2012. Vol. 6. P. 81. https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-81
37. Fei Gu, Jing Geng, Meiling Li et al. Synthesis of chitosan–lignosulfonate composite as an adsorbent for dyes and metal ions removal from wastewater. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. no. 25. Pp. 21421–21430. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03128

REFERENCES

1. Bonaccorso A., Zingale E., Carbone C. et al. A current overview of polyions and polyelectrolyte complexes for pharmaceutical applications with special emphasis to brain purposes. *J. Pharm. Investig.* 2026;**56**(2):301–329. https://doi.org/10.1007/s40005-025-00763-5
2. Bhattacharyya D., Mukherjee S., Kaity S. Progress in biopolymer-based polyelectrolyte complexes for biomedical applications. *React. Funct. Polym.* 2026;**224**:106731. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2026.106731
3. Kabanov V.A., Zezin A.B. Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes. *Pure Appl. Chem.* 1984;**56**(3):343–354. https://doi.org/10.1351/pac198456030343
4. Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.-J. et al. Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems. *Prog. Polym. Sci.* 1989;**14**(1):91–172. https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90018-X

5. Kulkarni A.D., Vanjari Y.H., Sancheti K.H. et al. Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2016;**44**(7):1615–1625. https://doi.org/10.3109/21691401.2015.1129624
6. Boughanmi R., Oelmann M., Steinbach C. et al. Sustainable polyelectrolyte complexes of pectin and chitosan as adsorbents for heavy metal ions from surface water. *J. Polym. Sci.* 2025;**63**(1):133–145. https://doi.org/10.1002/pol.20240442
7. Kabanov V.A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk. *Russ. Chem. Rev.* 2005;**74**(1):3–20. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165
8. Meka V.S., Sing M.K.G., Pichika M.R. et al. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. *Drug Discov. Today.* 2017;**22**(11):1697–1706. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.06.008
9. Grigoryan I.V., Antiufrieva L.A., Grigoryan A.P. et al. Application of machine learning for predicting phase behavior of interpolyelectrolyte complexes in water–salt media. *Colloid J.* 2025;**87**(3):340–351. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600137
10. Bediako J.K., Mouele E.S.M., El Ouardi Y. et al. Saloplastics and the polyelectrolyte complex continuum: advances, challenges and prospects. *Chem. Eng. J.* 2023;**462**:142322. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142322
11. Dingbo Shu, Xiaogang Yin, Juan Li et al. Preparation and properties of a biodegradable bio-based superabsorbent hydrogel derived from sodium lignosulfonate and citric acid. *ChemistrySelect.* 2026;**11**(9):e05437. https://doi.org/10.1002/slct.202505437
12. Ruwoldt J. A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. *Surfaces.* 2020;**3**(4):622–648. https://doi.org/10.3390/surfaces3040042
13. Hamman J.H. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. *Mar. Drugs.* 2010;**8**(4):1305–1322. https://doi.org/10.3390/md8041305
14. Ning Ma, Lu Wang, Lele Zhou et al. Analysis of the interaction between chitosan with different molecular weights and casein based on optical interferometry. *Food Hydrocoll.* 2023;**137**:108386. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108386
15. Fredheim G.E., Christensen B.E. Polyelectrolyte complexes: interactions between lignosulfonate and chitosan. *Biomacromolecules.* 2003;**4**(2):232–239. https://doi.org/10.1021/bm020091n
16. Suyeon Kim, Fernandes M., Matamá T. et al. Chitosan–lignosulfonates sono-chemically prepared nanoparticles: Characterisation and potential applications. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2013;**103**:1–8. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.033
17. Al-Rashed M.M., Niknezhad S., Jana S.C. Mechanism and factors influencing formation and stability of chitosan/lignosulfonate nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* 2019;**220**(1):1800338. https://doi.org/10.1002/macp.201800338
18. Hui Luo, Qing Shen, Fan Ye et al. Structure and properties of layer-by-layer self-assembled chitosan/lignosulfonate multilayer film. *Mater. Sci. Eng. C.* 2012;**32**(7):2001–2006. https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.023
19. Schreiber M., Vivekanandhan S., Cooke P. et al. Electrospun green fibres from lignin and chitosan: a novel polycomplexation process for the production of lignin-based fibres. *J. Mater. Sci.* 2014;**49**(23):7949–7958. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8481-z
20. Dogaris I., Pylypchuk I., Henriksson G. et al. Polyelectrolyte complexes based on a novel and sustainable hemicellulose-rich lignosulphonate for drug delivery applications. *Drug Deliv. Transl. Res.* 2024;**14**(12):3452–3466. https://doi.org/10.1007/s13346-024-01573-2
21. Belynn Sim, Jun Jie Chang, Qianyu Lin et al. Hydrogels based on polyelectrolyte complexes: Underlying principles and biomedical applications. *Biomacromolecules.* 2024;**25**(12):7563–7580. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c01240
22. Jiaying Li, Lijie Li, Brink H.A. et al. Polyelectrolyte complex-based materials for separations: progress, challenges and opportunities. *Mater. Horiz.* 2025;**12**(14):4998–5030. https://doi.org/10.1039/D4MH01840K
23. Lijie Li, Baig M.I., de Vos W.M. et al. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose–chitosan complex membranes through sustainable aqueous phase separation. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2023;**5**(3):1810–1818. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01901
24. Makhatova A., Sukhishvili S.A., Masad E. Bio-based polyelectrolyte complexes for customized soil stabilization: Linking polymer adsorbtion to soil mechanical performance. *J. Clean. Prod.* 2026;**538**:147334. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.147334
25. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L. et al. Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2022;**277**:118773. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773

26. Zakis G.F. *Funktsionalnyi analiz ligninov i ikh proizvodnykh* [*Methods for determining the functional groups of lignin*]. Riga: Zinatne, 1987.
27. van Leeuwen H.P., Cleven R.F.M.J., Valenta P. Conductometric analysis of polyelectrolytes in solution. *Pure Appl. Chem.* 1991;**63**(9):1251–1268. https://doi.org/10.1351/pac199163091251
28. Bobreshova O.V., Bobylkina O.V., Kulintsov P.I. et al. Conductivity of aqueous solutions of low-molecular chitosan. *Russ. J. Electrochem.* 2004;**40**(7):694–697. https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035250.54523.e8
29. Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B. Associative behavior of lignosulphonates in moderately concentrated water, water–salt, and water–alcoholic media. *Biomacromolecules.* 2021;**22**(8):3323–3331. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00441
30. Vainio U., Lauten R.A., Serimaa R. Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of aqueous lignosulfonate solutions. *Langmuir.* 2008;**24**(15):7735–7743. https://doi.org/10.1021/la800479k
31. Vainio U., Lauten R.A., Haas S. et al. Distribution of counterions around lignosulfonate macromolecules in different polar solvent mixtures. *Langmuir.* 2012;**28**(5):2465–2475. https://doi.org/10.1021/la204479d
32. Palamarchuk I.A., Brovko O.S., Bogolitsyn K.G. et al. Relationship of the structure and ion-exchange properties of polyelectrolyte complexes based on biopolymers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015;**88**(1):103–109. https://doi.org/10.1134/S1070427215010152
33. Claverie E., Perini M., Onderwater R.C.A. et al. Multiple technology approach based on stable isotope ratio analysis, Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetric analysis to ensure the fungal origin of the chitosan. *Molecules.* 2023;**28**(11):4324. https://doi.org/10.3390/molecules28114324
34. Wibowo E.S., Byung-Dae Park. Chemical and thermal characteristics of ion-exchanged lignosulfonate. *Molecules.* 2023;**28**(6):2755. https://doi.org/10.3390/molecules28062755
35. Komisarz K., Majka T.M., Pielichowski K. Chemical transformation of lignosulfonates to lignosulfonamides with improved thermal characteristics. *Fibers.* 2022;**10**(2):20. https://doi.org/10.3390/fib10020020
36. Georgieva V., Zvezdova D., Vlaev L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal.* 2012;**6**:81. https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-81
37. Fei Gu, Jing Geng, Meiling Li et al. Synthesis of chitosan–lignosulfonate composite as an adsorbent for dyes and metal ions removal from wastewater. *ACS Omega.* 2019;**4**(25):21421–21430. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03128

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Луговицкая Татьяна Николаевна – канд. техн. наук; доцент-исследователь, Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8286-0711

Шарипова Ульяна Рамильенва – магистр химической технологии; инженер-исследователь, Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: ursharipova@urfu.ru

Берсенева Дарья Юрьевна – лаборант-исследователь, Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: berseneva.daria@urfu.ru

Гладышева Мария Андреевна – лаборант-исследователь, Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: maria.gladysheva@urfu.ru

Рогожников Денис Александрович – д-р техн. наук; зав. лаб. перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, Институт новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: darogozhnikov@urfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-5940-040X

ABOUT THE AUTHORS

Lugovitskaya, Tatiana N. – Cand. Sc. (Engineering); Associate Professor–Researcher, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-8286-0711

Sharipova, Ulyana R. – Master's Degree in Chemical Technology; Research Engineer, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
E-mail: ursharipova@urfu.ru

Berseneva, Daria Yu. – Research Laboratory Assistant, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
E-mail: berseneva.daria@urfu.ru

Gladysheva, Maria A. – Research Laboratory Assistant, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
E-mail: maria.gladysheva@urfu.ru

Rogozhnikov, Denis A. – Dr. Sci. (Engineering); Head of the Laboratory of Advanced Technologies for the Integrated Processing of Mineral and Technogenic Raw Materials of Non-Ferrous and Ferrous Metals, Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation
E-mail: darogozhnikov@urfu.ru
https://orcid.org/0000-0002-5940-040X

Поступила в редакцию 10.05.2026
После доработки 06.07.2026
Принята к публикации 06.07.2026