

УДК 547.9:630.86

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТАННИНОВ КОРЫ КЕДРА

© *Н.М. Микова**, А.М. Жижаяев, И.П. Иванов, О.Ю. Фетисова, В.С. Боровкова, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, nm@icct.ru

Впервые предложено использовать танины, выделенные из коры сибирского кедра (*Pinus sibirica*), для синтеза органических ксерогелей. Изучено влияние природы сшивающего агента на характеристики ксерогелей, приготовленных золь-гель конденсацией танинов кедра (Т) с формальдегидом, фурфуроловым спиртом или глутаровым альдегидом. Методом ИКС обнаружено увеличение числа метиленовых $-CH_2-$ и метилен-эфирных $-CH_2-O-CH_2$ связей в процессе формирования ксерогелей. Использование фурфуролового спирта приводит к увеличению плотности танин-фурфуролового (Т/ФС) ксерогеля (0.348 г/см^3) по сравнению с низкой плотностью танин-формальдегидного (Т/Ф) и танин-глутарового (Т/Г) ксерогелей – 0.063 и 0.071 г/см^3 . Результаты исследования методом БЭТ свидетельствуют о микропористом характере Т/ФС ксерогеля, в котором доля микропор со средним размером пор 1.42 нм достигает 70.75% . Ксерогели, полученные с использованием формальдегида и глутарала, имеют мезо-/макропористую структуру с преобладающим размером мезопор $25\text{--}75 \text{ нм}$ и с малым вкладом микропор – 8.61 и 11.27% соответственно. Методом СЭМ установлено формирование разветвленной структуры из связанных сферических частиц размером около 3 мкм в танин-формальдегидном и агломерированных частиц ($3\text{--}8 \text{ мкм}$) в танин-глутаровом ксерогелях. Танин-фурфуроловый гель по своей структуре и морфологии похож на пену ячеистого типа с полостями размером около 10 мкм . Методом ДТА установлено, что начальные температуры термического разложения Т/Ф геля составляют $216 \text{ }^\circ\text{C}$, Т/Г геля $272 \text{ }^\circ\text{C}$, а Т/ФС – $282 \text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружено, что танин-формальдегидный ксерогель обладает лучшей эффективностью по сравнению с другими ксерогелями при удалении метиленового синего из водного раствора (107 мг/г).

Ключевые слова: танины, органический гель, пористость, морфология, термическая устойчивость, сорбционные свойства.

Для цитирования: Микова Н.М., Жижаяев А.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Боровкова В.С., Кузнецов Б.Н. Влияние природы сшивающего агента на строение и свойства органических ксерогелей, полученных на основе танинов коры кедра // Химия растительного сырья. 2024. №3. С. 91–101. DOI: 10.14258/jcprm.20240315111.

Введение

При переработке древесной биомассы образуются многотоннажные отходы древесной коры, загрязняющие окружающую среду. В связи с этим актуальной задачей является разработка экологически безопасных методов переработки коры в востребованные продукты. Перспективным направлением в переработке коры хвойных деревьев является извлечение из нее полифенольных соединений – конденсированных танинов с целью их использования для синтеза органических гелей [1].

Органические гели – пористые наноматериалы, состоящие из первичных наноразмерных частиц, образующих трехмерную сетчатую структуру, являются предметом многочисленных исследований [1–5]. Наиболее часто используемый источник для синтеза органических гелей – это коммерчески доступные конденсированные танины, извлеченные из коры и древесины тропических растений акации и мимозы [2, 3, 5]. Органические гели (криогели, аэрогели, ксерогели) получают, как правило, по реакции фенолов (резорцинол, фенол или крезол) с альдегидами в кислых или щелочных условиях [4]. Альтернативной заменой классическим, но токсичным и дефицитным фенольным реагентам, являются природные полифенолы – танины и лигнин [5–7]. Недавними исследованиями показано, что биофлавоноидные танины, извлеченные

* Автор, с которым следует вести переписку.

из коры сибирских хвойных деревьев (пихты, лиственницы, сосны), могут применяться для синтеза органических гелей путем сшивания с альдегидами [8, 9].

Наиболее широко используемым сшивающим агентом в синтезе органических гелей является формальдегид [4, 10]. В качестве альтернативы эффективному, но токсичному формальдегиду могут быть использованы более экологичные сшивающие реагенты, такие как гексаметилентетрамин, фурфурол, фурфуриловый спирт, глиоксаль или глутаровый альдегид [2, 11–15].

На функциональные свойства органических гелей оказывают влияние такие факторы, как природа фенольного вещества, сшивающего реагента, их соотношение, pH среды, тип используемого растворителя [8, 10, 16]. Способ удаления растворителя из полученного органического полимера оказывает существенное влияние на его пористую структуру [17, 18]. Докритическая сушка при обычных условиях – наиболее удобный и дешевый метод, однако высушенные при атмосферных условиях ксерогели, как правило, имеют высокую плотность и малый объем пор [18].

Цель данного исследования – разработка методов синтеза органических ксерогелей с использованием нового источника полифенолов – таннинов кедрового коры, а также изучение влияния природы сшивающих агентов – формальдегида, фурфуролового спирта и глутарового альдегида на строение и свойства полученных ксерогелей.

Экспериментальная часть

В синтезе органических ксерогелей использовали порошок экстракта таннинов (Т), выделенных из высушенной фракции (1–3 мм) коры кедрового сибирского (*Pinus Sibirica*), произрастающего на территории Красноярского края. Таннины, извлеченные в аппарате Сокслета 15%-ным водно-этанольным раствором из предварительно обессмоленной гексаном коры кедрового [9], имеют следующий состав (%масс.): С – 59.74; Н – 6.26; N – 0.88; O_{diff} – 33.12; зола – 0.25. Выход таннинов (в расчете на исходную кору) составляет 12.8% масс.

Средневесовую молекулярную массу (M_w), среднечисленную молекулярную массу (M_n) и полидисперсность (n) образца таннинов определяли с помощью метода гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (5 мг/мл) и фильтровали через 0.45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

В качестве связующего реагента брали 37%-ный раствор формальдегида (НСНО, Ф) (ч.д.а., ОАО «Метафракс»), 98% фурфуроловый спирт (CH_2CHO)₂, ФС) (х.ч., Central Romana Corp.) или 50%-ный раствор глутарового альдегида (ОНС-(CH_2)₃-СОН, ГА) (х.ч., NeoFroxx, Германия). Приготовление органических таннин-формальдегидных (Т/Ф), таннин-фурфуроловых (Т/ФС) и таннин-глутаровых (Т/ГА) гелей осуществляли в соответствии с методиками [6, 19]. Массовое отношение таннинов к сшивающему агенту в реакционной смеси было постоянным и составляло 1 : 1.5. Влажные гели сначала сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем избыток растворителя из пор гелей удаляли на ротаторном испарителе в условиях последовательного снижения давления от атмосферного до 2.0 кПа и температуре нагрева бани до 50 °С.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью СНН-анализатора Vario EL Cube (Германия). Содержание кислорода рассчитывали по разности.

Кажущуюся плотность образцов гелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям, исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему.

Регистрацию ИК-спектров поглощения образцов в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹ осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония). Исходные образцы готовили прессованием вещества в таблетках КВг при массовом соотношении вещество/ матрица (3.0 мг/ 997 мг). Обработку спектральной информации проводили по программе LabSolution IR.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, измеренных при -196 °С в диапазоне относительных давлений P/P₀ от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Перед измерением образцы предварительно дегазировали при температуре 80 °С под вакуумом в течение 24 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определенную методом Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ), исходя из адсорбционной ветви изотермы, и суммарный объем пор (V_{общ.}), рассчитанный по объему сорбированного азота при P/P₀ ≥ 0.995.

Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t-метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах с использованием прибора TM-4000 (Hitachi, Япония) и во вторичных электронах с использованием прибора S5500 (Hitachi, Япония). Для снятия заряда на непроводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 1.5 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия).

Термогравиметрический анализ был выполнен с использованием прибора «Netzsch STA 449F1», аналитические условия включали: скорость нагрева образца – 10 град/мин, температурный интервал – от 30 до 800 °С. Навеску образца нагревали в корундовом тигле в атмосфере аргона.

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к красителю метиленовому синему (МС) проводили в водных растворах. Количество сорбированного вещества ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) (мг/г) рассчитывали по разнице концентрации МС до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3 (Россия) при длине волны 664 нм. Эффективность (q) удаления МС из раствора определяли согласно [20], исходя из уравнения:

$$q = (C_0 - C_1) \times V / M,$$

где C_0 – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л); C_1 – равновесная концентрация МС в определенный момент времени (мг/л); V – объем раствора, л; M – масса адсорбента, г.

Результаты и их обсуждение

Полученные в результате реакции конденсации таннин-формальдегидные (Т/Ф), таннин-фурфуроливые (Т/ФС) и таннин-глутаровые (Т/Г) органические ксерогели (далее просто *гели*) различаются по внешнему виду (Т/Ф и Т/Г – коричневато-кирпичные, а Т/ФС – глубоко коричневый), по элементному составу и плотности (табл. 1). Для исходных таннинов кедр атомные отношения О/С и Н/С равны 0.416 и 1.257 соответственно. Эти отношения снижаются для полученных гелей до 0.37–0.346 (О/С) и 1.007–1.060 (Н/С) вследствие увеличения содержания в них углерода при образовании новых углерод-углеродных связей в реакциях сшивки.

Различие в реакционной способности сшивающих агентов по отношению к таннинам кедр проявляется в различном времени достижения реакционной смесью точки гелирования. При использовании формальдегида это время составляет 30 мин, а при использовании глутаральдегида и фурфуроливого спирта – от 2.5 до 3 ч. О высокой реакционной способности формальдегида в реакциях сшивки с дубильными веществами сосны сообщалось ранее в [15].

Интенсивность протекания процесса гелеобразования зависит также от природы и строения таннинов, которые могут отличаться по составу и структуре. О том, что таннины сосны вида (*Pinus radiata*) имеют более высокую реакционную способность, чем конденсированные танины мимозы и квебрахо, было отмечено в [14]. Таннины демонстрируют широкое разнообразие молекулярных размеров в зависимости от природы растительной биомассы [21, 22].

Согласно данным гельпроникающей хроматографии (ГПХ), таннины кедр имеют мультимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) со значениями среднечисловой M_n и средневесовой M_w молекулярной массы 636 и 1821 г/моль соответственно и степенью дисперсности 2.86. Кривая ММР таннинов характеризуется наличием нескольких фракций с максимумами в областях около 300, 800, 1200 г/моль (рис. 1).

Большая интенсивность основного пика при 800 г/моль указывает на преобладание димерных соединений над мономерными, а именно димеров проантоцианидина – основной структурной единицы конденсированных таннинов коры хвойных [23]. Присутствие на кривой ММР широкой области с максимумом около 1200 г/моль свидетельствует о наличии молекул полифенолов с более высокой молекулярной массой, а именно тримеров или более высокомолекулярных олигомеров [23].

Таблица 1. Элементный состав и плотность органических ксерогелей на основе таннинов кедр

Образец ксерогеля	Содержание элементов, % мас						Плотность, г/см ³
	С	Н	Н	O _{diff}	Н/С	О/С	
Т/Ф	62.59	5.25	1.30	30.86	1.007	0.370	0.071
Т/ГА	64.88	5.73	1.21	29.18	1.060	0.337	0.063
Т/ФС	64.27	5.43	0.72	29.62	1.014	0.346	0.348

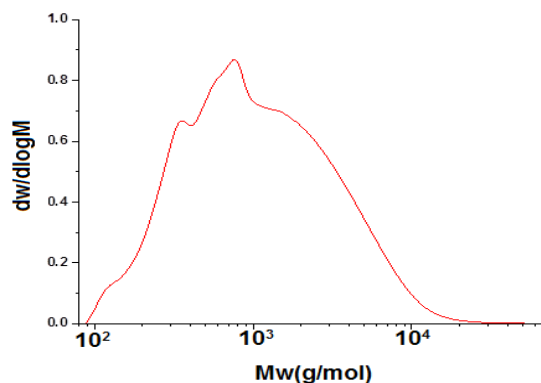


Рис. 1. Кривая молекулярно-массового распределения таннинов коры кедр

Более длительный по сравнению с формальдегидом этап гелеобразования при использовании глутаральдегида, имеющего достаточное количество альдегидных групп для эффективной сшивки, по-видимому, обусловлен большим размером молекул таннина и разветвленностью молекул диальдегида. Рыхлая структура образца Т/Г и очень низкая плотность (0.063 г/см^3) могут быть обусловлены тем, что гель не подвергается усадке при высушивании, как правило, имеющей место при используемом традиционном способе сушки. О том, что пористые пены на основе таннинов мимозы, полученные с использованием глутарового альдегида, не подвергались заметной усадке, сообщалось в [13].

Учитывая, что при использовании формальдегида, как и в случае глутарового альдегида, образующийся гель также имеет достаточно низкое значение плотности (0.071 г/см^3), можно предположить, что макромолекулярная структура таннинов коры кедр с высокой степенью полидисперсности не обеспечивает эффективной сшивки [13], как это происходит в случае других хвойных таннинов [8, 24].

Продукт золь-гель конденсации таннинов кедр с фурфуроловым спиртом представляет собой твердый образец темно-коричневого цвета с плотностью 0.348 г/см^3 , которая в несколько раз выше, чем у других гелей. Это может свидетельствовать о большом количестве сшивок, образующихся на стадиях гелеобразования и формирования таннин-фурфуролового геля.

ИК-спектры всех полученных образцов гелей (рис. 2) содержат несколько типичных полос поглощения (п.п.), характерных для таннинов кедр [9], основные из них проявляются в следующих областях: 3400 , 2930 , 1712 , 1608 , 1514 , 1450 , 1270 – $1107 \text{ (см}^{-1})$. Широкая интенсивная полоса с максимумом при 3400 см^{-1} относится к гидроксильным группам таннинов. Полосы при 2930 , 1450 , 1350 и 1150 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям связи алифатических $-\text{CH}_2-$ групп, асимметричных изгибных $-\text{CH}_2-$ групп, деформационных C-H колебаний кольца и валентных колебаний C-O [25, 26].

Более высокая интенсивность п.п. в спектрах ксерогелей при 2931 , 1448 и 1107 см^{-1} (рис. 2а) по сравнению с исходными таннинами (рис. 2б) обусловлена увеличением числа метиленовых $-\text{CH}_2-$ и метиленэфирных $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ связей, образующихся в результате сшивки с фенольными OH-группами таннинов в процессе поликонденсации [27]. Поскольку значение отношений O/C в таннин-формальдегидном ксерогеле (0.370) явно больше, чем у двух других ксерогелей (табл. 1), можно допустить, что содержание метиленэфирных и простых эфирных связей в данном образце выше.

Возрастание интенсивности полосы валентных колебаний карбонильных C=O связей в спектре геля Т/ФС может быть обусловлено особенностями реакции фурфуролового спирта с таннином в кислых средах. Известно, что поликонденсация фурфуролового спирта, индуцированная кислотным катализатором, приводит к разрыву фурановых колец и образованию дикетонных структур, характеризующихся наличием в ИК-спектре полосы при 1710 см^{-1} [28]. В спектре образца Т/ФС в интервале 1100 – 1400 см^{-1} присутствуют такие же п.п., что и в других полученных гелях, но они более широкие и имеют меньшую интенсивность. Это может свидетельствовать о формировании геля с более высокой степенью полимеризации [29]. Наличие дополнительных сшивок приводит к повышению плотности этого образца геля и к изменению его пористой структуры.

Методом БЭТ установлено, что для образцов гелей, приготовленных с использованием формальдегида и глутарового альдегида, характерна мезо-/макропористая структура с малым вкладом микропор – 8.61

и 11.27% соответственно (табл. 2). Образец таннин-фурфурилового геля, напротив, имеет более ярко выраженный микропористый характер, доля микропористого объема в общем объеме пор достигает 70.75%, а средний размер пор составляет 1.42 нм.

Изотермы адсорбции-десорбции азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на образцах таннин-формальдегидного (1) и таннин-глутарового (2) гелей (рис. 3а) имеют форму изотерм, свойственную мезопористым материалам (тип IV) [30]. Распределение кумулятивного объема пор в этих образцах, рассчитанное по методу ВЖН, приведено на рисунке 3б. На кривых распределения пор по размерам в интервале от микро- до макропор основное количество мезопор сгруппировано в диапазоне 25–75 нм, ширина пор составляет около 50 нм в максимуме соответствующего пика.

Морфология и микроструктура образцов гелей, полученных из таннинов кедра с разными сшивающими агентами, изучены методом СЭМ. СЭМ-изображение образца таннин-формальдегидного геля (рис. 4-1) демонстрирует наличие разветвленной структуры, подобной гелям из таннинов квебрахо [5, 17]. Цепочки сетчатой структуры сформированы взаимосвязанными глобулярными частицами размером до 3 микрон, имеющими гладкую поверхность (рис. 4-1б).

Цепочки взаимосвязанных частиц таннин-глутарового геля состоят из крупных агломерированных частиц неправильной округлой формы размером от 2 до 8 мкм (рис. 4-2). Увеличение изображения в сечении (указано стрелкой) позволяет заключить, что внутренняя часть глобул напоминает пористую губку (рис. 4-2б).

Строение таннин-фурфурилового образца (рис. 4-3) напоминает застывшую пену с отдельными однородными круглыми полостями размером около 10 мкм, подобно описанным в [2]. Внутренняя часть этого образца (рис. 4-3б) представлена тесно связанными, словно спрессованными, частицами размером около 10 нм. Отличие упаковки данного материала от «классических» пен из таннина состоит в том, что не все сферические ячейки остаются открытыми и связанными с такими же соседними ячейками через открытые окна [2, 7].

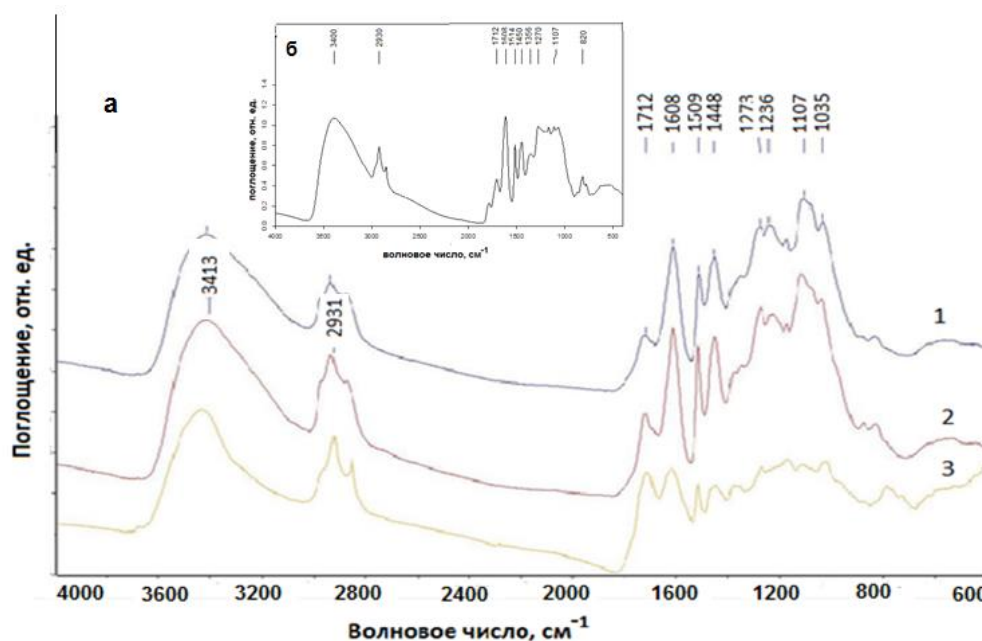


Рис. 2. ИК-спектры образцов органических гелей, полученных взаимодействием таннинов кедра с различными сшивающими агентами: 1 – формальдегид, 2 – глутаровый альдегид, 3 – фурфуриловый спирт (а); спектр исходных таннинов кедра (б)

Таблица 2. Характеристики пористой структуры органических ксерогелей на основе таннинов кедра

Образец	Сшивающий агент	СВЕТ, м ² /г	Вобщ, см ³ /г	Доля микропор, %	Диаметр пор D (ВЖН), нм	Диаметр пор, D (DFT), нм
Т/Ф	формальдегид	3.0	0.005	8.61	8.75	6.71
Т/ФС	фурфуриловый спирт	0.3	0.0002	70.75	10.69	1.42
Т/Г	глутаровый альдегид	2.0	0.003	11.27	9.65	6.02

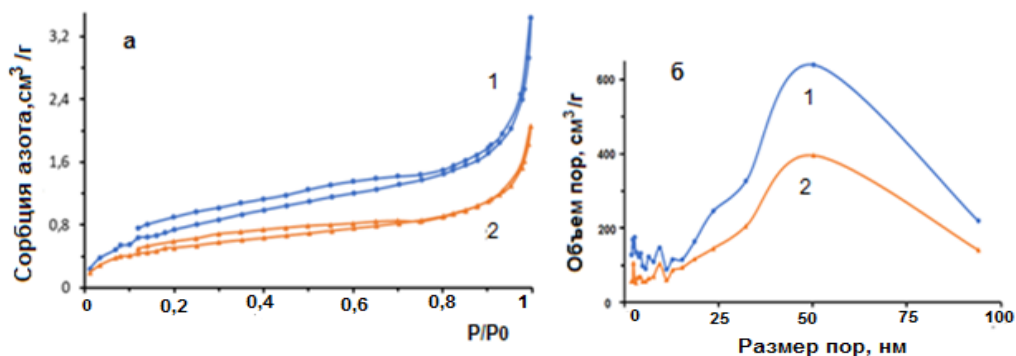


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ (а) и зависимости объема пор от размера пор в таннин-формальдегидном (1) и таннин-глутаровом (2) органических гелях, рассчитанные методом ВЖН (б)

Методом термогравиметрии была изучена устойчивость органических гелей в атмосфере аргона при неизотермических условиях. На рисунке 5а приведены кривые потери массы (ТГ), показывающие убыль веса вещества (% отн.) в интервале температур 30–800 °С, а на рисунке 5б – производные термогравиметрических кривых потери массы (ДТГ-кривые), позволяющие определить температуры, при которых разложение образцов проходит с максимальной скоростью.

Исходя из ТГ-профилей образцов (рис. 5а) следует, что начальные температуры разложения, которым отвечает 5%-ная потеря массы вещества, для Т/Ф геля составляет 216 °С, а для Т/Г и Т/ФС 272 °С и 282 °С соответственно. ДТГ-профили разложения образцов (рис. 5б) в диапазоне температур 280–500 °С имеют похожий вид: широкий пик с экстремумами при 408, 405 и 383 °С для Т/Ф, Т/ФС и Т/Г соответственно. Пик самой высокой интенсивности на кривой ДТГ принадлежит образцу таннин-глутарового геля и обусловлен самой значительной потерей массы (~45%), которая происходила с максимальной скоростью (–2.7%/мин) при 383 °С. Высокая скорость распада указывает на повышенное содержание в геле термически нестабильных компонентов [31].

При температуре 600 °С процесс убыли массы для всех образцов гелей замедляется вследствие формирования термически устойчивых продуктов деструкции и завершается к 800 °С образованием углеродного остатка, выход которого для Т/ФС составляет около 52%, а для Т/Ф и Т/Г 46 и 41 (% масс.) соответственно. Таким образом, в зависимости от типа сшивающего агента изменяется как характер термического разложения, так и выход углеродного остатка [32].

Различия в пористой структуре и морфологии полученных гелей определяют специфику их физико-химических и адсорбционных свойств, в частности, по отношению к сорбции красителя метиленового синего (МС). На рисунке 6 представлены изотермы сорбции МС на образцах различных органических гелей. Лучшей эффективностью в удалении красителя из раствора характеризуется образец Т/Ф геля (рис. 6-1). Его сорбционная емкость через 15 ч контакта составляет около 105 мг/г, лишь немного увеличиваясь до значения 107.8 мг/г спустя 1 сутки. Образец Т/Г (рис. 6-2) способен сорбировать около 73 мг/г, а Т/ФС (рис. 6-3) – лишь 12 мг/г. Различия в адсорбционной способности изученных гелей коррелируют с общим объемом пор образцов Т/Ф, Т/Г и Т/ФС гелей (табл. 2).

В литературе имеются примеры использования пен на основе натуральных таннинов в качестве сорбентов для очистки воды от специфических загрязнителей типа сурфактантов, лекарств и красителей [33, 34]. Пены на основе таннина акации, приготовленные с использованием формальдегида и фурфуролового спирта в качестве сшивающих реагентов, проявляют высокую сорбционную активность по метиленовому синему (215 мг/г). Однако для достижения этой величины потребовалось около 250 ч [34]. Для гелей, полученных на основе таннинов кедра, время установления равновесия адсорбции МС составляло 24 ч.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов можно заключить, что сшивающие агенты – формальдегид, фурфуроловый спирт и глутаровый альдегид – по-разному влияют на формирование структуры гелей в процессе гелеобразования с таннинами коры кедра, что находит отражение в различиях их пористой структуры, термической устойчивости и адсорбционных свойств полученных материалов.

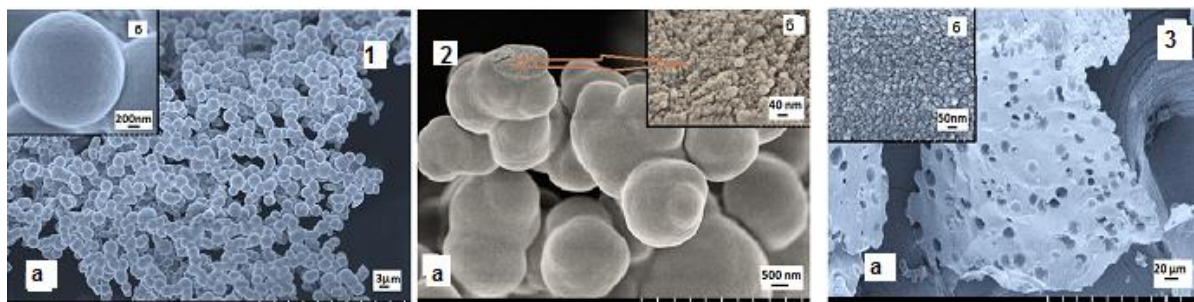


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов органических ксерогелей: 1 – Т/Ф, увеличение $\times 1.500$ (а), типичная глобулярная частица, увеличение $\times 35000$ (б); 2 – Т/Г, увеличение $\times 10000$ (а), глобулярная частица на срезе, увеличение $\times 200000$ (б); 3 – Т/ФС, увеличение $\times 250$ (а); образец в сечении, увеличение $\times 100000$ (б)

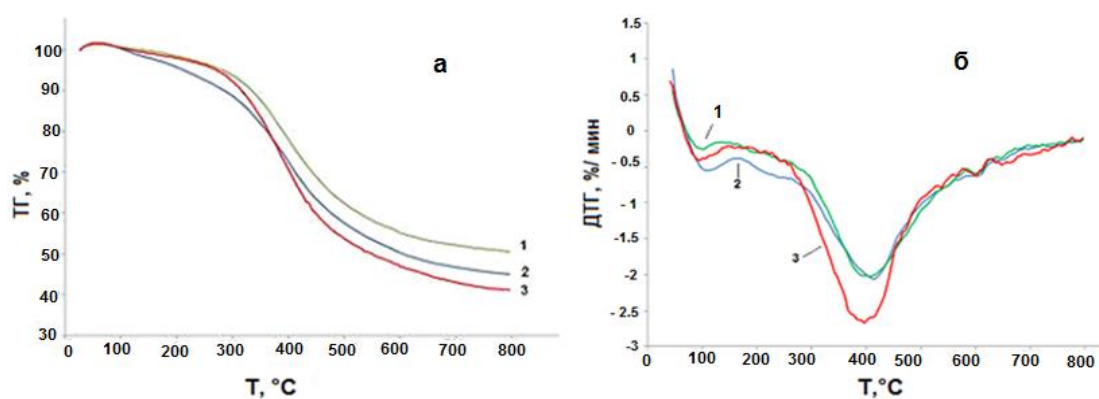
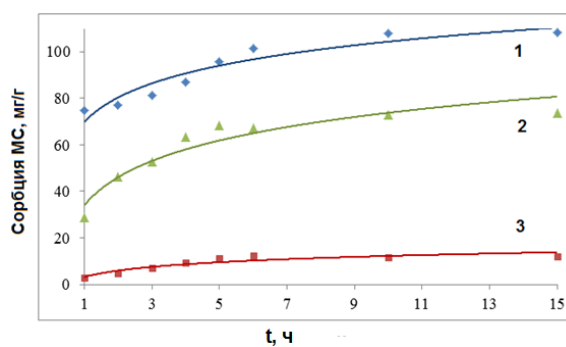


Рис. 5. Термограммы ТГ (а) и ДТГ (б) разложения образцов гелей, где сшивающими агентами являются: 1 – фурфуроловый спирт, 2 – формальдегид, 3 – глутаровый альдегид

Рис. 6. Изотермы сорбции метиленового синего в зависимости от времени контакта на образцах таннин-формальдегидного (1), таннин-глутарового (2) и таннин-фурфуролового органических ксерогелей (3)



Заключение

Установлена возможность использования таннинов кедр для получения пористых органических ксерогелей, строение и свойства которых определяются природой сшивающего агента. Ксерогели с низкой плотностью ($0.063\text{--}0.071\text{ г/см}^3$) получены при использовании глутарового альдегида и формальдегида в качестве сшивающих агентов. Формирование ксерогелей осуществляется за счет образования метиленовых $-\text{CH}_2-$ и метилен-эфирных $-\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$ связей при взаимодействии альдегидов с фенольными OH -группами таннинов. Ксерогели, приготовленные с использованием формальдегида и глутарового альдегида, являются мезо-/макропористыми материалами со средним размером пор около 50 нм . Таннин-фурфуроловый гель вследствие образования большого числа шивок имеет плотность 0.370 г/см^3 и является микропористым материалом со средним размером пор 1.42 нм .

Разветвленная структура таннин-формальдегидного и таннин-глутарового ксерогелей сформирована из взаимосвязанных частиц сферической формы размером около 3 микрон в первом случае и из агломерированных частиц искаженной округлой формы размером 3–8 мкм – во втором. Таннин-фурфуроловый гель представляет собой жесткую пену ячеистого типа с гладкой поверхностью и частично открытыми полостями размером около 10 мкм.

Сопоставление термической устойчивости органических ксерогелей в атмосфере аргона показало, что начальные температуры разложения составляют для Т/Ф геля 216 °С, для Т/Г геля 272 °С, для Т/ФС – 282 °С. Основное разложение таннин-глутарового геля протекает с максимальной скоростью (-2.7%/мин) при температуре 383 °С и сопровождается самой значительной потерей массы (45%).

Таннин-формальдегидный гель обладает наиболее высокой активностью в сорбции метиленового синего из водного раствора (107 мг/г).

Установленное влияние природы сшивающего агента на свойства получаемых из таннинов коры кедр пористых органических ксерогелей открывает новые возможности в синтезе гелей для различных областей их применения из дешевого и нетоксичного сырья.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (Проект WFES-2021-0017). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

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

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Zhao Sh., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nystrom G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. Pp. 7580–7608. DOI: 10.1002/ange.201709014.
2. Pizzi A.A. Tannin-Based Biofoams. A Review // *JRM.* 2019. Vol. 7(5). Pp. 477–492. DOI: 10.32604/jrm.2019.06511.
3. Arenillas A., Menéndez J.A., Reichenauer G., Celzard A., Fierro V., Maldonado Hodar F.J., Bailón-García E., Job N. Organic and Carbon Gels. *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies.* Springer: Cham. 2019. 195 p. DOI: 10.1007/978-3-030-13897-4_1.
4. Mulik S., Sotiriou-Leventis C. Resorcinol-formaldehyde aerogels, in *Aerogels Handbook.* Springer: New York, 2011. 932 p.
5. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Systematic studies of tannin – formaldehyde aerogels: preparation and properties // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013. Vol. 14. 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
6. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures // *Biomass Bioenergy.* 2013. Vol. 56. Pp. 437–445. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
7. Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Stauber M., Celzard A. A new method for preparing tannin-based foams // *Ind. Crop. Prod.* 2014. Vol. 54. Pp. 40–53. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.01.012.
8. Mikova N.M., Levдanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir // *Biomass Conv. Bioref.* 2021. Vol. 11. Pp. 1565–1573. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
9. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры кедр *Pinus sibirica* // *Химия растительного сырья.* 2022. №4. С. 101–107. DOI: 10.14258/jcprm.20220411490.
10. Prostředný M., Abduljalil M.G.M., Mulheran P.A., Fletcher A. Process variable optimization in the manufacture of resorcinol-formaldehyde gel materials // *Gels.* 2018. Vol. 4(2). Pp. 36–50. DOI: 10.3390/gels4020036.
11. Garcia B.B., Liu D., Sepehri S., Candelaria S., Beckham D.M., Savage L.W., Cao G. Hexamethylenetetramine multiple catalysis as a porosity and pore size modifier in carbon cryogels // *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. Pp. 1620–1625. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.033.
12. Lee Y., Yoon J.S., Suh D.J., Chang-Ha-Lee, Suh Y.W. 5-hydroxymethylfurfural as a potential monomer for the preparation of carbon aerogel // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. Pp. 837–844. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.006.
13. Li X., Pizzi A., Zhou X., Fierro V., Celzard A. Formaldehyde-free prorobitenidin/ profietinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: glyoxal and glutaraldehyde // *J. Renewable Mater.* 2015. Vol. 3. Pp. 142–150. DOI: 10.7569/JRM.2014.634117.

14. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.-P., Celzard A., Fierro V. Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties // *Ind. Crop. Prod.* 2013. Vol. 43. Pp. 245–250. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.07.039.
15. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.P., Garcia D., Celzard A. Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde // *Ind. Crop. Prod.* 2013. Vol. 45. Pp. 401–405. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.12.032.
16. Calvo E.G., Menéndez J.A., Arenillas A. Influence of alkaline compounds on the porosity of resorcinol-formaldehyde xerogels // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. Vol. 452. Pp. 286–290. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.009.
17. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez A.J., Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels // *Ind. Crop. Prod.* 2016. Vol. 82. Pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
18. Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. Influence of Evaporation Drying on the Porous Properties of Carbon/Carbon Composite Xerogels // *Polymers.* 2021. Vol. 13(16). 2631. DOI: 10.3390/polym13162631.
19. Mikova N.M., Zhyzhaev A.M., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Taran O.P., Kuznetsov B.N. Synthesis and properties of organic xerogels from pine bark and wood polyphenols // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. Vol. 16(3). Pp. 369–382.
20. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredía J., Gibello-Pérez P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 168(3). Pp. 1241–1247. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.022.
21. Cadahía E., Conde M.C., García-Vallejo B., Simón F. Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of *Eucalyptus* spp. // *Environ. Sci. Chem. Chromatogr.* 1996. Vol. 42(1/2). Pp. 95–100. DOI: 110.1007/BF02271062.
22. Bo Teng, Tao Zhang, Ying Gong, Wuyong Chen. Molecular weights and tanning properties of tannin fractions from the *Acacia mangium* bark // *Environ. Sci. Mater. Sci.* 2013. Vol. 8(47). Pp. 5996–6001. DOI: 10.5897/AJAR11.1911.
23. Williams V.M., Porter L.J., Hemingway R.W. Molecular weight profiles of proanthocyanidin polymers // *Phytochemistry.* 1983. Vol. 22. Pp. 569–572. DOI: 10.1016/0031-9422(83)2983048-9.
24. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. Characterization of the pine biomass derived tannin–furfuryl carbon xerogels // *Bioresour. Technol. Rep.* 2023. Vol. 22. 101454. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101454.
25. Pandey K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 71(12). Pp. 1969–1975. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12%3C1969::AID-PP6%3E3.0.CO;2-D.
26. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis // *Carbohydr. Polym.* 2010. Vol. 82(3). Pp. 772–778. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.05.052.
27. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. The use of tannin for preparing carbon gels. Part II. Carbon cryogels // *Carbon.* 2011. Vol. 49. Pp. 2785–2794. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.005.
28. Bertarione S., Bonino F., Cesano F., Damin A., Scarano D., Zecchina A. Furfuryl alcohol polymerization in H-Y confined spaces: reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112(9). Pp. 2580–2589. DOI: 10.1021/jp073958q.
29. Szczurek A., Fierro V., Thébault M., Pizzi A., Celzard A. Structure and properties of poly(furfuryl alcohol)-tannin polyHIPEs // *Eur. Polym. J.* 2016. Vol. 78. Pp. 195–212. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.037.
30. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press: London, UK, 1982. 310 p. DOI: 10.1149/1.2426447.
31. Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // *Сибирский лесной журнал.* 2015. № 6. С. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.
32. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016. Vol. 57. Pp. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
33. Biswas S., Pal A. Application of biopolymers as a new age sustainable material for surfactant adsorption: a brief review // *Carbohydr. Polym. Technologies and Applications.* 2021. Vol. 2. 100145. DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100145.
34. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredía J., Delgado-Regaña A., Rodríguez-González M.A., Rubio-Alonso F. Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 228. Pp. 575–582. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.009.

Поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.

После переработки 28 августа 2024 г.

Принята к публикации 31 августа 2024 г.

Mikova N.M.*, Ivanov I.P., Zhyzhaev A.M., Fetisova O.Yu., Borovkova V.C., Kuznetsov B.N. INFLUENCE OF THE NATURE OF THE CROSS-LINKING AGENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORGANIC XEROGELS OBTAINED FROM TANNINS OF CEDAR BARK

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, nm@icct.ru

It was suggested for the first time to use tannins isolated from the bark of the Siberian cedar (*Pinus sibirica*) for synthesis of organic xerogels. The influence of the nature of the cross-linking agent on the characteristics of xerogels prepared by sol-gel by condensation of cedar tannins with formaldehyde, furfuryl alcohol or glutaraldehyde was studied. IR study shows an increase in the number of methylene -CH₂- and methylene ether -CH₂-O-CH₂ bonds during the formation of xerogels. The use of furfuryl alcohol leads to an increase in the density of the tannin-furfuryl gel (T/FA) xerogel (0.348 g/cm³) compared to the low density of tannin-formaldehyde (T/F) and tannin-glutar (T/G) xerogels – 0.063 and 0.071 g/cm³. BET study indicates the microporous nature of T/FA xerogel, where the proportion of micropores with an average pore size of 1.42 nm reaches 70.75%. Xerogels prepared using formaldehyde and glutaral have a meso/macroporous structure with a mesopore width of about 25–75 nm and small contribution of micropores – 8.61 and 11.27%, respectively. The SEM method revealed the formation of a branched structure of interconnected spherical particles about 3 μm in size in tannin-formaldehyde and agglomerated particles (3–8 μm) in tannin-glutar xerogels. Tannin-furfuryl gel is similar in structure and morphology to cellular foam with cavities about 10 μm in size. Using the DTA method, it was established that initial temperature of thermal composition of the T/F gel is 216 °C, T/G gel is 272 °C and T/FA is 282 °C. It was found that tannin-formaldehyde xerogel has better efficiency compared to another gels in removing methylene blue from water solution (107 mg/g).

Keywords: tannins, organic gel, porosity, morphology, sorption properties, thermal stability.

For citing: Mikova N.M., Ivanov I.P., Zhyzhaev A.M., Fetisova O.Yu., Borovkova V.C., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 91–101. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240315111.

References

1. Zhao Sh., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nystrom G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, pp. 7580–7608. DOI: 10.1002/ange.201709014.
2. Pizzi A.A. *JRM*, 2019, vol. 7(5), pp. 477–492. DOI: 10.32604/jrm.2019.06511.
3. Arenillas A., Menéndez J.A., Reichenauer G., Celzard A., Fierro V., Maldonado Hodar F.J., Bailón-García E., Job N. *Organic and Carbon Gels. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer: Cham. 2019, 195 p. DOI: 10.1007/978-3-030-13897-4_1.
4. Mulik S., Sotiriou-Leventis C. *Resorcinol-formaldehyde aerogels, in Aerogels Handbook*. Springer: New York, 2011, 932 p.
5. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, vol. 14, 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
6. Amaral-Labat G., Grisechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Biomass Bioenergy*, 2013, vol. 56, pp. 437–445. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
7. Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Stauber M., Celzard A. *Ind. Crop. Prod.*, 2014, vol. 54, pp. 40–53. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.01.012.
8. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Biomass Conv. Bioref.*, 2021, vol. 11, pp. 1565–1573. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
9. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 101–107. DOI: 10.14258/jcprm.20220411490. (in Russ.).
10. Prostředný M., Abduljalil M.G.M., Mulheran P.A., Fletcher A. *Gels*, 2018, vol. 4(2), pp. 36–50. DOI: 10.3390/gels4020036.
11. Garcia B.B., Liu D., Sepelri S., Candelaria S., Beckham D.M., Savage L.W., Cao G. *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, vol. 356, pp. 1620–1625. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.033.
12. Lee Y., Yoon J.S., Suh D.J., Chang-Ha-Lee, Suh Y.W. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, pp. 837–844. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.006.
13. Li X., Pizzi A., Zhou X., Fierro V., Celzard A. *J. Renewable Mater.*, 2015, vol. 3, pp. 142–150. DOI: 10.7569/JRM.2014.634117.
14. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.-P., Celzard A., Fierro V. *Ind. Crop. Prod.*, 2013, vol. 43, pp. 245–250. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.07.039.
15. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.P., Garcia D., Celzard A. *Ind. Crop. Prod.*, 2013, vol. 45, pp. 401–405. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.12.032.
16. Calvo E.G., Menéndez J.A., Arenillas A. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, vol. 452, pp. 286–290. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.009.
17. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez A.J., Arenillas A. *Ind. Crop. Prod.*, 2016, vol. 82, pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
18. Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. *Polymers*, 2021, vol. 13(16), 2631. DOI: 10.3390/polym13162631.
19. Mikova N.M., Zhyzhaev A.M., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Taran O.P., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, vol. 16(3), pp. 369–382.

* Corresponding author.

20. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J., Gibello-Pérez P. *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 168(3), pp. 1241–1247. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.022.
21. Cadahia E., Conde M.C., García-Vallejo B., Simón F. *Environ. Sci. Chem. Chromatogr.*, 1996, vol. 42(1/2), pp. 95–100. DOI: 110.1007/BF02271062.
22. Bo Teng, Tao Zhang, Ying Gong, Wuyong Chen. *Environ. Sci. Mater. Sci.*, 2013, vol. 8(47), pp. 5996–6001. DOI: 10.5897/AJAR11.1911.
23. Williams V.M., Porter L.J., Hemingway R.W. *Phytochemistry*, 1983, vol. 22, pp. 569–572. DOI: 10.1016/0031-9422(83)9048-9.
24. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. *Bioresour. Technol. Rep.*, 2023, vol. 22, 101454. DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101454.
25. Pandey K.K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 71(12), pp. 1969–1975. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<3C1969::AID-PP6%3E3.0.CO;2-D.
26. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. *Carbohydr. Polym.*, 2010, vol. 82(3), pp. 772–778. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.05.052.
27. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 2785–2794. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.005.
28. Bertarione S., Bonino F., Cesano F., Damin A., Scarano D., Zecchina A. *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112 (9), pp. 2580–2589. DOI: 10.1021/jp073958q.
29. Szczurek A., Fierro V., Thébault M., Pizzi A., Celzard A. *Eur. Polym. J.*, 2016, vol. 78, pp. 195–212. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.037.
30. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press: London, UK, 1982, 310 p. DOI: 10.1149/1.2426447.
31. Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Sibirskiy lesnoy zhurnal*, 2015, no. 6, pp. 17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602. (in Russ.).
32. Kan T., Strezov V., Evans T.J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, pp. 1126–1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
33. Biswas S., Pal A. *Carbohydr. Polym. Technologies and Applications*, 2021, vol. 2, 100145. DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100145.
34. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J., Delgado-Regaña A., Rodríguez-González M.A., Rubio-Alonso F. *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 228, pp. 575–582. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.009.

Received April 22, 2024

Revised August 28, 2024

Accepted August 31, 2024

Сведения об авторах

Микова Надежда Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, nm@icct.ru

Иванов Иван Петрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ivanov@icct.ru

Жижаев Анатолий Михайлович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, zhyzhaev@icct.ru

Фетисова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, nm@icct.ru

Боровкова Валентина Сергеевна – младший научный сотрудник, nm@icct.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления, bnk@icct.ru

Information about authors

Mikova Nadezhda Mikhailovna – Candidate of Chemical Sciences, senior researcher, nm@icct.ru

Ivanov Ivan Petrovich – Candidate of Technical Sciences, senior researcher, ivanov@icct.ru

Zhizhaev Anatoly Mikhailovich – Candidate of Chemical Sciences, leading researcher, zhyzhaev@icct.ru

Fetisova Olga Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, researcher, nm@icct.ru

Borovkova Valentina Sergeevna – junior researcher, nm@icct.ru

Kuznetsov Boris Nikolaevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Scientific Direction, bnk@icct.ru