

УДК 547.022.1

## ПОЛИФЕНОЛЫ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ – НАТУРАЛЬНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

© Н.М. Микова<sup>1\*</sup>, Л.И. Гришечко<sup>1</sup>, Г.П. Скворцова<sup>1</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: nm@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,  
660041 (Россия)

Предложен новый способ получения органических аэрогелей методом золь-гель полимеризации полифенолов (ПФ), выделенных из коры лиственницы и луба коры березы, с формальдегидом. Методами термогравиметрии и ИК-Фурье спектроскопии проведено сравнительное изучение состава и свойств исходных полифенолов коры. Выявлено, что полифенольные вещества лиственницы обладают большей термической устойчивостью в интервале температур 25–700 °С, в то время как процесс терморазложения полифенолов коры березы завершается к 600 °С. Установлено, что полифенольные соединения лиственницы в своем составе содержат больше ароматических структур и гидроксильных групп.

Изучено влияние величины рН-растворов гелирования в интервале значений от 4 до 12 на пористую структуру органических гелей, синтезируемых на основе полифенолов. С помощью БЭТ-анализа, электронной микроскопии и сорбционной способности к метиленовому голубому и желатину была изучена пористая структура и адсорбционные свойства полифенол-формальдегидных органических гелей. Показано, повышение величины рН способствует формированию продукта с уплотненной текстурой. Электронно-микроскопические снимки полимерных гелей демонстрируют однородную зернистую текстуру с различимыми микроглобулами со средним размером узелков ≈50–70 нм.

*Ключевые слова:* полифенолы, кора лиственницы и березы, формальдегид, синтез, полимерный гель, пористая структура, текстурные и адсорбционные свойства.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта №16-43-242083.*

### Введение

Важнейшим направлением рационального природопользования и ресурсосбережения в отраслях химико-лесного комплекса остается увеличение степени использования биомассы деревьев и повышение эффективности комплексной переработки древесины и коры для получения веществ, обладающих широким спектром полезных свойств. Кора сибирских пород древесины может рассматриваться востребованным сырьевым материалом, генерируемым в значительных количествах в качестве побочного продукта в процессах переработки древесины дерева. Однако в настоящее время основная масса отходов коры практически не используется для химической переработки, несмотря на значительное количество работ, по-

священных выделению и изучению экстрактивных веществ из древесной коры [1–4].

Кора содержит в своем составе большое количество экстрактивных веществ, ценных с точки зрения использования их как в индивидуальной форме, так и представляющих практический интерес в качестве предшественников для дальнейших синтетических процедур. Особое внимание исследователей сосредото-

---

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

Гришечко Людмила Ивановна – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: lgrishechko@mail.ru

Скворцова Галина Павловна – научный сотрудник, e-mail: galina.skv@bk.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий кафедрой, e-mail: bnk@icct.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

точено на разработке новых подходов к переработке коры лиственницы и березы, что определяется их большими запасами в Сибирском регионе и особенностями состава специфических экстрактивных компонентов.

Характерной особенностью химического состава коры является высокое содержание полифенольных соединений, основную часть полимерных продуктов составляют дубильные вещества и конденсированные танины [5]. Многие конденсированные дубильные вещества представляют собой смешанные полимеры, построенные на основе катехинов и флавоноидов (флаван-3,4-диолов) [6]. Танины относятся к числу важнейших растительных материалов, имеющих промышленное значение для получения дубильных экстрактов. Диапазон практического использования танинов из коры лиственницы и березы может быть значительно расширен благодаря их возобновляемой природе, низкой стоимости и экологической безопасности. Перспективным направлением использования танинов можно считать их применение в качестве источника, альтернативного дорогому резорцину, для получения макромолекулярных пористых объектов с уникальными свойствами – органических и углеродных аэрогелей [7, 8].

Аэрогели представляют собой специфический класс материалов органической или углеродной природы, образованных в ходе золь-гель конденсации фенольных соединений с альдегидами [9, 10]. Эти материалы с полимерной структурой жестко связанных макрочастиц обладают низкой плотностью, высокой пористостью, высокой удельной поверхностью, низкой теплопроводностью. Благодаря таким свойствам они перспективны для использования в различных областях: в качестве сорбционных материалов, теплоизоляторов, газовых фильтров, носителей катализаторов и др. [7, 10, 11].

Задача настоящего исследования состояла в изучении возможности применения полифенолов, выделенных из древесной коры лиственницы и березы, для получения на их основе органических и углеродных аэрогелей и изучения их свойств.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали измельченную кору лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb), а также луб коры березы (*Betula pendula* Roth.) (фракция 1,5–2,0 мм), высушенные до постоянного веса при 105 °С. Химический состав коры, определенный по стандартным методикам [12], приведен в таблице 1.

Процесс извлечения полифенольных соединений включал предварительное удаление липидной части, для чего древесную кору экстрагировали гексаном. После обессмоливания кору подвергали последующей экстракции этиловым спиртом с целью извлечения дубильных веществ, основная масса которых представлена преимущественно конденсированными пирокатехиновыми танинами. Содержание использованных для приготовления аэрогелей полифенольных (ПФ) веществ в коре лиственнице составляло 11–13% мас., а в лубе коре березы – 9–12% мас. (в пересчете на а.с. кору).

Методика приготовления реакционного раствора для получения органического аэрогеля (ОА) включала смешивание предварительно приготовленного водного или этанольного раствора полифенола заданной концентрации (20–40 масс.%) с 40% водным раствором формальдегида в массовом соотношении 1 : 1, а pH растворов для гелирования варьировали в интервале 4–12 добавлением требуемых количеств NaOH или HCl. Затем герметично закрытые растворы выдерживали при температуре 85 °С в течение 5 суток. Образовавшиеся гели извлекали из пробирок, нарезали и помещали в этанол для замещения воды на спиртовую фазу и удаления побочных продуктов из пор гидрогелей.

Высушивание образцов проводили в условиях чередования пониженных температур, вакуума и нагрева в вентилируемой печи при температуре 90 °С в течение 3–5 суток.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA 1112 (*Flash*, США).

Таблица 1. Химический состав древесной коры

Кора	Состав коры, % мас.					
	экстрактивные вещества	полисахариды ЛГ	полисахариды ТГ	целлюлоза	лигнин	зола
Лиственница	19,6	13,2	24,7	25,3	38,8	2,8
Луб березы	21,9	23,3	22,4	24,5	34,8	3,4

Примечание: ЛГ – легкогидролизуемые; ТГ – трудногидролизуемые полисахариды.

Регистрация ИК-спектров в области длин волн  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  выполняли на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor-27, Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Обработку спектральной информации проводили по программе OPUS/YR (версия 5.0). Твердые образцы (5 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr.

Текстурные характеристики измеряли методом равновесной адсорбции–десорбции азота при 77 К в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от 0,005 до 0,995 на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Для определения удельной площади поверхности,  $S_{\text{БЭТ}}$ , использовался метод Брунауэра–Эммет–Теллера (БЭТ).

Морфология образцов была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа S5500 (Hitachi, Япония) во вторичных электронах. На поверхность образцов предварительно напыляли проводящее покрытие из углерода.

Термогравиметрическое изучение полифенольных образцов выполнено в атмосфере аргона при скорости нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  с использованием анализатора "Netzsch STA 449 F1".

Изучение сорбционной способности гелей по отношению к желатину и метиленовому голубому (МГ) проводили из растворов маркерных веществ заданной концентрации, а количество сорбированного вещества рассчитывали по разнице концентрации растворенного вещества до и после сорбции в соответствии с известными методиками [13, 14].

Кажущуюся плотность органических гелей,  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ), рассчитывали как отношение массы вещества к занимаемому им объему. Перед анализом образцы измельчали и высушивали в вакуумном шкафу при температуре  $85\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

Определение средней молекулярной массы (ММ) полифенолов проводили методом гельпроникающей хроматографии на декстране «Сефадекс G-50» по методике [15].

### **Результаты и обсуждение**

Как отмечалось выше, основным источником, из которого в коре образуются полифенольные высокомолекулярные соединения, являются флавоноиды. Конденсированные дубильные вещества – танины пирокатехинового ряда со средней молекулярной массой (ММ) около 1000 и выше являются, главным образом, олигомерами и полимерами катехиновой или флаван-3,4-диоловой природы. Пример структуры такого типа полимера флаван-3-олов представлен на рисунке 1.

Дубильные вещества как компоненты биомассы коры луба березы и коры лиственницы представлены в основном полифенольными соединениями – катехинами, продуктами их конденсации, фенолкарбоновыми кислотами, красящими веществами и др. [15]. Изучение возможности преобразования их в некоторые перспективные производные предполагает предварительное исследование химического состава и свойств данного дубильного вещества. Более высокое значение средней молекулярной массы ПФ лиственницы (1680) по сравнению с молекулярной массой ПФ луба березы – 1460 (Да) указывает, что кора лиственницы содержит флавоноиды, при конденсации которых образуется больше высокомолекулярных соединений, чем в коре березы. Данные элементного анализа показывают, что содержание углерода в составе ПФ лиственницы выше и составляет около 62% мас. против  $\approx 56\%$  мас. – в лубе березы, что согласуется с их большей молекулярной массой.

Чтобы лучше понять взаимосвязь состава полифенолов и их термоустойчивостью, было проведено изучение их термического поведения в температурной области  $25\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  методом дериватографии. Полученные результаты исследования процесса деструкции, оцененные исходя из кривых потери массы (ТГ/ДТГ) и основных этапов (стадий), характеризующихся своими тепловыми эффектами разложения (ДСК), представлены в таблице 2.

Кривые потери веса при термической трансформации полифенолов в соответствии с происходящими тепловыми эффектами могут быть условно классифицированы на 4 основные стадии. На первом этапе деструкция ПФ в обоих случаях протекает в эндотермической области с невысокой скоростью потери массы ( $0,3\text{--}0,4\%/ \text{мин}$ ) и характеризует в основном удаление адсорбированного растворителя и остаточной влаги.

Самое значительное снижение массы ПФ веществ луба происходит с заметной скоростью ( $-2,7\%/ \text{мин}$ ) в интервале температур  $200\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$ , причем наиболее быстро процесс протекает между  $276$  и  $306\text{ }^\circ\text{C}$ , замедляясь к  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , когда совокупная потеря массы достигает 50%. Процесс терморазложения ПФ лиственницы протекает на II и III стадиях с меньшей скоростью, чем ПФ луба; ступени разложения носят менее отчетливые границы. Деструктивные изменения в обоих случаях сопровождаются экзотермическими эффектами. Различие температурных интервалов, видимо, в первую очередь обусловлено химическим составом ПФ, структурными превращениями и термостабильностью основных компонентов.

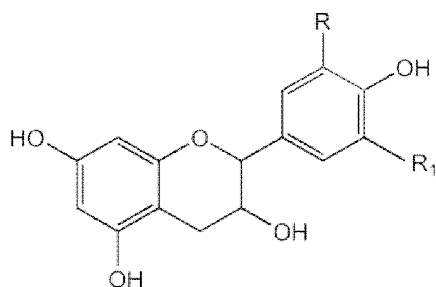


Рис. 1. Основной структурный фрагмент пирокатехиновых полимеров

$R=R_1=H$  – (-)-эпиафцелехин

$R=OH, R_1=H$  – (+)-катехин, (-)-эпикатехин

$R=R_1=OH$  – (+)-галлокатехин

Таблица 2. Результаты термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ, ДСК) полифенолов, выделенных из луба коры березы и лиственницы

№ стадии	Температурный интервал разложения, °С	Основной максимум, T, °С	Скорость потери массы, % отн./мин	Уменьшение массы, отн.%
Полифенолы луба коры березы				
I	70–190	96	-0,3	3,5
II	200–360	280	-2,7	44,8
III	360–476	438	-0,8	9,5
IV	480–600	512,7	-0,4	4,6
Полифенолы коры лиственницы				
I	50–178	105,1	-0,4	4,8
II	180–320	275,6	-1,1	14,9
III	322–480	427,3	-1,5	23,6
IV	500–730	593,5	-0,55	10,1

Вероятно, происходящие на II и III стадиях процессы деструкции вызваны разрывом связей в полимерных формах катехинов с образованием многокомпонентной смеси веществ фловановой природы: димеров, гликозидов и олигомеров [16].

Заключительный IV этап терморазложения ПФ луба протекает с незначительной потерей массы (4,6%отн.) в эндотермической области и практически завершается к 600 °С. Можно предположить, что в соответствующем интервале наряду с разрушением полимерных фрагментов и удалением летучих продуктов деструкции идет процесс сшивки и сопряжения связей в реакциях термополимеризации продуктов превращения в более стабильную интермедиатную структуру полиароматического углеродного продукта.

Для ПФ лиственницы максимальная температура разложения превышает 700 °С, последняя стадия термодеструкции характеризуется чередующимися двумя экзоэффектами (593,5 и 670 °С) и эндоэффектом (729,5 °С). По-видимому, более сложный состав ПФ лиственницы приводит к образованию более неоднородных макромолекул различной модификации. Согласно данным ТГ-изучения, ПФ луба к 600 °С сохраняют около 37,6% остаточного вещества, и масса незначительно изменяется к 700 °С – 37,2%. Для ПФ лиственницы к 600 °С остаток составлял 48,2% мас., а к 700 °С – 44% от исходного веса.

Видимо, более высокий выход остаточного продукта во втором случае связан с медленной пиролизической дегградацией исходного вещества [17], а также более высокой ароматизацией и конденсированностью конечного углеродного остатка. Можно полагать, что вследствие большей термической устойчивости полифенолов лиственницы продукты их деструкции имеют большую остаточную массу на каждой стадии термопревращения.

Известно, что полифенолы коры березы представлены целым комплексом органических компонентов [4, 5]. Недавние исследования методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии состава полифенолов, выделенных экстракцией из коры бука европейского (*Fagus sylvatica* L.), позволили эффективно идентифицировать около 37 органических соединений, включая (+)-катехин, (-)-эпикатехин, кверцетин, таксифолин, проантоцианидин, кониферилловый спирт, гликозиды и другие фракции [18]. Некоторые компоненты биомассы коры, связанные с дубильными веществами, также могут быть извлечены в процессе экстракции в виде сахаров или органических кислот [19].

Сравнительное изучение методом ИК-Фурье спектроскопии качественного состава функциональных групп основных компонентов, образующих полифенольные фракции, подтвердило, что спектры представляют собой многокомпонентную смесь веществ преимущественно ароматической природы. ИК-спектры полифенолов исследуемых видов коры (рис. 2) содержат полосы, обусловленные колебаниями связей, ха-

рактерных для основных структурных элементов фенольных соединений: ароматических колец, карбонильных и карбоксильных групп, спиртовых и фенольных гидроксильных групп.

В ИК-спектрах исследуемых полифенолов высокая интенсивность полос поглощения (п.п.) наблюдается в области валентных колебаний алкильных, фенольных гидроксильных ОН-групп и карбоксильных СООН-групп ( $3390\text{--}3410\text{ см}^{-1}$ ), вовлеченных в водородные связи [20]. Также спектры образцов содержат наборы интенсивных полос поглощения (п.п.) при  $1580$ ,  $1515$  (пл.) и  $1420\text{ см}^{-1}$  (луб) и  $1615$ ,  $1516$  и  $1449\text{ см}^{-1}$  (лиственница), обусловленных, соответственно, С–С валентными скелетными колебаниями в ароматических циклах. Интенсивность полос вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$  усилена вкладом кислородсодержащих групп (-ОН или С=О), сопряженных с двойными ненасыщенными С=С связями [21].

Отчетливо проявляются п.п. при  $\approx 2925$  и  $2853\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний С–Н связей алифатических  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -групп. Полосы поглощения при  $870$ ,  $820$  и  $780\text{ см}^{-1}$ , ответственные за деформационные колебания внеплоскостных С–Н групп в ароматических структурах, с большей интенсивностью присутствуют в спектре ПФ лиственницы, указывая на большую ароматичность этого вещества. Конденсированных ароматических структур также меньше в ПФ луба, однако адсорбционное поглощение в области  $650$  и  $620\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о присутствии длинноцепочечных ненасыщенных группировок [21].

Отличительной особенностью спектра ПФ лиственницы (рис. 2, кривая 1) является большее содержание различных кислородсодержащих групп, главным образом, гидроксильных, а также карбонильных/карбоксильных (С=О) групп ( $1786$  и  $1707\text{ см}^{-1}$ ). Проявление интенсивных полос при  $1171$ ,  $1112$  и  $1068\text{ см}^{-1}$ , скорее всего, обусловлено валентными колебаниями С–О в спиртах, простых и сложных эфирах [20–22].

Присутствие большего разнообразия кислород-углеродных связей в полифенолах лиственницы делает их более восприимчивыми к термическим воздействиям и способствует более широкой термической лабильности продуктов превращения, что было подтверждено результатами термогравиметрического изучения.

Конденсированные танины – это фенольные полифлавоноиды, которые состоят из блоков различного типа флавоноидов и имеют потенциально активные места для полимеризации. Взаимодействие альдегида (формальдегида) с единицей флавоноида за счет формирования метиленовых мостиков на активных центрах молекул инициирует полимеризацию [23]. Основываясь на этой известной реакции, мы аналогичным образом осуществили золь-гель полимеризацию полифенолов коры с формальдегидом с образованием полифенол-формальдегидных органических аэрогелей (ПФФ ОА).

Все растворы с  $\text{pH} \geq 2$  приводили к образованию гелей. Общий вид органических аэрогелей (в разрезе) представлен на рисунке 3. Органические аэрогели, синтезированные с одинаковым массовым соотношением исходных компонентов (полифенолов и формальдегида, ПФ/Ф), но при различных величинах pH ( $\text{pH} = 4\text{--}12$ ), обозначены как ПФФ 4 – ПФФ 12. После высыхания были получены однородные непрозрачные аэрогели. Образцы имели различные оттенки коричневого цвета в зависимости от pH раствора исходных компонентов, их цвет становился все более темным с увеличением этого показателя.

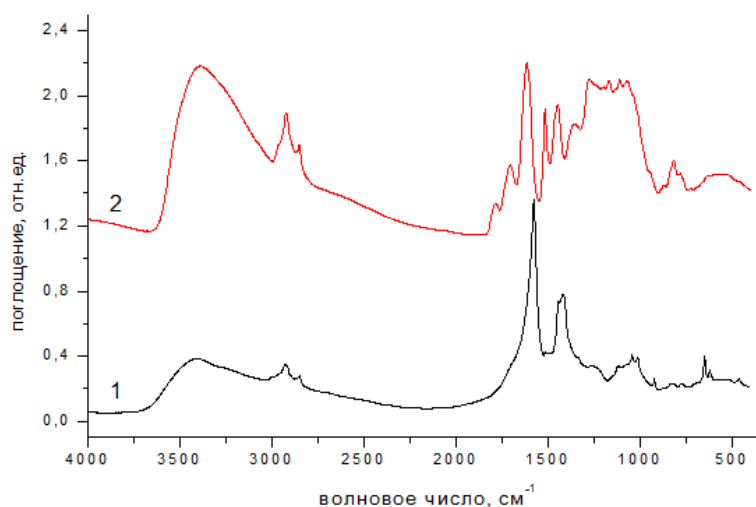


Рис. 2. ИК-спектры экстрактов ПФ, выделенных из коры луба березы (1) и лиственницы (2)

Химическая природа полифенол-формальдегидных гелей была изучена с помощью ИК-спектроскопии. В исследуемых спектрах гелей (рис. 4, кривая 2) сохраняются базовые полосы частот, присущие исходным полифенольным веществам. Усиление интенсивности полос, соответствующих асимметричным и симметричным валентным С–Н колебаниям ( $2929$  и  $2852$   $\text{см}^{-1}$ ) и изгибным С–Н колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп (около  $1460$   $\text{см}^{-1}$ ), особенно заметно в спектре ПФФ ОА из луба и может характеризовать возрастание количества метиленовых групп [24]. В спектрах гелей сохраняется набор интенсивных п.п. в областях при  $1614$ – $1620$ ,  $1516$ ,  $1448$ – $1456$  и  $1414$  ( $\text{см}^{-1}$ ), связанных со скелетными колебаниями С–С связей ароматического кольца, усиленных вкладом от кислородсодержащих групп. Высокая интенсивность п.п. при  $1620$   $\text{см}^{-1}$ , характеризующей плоскостные скелетные колебания этиленовых  $\alpha, \beta$ -двойных связей, свидетельствует о значительном количестве С=C связей и может указывать на наличие полисопряженных связей в органических гелях [21, 22, 25].

В спектре органического геля из луба березы (по сравнению с исходным спектром ПФ) обнаруживается возрастание интенсивности с максимумом поглощения при  $3412$   $\text{см}^{-1}$ , свойственное растительным полимерам, и которое в сочетании с полосой при  $1322$   $\text{см}^{-1}$ , в частности, указывает на увеличение вклада фенольных ОН-групп [20, 26]. Также усиливается поглощение в диапазоне  $1221$ – $1000$   $\text{см}^{-1}$  с максимумом поглощения при  $1036$   $\text{см}^{-1}$ , где проявляются перекрывающиеся деформационные колебания О–Н связи и асимметричные и симметричные колебания С–О–С, присущие спиртовым и эфирным группировкам [26, 27]. Сильное поглощение в областях спектров исследуемых аэрогелей между  $1200$  и  $1000$   $\text{см}^{-1}$ , возможно, обусловлено С–О–С колебаниями в метиленовых эфирных мостиках типа  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  [28, 29]. В спектре полимерного геля на основе ПФ лиственницы более отчетливо проявляются внеплоскостные колебания ароматических С–Н групп в диапазоне частот  $874$ – $780$   $\text{см}^{-1}$ , характерных для конденсированных структур.



Рис. 3. Фотографии органических гелей ПФФ 4 (а) и ПФФ 12 (б)

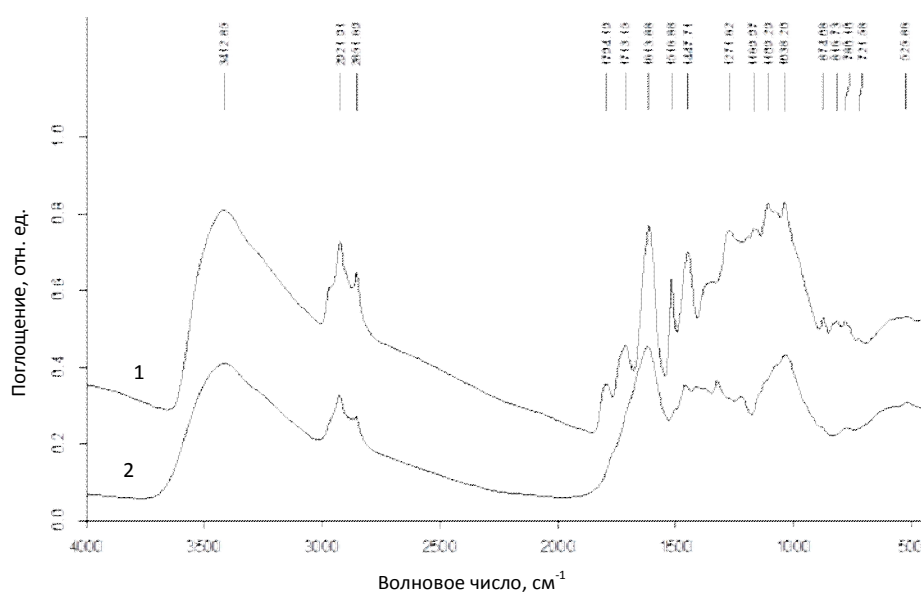


Рис. 4. ИК-спектры полифенол-формальдегидных органических аэрогелей: 1 – из коры лиственницы, 2 – из луба коры березы

На основании проведенного ИК-изучения можно предположить, что полученные в ходе золь-гель полимеризации ПФ с НСНО органические гели представляют собой конденсированные продукты ароматической природы с метиленовыми или метиленовыми эфирными мостиками, участвующими в образовании трехмерной сетчатой структуры геля, и значительным содержанием гидроксильных и эфирных групп.

Отмечено влияние рН исходного раствора компонентов на плотность органических гелей и их общую пористость. Значения кажущейся плотности высушенных органических гелей,  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>), рассчитываемой как отношение массы вещества к занимаемому им объему, изменялись в диапазоне 0,39–0,63 г/см<sup>3</sup>. На рисунке 5 представлены зависимости изменения значений плотности и пористости органических гелей от величины рН исходных растворов для гелирования. Явное различие характера пористости образцов коррелирует с ростом рН раствора, приводящим к снижению пористости и возрастанию плотности геля.

Наличие макропористой структуры в образце ППФ 4 подтверждается его способностью к сорбции органического маркера (желатина), значения сорбционной емкости для этого объекта достигают 238,8 г/см<sup>3</sup> против 24,1 г/см<sup>3</sup> – для ППФ 12 (рис. 6). Склонность к лучшей сорбции желатина, возможно, заключается в образовании продуктов в виде комплекса с белками по аналогии с дубильными веществами, что находится в соответствии с их химической природой [19]. Последовательное снижение сорбции желатина происходит на образцах аэрогелей, приготовленных с повышением рН. Одновременно в интервале рН 4–8 наблюдается значительное повышение сорбционной емкости по метиленовому голубому (МГ), что указывает на возросшее количество мезо- и микропор в образцах, полученных при более высоких величинах рН. По-видимому, с точки зрения общей пористости, различия, наблюдаемые между полимерными гелями, главным образом, обусловлены содержанием в них мезопор, учитывая, что количество микропор всегда незначительно.

Пористая структура органических аэрогелей была изучена посредством БЭТ-метода. Проведенное изучение изотерм адсорбции-десорбции органических ПФФ гелей показало, полученные объекты относятся преимущественно к мезопористым материалам (тип IV). Представленная на рисунке 7 изотерма сорбции-десорбции азота на образце ПФФ 4 демонстрирует присутствие широкой петли гистерезиса, характерной для всех изотерм органических гелей, что связано с вторичными процессами капиллярной конденсации и может свидетельствовать о наличии мезопор в пористой структуре [30].

Значения удельного объема пор изученных органических гелей невысоки и составляют 0,02–0,12 см<sup>3</sup>/г. При этом значение  $S_{БЭТ}$  изменяется в интервале от 3,5 до 18 м<sup>2</sup>/г. Столь невысокие значения показателей пористости образцов, по-видимому, обусловлены значительной усадкой образцов в ходе высушивания. Малое количество азота, адсорбированное в области относительных низких давлений, указывает на то, что в образцах органических гелей почти отсутствуют микропоры. Большую часть общей пористости ПФФ аэрогелей составляет объем макропор.

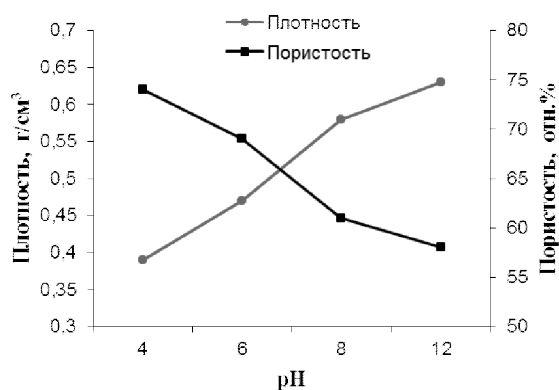


Рис. 5. Влияние рН исходного раствора компонентов на плотность и общую пористость органических аэрогелей, полученных на основе ПФ луба березы

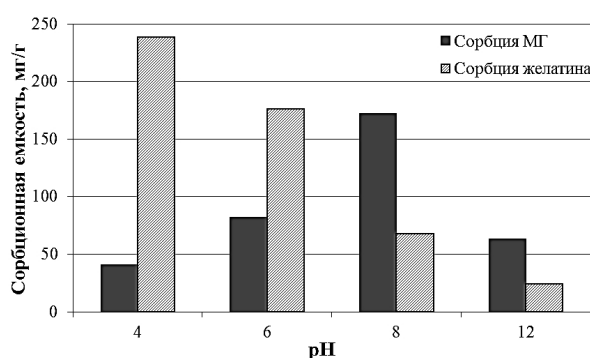


Рис. 6. Характеристика сорбционной емкости органических аэрогелей на основе ПФ луба березы

Полифенольные соединения древесной коры, вероятно, имеют то же направление реакции полимеризации с формальдегидом, как резорцин, но с меньшей эффективностью, вследствие более низкой плотности электронов в реакционно-способных местах их локализации, а также вследствие стерических препятствий, снижающих эффективность сшивки в цепи полимера между макромолекулами большого размера. При небольшой степени конденсации, размер и конфигурация молекул не позволяют создавать дополнительные метиленовые связи, поскольку реакционные места удалены друг от друга. Это способствует увеличению объема макропор и снижению объема мезопор [19]. Снижение плотности поперечной сшивки оказывает влияние на механические свойства образующихся гелей, в частности, на увеличение их хрупкости.

Изменение pH реакционной среды исходных компонентов оказывает значительное влияние на общую пористость и плотность материалов аэрогелевого типа. Можно предположить, что с ростом величины pH каркас гелей становится более плотным, его структуру формируют более мелкие узелки (микро- или наночастицы сферической формы), из которых состоит гель. Вероятно, более высокое pH исходного раствора приводит к изменению размера первичных частиц геля и его более компактной структуре.

Проведенными исследованиями, результаты которых представлены в таблице 3, показано, что увеличение количества формальдегида (ПФ/Ф, 1 : 0,5–1 : 3), используемого для синтеза ПФФ гелей из полифенолов луба березы, также приводит к уменьшению значений площади удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) и сорбционных свойств. Это наблюдение можно объяснить возможной самополимеризацией избыточного формальдегида, когда его сшивающая функция (поперечно-связывающаяся роль) приводит к более мелкоячеистой сети полимера и слишком плотной, почти непористой, сети узких пор [19].

Влияние повышения pH среды для гелирования, способствующей формированию продукта с уплотненной текстурой, подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 8). На микрофотографии образца ПФФ 4 (слева) видна сравнительно однородная зернистая текстура с отчетливо различимыми микроглобулами со средним размером узелков  $\approx 50$ –70 нм. Электронно-микроскопический снимок образца ПФФ 12 (справа) демонстрирует более тонкий рельеф текстуры с размером пор, не превышающим  $\leq 50$  нм.

Вероятно, наблюдаемые тенденции в формировании пористой структуры органических аэрогелей и ее развитии в процессе карбонизации связаны не только с изменением значений pH, но и во многом обусловлены условиями их сушки, создающими предпосылки к внутреннему напряжению в каркасе геля и его сжатию [9, 30, 31].

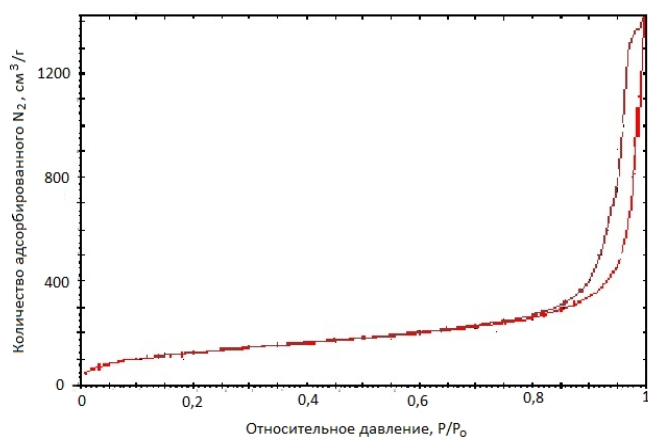


Рис. 7. Изотермы сорбции №2 на образцах органического аэрогеля ПФФ 4

Таблица 3. Изучение влияния количества вводимого формальдегида на характеристики органических аэрогелей, приготовленных на основе ПФ луба березы

Образец аэрогеля	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	$S_{БЭТ}$ ОА м <sup>2</sup> /г	Сорбция МГ, мг/г	Сорбция желатина, мг/г
ПФ/Ф; 1 : 0,5	0,44	18,0	48,4	224,4
ПФ/Ф; 1 : 1	0,51	11,4	51,3	182,7
ПФ/Ф; 1 : 3	0,77	3,4	8,7	165,8



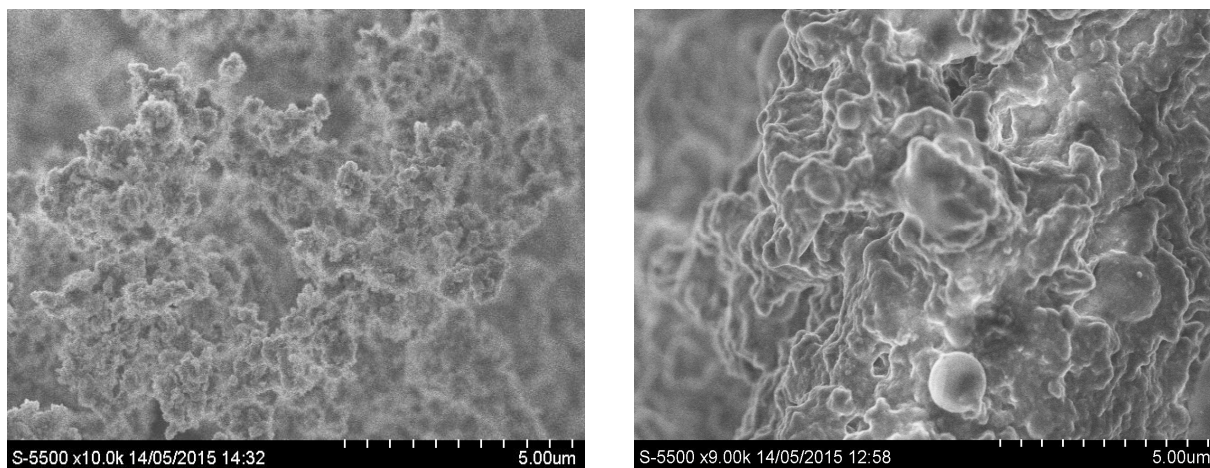


Рис. 8. ЭМ снимки во вторичных электронах образцов органических гелей ПФФ 4 (маркер увеличения  $\times 10000$ ) и справа ПФФ 12 (увеличение  $\times 9000$ )

Таким образом, проведенными исследованиями установлена возможность использования полифенольных соединений, выделенных из луба коры березы и коры лиственницы, в качестве потенциального сырьевого источника, подходящего для синтеза органических гелей. Следует отметить, что полученные образцы гелей имеют довольно низкие значения удельной поверхности, с учетом того, что, как правило, образцы органических аэрогелей имеют показатели  $S_{БЭТ}$ , в среднем,  $200\text{--}600\text{ м}^2/\text{г}$ , поэтому развитие методов получения пористых объектов такого типа из натуральных полифенолов древесной коры сибирских пород дерева требует дальнейшей оптимизации. Несомненно, совершенствование процесса получения и свойств органических гелей предполагает их более детальное исследование, в результате которых можно будет рекомендовать сферу их наиболее рационального использования.

### **Выводы**

На основании адсорбционных и электронно-микроскопических исследований показано, что увеличение pH раствора полифенолов коры березы и лиственницы, участвующих в золь-гель полимеризации с формальдегидом, приводит к образованию более компактных и устойчивых органических гелей с мезо-пористой структурой и средним размером пор около 50 нм.

С использованием маркерных веществ – метиленового голубого и желатина – подтверждена мезо/макропористая структура органических гелей, наибольшая сорбционная емкость по желатину отмечена для органического аэрогеля ПФФ 4 (238,8 мг/г).

Показано, что варьированием pH соответствующего раствора для гелирования и изменением соотношения компонентов (при условии постоянства остальных параметров синтеза полимерного геля), можно влиять на основные характеристики объектов аэрогелевого типа, такие как плотность материала, текстурные и поверхностные свойства.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о большом потенциале полифенольных веществ, извлекаемых из древесной коры, как о богатом природном ароматическом ресурсе, который может быть использован в качестве возобновляемого источника для разработки новых материалов с новой высокомолекулярной архитектурой.

### **Список литературы**

1. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры: монография. Красноярск, 2012. 260 с.
2. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецова С.А., Иванченко Н.М. Получение пористых материалов из древесной коры // Химия твердого топлива. 2015. №5. С. 14–24.
3. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Копылова Л.И. Натуральные продукты и их производные, получаемые по технологии замкнутого цикла переработки биомассы лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 121–126.

4. Кузнецова С.А., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Рязанова Т.В., Ковальчук Н.М. Получение дубильных веществ, красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. №3. С. 401–409.
5. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Остроухова Л.А. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина // *Химия растительного сырья*. 2002. №4. С. 5–13.
6. Чумбалов Т.К., Пашина Л.Т., Лейман З.А. Флавоноиды *Larix sibirica* // *Химия природных соединений*. 1970. №6. С. 763–764.
7. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 129. N3. Pp. 1221–1232.
8. Job N., Panariello F., Marien C.M., Pirard J.P., Leonard A.J. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels // *J. Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 325. Pp. 24–34.
9. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels // *Carbon*. 2011. Vol. 49(8). Pp. 2773–2784.
10. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 168. Pp. 19–29.
11. Moreno Castilla C., Maldonado Hodar F.J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview // *Carbon*. 2005. Vol. 43(3). Pp. 455–465.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
13. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Герашенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // *Химико-фармацевтический журнал*. 2008. Т. 42. №7. С. 30–33.
14. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // *Химико-фармацевтический журнал*. 2003. Т. 37. №5. С. 28–32.
15. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. *Химия древесины*. М., 2012. 428 с.
16. Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. Thermal reactions of guaicol and syringol as lignin model aromatic nuclei // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. Vol. 92. Pp. 88–98.
17. Basta A.N., Fierro V., El-Saied H., Celzard A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons // *Bioresource Technol.* 2009. Vol. 100. Pp. 3941–3947.
18. Hofmann T., Nebhaj E., Albert L. The high-performance liquid chromatography/multistage electrospray mass spectrometric investigation and extraction optimization of beech (*Fagus sylvatica* L.) bark polyphenols // *J. Chromatography. A*. 2015. Vol. 1393. Pp. 96–105.
19. Arbenz A., Avérous L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 67. Pp. 2626–2646.
20. El Mansouri N-E., Vilaseca F., Salvado J. Structural changes in organosolv lignin during its reaction in alkaline medium // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 126. Pp. 214–221.
21. Cooke N.E., Fuller O.M., Gaikwad R.P. FT-ir spectroscopic analysis of coals and coal extracts // *Fuel*. 1986. Vol. 65. N9. Pp. 1254–1260.
22. Akerholm M., Salmen L. Interaction between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy // *Polymer*. 2001. Vol. 42. Pp. 963–969.
23. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures // *Biomass and bioenergy*. 2013. Vol. 56. Pp. 437–445.
24. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of coal-based activated carbon // *Carbon*. 2005. Vol. 43. Pp. 3132–3143.
25. Базарнова Н.Г. *Химия древесины и ее основных компонентов*. Барнаул, 2002. 50 с.
26. Pandey K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 71. N12. Pp. 1969–1975.
27. Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Perez-Florindo A., Duran-Valle C., Valenzuela-Calahorra C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1995. Vol. 36. Pp. 71–80.
28. Nakanishi K., Solomon P.H. *Infrared Adsorption Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed., Holden-Day, San Francisco, 1977. Pp. 14–31.
29. Wu D., Fu R., Sun Zh., Yu Zh. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde // *J. Non-Crystalline Solids*. 2005. Vol. 351. Pp. 915–921.
30. Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenoleformaldehyde gels // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 126. Pp. 133–142.
31. Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Methodical study of chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH // *Microporous Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 101. Pp. 419–431.

*Поступило в редакцию 22 февраля 2017 г.*

*После переработки 30 мая 2017 г.*

Mikova N.M.<sup>1\*</sup>, Grishechko L.I.<sup>1</sup>, Skvortsova G.P.<sup>1</sup>, Kuznetsov B.N.<sup>1,2</sup>. POLYPHENOLS OF WOODY BARK – ORGANIC PRECURSORS TO PRODUCE ON THEIR BASIS OF POLYMER AEROGELS

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FIC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: nm@icct.ru

<sup>2</sup>Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

New method for preparation of organic aerogels by sol-gel polymerization of formaldehyde with polyphenols (PFs), isolated from larch bark of and inner birch bark, was developed. The functional composition and properties of the original PFs were studied by thermogravimetry methods and FTIR- spectroscopy. It was found that larch polyphenol substances possess greater thermal stability in the temperature range 25-700 °C, while the process of thermal decomposition of birch bark polyphenols completes to 600 °C. It has been established that polyphenol larch compounds in their composition contain more aromatic structures and hydroxyl groups.

The effect of the pH value of gelation solutions in the range of values from 4 to 12 on the porous structure of organic gels synthesized on the basis of polyphenols was studied. Porous structures and adsorption properties of polyphenol-formaldehyde organic gels were studied using BET method, scanning electron microscopy and sorption (methylene blue and gelatin). It is shown that an increase in pH contributes to the formation of a product with a more compacted texture. The electron microscopic images of polymer gels demonstrate a uniform granular texture with visible micro globules with an average particle size of ≈ 50-70 nm.

**Keywords:** polyphenols, larch and birch bark, formaldehyde, synthetic polymer gels, a porous texture and adsorption properties.

### References

1. Kuznetsov B.N., Levdanskii V.A., Kuznetsova S.A. *Khimicheskie produkty iz drevesnoi kory: monografiia*. [Chemical products from wood bark: monograph]. Krasnoyarsk, 2012, 260 p. (in Russ.).
2. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Kuznetsova S.A., Ivanchenko N.M. *Khimiia tverdogo topliva*, 2015, no. 5, pp. 14–24. (in Russ.).
3. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Kopylova L.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2016, no. 1, pp. 121–126. (in Russ.).
4. Kuznetsova S.A., Levdanskii V.A., Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Riazanova T.V., Koval'chuk N.M. *Khimiia v interesakh ustoichivogo razvitiia*, 2005, vol. 13, no. 3, pp. 401–409. (in Russ.).
5. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Ivanova N.V., Fedorov S.V., Ostroukhova L.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2002, no. 4, pp. 5–13. (in Russ.).
6. Chumbalov T.K., Pashinina L.T., Leiman Z.A. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1970, no. 6, pp. 763–764. (in Russ.).
7. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129, no. 3, pp. 1221–1232.
8. Job N., Panariello F., Marien C.M., Pirard J.P., Leonard A.J. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 325, pp. 24–34.
9. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. *Carbon*, 2011, vol. 49(8), pp. 2773–2784.
10. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol. 168, pp. 19–29.
11. Moreno Castilla C., Maldonado Hodar F.J. *Carbon*, 2005, vol. 43(3), pp. 455–465.
12. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tseliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
13. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashchenko I.I. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 2008, vol. 42, no. 7, pp. 30–33. (in Russ.).
14. Reshetnikov V.I. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 28–32. (in Russ.).
15. Riazanova T.V., Chuprova N.A., Isaeva E.V. *Khimiia drevesiny*. [Wood chemistry]. Moscow, 2012, 428 p. (in Russ.).
16. Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, vol. 92, pp. 88–98.
17. Basta A.N., Fierro V., El-Saied H., Celzard A. *Bioresource Technol.*, 2009, vol. 100, pp. 3941–3947.
18. Hofmann T., Nebehaj E., Albert L. *J. Chromatography. A*, 2015, vol. 1393, pp. 96–105.
19. Arbenz A., Avérous L. *Green Chemistry*, 2015, vol. 67, pp. 2626–2646.
20. El Mansouri N-E., Vilaseca F., Salvado J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 126, pp. 214–221.
21. Cooke N.E., Fuller O.M., Gaikwad R.P. *Fuel*, 1986, vol. 65, no. 9, pp. 1254–1260.
22. Akerholm M., Salmen L. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 963–969.
23. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Biomass and bioenergy*, 2013, vol. 56, pp. 437–445.
24. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 3132–3143.
25. Bazarnova N.G. *Khimiia drevesiny i ee osnovnykh komponentov*. [Chemistry of wood and its main components]. Barnaul, 2002, 50 p. (in Russ.).
26. Pandey K.K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 71, no. 12, pp. 1969–1975.
27. Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Perez-Florindo A., Duran-Valle C., Valenzuela-Calahorra C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1995, vol. 36, pp. 71–80.
28. Nakanishi K., Solomon P.H. *Infrared Adsorption Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed., Holden-Day, San Francisco, 1977, pp. 14–31.
29. Wu D., Fu R., Sun Zh., Yu Zh. *J. Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, pp. 915–921.
30. Scherdel C., Reichenauer G. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 126, pp. 133–142.
31. Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. *Microporous Mesoporous Materials*, 2007, vol. 101, pp. 419–431.

Received February 22, 2017

Revised May 30, 2017

\* Corresponding author.

