

УДК 547.992.3

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ЭТАНОЛЛИГНИНА СОСНЫ

© *Н.М. Микова, В.А. Левданский, Е.В. Мазурова, Б.Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ Красноярский
научный центр СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: bnk@icct.ru*

Впервые получены органические ксерогели на основе лигнина и таннинов, выделенных из коры и древесины сосны, конденсацией с формальдегидом и фурфуроловым спиртом в присутствии соляной кислоты. Использование сульфатированного этаноллигнина сосны позволило впервые получить содержащие серу (до 1.3% мас.) лигнин-(таннин)-формальдегидные и лигнин-(таннин)-фурфуроловые ксерогели. Плотность полученных гелей увеличивается при добавлении таннинов к лигнину и варьируется в интервале 0.13–0.39 г/см³. Ксерогели, синтезированные конденсацией с фурфуроловым спиртом, являются более прочными, чем полученные с использованием формальдегида. Методами элементного и химического анализов и ИК-спектроскопии подтверждено присутствие серы в составе ксерогелей. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что лигнин-формальдегидные ксерогели сформированы из крупных полимерных цепочек, состоящих из взаимосвязанных агрегатов частиц микронного размера, и имеют крупные поры. Добавление таннинов в систему для поликонденсации сопровождается образованием более компактной пространственно сшитой структуры геля. Методом БЭТ установлено, что все ксерогели имеют низкую пористость, причем лигнин-фурфуроловые образцы имеют больший средний диаметр пор (7.2–14.5 нм) по сравнению с лигнин-формальдегидными образцами (3.03–6.80 нм).

Ключевые слова: сосна, сульфатированный этаноллигнин, таннины, формальдегид, фурфуроловый спирт, органический ксерогель, микроструктура, пористость.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (Проект АААА-А17-117021310219-4) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

В настоящее время актуальной задачей является поиск дешевого сырья для синтеза органических и углеродных аэрогелей – пористых наноматериалов, области применения которых постоянно расширяются [1, 2]. Органические гели (криогели, аэрогели, ксерогели) обычно получают конденсацией веществ фенольного типа с альдегидами [3, 4].

В последние годы возрастает интерес к замене токсичных и дефицитных реагентов при производстве аэрогелей на природные, более дешевые и нетоксичные фенольные аналоги, в частности на биополимеры фенольного типа – таннины и лигнины [4–7]. Традиционным источником промышленно выпускаемых при-

родных конденсированных таннинов (так называемых таннинов квербахо) служит кора и древесина тропических растений акации и мимозы.

Отходы коры и древесины хвойных пород, например, сосны, могут служить сырьем для получения ценных веществ фенольного типа – таннинов и лигнина. Содержание таннинов в коре достигает 10% мас., а лигнина в древесине – ~35%. Таннины и лигнин сосны благодаря наличию фенольных

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

Левданский Владимир Александрович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, e-mail: alexsander.l@mail.ru

Мазурова Елена Валентиновна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: len.mazurova@yandex.ru

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

* Автор, с которым следует вести переписку.

групп могут быть использованы в качестве альтернативы резорцинолу или фенолу в синтезе органических ксерогелей [8–10].

На примере реакций поликонденсации формальдегида со смесью лигнина и резорцинола [9, 11], либо смесью лигнина и таннинов [12–14], показано, что лигнин (Крафт-лигнин, сода-лигнин и др.) может частично заменить другие фенольные компоненты геля. Однако образования геля не происходит, если содержание лигнина в смеси достигает более 50–80% мас. Основной причиной низкой реакционной способности лигнина в реакции конденсации является его высокозамещенная и сильно сшитая структура, в которой активными являются лишь ОН-группы в мета-положении [12].

Однако в литературе имеются сообщения по синтезу органических гелей только из лигнина как единственного основного фенольного компонента реакции поликонденсации. Возможно получение так называемых набухающих гидрогелей путем конденсации уксуснокислотного лигнина березы [15] или Крафт-лигнина сосны [16] с диглицидиловым эфиром полиэтиленгликоля. Класон-лигнин, полученный из соломы пшеницы, был использован авторами [17] для получения гидрогелей и их последующей трансформации в аэрогели с применением в качестве сшивающих агентов поли-(алкилен)-гликоль-диглицидиловых эфиров. Для дополнительного введения гидроксильных групп, способных к образованию поперечных связей, лигнины подвергались предварительному активированию растворами щелочей. Гелеобразующая способность лигнина может быть усилена в присутствии акриламида [18] или полиметилметакрилата [19].

Наличие алифатических и фенольных гидроксильных групп в макромолекулах лигнина позволяет осуществлять его химическое модифицирование с целью повышения реакционной способности по отношению к формальдегиду [20].

Одним из перспективных способов химической активации лигнина является его сульфатирование [21]. Модифицированный соединениями серы органосольветный лигнин из древесины сосны может использоваться для синтеза органических полимерных гелей, содержащих гетероатомы. Их наличие может придать органическим гелям новые уникальные свойства и расширить сферы их применения в катализе, топливных элементах, суперконденсаторах [22–24]. Так, легированные серой материалы были получены в синтезе таннин-формальдегидных ксерогелей с применением додецил сульфата натрия в качестве ПАВ [25]. Углеродные материалы, содержащие серу, используются в устройствах накопления/преобразования энергии [26].

Цель данного исследования – разработка методов синтеза и изучение строения органических ксерогелей на основе сульфатированного этанолигнина сосны и таннинов при использовании формальдегида и фурфуролового спирта в качестве сшивающих агентов.

Экспериментальная часть

В работе использовали сульфатированный этанолигнин сосны (Л) с содержанием серы 5.6% мас. Сульфатированный продукт в виде аммонийной соли ($R-O-SO_3NH_4$, где R – этанолигнин) был получен согласно методу [27]. Конденсированные таннины извлекали этанолом из коры сосны после ее предварительного обессмоливания гексаном.

Синтез органических лигнин-содержащих гелей проводили золь-гель поликонденсацией по модифицированному методу [14]. Растворы компонентов для получения гелей готовили в этаноле. В качестве связующего реагента брали 37%-ный раствор формальдегида (Ф) или фурфуроловый спирт (ФС), при этом получали, соответственно, лигнин-формальдегидные (Л/Ф), лигнин-фурфуроловые (Л/ФС), лигнин-таннин-формальдегидные (ЛТ/Ф) и лигнин-таннин-фурфуроловые (ЛТ/ФС) гели. Отношение полифенолов к сшивающему агенту было постоянным и составляло 1 : 1.5. Использовали 37% HCl (0.5 мл) в качестве катализатора реакции поликонденсации. Температура гелирования 73 ± 2 °C, длительность – 5 суток.

Высушивали образцы гелей до постоянной массы на ротаторном испарителе в течение 3 дней в условиях постепенного удаления растворителя при последовательном снижении давления от атмосферного до 2.0 кПа и подъеме температуры от 25 до 70 °C.

Регистрацию ИК-спектров поглощения осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Tracer-100. ИК-спектры органических аэрогелей регистрировали в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . Образцы для съемки готовили прессованием с бромидом калия (2.5 мг/1000 мг KBr). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

Характеристики пористой структуры образцов: удельную площадь поверхности по методу БЭТ ($S_{БЭТ}$), суммарный объем пор ($V_{общ.}$) определяли исходя 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).

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

Содержание серы в образцах сульфатированного лигнина и органических ксерогелей определяли по методике [28] сжиганием образцов в токе кислорода при температуре 1000 °С с последующим поглощением продуктов сжигания 6%-ным водным раствором H₂O₂.

Качественный и полуколичественный элементный состав образцов и рентгеновское картирование анализируемого участка поверхности выполнены с использованием растрового электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000, с ускоряющим напряжением 15 kV и разрешением 30 нм.

Изучение морфологии поверхности образцов ксерогелей осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе ТМ-3000 и электронном микроскопе S-5500 с разрешением во вторичных электронах 0.4 нм.

Обсуждение результатов

В настоящей работе впервые осуществлен синтез органических гелей на основе сульфатированного этаноллигнина и танинов сосны с использованием формальдегида и фурфурилового спирта в качестве сшивающих агентов.

Во всех изученных комбинациях исходных растворов после стадии очистки пор этанолом и высушивания в вакууме в течение 3 суток были получены кирпичного цвета ксерогели. Фотографии полученных органических ксерогелей представлены на рисунке 1. Добавление танина приводит к сокращению времени гелирования за счет повышенной реакционной способности танинов к поликонденсации с формальдегидом и к углублению окраски ксерогеля.

Использование сульфатированного этаноллигнина (Л) позволило получить лигнин-(таннин)-формальдегидные ЛФ и (Л+Т)/Ф и лигнин-(таннин)-фурфуроловые Л/ФС и (Л+Т)/ФС органические ксерогели с содержанием серы в первом случае 0.93–1.31, а во втором – 0.63–0.37 (% мас.).

Лигнин-(таннин)-формальдегидные ксерогели являются рыхлыми и легкими, механически не прочными, имеют плотность 0.13–0.23 г/см³. Фурфуроловые ксерогели – более прочные и имеют плотность 0.29–0.39 г/см³. Повышенная плотность фурфуроловых ксерогелей, вероятно, достигается в результате протекания в кислой среде реакции самоконденсации фурфурилового спирта.

Данные рентгеноспектрального анализа элементов (табл. 1) показывают, что использование фурфурилового спирта вместо формальдегида приводит к некоторому увеличению содержания углерода в получаемых лигнин-содержащих ксерогелях.

Добавление танинов к лигнину также приводит к возрастанию насыпной плотности ксерогелей и к снижению в них содержания серы.



а) Л/Ф

б) (Л+Т)/Ф

в) Л/ФС

з) (Л+Т)/ФС

Рис. 1. Фото образцов органических лигнин-формальдегидных (а, б) и лигнин-фурфуроловых ксерогелей (в, з)

Таблица 1. Элементный анализ и насыпная плотность органических ксерогелей

Образец ксерогеля	C, % мас.	O, % мас.	S, % мас.	Плотность ρ , г/см ³
Л/Ф	66.20	32.49	1.31	0.13
(Л+Т)/Ф	68.17	30.90	0.93	0.23
Л/ФС	68.96	30.00	0.64	0.29
(Л+Т)/ФС	69.78	29.85	0.37	0.39

Электронно-микроскопические изображения органических лигнин-формальдегидных ксерогелей (рис. 2) свидетельствуют о том, что полимерные цепочки из округлых частиц образуют разветвленную сетчатую структуру. Поры в матрице геля распределены неравномерно, имеются частично открытые клеточные структуры и внутренние пустоты размером от 2–3 мкм и больше.

Добавление таннинов к лигнину сопровождается образованием более компактной пространственно сшитой структуры ксерогеля (рис. 2б). Взаимосвязанные частицы типичной для органических таннин-содержащих ксерогелей нодулярной формы образуют внутренние поры размером менее 1 мкм, при этом крупных пор становится меньше. Участие макромолекул таннина как фенольного сореагента приводит к более плотной упаковке при формировании сетчатой структуры ЛТ/Ф геля [13]. В отличие от этого Л/Ф ксерогель имеет более рыхлую структуру и самое низкое значение насыпной плотности (0.13 г/см³).

На рисунке 3 представлены СЭМ-снимки поверхности частиц Л/Ф ксерогеля и их изображение в поперечном сечении. Поверхность частиц Л/Ф ксерогеля гладкая (рис. 3а), а внутренняя структура образца (рис. 3б) – рыхлая и малопористая.

Замена формальдегида на фурфуроловый спирт приводит к образованию более прочно связанной структуры ксерогеля. СЭМ-снимок образца Л/ФС (рис. 4а) указывает на наличие пространственно сшитой матрицы ксерогеля, которая сформирована частицами преимущественно сферической формы. В матрице имеются как малые поры размером 1.5–3.0 мкм, так и большие полости величиной до 15–30 мкм.

Добавление таннинов к лигнину приводит к формированию более плотной матрицы ЛТ/ФС ксерогеля (рис. 4б), в структуре которого меньше крупных пор, размер которых не превышает 3 мкм.

Этот образец характеризуется самым высоким значением насыпной плотности (0.39 г/см³). Строение этого ксерогеля подобно известным лигнин-резорцин-формальдегидным [9, 11, 19] или таннин-лигнин-формальдегидным гелям [12–14].

Структура Л/ФС и ЛТ/ФС ксерогелей (рис. 5) сформирована цепочками частиц, однородных по форме и размеру (около 5 мкм). Их внешняя поверхность является гладкой, однако на их разломе (рис. 5б) видна губчатая структура с размером внутренних пор нанометрового размера (менее 5 нм). Мелкозернистая вспененная структура присуща также ЛТ/ФС ксерогелю (рис. 5в).

Исходя из сопоставления микроструктурных особенностей, можно сделать заключение о том, что использование фурфуролового спирта способствует формированию более плотных полимерных ксерогелей и с большей прочностью, по сравнению с ксерогелями, полученными при использовании формальдегида.

По данным метода БЭТ удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) и общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) лигнин-(таннин)-формальдегидных ксерогелей несколько выше, чем лигнин-(таннин)-фурфуроловых (табл. 2), хотя пористость этих образцов достаточно низкая.

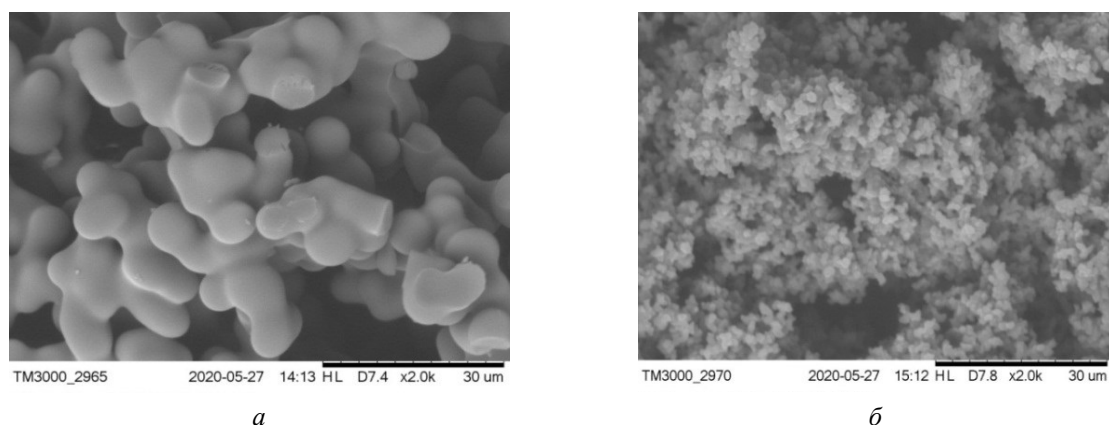
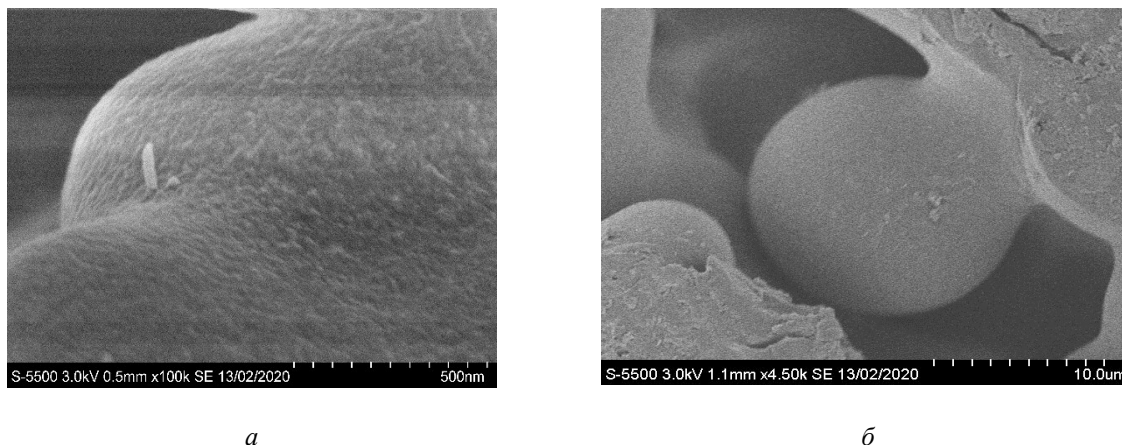


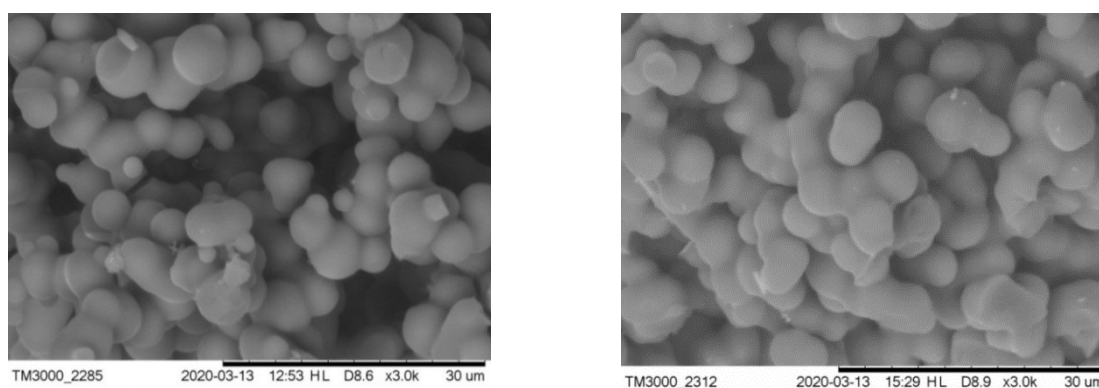
Рис. 2. СЭМ-изображения образцов органических лигнин-формальдегидных (а) и лигнин-таннин-формальдегидных (б) ксерогелей



a

б

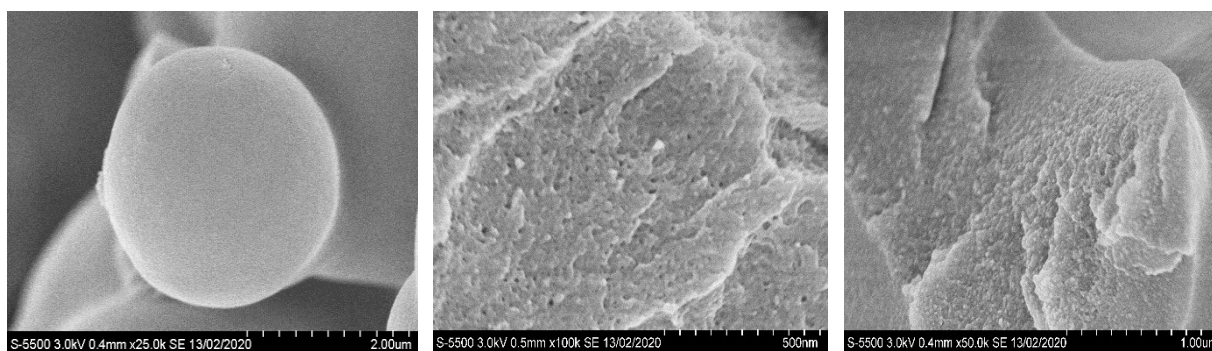
Рис. 3. СЭМ-изображение частицы Л/Ф ксерогеля: *a* – поверхности, *б* – в сечении



a

б

Рис. 4. СЭМ-изображения образцов органических лигнин-фурфуриловых (*a*) и лигнин-таннин-фурфуриловых (*б*) ксерогелей



a

б

в

Рис. 5. *a* – СЭМ-изображение частицы Л/ФС геля; *б, в* – изображение в сечении частиц Л/ФС и (Л+Т)/ФС ксерогелей соответственно

Таблица 2. Характеристика пористой структуры органических Л/Ф и Л/ФС ксерогелей

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г} \times 10^{-2}$	$V_{\text{микро}} \cdot 10^{-3}, \text{см}^3/\text{г}$	$D \text{ пор}, \text{nm}$
Л/Ф, 1 : 1.5	3.7	1.0	0.1	6.8
ЛТ/Ф	1.8	0.3	0.4	3.03
Л/ФС	0.1	0.1	0.02	14.5
ЛТ/ФС	0.4	0.07	0.09	7.2

Добавление таннинов к лигнину как при использовании формальдегида, так и фурфуролового спирта приводит к снижению среднего диаметра пор ($D_{\text{пор}}$) почти в два раза и возрастанию объема микропор в 4 раза, что может указывать на усиление сшивки при конденсации с участием более реакционного фенольного компонента. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работ [9, 11, 13], в которых показано, что увеличение содержания лигнина в составе геля приводит к образованию пор большего диаметра.

Приведенные на рисунке 6 изотермы сорбции-десорбции азота на образцах Л/Ф и Л/ФС гелей соответствуют IV типу, что характерно для мезо-, макропористых материалов, а широкие петли гистерезиса свидетельствуют о широком распределении пор по размерам (от мезо- до макропор) [29].

ИК-спектры образцов сульфатированного лигнина и органических ксерогелей, полученных на основе сульфатированного лигнина с использованием формальдегида и фурфуролового спирта, представлены на рисунке 7.

В спектрах ксерогелей, в отличие от спектра сульфатированного этанолигнина, присутствуют более четко выраженные полосы поглощения (п.п.), относящиеся к колебаниям гидроксильных ОН-групп ($3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и к валентным колебаниям связей -СН в алкильных CH_2 - и CH_3 -группах (между 2936 и 2840 см^{-1}). Это дифференцирование происходит вследствие гелеобразования и указывает на заметное по сравнению с сульфатированным этанолигнином снижение ассоциации водородных связей О-Н, С-Н, N-ОН. В ИК-спектре исходного сульфатированного этанолигнина (кривая 3) присутствует широкая полоса поглощения в области $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ [27].

В спектрах ксерогелей присутствует полоса поглощения при 1267 см^{-1} , характерная для скелетных колебаний гваяцильного кольца [30], и полоса при 1214 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям группы SO_2 [27]. Относительная интенсивность п.п. при 1214 см^{-1} снижается в спектре ксерогеля по сравнению с исходным сульфатированным лигнином. Наличие в спектрах ксерогелей группы полос с близкими частотами в интервале $1200\text{--}1085\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие сложнэфирных группировок и метиленовых эфирных мостиков.

Добавление таннинов в смесь для гелирования приводит к сохранению в спектрах ЛТ/Ф и ЛТ/ФС ксерогелей основных полос поглощения с некоторым перераспределением их относительных интенсивностей (рис. 8).

Наряду с типичными полосами поглощения, соответствующими скелетным С-С колебаниям бензольного кольца (при 1604 , 1505 и 1463 см^{-1}), и полосой при $\sim 1035\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям С-О в первичных спиртовых группах [31], присутствует полоса при 1272 см^{-1} , относящаяся к скелетным колебаниям гваяцильного кольца, и полосы при 1220 и 1085 см^{-1} , которые, вероятно, соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям $\nu\text{ O}=\text{S}=\text{O}$ группы SO_2 [25, 27]. Полосу слабой интенсивности при 850 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям С-О-S связи в сульфатированном лигнине.

Полученные Л/Ф, (Л+Т)/Ф, Л/ФС и (Л+Т)/ФС ксерогели имеют низкую плотность ($0.13\text{--}0.39\text{ г/см}^3$). Из литературы известно, что существует определенная корреляция между плотностью геля и его термоизоляционными свойствами: чем ниже плотность, тем меньше их термическая проводимость. Так, для лигнин-таннин-формальдегидных аэрогелей плотностью 0.28 и 0.39 г/см^3 соответствующие значения термической проводимости составили 0.041 и $0.045\text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$ [13]. Минимальное значение теплопроводности ($0.012\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) имеет органический резорцин-формальдегидный гель плотностью 0.157 г/см^3 . Отметим, что величина обычно используемых промышленных изоляторов на основе полиуретана составляет $0.034\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [32]. С учетом этого ксерогели, полученные на основе лигнина, имеют перспективы их использования в качестве термоизоляционных материалов.

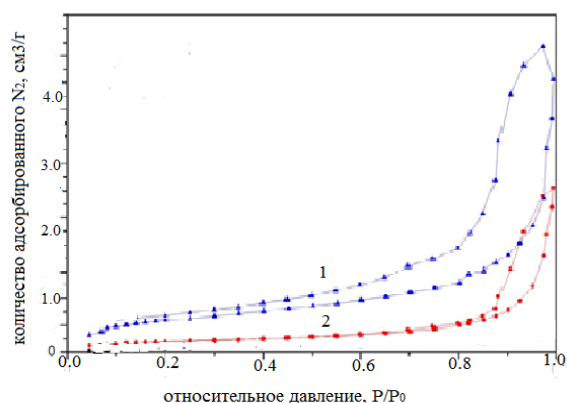


Рис. 6. Изотермы сорбции-десорбции азота на образцах лигнин-формальдегидного (1) и лигнин-фурфуролового (2) ксерогелей

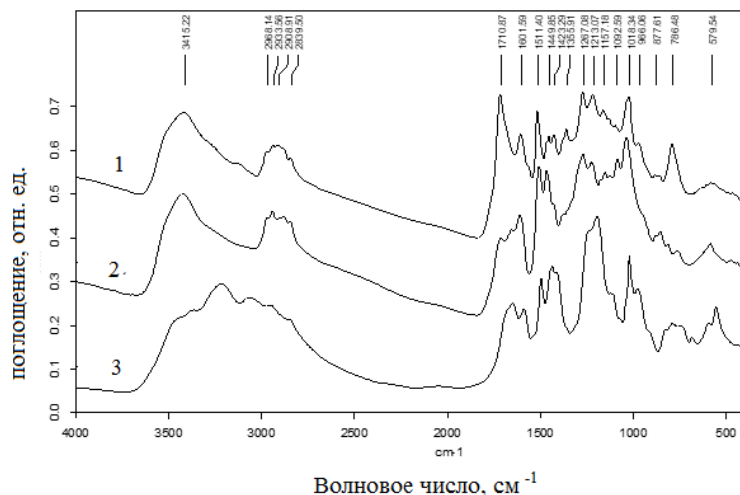


Рис. 7. ИК-спектры образцов лигнин-фурфурилового (1), лигнин-формальдегидного (2) ксерогелей и сульфатированного этаноллигнина (3)

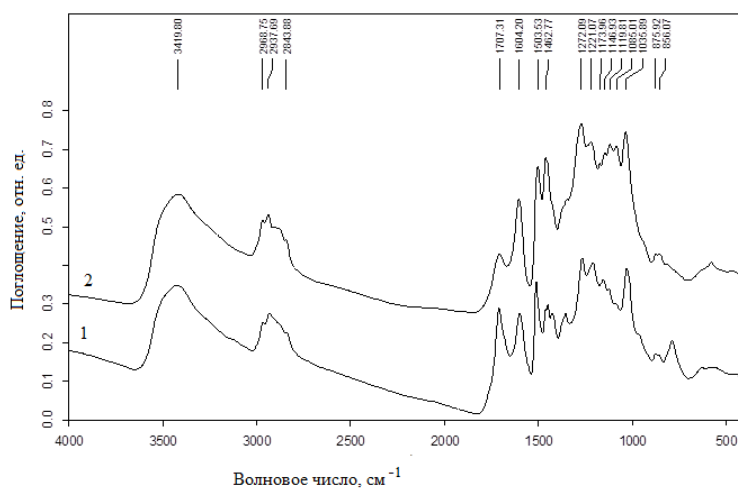


Рис. 8. ИК-спектры образцов лигнин-таннин-фурфурилового (1) и лигнин-таннин-формальдегидного (2) ксерогелей

Заключение

Впервые получены органические ксерогели на основе сульфатированного этаноллигнина с использованием формальдегида и фурфурилового спирта в качестве сшивающих агентов. Методом золь-гель конденсации в этаноле получены лигнин-(таннин)-формальдегидные ксерогели с содержанием серы 1.31–0.93% мас. и лигнин-(таннин)-фурфуриловые ксерогели с содержанием 0.64–0.37% мас. серы. Методами ИК-спектроскопии, элементного и химического анализов подтверждено присутствие серы в составе полученных ксерогелей.

Добавление таннинов к лигнину приводит к уплотнению полимерной структуры. Методом СЭМ показало, что ксерогели на основе лигнина имеют пространственно разветвленное строение, аналогичное лигнин-резорцинол-формальдегидным аэрогелям.

Дешевые и экологически чистые ксерогели, полученные поликонденсацией сульфатированного этаноллигнина и таннинов сосны с формальдегидом и фурфуриловым спиртом, имеют перспективы использования в качестве термоизоляторов.

Список литературы

1. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Menéndez J.A., Arenillas A., Celzard A. Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 456. Pp. 138–144. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.06.024.
2. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications // *Chemical Reviews.* 2002. Vol. 102. Pp. 4243–4265. DOI: 10.1021/cr0101306.
3. Kraiwattanawong K., Tamon H., Praserttham P. Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying // *Micropor Mesopor Mater.* 2011. Vol. 138 (1–3). Pp. 8–16. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.001.

4. Job N., The'ry A., Pirard R., Marien J., Cocon L., Rouzaud J.-N., Be'guin F. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials // *Carbon*. 2005. Vol. 43 (12). Pp. 2481–2494. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.04.031.
5. Chen Ch., Kennel E.B., Stiller A.H., Stansberry P.G., Zondlo J.W. Carbon foam derived from various precursors // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 1535–1543. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.12.021.
6. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2013. Vol. 14(1). 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
7. Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics // *Indust. Crops and Products*. 2008. Vol. 27. Pp. 202–207. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.008.
8. Karaaslan M.A., Kadla J.F., Ko F.K. Lignin-Based Aerogels // *Lignin in Polymer Composites*. 2016. Pp. 67–93. DOI: 10.1016/B978-0-323-35565-0.00005-9.
9. Chen F., Li J. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 113–116. Pp. 1837–1840. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1837.
10. Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde // *Carbon*. 1997. Vol. 35(6). Pp. 791–796. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00024-9.
11. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer // *Bioresources*. 2011. Vol. 6. Pp. 1261–1272.
12. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels // *Micropor Mesopor Mater*. 2013. Vol. 168. Pp. 19–29. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.024.
13. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin–lignin aerogels // *Indust. Crops and Products*. 2013. Vol. 41. Pp. 347–355. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.04.052.
14. Mikova N.M., Levdanskiy 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 Conversion and Biorefinery*. 2020. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
15. Nishida M., Uraki Y. Lignin gel with unique swelling property // *Bioresour. Technol*. 2003. Vol. 88. Pp. 81–83. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00264-X.
16. Passauer L. Highly swellable lignin hydrogels: novel materials with interesting roperties // *Holzforschung. ACS Symposium Series*. 2012. Vol. 1107. Pp. 211–228. DOI: 10.1021/bk-2012-1107.ch011.
17. Perez-Cantu L., Liebner F., Smirnova I. Preparation of aerogels from wheat straw lignin by cross-linking with oligo(alkylene glycol)- α , ω -diglycidyl ethers // *Micropor Mesopor Mater*. 2014. Vol. 195. Pp. 303–310. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.018.
18. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015. Vol. 72. Pp. 834–847. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044.
19. Seo J., Park H., Shin K., Baeck S.H., Rhym Y., Shim S.E. Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template // *Carbon*. 2014. Vol. 76. Pp. 357–367. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.087.
20. Malutan T., Nici R., Popa V.I. Contribution to the study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin // *BioResources*. 2008. Vol. 3(1). Pp. 13–20. DOI: 10.15376/biores.3.1.13-20.
21. Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Malyar Yu.N., Skvortsova G.P., Lutoshkin M.A. Optimization of the process of abies ethanol lignin sulfation by sulfamic acid – ureamixture in 1,4-dioxane medium // *Wood science and technology*. 2020. Vol. 54. Pp. 365–381. DOI: 10.1007/s00226-020-01157-6.
22. Lee Y.J., Jung J.C., Park S., Seo J.G., Baeck S.H., Yoon J.R., Yi J. et al. Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor // *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10 (3). Pp. 947–951. DOI: 10.1016/j.cap.2009.11.078.
23. Machado B.F., Gomes H.T., Serp P., Kalck P., Figueiredo J.L., Faria J.L. Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 149. Pp. 358–364. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.016.
24. Feinle A., Hüsing N. Mixed metal oxide aerogels from tailor-made precursors // *J. Supercritical Fluids*. 2015. Vol. 106. Pp. 2–6. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.07.015.
25. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J.A., Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels // *Indust. Crops and Products*. 2016. Vol. 82. Pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
26. Kicin'ski W., Szala M., Bystrzejewsk M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications // *Carbon*. 2014. Vol. 68. Pp. 1–32. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.004.
27. Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Levdansky V.A., Lutoshkin M.A. Development of the method of Abies wood ethanol lignin sulfonation using sulfamic acid // *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2018. Vol. II(I). Pp. 122–130. DOI: 10.17516/1998-2836-0170.
28. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973. 576 с.
29. Грэгг С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М., 1984. 306 с.
30. Lignin and lignans: advances in chemistry, eds. C. Heitner, D. Dimmel, J. Schmidt. CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2010. 683 p. DOI: 10.1201/EBK1574444865.

31. Lochab B., Shukla S., Varma I.K. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers // RSC Adv. 2014. Vol. 4. Pp. 21712–21752. DOI: 10.1039/C4RA00181H.
32. Rey-Raap N., Calvo E.G., Menendez J.A., Arenillas A. Exploring the potential of resorcinol-formaldehyde xerogels as thermal insulators // Micropor Mesopor Mater. 2017. Vol. 244. Pp. 50–54. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.044.

Поступила в редакцию 8 июля 2020 г.

После переработки 6 декабря 2020 г.

Принята к публикации 7 декабря 2020 г.

Для цитирования: Микова Н.М., Левданский В.А., Мазурова Е.В., Кузнецов Б.Н. Синтез и изучение свойств ксерогелей, полученных на основе сульфатированного этанолигнина сосны // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 45–54. DOI: 10.14258/jcprm.2021018242.

Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Mazurova Ye.V., Kuznetsov B.N. * SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF XEROGELS DERIVED FROM SULFATED PINE ETHANOL LIGNIN

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: bnk@icct.ru

Organic xerogels based on lignin and tannins isolated from pine bark and wood were first obtained by condensation with formaldehyde and furfuryl alcohol in the presence of hydrochloric acid. The use of pine sulfated ethanol lignin made it possible for the first time to obtain sulfur-containing (up to 1.3% wt.) lignin-(tannin)-formaldehyde and lignin-(tannin)-furfuryl xerogels. The density of the obtained gels increases with the addition of tannins to lignin and varies in the range 0.13–0.39 g/cm³. Xerogels synthesized by condensation with furfuryl alcohol are stronger than those obtained using formaldehyde. The presence of sulfur in xerogels was confirmed by elemental and chemical analysis and IR spectroscopy. It was shown by scanning electron microscopy, that lignin-formaldehyde xerogels are formed from large polymer chains, consisting of interconnected aggregates of micron-sized particles and have large pores. The addition of tannins to the polycondensation system is accompanied by the formation of a more compact spatially crosslinked gel structure. BET method showed that all xerogels have low porosity, and lignin-furfuryl samples have a larger average pore diameter (7.2–14.5 nm) compared to lignin-formaldehyde samples (3.03–6.80 nm).

Keywords: pine, sulfated ethanol lignin, tannins, formaldehyde, furfuryl alcohol, organic xerogel, microstructure, porosity.

* Corresponding author.

References

1. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Menéndez J.A., Arenillas A., Celzard A. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 456, pp. 138–144. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.06.024.
2. Pierre A.C., Pajonk G.M. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, pp. 4243–4265. DOI: 10.1021/cr0101306.
3. Kraiwattanawong K., Tamon H., Praserttham P. *Micropor Mesopor Mater.*, 2011, vol. 138 (1–3), pp. 8–16. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.001.
4. Job N., The'ry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J.-N., Be'guin F. *Carbon*, 2005, vol. 43 (12), pp. 2481–2494. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.04.031.
5. Chen Ch., Kennel E.B., Stiller A.H., Stansberry P.G., Zondlo J.W. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 1535–1543. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.12.021.
6. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, vol. 14(1), 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
7. Stewart D. *Indust. Crops and Products*, 2008, vol. 27, pp. 202–207. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.008.
8. Karaaslan M.A., Kadla J.F., Ko F.K. *Lignin in Polymer Composites*, 2016, pp. 67–93. DOI: 10.1016/B978-0-323-35565-0.00005-9.
9. Chen F., Li J. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 113–116, pp. 1837–1840. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1837.
10. Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M. *Carbon*, 1997, vol. 35(6), pp. 791–796. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00024-9.
11. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. *Bioresources*, 2011, vol. 6, pp. 1261–1272.
12. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. *Micropor Mesopor Mater.*, 2013, vol. 168, pp. 19–29. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.024.
13. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Indust. Crops and Products*, 2013, vol. 41, pp. 347–355. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.04.052.
14. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
15. Nishida M., Uraki Y. *Bioresour. Technol.*, 2003, vol. 88, pp. 81–83. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00264-X.
16. Passauer L. *Holzforschung. ACS Symposium Series*, 2012, vol. 1107, pp. 211–228. DOI: 10.1021/bk-2012-1107.ch011.
17. Perez-Cantu L., Liebner F., Smirnova I. *Micropor Mesopor Mater.*, 2014, vol. 195, pp. 303–310. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.018.
18. Thakur V.K., Thakur M.K. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, vol. 72, pp. 834–847. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044.
19. Seo J., Park H., Shin K., Baeck S.H., Rhym Y., Shim S.E. *Carbon*, 2014, vol. 76, pp. 357–367. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.087.
20. Malutan T., Nici R., Popa V.I. *BioResources*, 2008, vol. 3(1), pp. 13–20. DOI: 10.15376/biores.3.1.13-20.
21. Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Levdanskiy V.A., Kondrasenko A.A., Malyar Yu.N., Skwortsova G.P., Lutoshkin M.A. *Wood science and technology*, 2020, vol. 54, pp. 365–381. DOI: 10.1007/s00226-020-01157-6.
22. Lee Y.J., Jung J.C., Park S., Seo J.G., Baeck S.H., Yoon J.R., Yi J. et al. *Current Applied Physics*, 2010, vol. 10 (3), pp. 947–951. DOI: 10.1016/j.cap.2009.11.078.
23. Machado B.F., Gomes H.T., Serp P., Kalck P., Figueiredo J.L., Faria J.L. *Catalysis Today*, 2010, vol. 149, pp. 358–364. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.016.
24. Feinle A., Hüsing N. *J. Supercritical Fluids*, 2015, vol. 106, pp. 2–6. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.07.015.
25. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J.A., Arenillas A. *Indust. Crops and Products*, 2016, vol. 82, pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
26. Kicin'ski W., Szala M., Bystrzejewski M. *Carbon*, 2014, vol. 68, pp. 1–32. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.004.
27. Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skwortsova G.P., Levdanskiy V.A., Lutoshkin M.A. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2018, vol. II(I), pp. 122–130. DOI: 10.17516/1998-2836-0170. (in Russ.).
28. Cheronis N.D., Ma T.S. *Mikro- i polimikrometody organicheskogo funktsional'nogo analiza*. [Micro- and semi-micro-methods of organic functional analysis]. Moscow, 1973, 576 p. (in Russ.).
29. Gregg S., Sing K. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'. Poristost'*. [Adsorption. Specific surface area. Porosity]. Moscow, 1984, 306 p. (in Russ.).
30. *Lignin and lignans: advances in chemistry*, eds. C. Heitner, D. Dimmel, J. Schmidt. CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2010, 683 p. DOI: 10.1201/EBK1574444865.
31. Lochab B., Shukla S., Varma I.K. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 21712–21752. DOI: 10.1039/C4RA00181H.
32. Rey-Raap N., Calvo E.G., Menendez J.A., Arenillas A. *Micropor Mesopor Mater.*, 2017, vol. 244, pp. 50–54. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.044.

Received July 8, 2020

Revised December 6, 2020

Accepted December 7, 2020