

УДК 547.992.3

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТАННИНОВ КОРЫ ЛИСТВЕННОЙ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

© *Н.М. Микова, Е.В. Мазурова, И.П. Иванов, 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 на основе таннинов коры лиственной и гидролизного лигнина методом золь-гель конденсации с формальдегидом и фурфуроловым спиртом получены таннин-лигнин-формальдегидные и таннин-лигнин-фурфуроловые органические гели. Их физико-химические свойства изучены при варьировании содержания лигнина (от 5 до 30% мас.) и фиксированном массовом соотношении полифенольных веществ к сшивающему реагенту (1 : 1.5). С увеличением содержания лигнина плотность таннин-лигнин-формальдегидных гелей снижается от 0.83 до 0.53 см³/г, а таннин-лигнин-фурфуроловых аэрогелей – от 0.14 до 0.32 г/см³. По данным метода инфракрасной спектроскопии, структура таннин-лигнин-формальдегидных и таннин-лигнин-фурфуроловых гелей сформирована ароматическими фрагментами, сшитыми метиленовыми и метилен-эфирными мостиками. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что добавление к таннинам соответствующих количеств лигнина (до 10% мас. при использовании формальдегида и до 20% мас. при использовании фурфуролового спирта) способствует образованию гелей с более развитой пористой структурой. В случае таннин-лигнин-формальдегидного геля величина удельной поверхности и сорбции метиленового синего составляют, соответственно, 12 м²/г и 43 мг/г, а для таннин-лигнин-фурфуролового – 72 м²/г и 114.5 мг/г. Обнаружено, что увеличение содержания лигнина в составе геля свыше 20% мас сопровождается фазовой локализацией лигнина (осаждением), что снижает прочность полученного геля и уменьшает его удельную поверхность.

Ключевые слова: органические гели, получение, таннины коры лиственной, гидролизный лигнин, строение, адсорбционные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и краевым фондом науки (грант № 20-43-242904) в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

Полимерные гели (аэрогели, криогели, ксерогели) – органические или углеродные материалы с трехмерной пористой структурой, образованной связанными частицами нанометрового размера, имеют обширные сферы применения в качестве адсорбентов, теплоизоляторов, конденсаторов и др. [1–4]. Актуальной задачей

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

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

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

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, заведующий лабораторией, e-mail: bnk@icct.ru

в синтезе гелей является полная или частичная замена традиционно используемых фенольных мономеров, получаемых из нефтяного сырья, таких как резорцинол или фенол, на более дешевые и нетоксичные полифенольные вещества природного происхождения (таннины, лигнины) [5–7].

Таннины – природные фенольные вещества, являются возобновляемым биоразлагаемым сырьем, более дешевыми, чем резорцинол. Благодаря своему химическому сходству с ним и достаточно активным

* Автор, с которым следует вести переписку.

гидроксильным группам танины способны вступать в реакции конденсации с формальдегидом с образованием гелей, аналогично получаемым из смесей резорцинол-формальдегид [6, 8, 9].

Традиционно в синтезе гелей используют танины тропического происхождения (квебрахо), выделяемые из коры и древесины акации и мимозы [1, 5–7]. Ранее нами на основе танинов и лигнина, выделенных из коры и древесины пихты, при использовании формальдегида в качестве сшивающего агента были синтезированы танин-лигнин-формальдегидные ксерогели [10], структурные и текстурные свойства которых во многом подобны известным органическим гелям из танинов квебрахо [5, 6, 11] и дорогостоящим резорцин-формальдегидным гелям [3, 7, 8].

Побочные продукты лесоперерабатывающей промышленности, в частности отходы коры и древесины, имеют хорошие перспективы для использования в качестве дешевого и возобновляемого сырья для получения фенольных веществ, представленных конденсированными танинами и лигнином [12]. Наиболее распространенной лесной породой деревьев в Сибири является лиственница. Образующаяся при ее переработке кора отличается высоким содержанием танинов (10–12%), которые используются в качестве дубильных и связующих веществ, а также в других областях [12–14].

В Красноярском крае также существует проблема утилизации огромных техногенных отходов гидролизного лигнина (миллионы тонн), которые загрязняют окружающую среду. Широкое использование гидролизного лигнина сдерживается отсутствием высокотехнологичных методов его переработки в целевые продукты. Гидролизный лигнин является конденсированным материалом сложной природы и содержит мало реакционноспособных функциональных групп, которые могут вступать в различные химические реакции [15].

Однако использование гидролизного лигнина совместно с танинами лиственницы в реакциях конденсации с формальдегидом или фурфуроловым спиртом может расширить возможности регулирования структуры и свойств получаемых органических гелей.

Цель настоящего исследования – изучение возможности применения гидролизного лигнина при зольгель синтезе органических гелей из танинов коры лиственницы и сшивающих агентов – формальдегида и фурфуролового спирта, а также изучение физико-химических свойств получаемых гелей.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали танины (Т), извлеченные этанолом из предварительно обессмоленной гексаном коры лиственницы, следующего состава (% мас): С – 53.5; Н – 5.6; O_{diff} – 40.9; зола – 0.3 и гидролизный лигнин (фракция 0.06–0.1 мм) с усредненным составом: С – 58.2; Н – 5.5; N – 0.6; O_{diff} – 33.2; зольность – 2.5 (% мас). Приготовление органических танин-лигнин-формальдегидных (ТЛ/Ф) и танин-лигнин-фурфуроловых (ТЛ/ФС) гелей осуществляли в соответствии с методиками [16, 17]. В качестве связующего реагента брали 37%-ный раствор формальдегида CH_2O (Ф) или 98% раствор фурфуролового спирта $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (ФС).

Массовое отношение суммы исходных ароматических компонентов (танинов и лигнина) в реакционной смеси к сшивающему агенту было постоянным и составляло 1 : 1.5. Содержание лигнина в смеси варьировали в интервале 0–30% мас по отношению к танинам. Процесс поликонденсации осуществляли в среде этанола в присутствии HCl (рН 3–4) при температуре 73 ± 2 °С. В типичном эксперименте танины лиственницы растворяли в этаноле до требуемой концентрации, смешивали их с рассчитанным количеством порошкообразного лигнина, который вводили порциями при интенсивном перемешивании, приливали раствор формальдегида и добавляли 0.4–0.5 мл 37% концентрированной HCl для поддержания рН среды, равной 3–4. Приготовленную смесь переливали в герметично закрывающиеся стеклянные пробирки объемом 25 мл, которые выдерживали в вентилируемом шкафу при температуре 75 ± 2 °С в течение 5 сут.

Образовавшиеся гели извлекали из пробирок и разрезали на цилиндрические куски толщиной 15–20 мм. Затем образцы помещали в колбу с этанолом, которую аккуратно встряхивали с помощью орбитального шейкера при температуре 40 °С в течение трех суток с ежедневной заменой этанола на свежие порции. Влажные гели сначала сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем избыток растворителя из пор гелей удаляли на роторном испарителе в условиях последовательного снижения давления от атмосферного до 2,0 кПа и подъеме температуры от комнатной до 50–55 °С. Высушивали образцы гелей до постоянной массы в камере лиофильной сушки при рабочем давлении 3,3 Па и температуре –44 °С.

Полученные гели обозначали как ТЛ-х/У, где х – количество лигнина (% мас), а У – используемый сшивающий агент: формальдегид (Ф) или фурфуроловый спирт (ФС).

Влажность и зольность образцов органических гелей определяли по методикам, описанным в [18]. Для измерения влажности образец нагревали в сушильном шкафу при 150 °С в течение 2 ч. Влагосодержание определяли по разнице между массой до и после нагревания. Метод определения содержания золы включал нагрев тигля с образцом при 800 °С в муфельной печи в течение 1 ч. По остаточной массе охлажденного до комнатной температуры образца рассчитывали зольность (% мас.).

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

Кажущуюся плотность гелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему. Ошибка измерения составляла 3±1%.

Регистрацию ИК-спектров поглощения образцов в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см⁻¹ осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Tracer-100. Образцы прессовали с KBr при массовом соотношении образец/ матрица (3.0 мг/ 997 мг). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

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 (S_{БЕТ}), исходя из адсорбционной ветви изотермы, и суммарный объем пор (V_{общ.}), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении 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 мезопор произведен с помощью t- метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах на приборе TM-4000 (Hitachi, Япония) и во вторичных электронах на приборе S5500 (Hitachi, Япония). Для снятия заряда на непроводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия).

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к метиленовому синему (МС) (C₁₆H₁₈N₃SCl) проводили в водных растворах. Количество сорбированного вещества рассчитывали по разнице концентрации МС до и после сорбции согласно [19]. Для расчета адсорбированного количества красителя МС (мг/г) определяли концентрацию МС в растворе до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3 (Россия) при длине волны 664 нм.

Результаты и их обсуждение

В работе впервые проведено исследование состава, строения и сорбционных свойств органических гелей, полученных путем поликонденсации с формальдегидом или фурфуроловым спиртом таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина.

Установлено, что в присутствии гидролизного лигнина происходит формирование таннин-лигнин-формальдегидных органических гелей, которые имеют меньшую плотность по сравнению с таннин-формальдегидным гелем. На приведенных снимках (рис. 1) визуально различимо, что при содержании лигнина 20 и 30% мас. образуются более рыхлые блоки таннин-лигнин-формальдегидных гелей (ТЛ-20/Ф и ТЛ-30/Ф).

Таннин-формальдегидный гель имеет самую высокую плотность, которая достигает 0.83 г/см³ (табл. 1). В процессе сушки вследствие происходящей усадки пор образец ТЛ-0/Ф сжимается и подвергается растрескиванию. С подобным явлением мы сталкивались при синтезе органических гелей из таннинов пихты [10]. Присутствие в реакционной смеси лигнина (от 5 до 30% мас) способствует снижению плотности ТЛ/Ф гелей до 0.53 г/см³ (табл. 1). По мере добавления лигнина зольность образцов геля увеличивается с 0.30 до 0.84% мас вследствие наличия неорганических примесей в гидролизном лигнине.

По данным элементного анализа (табл. 1), содержание углерода в ТЛ/ФС гелях выше, чем в ТЛ/Ф образцах, и варьируется от 67.30 до 69.50% мас. Содержание углерода в ТЛ/Ф гелях изменяется в меньших пределах (от 60.13 до 61.40% мас.). Все образцы таннин-лигнин-формальдегидных гелей имеют содержание кислорода (32.43–34.22% мас.) и водорода (5.25–5.65% мас.), близкое к исходному лигнину (33.2 и 5.5% мас.) и

таннинам (40.9 и 5.6% мас.). Атомное отношение Н/С в полученных гелях варьируется от 0.87 до 1.12. Самое высокое атомное отношение Н/С (1.12) наблюдалось в случае ТЛ-0/Ф геля, что может указывать на образование большого количества сшивок с участием $-CH_2-$ мостиков в процессе его синтеза.

В целом, содержание углерода в ТЛ/ФС гелях на 10.7–12.7% выше, чем в ТЛ/Ф органических гелях. Аналогичный состав характерен для монолитных гелей, полученных на основе фурфуролового спирта и таннинов квебрахо [20]. Содержание кислорода и атомное отношение О/С в ТЛ/ФС гелях значительно меньше, чем в ТЛ/Ф образцах. Что касается других элементов, то азот содержится в ТЛ/Ф аэрогелях в количестве 0.31–0.56% мас, а в ТЛ/ФС – 0.40–0.70% мас. Различия в химическом составе полученных гелей, по-видимому, обусловлены различной степенью сшивки при формировании геля, что также влияет на величину плотности ТЛ/ФС гелей (варьируется от 0.14 до 0.32 г/см³).

Таннин-лигнин-фурфуроловые гели отличаются от таннин-лигнин-формальдегидных большей легкостью и прочностью. Несмотря на наличие пустот и трещин, образцы сохраняют свою форму при механическом воздействии. Влияние добавок лигнина на структуру таннин-лигнин-фурфуроловых гелей иллюстрируется фотографиями, приведенными на рисунке 2.

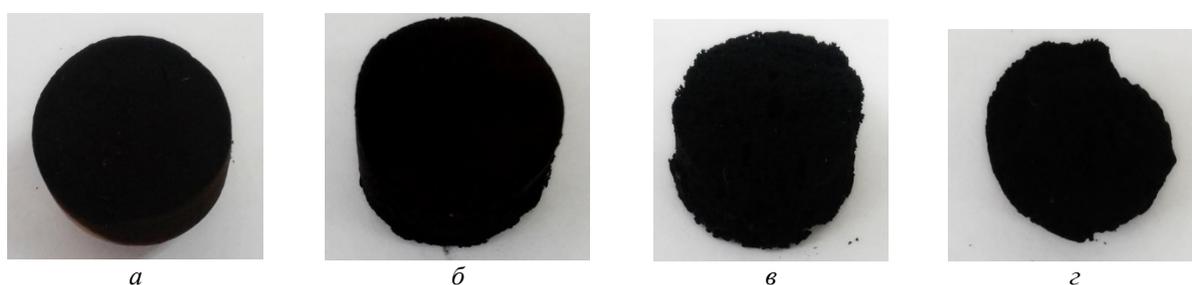


Рис. 1. Фото образцов таннин-формальдегидного (а) и таннин-лигнин-формальдегидных органических гелей (б–з) с различным содержанием лигнина: а – ТЛ-0/Ф; б – ТЛ-10/Ф; в – ТЛ-20/Ф; з – ТЛ-30/Ф

Таблица 1. Характеристики органических таннин-лигнин-формальдегидных и таннин-лигнин-фурфуроловых ксерогелей

Образец геля	Плотность, г/см ³	Влажность, % отн	Зольность, % мас	Содержание элементов, % мас				Отношение элементов (ат. %)	
				С	Н	N	O _{diff}	O/C	H/C
<i>Таннин-лигнин-формальдегидные гели</i>									
ТЛ-0/Ф	0.83	5.5	0.30	60.13	5.65	0.00	34.22	0.42	1.12
ТЛ-5/Ф	0.80	4.8	0.36	60.30	5.40	0.31	33.72	0.43	1.08
ТЛ-10/Ф	0.63	2.1	0.45	60.20	5.25	0.54	34.02	0.42	1.05
ТЛ-20/Ф	0.60	3.6	0.63	61.40	5.61	0.56	32.43	0.40	1.09
ТЛ-30/Ф	0.53	3.5	0.84	60.77	5.50	0.55	33.22	0.41	0.89
<i>Таннин-лигнин-фурфуроловые гели</i>									
ТЛ-0/ФС	0.25	3.7	0.38	67.88	5.68	0.00	26.45	0.29	1.00
ТЛ-5/ФС	0.20	3.5	0.44	68.86	5.52	0.40	25.22	0.28	0.96
ТЛ-10/ФС	0.32	2.4	0.47	69.50	5.20	0.68	24.62	0.27	0.90
ТЛ-20/ФС	0.17	3.5	0.55	68.66	5.00	0.70	25.64	0.28	0.87
ТЛ-30/ФС	0.14	4.2	0.87	67.30	5.60	0.60	26.50	0.30	0.99

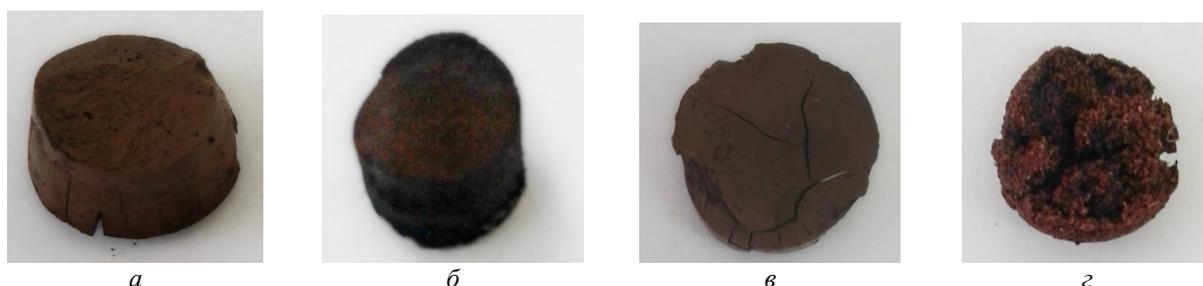


Рис. 2. Фотоснимки образцов таннин-фурфуролового (а) и таннин-лигнин-фурфуроловых органических гелей (б–з) с различным содержанием лигнина: а – ТЛ-0/ФС; б – ТЛ-10/ФС; в – ТЛ-20/ФС; з – ТЛ-30/ФС

Плотность ТЛ/ФС гелей, как правило, снижается с ростом содержания лигнина, как это имеет место в случае ТЛ/Ф гелей. Исключение составляет таннин-фурфуроловый гель, содержащий 10% мас лигнина, плотность которого выше (0.32 г/см^3), чем, у других образцов ТЛ/ФС гелей, содержащих 5, 20 и 30% мас лигнина. При этом зольность гелей возрастает пропорционально количеству введенного лигнина и варьируется от 0.44 до 0.87 % мас (табл. 1).

Особенность синтеза ТЛ/ФС состоит в том, что при содержании лигнина 20–30% мас в процессе поликонденсации происходит неявно выраженное разделение образца геля на две фазы: верхнюю – плотную и нижнюю – более рыхлую. Подобный эффект наблюдали ранее [21] при синтезе гелей из таннинов мимозы с использованием фурфурола. Вероятно, в нашем случае при относительно высоком содержании лигнина часть его осаждается и не встраивается в полимерную матрицу. Это обусловлено меньшей реакционной способностью фурфуролового спирта по сравнению с формальдегидом, в присутствии которого гелеобразование происходит быстрее.

Вероятно, наблюдаемые различия в характеристиках лигнин-содержащих гелей обусловлены участием лигнина при синтезе органических гелей не только в качестве инертного наполнителя, но и как полифенольного компонента в реакциях конденсации.

Наличие кислородных функциональных групп на поверхности гидролизного лигнина способствует формированию более развитой пористой структуры геля в процессе золь-гель конденсации.

Качественная информация о составе функциональных групп исходных таннинов, гидролизного лигнина и органических гелей была получена с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3). ИК-спектры всех образцов (рис. 3а) содержат интенсивные полосы поглощения (п.п.), обусловленные С–С валентными скелетными колебаниями ароматического кольца ($1602\text{--}1517 \text{ см}^{-1}$), ОН-гидроксильными (3415 см^{-1}), CH_2 - и CH_3 -алкильными группами ($2930\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$), карбонильными/карбоксильными СО-группами ($1710, 1280 \text{ см}^{-1}$), валентными колебаниями С–ОН и С–О–С связей спиртовых, эфирных и фенольных групп ($1202\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$) [22].

Спектр образца гидролизного лигнина (рис. 3а-1) отличается от спектра образца таннинов более высокой интенсивностью $-\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ -групп (при 2930 и 2873 см^{-1}), карбоксильных, эфирных и спиртовых групп (при $1712, 1157, 1101$ и 1034 см^{-1}). В спектре таннинов (рис. 3а-2) наблюдаются группы п.п. в области колебаний внеплоскостных С–Н групп в ароматических фрагментах ($864\text{--}778 \text{ см}^{-1}$) [23].

Образцы таннин-лигнин-формальдегидных гелей имеют схожие спектры (рис. 3б), в которых присутствуют полосы поглощения, характерные для исходных полифенольных веществ [24]. Известно, что в процессе конденсации формальдегида и полифенольных соединений происходит формирование трехмерной структуры геля за счет образования метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метилен-эфирных мостиков ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) [23, 25]. Возрастание интенсивности полосы поглощения при 2926 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям CH_2 -групп, и п.п. при 1454 см^{-1} , относящейся к ножничным CH_2 -колебаниям, может указывать на увеличение количества мостиковых связей, образующихся при синтезе гелей [26, 27].

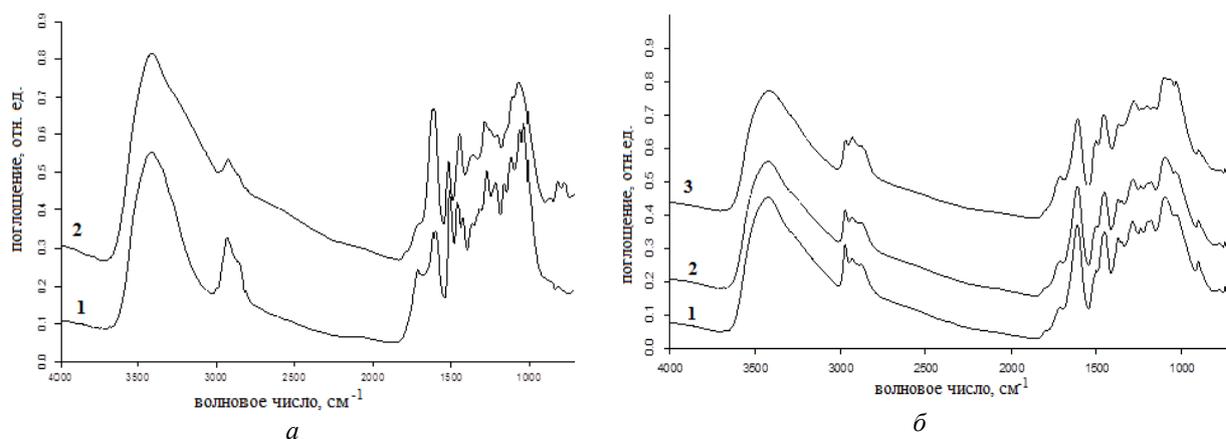


Рис. 3. ИК-спектры образцов: а – гидролизный лигнин (1), таннины лиственницы (2); б – органические аэрогели ТЛ-0/Ф – (1), ТЛ-10/Ф – (2), ТЛ-20/Ф – (3).

С увеличением содержания лигнина в исходной смеси до 20% в спектре геля ТЛ-20/Ф (рис. 3б-3) наблюдается усиление интенсивности полосы при 1712 см^{-1} , а также полосы поглощения в диапазоне между 1104 и 1035 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $-\text{OH}$ в ароматических и алифатических эфирах, сложных эфирах и спиртах [27]. Полосы при 1350 , 1115 и 1096 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям $\text{C}-\text{OH}$ фенольных групп [28]. Наличие указанных полос поглощения может косвенно свидетельствовать о присутствии молекул лигнина в полимерной структуре органического геля ТЛ-20/Ф.

Отсутствие в спектре органических гелей полос поглощения в области $860-780\text{ см}^{-1}$, характерных для внеплоскостных деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей в 1,3-замещенных ароматических кольцах танинов, может указывать, по мнению авторов [23], на протекание реакций их сшивки с формальдегидом.

ИК-спектры танин-лигнин-фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина мало отличаются друг от друга (рис. 4), что указывает на их близкий химический состав.

Полосы поглощения при 1610 , 1502 и 1453 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ связей ароматического кольца [23, 25]. Возросшая интенсивность полосы при 2923 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $-\text{CH}_2$ -групп, вероятно, указывает на образование метиленовых мостиков при взаимодействии танинов с фурфуроловым спиртом [20]. При добавлении лигнина (рис. 4-2) наблюдается некоторый рост интенсивности п.п. карбонильных CO -групп (1711 см^{-1}) по сравнению с образцом танин-фурфуролового геля (рис. 4-1). Это может быть связано с образованием diketонных структур при разрыве фурановых колец и с возможным образованием фурановых олигомеров [20]. Полосы заметной интенсивности между $1200-1018\text{ см}^{-1}$ могут принадлежать асимметричным и симметричным валентным колебаниям $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в двухзамещенных фурановых кольцах или в метилен-эфирных мостиках [20, 27]. Полоса при 785 см^{-1} присутствует в спектре всех образцов и соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ в фурановых производных [29].

Итак, анализ ИК-спектров образцов ТЛ/Ф и ТЛ/ФС гелей выявил наличие в них разнообразных функциональных групп. Обнаружено, что ТЛ/Ф гели содержат в своем составе больше гидроксильных и других кислородсодержащих групп, чем ТЛ/ФС гели. Также можно заключить, что метиленовые и метилен-эфирные мостики, связывающие ароматические фрагменты, играют важную роль в формировании прочной структуры танин-лигнин формальдегидных и танин-лигнин-фурфуроловых гелей.

Для изучения морфологии и строения образцов полученных гелей был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 5 показаны типичные СЭМ-изображения органических танин-лигнин-формальдегидных гелей, полученные при разном увеличении от $1000-2500$ раз (низ) до $100000-300000$ раз (верх), размерность шкалы указана на снимке. При конденсации танинов с формальдегидом образуется гель ТЛ-0/Ф с плотно сшитой сетчатой структурой, подобной описанной в работах [5-7, 10]. Поверхность ТЛ-0/Ф геля сформирована плотно упакованными кластерами частиц размером около $20-30\text{ нм}$, которые образованы первичными частицами – глобулами со средним размером 5 нм (рис. 5а). Аналогичная наноструктура характерна для резорцин-формальдегидных гелей [8, 30, 31] и гелей на основе танинов квебрахо [5, 6, 32].

Поверхность образца ТЛ-5/Ф (не приведена) также достаточно гладкая, что соответствует компактной структуре и, следовательно, более тонкой пористости гелей [9, 11]. Вероятной причиной образования однородной и плотной структуры геля, содержащего 5% мас лигнина, является быстрая поликонденсация в присутствии большего количества танинов [21]. Также возможно, что молекулы лигнина, диспергированные в реакционной смеси, участвуют в образовании сшитой структуры в процессе конденсации [10, 33].

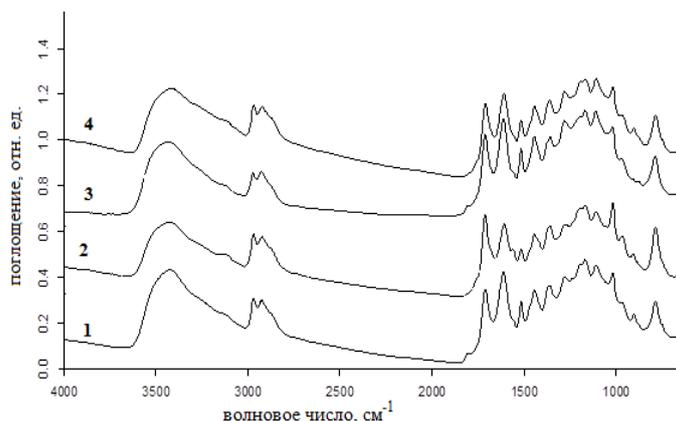


Рис. 4. ИК-спектры образцов танин-лигнин-фурфуроловых гелей: 1 – ТЛ-0/ФС; 2 – ТЛ-5/ФС; 3 – ТЛ-10/ФС; 4 – ТЛ-20/ФС

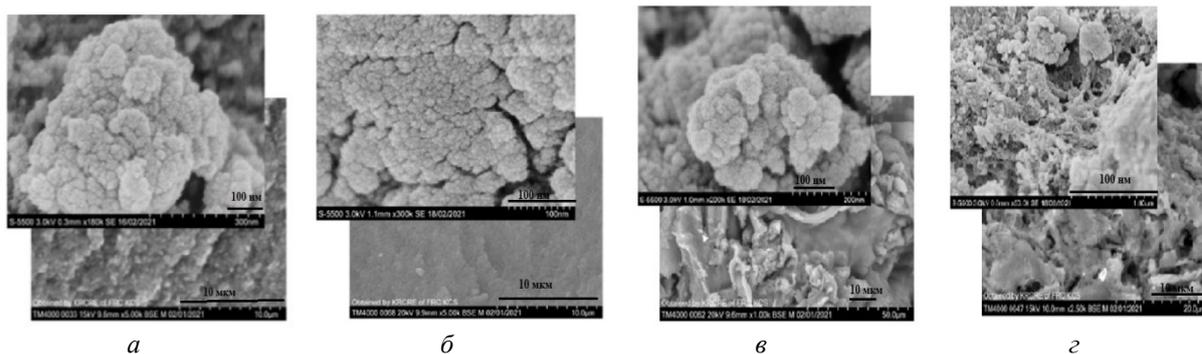


Рис. 5. СЭМ-снимки таннин-лигнин-формальдегидных аэрогелей с различным содержанием лигнина: *а* – ТЛ-0/Ф; *б* – ТЛ-10/Ф; *в* – ТЛ-20/Ф; *г* – ТЛ-30/Ф

Структура таннин-лигнин-формальдегидного геля, содержащего 10% мас лигнина (рис. 5*б*), сформирована аналогичными кластерами из однородных частиц размером около 30 нм. Однако при большом увеличении (5*б*, верх) можно увидеть на поверхности ТЛ-10/Ф геля участки, где имеются протяженные лабиринтные поры в виде щелей и разломов шириной 20–30 нм и длиной до 100 нм. Их образование может указывать на снижение количества поперечных сшивок при синтезе геля [34].

Повышение содержания лигнина в смеси до 20% мас существенно влияет на микроструктуру образующегося геля ТЛ-20/Ф. При малом увеличении на снимке (рис. 5*в*) наблюдаются крупные волокна лигнина микронного размера, искаженные и переплетенные в различных направлениях. Поскольку их поверхность имеет развитую систему микро- и макропор, то частицы полимерного геля обволакивают поверхность фибрилл лигнина, а также проникают вовнутрь (рис. 5*в*, верх). При этом частицы лигнина оказываются внедренными в пористую структуру геля, что приводит к образованию композитного образца ТЛ-20/Ф, структура которого сформирована частицами большого размера и порами различного диаметра (от 50 нм и больше).

Увеличение содержания гидролизованного лигнина в образце до 30% мас способствует дальнейшему разрушению структуры ТЛ-30/Ф геля (рис. 5*г*). В структуре этого образца присутствуют частицы лигнина размером более 5–10 мкм, поверхность которых неравномерно покрыта частицами геля, а размер пор варьируется в широких пределах – от нанометров до микрон (5*г*, верх).

Аналогичные изменения морфологии поверхности образцов гелей под влиянием введенного лигнина характерны и для таннин-лигнин-фурфуроловых гелей (рис. 6). В отсутствие лигнина матрица ТЛ-0/ФС геля сформирована агломератами из плотно сросшихся частиц округлой формы, которые имеют гладкую непористую поверхность (рис. 6*а*, верх). Между компактными агломератами частиц имеются открытые полости, ширина которых достигает нескольких микрон.

СЭМ-снимок таннин-лигнин-фурфуролового образца с содержанием 5% мас лигнина также демонстрирует плотную структуру геля, сформированную частицами размером 0.5–2.0 мкм, в которой отсутствуют пустоты и полости.

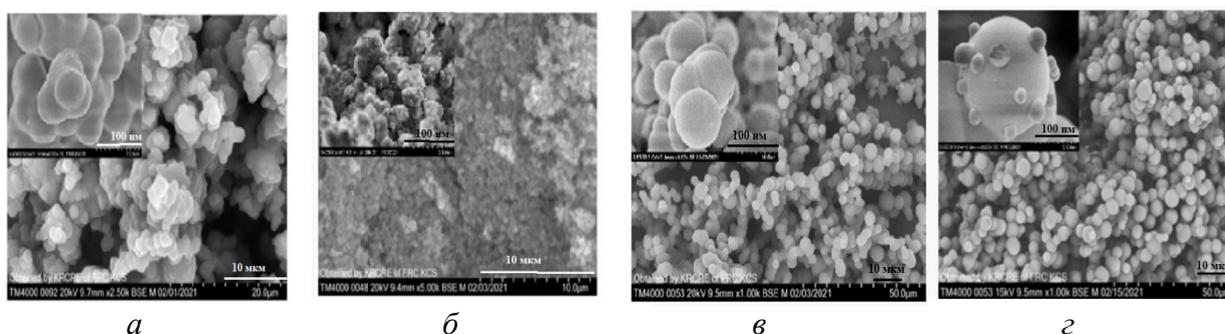


Рис. 6. СЭМ-снимки таннин-лигнин-фурфуроловых аэрогелей с различным содержанием лигнина: *а* – ТЛ-0/ФС; *б* – ТЛ-5/ФС; *в* – ТЛ-10/ФС; *г* – ТЛ-20/ФС

При содержании в геле 10% мас лигнина формируется пространственно разветвленная структура из тесно связанных и закрученных в цепочки частиц. Матрица образца ТЛ-10/ФС является более однородной по сравнению с ТЛ-0/ФС гелем, и размеры пор не превышают 200 нм. Зернистая структура образца сформирована сферическими частицами со средним размером около 0.5 мкм (5*в*, верх). Добавление лигнина в количестве 10% мас приводит к преобразованию плотного ТЛ-0/ФС геля в пористый материал со строением, характерным для лигнин-резорцинол-формальдегидных гелей [8, 33].

При высоком содержании лигнина в реакционной смеси (20–30% мас) в процессе формирования гелей наблюдалось образование неоднородных фаз продукта. Верхняя его часть была плотной в виде монолита, а нижняя – в форме рыхлого блока или твердого осадка. Вероятно, происходящая локализация фракций образующегося геля (без расслоения) обусловлена двумя одновременно протекающими процессами: гелеобразования и осаждения.

На примере изучения микроструктуры образца ТЛ-30/ФС продемонстрированы различия в строении этих фракций (рис. 7). Верхняя фаза образца (рис. 7*а*) по своему пространственному строению аналогична образцам ТЛ/ФС гелей (рис. 6). Нижняя фаза образца (рис. 7*в*) представляет собой осадок твердых частиц – фибрилл лигнина, неравномерно покрытых осажденными частицами геля. Промежуточный участок геля (рис. 7*б*) является рыхлой фазой, состоящей из фибрилл лигнина, на которых равномерно распределены частицы геля. Для этой промежуточной фазы отсутствуют четкие границы раздела.

Структура геля, подобная изображенной на рисунке 7*а*, формируется в гомогенной среде. От плотности поперечной сшивки в процессе формирования геля зависит размер частиц, образующих трехмерную матрицу геля [34]. При введении небольшого количества лигнина в исходную реакционную смесь, образующиеся частицы таннин-фурфуроливого золя в дальнейшем подвергаются агрегации с включением диспергированных частиц лигнина в трехмерную полимерную ТЛ/ФС матрицу [35].

Увеличение количества введенного лигнина приводит к его осаждению и локализации в форме рыхлой фазы в средней зоне и в виде порошка – в нижней зоне реакционного сосуда (рис. 7*в*). Возможно, что частицы лигнина оказывают темплатное действие в процессе гелеобразования и при определенных концентрациях влияют на микроструктуру образующегося геля.

Следует отметить, что в отсутствие таннинов гелеподобные структуры с участием гидролизного лигнина не образуются как в присутствии формальдегида, так и фурфуроливого спирта, что соответствует имеющимся в литературе сведениям [7, 10, 33, 36]. Вероятно, в реакционной смеси избыток лигнина приводит к снижению количества поперечных сшивок, что способствует формированию рыхлой и неоднородной структуры геля, отличающейся широким набором пор большего размера [9, 34].

Характеристики пористой структуры полученных гелей были определены из изотерм адсорбции и десорбции азота. На рисунке 8 представлены типичные изотермы для таннин-лигнин-формальдегидного (1) и таннин-лигнин-фурфуроливого (2) образцов, имеющих самые большие значения удельной поверхности ($S_{БЭТ}$).

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на изученных образцах в основном соответствуют изотермам IV типа по классификации IUPAC [38]. Изотермы такой формы характерны для мезо-/ макропористых материалов. Характерным признаком этих изотерм является наличие петель гистерезиса, которые указывают на существование пор разного размера. Для образца ТЛ-20/Ф форма петли гистерезиса в основном соответствует H3-типу (рис. 8-1), а для образца ТЛ-10/ФС (рис. 8-2) – H2-типу [34, 38]. Хотя предгистерезисная область изотерм для обоих образцов является практически одинаковой, широкая петля в верхней части изотермы образца ТЛ-10/ФС указывает на наличие более широких пор (мезопор), чем в образце ТЛ-20/Ф.

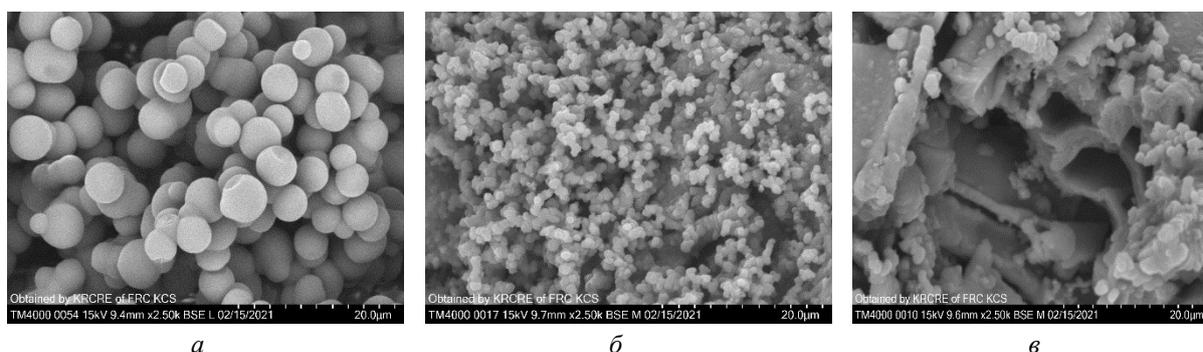


Рис. 7. СЭМ-снимки различных участков таннин-лигнин-фурфуроливого геля, содержащего 30% мас лигнина: *а* – ТЛ-30/ФС – верх; *б* – ТЛ-30/ФС – середина; *в* – ТЛ-30/ФС – низ

Влияние содержания лигнина в составе геля на его удельную поверхность иллюстрируется рисунком 9. Для таннин-лигнин-формальдегидных гелей максимальное значение удельной поверхности наблюдается при содержании лигнина 20% мас, а в случае таннин-лигнин-фурфуриловых гелей – 10% мас.

Данные о некоторых характеристиках пористой текстуры гелей, рассчитанных из изотерм адсорбции-десорбции N₂ по методу БЭТ, приведены в таблице 2.

Как следует из полученных данных, ТЛ/Ф образцы гелей имеют менее развитую пористость, чем ТЛ/ФС образцы. Наиболее высокой удельной поверхностью обладают образцы ТЛ-20/Ф (12 м²/г) и ТЛ-10/ФС (72 м²/г).

Характер распределения объема пор по размерам в образцах ТЛ-20/Ф и ТЛ-10/ФС гелей иллюстрируется рисунком 10. Распределение объема мезо- и макропор от их размера, рассчитанные по методу ВЖН, приведено на рисунке 10а. Распределение объема микропор от их размера, рассчитанное по DFT-методу, приведено на рисунке 10б.

Для образца ТЛ-20/Ф (рис. 10а, кривая 1) характерно широкое распределение пор по размерам: от микро- до макропор с неявно выраженным максимумом при ~70 нм. В образце ТЛ-10/ФС распределение пор по размерам также является широким (рис. 10а, кривая 2). Однако этот гель имеет два явно выраженных интервала распределения пор по размерам: первый – от 2.5 до 70 нм с максимумом около 45 нм и второй – свыше 75 нм с максимумом около 90 нм.

Кривые распределения объема микропор от их размера, рассчитанные с использованием DFT-метода (рис. 10б), указывают на наличие микропор в обоих образцах. Однако объем микропор в геле ТЛ-10/ФС значительно больше, чем в случае ТЛ-20/Ф геля.

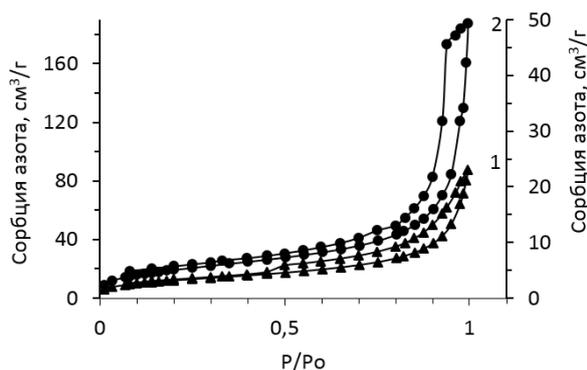


Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции азота при -196° С: 1 – ТЛ-20/Ф и 2 – ТЛ-10/ФС

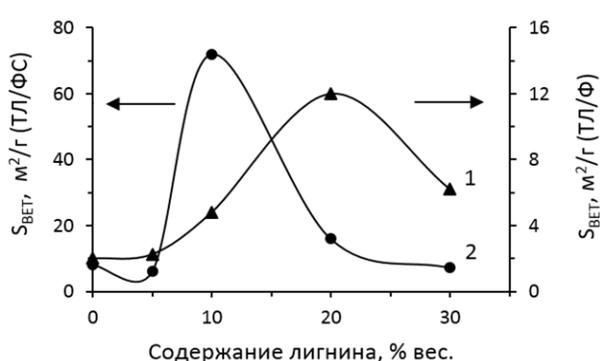


Рис. 9. Влияние содержания лигнина на удельную поверхность таннин-лигнин-формальдегидных (1) и таннин-лигнин-фурфуриловых (2) гелей

Таблица 2. Удельная поверхность, пористость и сорбционные свойства таннин-лигнин-формальдегидных и таннин-лигнин-фурфуриловых органических гелей

Образец геля	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор×10 ⁻³ , см ³ /г	Сорбция метиленового синего, мг/г
Таннин-лигнин-формальдегидные гели			
ТЛ-0/ Ф	2	4	41.6
ТЛ-5/ Ф	2	5	45.7
ТЛ-10/ Ф	5	14	46.2
ТЛ-20/ Ф	12	26	56.7
ТЛ-30/ Ф	6	15	47.3
Таннин-лигнин-фурфуриловые гели			
ТЛ-0/ ФС	8.2	22	42.8
ТЛ-5/ ФС	6.1	16	37.1
ТЛ-10/ФС	72.2	190	114.5
ТЛ-20/ ФС	16.0	40	53.5
ТЛ-30/ФС	7.2	17	29.3

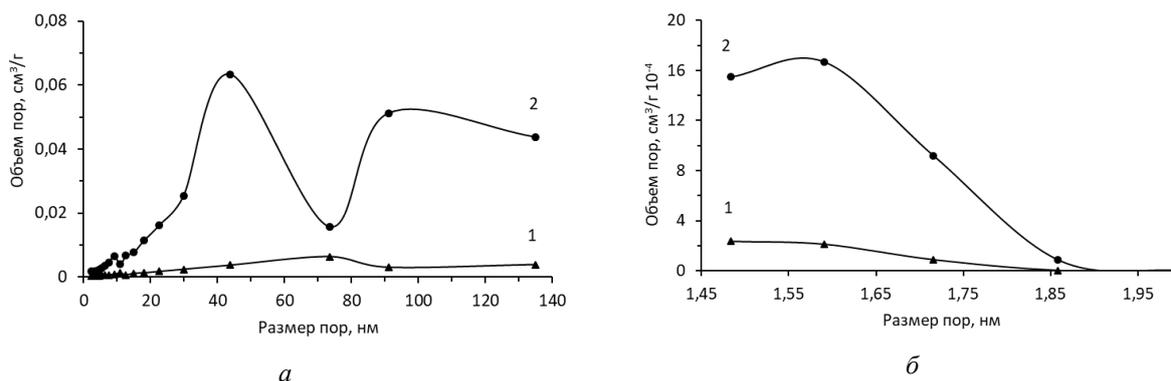


Рис. 10. Распределение объема пор по размерам в образцах ТЛ-20/Ф (1) и ТЛ-10/ФС (2) гелей, рассчитано с использованием методов: *а* – ВЖН, *б* – DFT

Метод сорбции метиленового синего (МС) позволяет оценить наличие мезопор в адсорбенте [39]. Как следует из приведенных в таблице 2 данных, величина сорбции МС коррелирует с величиной удельной поверхности гелей. В ряду таннин-лигнин-формальдегидных гелей лучшую сорбционную емкость по МС (56.74 мг/г) имеет образец ТЛ-20/Ф, а среди таннин-лигнин-фурфуроловых гелей – образец ТЛ-10/ФС (114.5 мг/г). Сорбционная способность по МС лучших образцов ТЛ/Ф и ТЛ/ФС органических гелей находится на уровне углеродных таннин-резорцинол-формальдегидных гелей (92.6 мг/г) [18].

Следует отметить, что адсорбционная способность органических гелей по метиленовому синему определяется не только доступной площадью поверхности, а также природой и концентрацией поверхностных функциональных групп. Повышенная способность таннин-лигнинных гелей к сорбции МС, вероятно, обусловлена наличием на их поверхности активных функциональных групп. Природу и количество поверхностных групп, а следовательно, сорбционные свойства гелей, можно регулировать путем вариации состава реакционной смеси, используемой для их синтеза. Это расширяет перспективы использования органических таннин-лигнинных гелей для очистки воды от органических экотоксикантов и тяжелых металлов.

Выводы

Впервые предложено использовать гидролизный лигнин и таннины коры лиственницы в качестве доступных и дешевых компонентов при синтезе органических таннин-лигнин-формальдегидных и таннин-лигнин-фурфуроловых гелей. Путем подбора соответствующих условий синтеза получены пористые органические гели со структурой, аналогичной структуре гелей на основе таннинов квебрахо и резорцин-формальдегидных композиций.

Установлено, что увеличение содержания лигнина в исходной реакционной смеси от 5 до 30% масс приводит к снижению плотности получаемых таннин-лигнин-формальдегидных гелей от 0.83 до 0.53 см³/г, а таннин-лигнин-фурфуроловых гелей – от 0.32 до 0.14 г/см³. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что добавление соответствующих количеств лигнина к таннинам способствует образованию органических гелей с развитой пористой структурой, с повышенной удельной поверхностью и сорбционной способностью. Таннин-лигнин-фурфуроловый гель, содержащий 20% масс лигнина, имеет наиболее высокое значение удельной поверхности (72.2 м²/г) и сорбционной емкости в отношении метиленового синего (114.5 мг/г).

Предложенный вариант совместной переработки экстрактивных веществ коры лиственницы и гидролизного лигнина позволяет организовать производство товарного продукта – пористых органических гелей и снизить негативное воздействие древесных отходов на окружающую среду.

Список литературы

1. Aaltonen O., Jauhiainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 75. Pp. 125–129. DOI:10.1016/j.carbpol.2008.07.008.

2. Tao Y., Endo M., and Kaneko K. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels // *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008. Vol. 1. Pp. 192–200. DOI: 10.2174/2211334710801030192.
3. Rey-Raap N., Calvo E.G., Menendez J.A., Arenillas A. Exploring the potential of resorcinol-formaldehyde xerogels as thermal insulators // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 244. Pp. 50–54. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.044.
4. Zhao S., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nyström G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. Pp. 7580–7608. DOI: 10.1002/anie.201709014.
5. Celzard A., Fierro V., Amarat-Labat G., Szczurek A., Braghiroli F., Parmentier J., Pizzi A., Grishechko L.I., Kuznetsov B.N. Carbon gels derived from natural resources // *Boletín del Grupo Español del Carbón*. 2012. Vol. 26. Pp. 2–7.
6. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J. A., Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels // *Industrial Crops and Products*, 2016. Vol. 82. Pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
7. Grisechko L.I., Amaral-labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin–lignin aerogels // *Industrial Crops and Products*, 2013. Vol. 41. Pp. 347–355. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.04.052.
8. Elkhatat A.M., Al-Muhtaseb S.A. Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels // *Advanced Materials*, 2011. Vol. 23. Pp. 2887–2903. DOI: 10.1002/adma.201100283.
9. Arenillas A., Menéndez J. A., Reichenauer G., Celzard A., Fierro V., Josif F., Hodar M., Bailón-García E., Job N. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications, 2019. 195 p. DOI: 10.1007/978-3-030-13897-4.
10. 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*. 2019. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
11. Amaral-Labat G., Grisechko 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. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
12. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. An Overview of the Chemical Composition of Biomass // *Fuel*, 2010. Vol. 89. No. 5. Pp. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
13. Pizzi A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from renewable resources // Eds M. N. Belgacem, A. Gandini, Elsevier, 2008. Pp. 179–199.
14. Гордиенко И.И., Федорова Т.Е., Иванова С.З., Бабкин В.А. Влияние экстрагента на компонентный состав фенольного комплекса, извлекаемого из коры лиственницы Гмелина // *Химия растительного сырья*. 2008. №2. С. 35–38
15. Сарканен К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М., 1975. 629 с.
16. Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M.M. Aerogels Handbook. Springer Science, 2011. 916 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-7589-8.
17. Wu D., Fu R. Fabrication and Physical Properties of Organic and Carbon Aerogel Derived from Phenol and Furfural // *J. Porous Mater*, 2005. Vol. 12. Pp. 311–316.
18. Fathy N.A., Rizk M.S., Awad R.M.S. Pore structure and adsorption properties of carbon xerogels derived from carbonization of tannic acid-resorcinol-formaldehyde resin // *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2016. Vol. 119. Pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.017.
19. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // *Химико-фармацевтический журнал*. 2008. Т. 42 (7). С. 30–33.
20. Szczurek A., Fierro V., Thébault M., Pizzi A., Celzard A. Structure and properties of poly(furfuryl alcohol)-tannin polyHIPEs // *European Polymer Journal*. 2016. Vol. 78. Pp. 195–212. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.03.037.
21. Kraiwattanawong K., Mukai S.R., Tamon H., Lothongkum A.W. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 98. Pp. 258–266. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.007.
22. Akerholm M., Salmen L. Interaction between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy // *Polymer*. 2001. Vol. 42. Pp. 963–969.
23. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. The use of tannin for preparing carbon gels. Part I. Carbon aerogels // *Carbon*. 2011. Vol. 49. Pp. 2773–2784. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.007.
24. Fathya N.A., Rizk M.S., Awad Reham M.S. Pore structure and adsorption properties of carbon xerogels derived from carbonization of tannic acid-resorcinol-formaldehyde resin // *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2016. Vol. 119. Pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.017.
25. Jirglová H., Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hódar F.J. Synthesis and Properties of Phloroglucinol–Phenol–Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels // *Langmuir*. 2009. Vol. 25(4). Pp. 2461–2466. DOI: 10.1021/la803200b.
26. Li W.-C., Lu A.-H., Guo S.-C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde // *Carbon*, 2001. Vol. 39. Pp. 1989–1994. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00029-X.
27. Girgis B.S., El-Sherif I.Y., Attia A.A., Fathy N.A. Textural and adsorption characteristics of carbon xerogel adsorbents // *J. Non Cryst. Solids*. 2012. Vol. 358(4). Pp. 741–747. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.004.
28. Gallegos-Suarez E., Perez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar F.J., Carrasco-Marin F. On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 181–182. Pp. 851–855. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.002.

29. Choura M., Belgacem N.M., Gandini A. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking // *Macromolecules*, 1996. Vol. 29. Pp. 3839–3850. DOI: 10.1021/ma951522f.
30. Tannet R., Schwan M., Ratke L. Reduction of shrinkage and brittleness for resorcinol-formaldehyde aerogels by means of a pH-controlled sol-gel process // *J. of Supercritical Fluids*. 2015. Vol. 106. Pp. 57–61. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.06.021.
31. Al-Muhtased S.B., Ritter J.A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels // *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. Pp. 101–114. DOI: 10.1002/adma.200390020.
32. 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, issue 1. Article 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
33. Feng Chen, Min Lijuan Wang, Jian Li. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin - resorcinol-formaldehyde copolymer // *BioResources*, 2011. Vol. 6, issue 2. Pp. 1262–1272. DOI: 10.15376/biores.6.2.1262-127.
34. Wu D., Fu R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization // *Micropore and Mesopore Materials*. 2006. Vol. 96. Pp. 115–120. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.06.022.
35. Wu D., Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Fabrication and nano-structure control of carbon aerogels via a micro-emulsion-templated sol-gel polymerization method // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 675–681. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.09.022.
36. Grishchko 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.
37. Wang F., Yao L.F., Shen J. Guan D.Y., Fang Zh. The effect of different ratio in carbon aerogel on pore structure in ambient dry // *Adv. Mater. Res*. 2014. Vol. 941–944. Pp. 450–453. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.941-944.450.
38. Sing R.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem*. 1985. Vol. 57. Pp. 603–619.
39. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // *Химико-фармацевтический журнал*. 2003. Т. 37. №5. С. 28–32.

Поступила в редакцию 9 марта 2021 г.

После переработки 25 мая 2021 г.

Принята к публикации 27 мая 2021 г.

Для цитирования: Микова Н.М., Мазурова Е.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Синтез, строение и свойства органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина // *Химия растительного сырья*. 2021. №2. С. 109–122. DOI: 10.14258/jcrfm.2021029635.

Mikova N.M., Mazurova E.V., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N.* SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORGANIC GELS BASED ON LARCH BARK TANNINS AND HYDROLYSIS LIGNIN

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

For the first time, tannin-lignin-formaldehyde and tannin-lignin-furfuryl organic gels were obtained on the basis of larch bark tannins and hydrolysis lignin by sol-gel condensation with formaldehyde and furfuryl alcohol. Their physico-chemical properties were studied by varying the content of lignin (from 5 to 30 wt%) and a fixed mass ratio of polyphenolic substances to the crosslinking reagent (1 : 1.5). With an increase in the lignin content the density of tannin-lignin formaldehyde gels decreases from 0.83 to 0.53 g/cm³, and that of tannin-lignin-furfuryl gels is from 0.32 to 0.14 g/cm³. According to the FTIR data, the structures of tannin-lignin-formaldehyde and tannin-lignin-furfuryl gels are formed by aromatic fragments cross-linked with methylene and methylene-ether bridges. Scanning electron microscopy shows that the addition of appropriate amounts of lignin to tannins (up to 10 wt% when using formaldehyde and up to 20 wt% when using furfuryl alcohol) promotes the formation of gels with a more developed porous structure. In the case of tannin-lignin-formaldehyde gel, the specific surface area and sorption of methylene blue are 12 m²/g and 43 mg/g and for tannin-lignin-furfuryl gel – 72 m²/g and 114.5 mg/g, respectively. It was found that an increase in the lignin content in the gel composition over 20 wt.% is accompanied by the phase localization of lignin (precipitation), which reduces the strength of the resulting gel and reduces its specific surface area.

Key words: organic gels, preparation, larch bark tannins, hydrolysis lignin, structure, adsorption properties.

References

1. Aaltonen O., Jauhiainen O. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 75, pp. 125–129. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.07.008.
2. Tao Y., Endo M., Kaneko K. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2008, vol. 1, pp. 192–200. DOI: 10.2174/2211334710801030192.
3. Rey-Raap N., Calvo E.G., Menendez J.A., Arenillas A. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 244, pp. 50–54. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.044.
4. Zhao S., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nyström G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, pp. 7580–7608. DOI: 10.1002/anie.201709014.
5. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G., Szczurek A., Braghirioli F., Parmentier J., Pizzi A., Grishechko L.I., Kuznetsov B.N. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 2012, vol. 26, pp. 2–7.
6. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J.A., Arenillas A. *Industrial Crops and Products*, 2016, vol. 82, pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.12.001.
7. Grisechko L.I., Amaral-labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 41, pp. 347-355. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.04.052.
8. Elkhatat A.M., Al-Muhtaseb S.A. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, pp. 2887–2903. DOI: 10.1002/adma.201100283.
9. Arenillas A., Menéndez J.A., Reichenauer G., Celzard A., Fierro V., Josif F., Hodar M., Bailón-García E., Job N. *Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications*, 2019. 195 p. DOI: 10.1007/978-3-030-13897-4.
10. Mikova N.M., Levanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8.
11. Amaral-Labat G., Grisechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Biomass and bioenergy*, 2013, vol. 56, pp. 437–445. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.06.001.
12. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 5, pp. 913–933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
13. Pizzi A. *Tannins: Major Sources, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from renewable resources* // Eds M. N. Belgacem, A. Gandini, Elsevier, 2008, pp. 179–199.
14. Gordiyenko I.I., Fedorova T.Ye., Ivanova S.Z., Babkin V.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, no. 2, pp. 35–38. (in Russ.).
15. Sarkanen K.V. *Ligniny (struktura, svoystva i reaktsii)*. [Lignins (structure, properties and reactions)]. Ed. K.V. Sarkanen, K.H. Ludwig. Moscow, 1975, 629 p. (in Russ.).
16. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. *Aerogels Handbook*. Springer Science, 2011. 916 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-7589-8.
17. Wu D., Fu R. *J. Porous Mater*, 2005, vol. 12, pp. 311–316.
18. Fathy N.A., Rizk M.S., Awad R.M.S. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2016, vol. 119, pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.017.
19. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashchenko I.I. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2008, vol. 42(7), pp. 30–33. (in Russ.).
20. Szczurek A., Fierro V., Thébault M., Pizzi A., Celzard A. *European Polymer Journal*, 2016, vol. 78, pp. 195–212. DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.03.037.
21. Kraiwattanawong K., Mukai S.R., Tamon H., Lothongkum A.W. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, vol. 98, pp. 258–266. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.007.
22. Akerholm M., Salmen L. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 963–969.
23. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 2773–2784. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.007.
24. Fathy N.A., Rizk M.S., Awad Reham M.S. *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2016, vol. 119, pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.03.017.

25. Jirglová H., Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hódar F.J. *Langmuir*, 2009, vol. 25(4), pp. 2461–2466. DOI: 10.1021/la803200b.
26. Li W.-C., Lu A.-H., Guo S.-C. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 1989–1994. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00029-X.
27. Girgis B.S., El-Sherif I.Y., Attia A.A., Fathy N.A. *J. Non Cryst. Solids.*, 2012, vol. 358(4), pp. 741–747. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.004.
28. Gallegos-Suarez E., Perez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar F.J., Carrasco-Marin F. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 181–182, pp. 851–855. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.002.
29. Choura M., Belgacem N.M., Gandini A. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, pp. 3839–3850. DOI: 10.1021/ma951522f.
30. Tannet R., Schwan M., Ratke L. *J. of Supercritical Fluids*, 2015, vol. 106, pp. 57–61. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.06.021.
31. Al-Muhtased S.B., Ritter J.A. *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, pp. 101–114. DOI: 10.1002/adma.200390020.
32. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, vol. 14, issue 1. Article 015001. DOI: 10.1088/1468-6996/14/1/015001.
33. Feng Chen, Min Lijuan Wang, Jian Li. *BioResources*, 2011, vol. 6, issue 2, pp. 1262–1272. DOI: 10.15376/biores.6.2.1262-127.
34. Wu D., Fu R. *Micropore and Mesopore Materials*, 2006, vol. 96, pp. 115–120. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.06.022.
35. Wu D., Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 675–681. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.09.022.
36. 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.
37. Wang F., Yao L.F., Shen J. Guan D.Y., Fang Zh. *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 941–944, pp. 450–453. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.941-944.450.
38. Sing R.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. *Pure Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, pp. 603–619.
39. Reshetnikov V.I. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 28–32. (in Russ.).

Received March 9, 2021

Revised May 25, 2021

Accepted May 27, 2021

For citing: *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 109–122. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021029635.