

DOI: 10.17516/1998-2836-0321

EDN: DPKBXD

УДК 547.9:630.6

Synthesis and Properties of Organic Gels based on Larch Bark Tannins and Pine Wood Cellulose

Nadezhda M. Mikova^{*a},
Ivan P. Ivanov^a, Anatoliy M. Zhizhaev^a,
Ol'ga Yu. Fetisova^a and Boris N. Kuznetsov^{a, b}

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC Krasnoyarsk Science Center SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 12.08.2022, received in revised form 11.10.2022, accepted 28.10.2022

Abstract. A new method for the synthesis of mixed organic gels based on larch bark tannins and pine wood cellulose, and formaldehyde as a crosslinking agent has been developed. The effect of cellulose content on the morphology, porous structure, thermochemical and adsorption properties of tannin-cellulose gels was studied by thermogravimetry, SEM and BET methods. The isotherms of nitrogen adsorption-desorption on tannin-cellulose gels correspond to materials with a predominantly mesoporous structure. In the case of samples prepared using a cellulose solution, the porous structure of the gels is represented by mesopores uniform in shape, with predominant sizes from 10 to 30 nm. In mixed gels prepared using cellulose powder, the predominant number of mesopores has 5–10 nm in size. The introduction of a cellulose solution in an amount of 10 and 20 wt% during the synthesis of tannin-formaldehyde gels increase their specific surface area from 4 m²/g to 87 and 118 m²/g, the volume of mesopores up to 0.39 and 0.50 cm³/g, and decrease their apparent density from 0.60 to 0.21 and 0.24 g/cm³, respectively. According to scanning electron microscopy data, the gel containing 10 wt% cellulose has a more uniform three-dimensional structure than the sample containing 20 wt% cellulose. The rate of thermal decomposition of tannin-cellulose gel in the temperature range of 280–380 °C (–6.4 %/min) is significantly higher than that of a cellulose-free tannin-formaldehyde gel sample (–1.4 %/min).

Keywords: larch tannins, pine cellulose, tannin-cellulose gel, porous structure, morphology, thermal properties.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the State task of the ICCT SB RAS FRC KSC SB RAS, project 0287–2021–0017. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS was used in the work.

Citation: Mikova, N.M., Ivanov, I.P., Zhizhaev, A.M., Fetisova, O. Yu., Kuznetsov, B. N. Synthesis and properties of organic gels based on larch bark tannins and pine wood cellulose. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(4), 590–600. DOI: 10.17516/1998-2836-0321



Синтез и свойства органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы древесины сосны

Н. М. Микова^а, И. П. Иванов^а,
А. М. Жижаев^а, О. Ю. Фетисова^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Разработан новый метод синтеза смешанных органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы древесины сосны с использованием формальдегида в качестве сшивающего агента. Методами термогравиметрии, СЭМ, БЭТ изучено влияние содержания целлюлозы на морфологию, пористую структуру, термохимические и адсорбционные свойства таннин-целлюлозных гелей. Изотермы адсорбции–десорбции азота на таннин-целлюлозных гелях соответствуют материалам с преимущественно мезопористой структурой. В случае образцов, приготовленных с использованием раствора целлюлозы, пористая структура гелей представлена однородными по форме мезопорами, с преимущественными размерами от 10 до 30 нм. В смешанных гелях, приготовленных с использованием порошковой целлюлозы, преобладающее количество мезопор имеет размеры 5–10 нм. Введение раствора целлюлозы в количестве 10 и 20 мас.% при синтезе таннин-формальдегидного геля приводит к возрастанию его удельной поверхности от 4 м²/г до 87 и 118 м²/г, объема мезопор до 0.39 и 0.50 см³/г и к снижению кажущейся плотности с 0.60 до 0.21 и 0.24 г/см³ соответственно. По данным сканирующей электронной микроскопии, гель, содержащий 10 мас.% целлюлозы, имеет более однородную трехмерную структуру, чем образец, содержащий 20 мас.% целлюлозы. Скорость терморазложения таннин-целлюлозного геля в температурном диапазоне 280–380 °С (–6.4 %/мин) значительно выше, чем образца таннин-формальдегидного геля, не содержащего целлюлозу (–1.4 %/мин).

Ключевые слова: таннины лиственницы, целлюлоза сосны, таннин-целлюлозный гель, пористая структура, морфология, термические свойства.

Благодарности. Работа выполнена 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.

Цитирование: Микова, Н. М. Синтез и свойства органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы древесины сосны / Н. М. Микова, И. П. Иванов, А. М. Жижаев, О. Ю. Фетисова, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 590–600. DOI: 10.17516/1998-2836-0321

В настоящее время возрастает интерес к синтезу, исследованию строения и свойств биополимерных гелей – пористых материалов с сетчатой структурой и размером пор в нанометровом диапазоне [1, 2]. Особое внимание в последние годы уделяется синтезу композитных аэрогелей на основе целлюлозы и её производных [3–5]. Целлюлозные аэрогели представляют собой самый большой класс биополимерных аэрогелей, которые находят применение в составе различных композитных материалов [2, 5, 6].

Доступными источниками для получения новых композитных материалов являются недорогие возобновляемые фенольные вещества природного происхождения, такие как таннины и лигнины [7]. В ходе реакции конденсации природных полифенолов, осуществляемой с помощью сшивающих реагентов, таких как формальдегид или фурфуроловый спирт, формируется органический гель с прочной пористой структурой. Имеются сведения о разработке биополимерных гелей из таннинов мимозы с белками сои [8], таннинов квебрахо и хвойного Крафт-лигнина [9], таннинов и этаноллигнина пихты [10], таннинов лиственницы и гидролизного лигнина [11]. Добавки лигнина, благодаря большому размеру молекул, способствуют снижению плотности таннин-лигнин-формальдегидных гелей, что открывает новые возможности для их применения.

Однако использование полифенольных соединений при синтезе гелей сталкивается с проблемой их ограниченной растворимости в органических растворителях и невысокой реакционной способностью фенольных ОН-групп. Другим недостатком является усадка и сжатие получаемых гелей на стадии сушки, что снижает их пористость и повышает хрупкость [9, 10].

Одним из способов устранения этих недостатков является использование целлюлозных волокон в качестве дополнительного компонента в реакции конденсации. Благодаря наличию в структуре целлюлозы гидроксильных групп и связей С-О-С, волокна из целлюлозы поддаются химической модификации, что делает их совместимыми с полярными мономерами и полимерами [12].

В настоящей работе предложено получать пористые композитные материалы с использованием доступных и дешевых источников биополимеров – таннинов коры лиственницы и целлюлозы древесины сосны. Изучена возможность регулирования пористой структуры и морфологии смешанных таннин-целлюлозных гелей за счет использования образцов целлюлозы в различном состоянии – в виде раствора и порошка.

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза и изучении свойств органических таннин-целлюлозных гелей, приготовленных на основе таннинов лиственницы и целлюлозы сосны, и изучении их строения и свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали таннины (Т), извлеченные этанолом из предварительно обессмоленной гексаном коры лиственницы, имеющие следующий состав: С – 53.5;

H – 5.6; O_{diff} – 41.6 (мас.%); зола – 0.3, и целлюлоза, содержащая 97 % альфа-целлюлозы, 0.3 % остаточного лигнина и 2.7 % гемицеллюлоз, полученная из опилок древесины сосны в соответствии с методикой [13].

Получение раствора целлюлозы осуществляли согласно [14] путем растворения α -целлюлозы сосны в 9 %-ном водном растворе гидроксида натрия (система NaOH/полиэтиленгликоль, 9:1, мас.%) и последующим двукратным сочетанием стадий замораживания при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оттаивания при комнатной температуре. Путем обработки полученного раствора 0.1 N раствором HCl целлюлозы проводили осаждение целлюлозы с получением регенерированного целлюлозного аэрогеля в виде порошка с дальнейшей его отмывкой водой до нейтральной pH и сушкой.

Смешанные танин-целлюлозные (ТЦ) гели были синтезированы по двум методикам. Одна из них включала смешивание этанольного раствора танинов коры лиственницы и щелочного раствора целлюлозы (Ц) сосны, взятых в массовом соотношении 1.0: 0.1–0.2, добавление формальдегида в отношении 2:1 к сумме масс танинов и целлюлозы. Во втором случае рассчитанное количество целлюлозного порошка вносили при перемешивании в раствор танинов при массовом соотношении 1.0: 0.1–0.2, добавляли формальдегид по массе 2:1 и приливали раствор NaOH для поддержания pH среды 9–10.

Дальнейший процесс гелеобразования и выделения конечных продуктов осуществляли согласно способу, описанному в [10, 11]. После сушки вымораживанием в сублимационной сушилке были получены танин-целлюлозные органические гели, которые обозначали как ТЦР-х и ТЦП-х, где х – количество целлюлозы (10–20 мас.%), взятой в форме раствора (ЦР) или в виде порошка (ЦП).

Текстурные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определённую методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$), и суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$. Распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН).

Кажущуюся (насыпную) плотность органических и углеродных гелей (ρ , г/см³) рассчитывали исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему.

Термохимические свойства образцов органических гелей изучали с использованием анализатора Vario EL Cube (Германия). Навеску образца нагревали в атмосфере аргона в алюминиевом тигле от 400 до 800 $^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) во вторичных электронах на приборе S 5500 (Hitachi).

Обсуждение результатов

Танин-целлюлозные гели были получены на основе танинов лиственницы и целлюлозы сосны, взятой в форме раствора и в виде порошка. Структурные характеристики полученных органических гелей изучены с использованием метода БЭТ. Формы изотерм адсорбции–де-

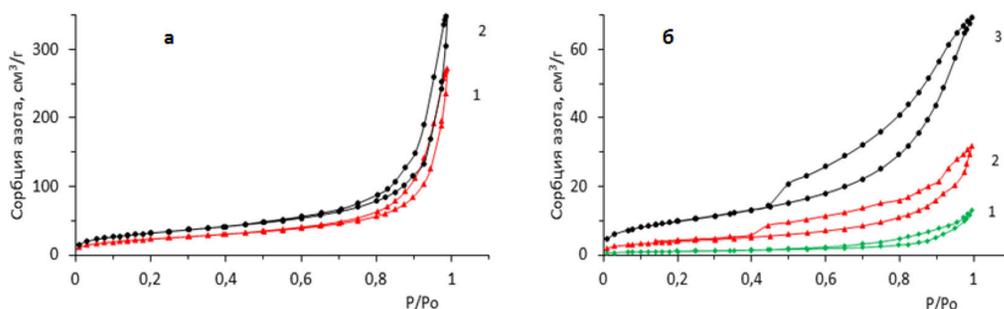


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах органических гелей с различным содержанием целлюлозы в форме раствора (а): 1–10, 2–20 мас.%; в виде порошка (б): 1–0, 2–20, 3–10 мас.%

Fig. 1. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption on the organic gels with different content of cellulose in the form of a solution (a): 1–10, 2–20 wt%; in the form of powder (b): 1–0, 2–20, 3–10 wt%

сорбции азота на органических таннин-целлюлозных гелях соответствуют, согласно классификации IUPAC [15], IV типу пористых материалов (рис. 1а, б). Наличие петель гистерезиса свидетельствует о том, что все изученные гели имеют мезопористую структуру.

Форма петель гистерезиса указывает на то, что пористая структура в таннин-целлюлозных гелях представлена разными по размерам и форме порами. В случае образцов аэрогелей, синтезированных с участием растворенных целлюлоз (рис. 1а), четкая и воспроизводимая петля гистерезиса может указывать на наличие в структуре пор щелевидной формы или открытых с обоих концов цилиндрических капиллярных пор [16].

В таннин-целлюлозных гелях, приготовленных с использованием порошка целлюлозы (рис. 1б), присутствуют закрытые с одного конца цилиндрические поры с узким горлышком на другом конце, то есть имеют форму «чернильницы», в которой устья пор значительно меньше размера самих пор [16]. Изотерма адсорбции-десорбции образца, содержащего 10 мас.% целлюлозы, имеет наиболее широкую петлю гистерезиса, что свидетельствует о более широком распределении мезопор по размерам по сравнению с другими образцами (рис. 1б-3).

Характеристики пористой структуры полученных гелей, такие как удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), общий пористый объем ($V_{общ.}$), объем мезопор ($V_{мезо}$), средние размеры мезопор ($D_{ВН}$), а также плотность (ρ), представлены в табл. 1. Таннин-целлюлозные гели обладают меньшей плотностью по сравнению с гелем на основе таннинов (0.64 г/см^3), но значительно большей плотностью по сравнению с образцом порошковой целлюлозы (0.08 г/см^3). Наибольшее влияние на снижение плотности геля оказало введение целлюлозы в состав геля в виде раствора: плотность снизилась до значений 0.24 и 0.22 г/см^3 при содержании 10 и 20 мас.% целлюлозы.

Для образцов гелей с аналогичным количеством порошковой целлюлозы значения плотности варьировались между 0.41 и 0.44 г/см^3 . Порошковая целлюлоза представляет собой материал с типично мезопористой структурой, в котором весь объем ($0.45 \text{ см}^3/\text{г}$) занимают мезопоры ($0.44 \text{ см}^3/\text{г}$). Добавка 20 мас.% раствора целлюлозы к смеси таннин-формальдегид приводит к образованию таннин-целлюлозного геля, который по своим характеристикам пористости не уступает порошковой целлюлозе: удельная поверхность образца ТЦР-20 достигает $118.8 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем мезопор – $0.50 \text{ см}^3/\text{г}$ (см. табл. 1).

Таблица 1. Характеристики пористой структуры органических гелей

Table 1. Characteristics of the porous structure of organic gels

Образец	Содержание в геле целлюлозы, мас.%	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВЛН}}$, нм	Плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$
Образцы, приготовленные с раствором целлюлозы						
ТЦР-10	10	86.3	0.37	0.39	16.9	0.24
ТЦР-20	20	118.8	0.47	0.50	15.9	0.22
Образцы, приготовленные с порошком целлюлозы						
ТЦ-0	0	4.1	0.02	0.02	11.4	0.64
ТЦП-10	10	36.3	0.11	0.10	12.5	0.41
ТЦП-20	20	14.5	0.05	0.04	11.8	
ЦП	100	115	0.45	0.44	16.1	0.08

Вклад пор определенного размера в общий объем пор таннин-целлюлозных гелей иллюстрируется рис. 2. Для всех образцов размер пор варьируется в диапазоне от 2 до 50 нм, что свидетельствует о преимущественно мезопористой структуре этих гелей. В таннин-целлюлозных гелях, синтезированных с использованием растворенной целлюлозы (рис. 2а), основной вклад в мезопористый объем вносят поры с размерами 10–30 нм. В гелях, полученных при использовании порошковой целлюлозы (рис. 2б), имеется максимум распределения для мезопор в интервале размеров от 5 до 10 нм. Среднее значение диаметра пор в ТЦР-гелях больше (15.9–16.9 нм), чем в ТЦП-гелях (11.4–12.5 нм).

Морфология образцов органических гелей была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроструктура образца геля, не содержащего в своем составе целлюлозу, сформирована разветвленной сетью из взаимосвязанных глобулярных частиц и содержит поры размером менее 20 нм (рис. 3а). Подобная морфология таннин-формальдегидных аэрогелей хорошо известна по работам [9, 10, 16].

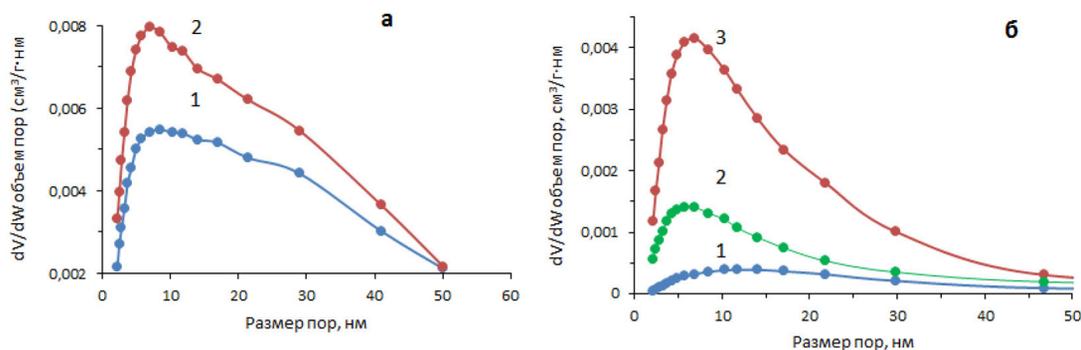


Рис. 2. Зависимость объема пор от их размера в образцах органических гелей, полученных с различным содержанием целлюлозы в форме раствора (а): 1–10, 2–20 мас.%; и в форме порошка (б): 1–0, 2–20, 3–10 мас.%

Fig. 2. Dependence of the volume of pores on their size organic gels with different content of cellulose in the form of a solution (a): 1–10, 2–20 wt%; and in the form of a powder (b): 1–0, 2–20, 3–10 wt%

Поверхность образца, приготовленного с использованием 10 мас.% раствора целлюлозы, образована частицами округлой формы (рис. 3б) с близкими размерами (до 50 нм). При добавлении 10 мас.% растворенной целлюлозы формируется трещиноватая структура с хорошо развитой системой пор щелевидной формы.

После введения 20 мас.% раствора целлюлозы структура геля имеет менее плотную упаковку частиц (рис. 3в). Распределение пор и их форма становятся менее однородными, а размер варьируется от нескольких десятков до сотен нанометров. В структуре этого образца геля имеются отдельные крупные и гладкие фибриллы целлюлозы (рис. 3в, показаны стрелкой) длиной более 200 нм.

Таннин-целлюлозный гель, приготовленный с использованием 10 мас.% порошковой целлюлозы, имеет плотно сшитую пространственную структуру с малыми порами (рис. 4а).

Для образца, содержащего 20 мас.% порошковой целлюлозы характерно наличие двух фаз (нижняя и верхняя) с различными морфологическими особенностями, формирующимися в процессе синтеза. Нижняя фаза образца ТЦП-20 имеет однородное строение с высокой плотностью глобулярных взаимосвязанных частиц нанометрового размера (рис. 4б). Верхняя фаза образца состоит из отдельных целлюлозных фибрилл длиной 0.2–0.5 мкм, беспорядочно

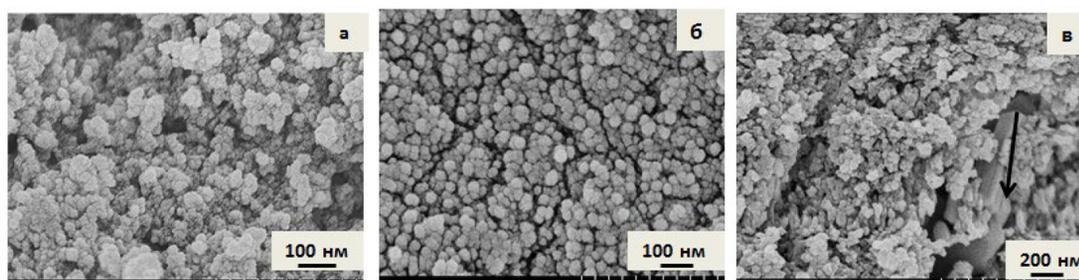


Рис. 3. СЭМ-изображения органических таннин-целлюлозных гелей, полученных с различным содержанием растворенной целлюлозы: а – 0, б – 10, в – 20 (мас.%); частицы целлюлозы показаны стрелкой

Fig. 3. SEM images of organic tannin-cellulose gels with different contents of cellulose solution: (a) 0, (b) 10, (c) 20 (wt %); cellulose particles are indicated by an arrow

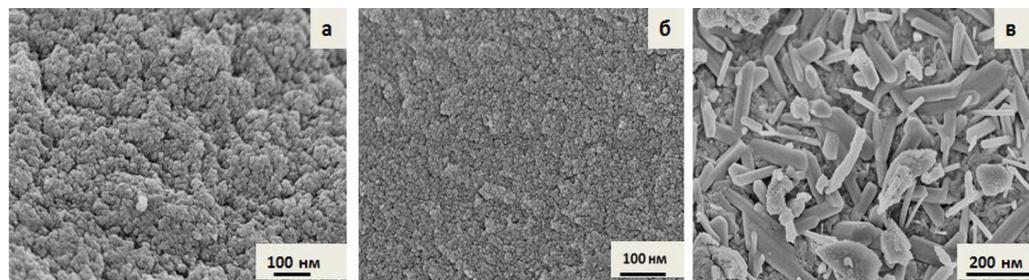


Рис. 4. СЭМ-изображения органических гелей с различным содержанием порошковой целлюлозы: а – 10 мас.%; б – 20 мас.% (нижняя фракция); в – 20 мас.% (верхняя фракция)

Fig. 4. SEM images of organic gels with different contents of powdered cellulose: a – 10 wt%; b – 20 wt% (lower fraction), c – 20 wt% (upper fraction)

расположенных на подложке из связанных частиц-глобул (рис. 4в). Частицы геля относительно равномерно распределяются по поверхности волокон целлюлозы.

Аналогичное фазовое расслоение наблюдали авторы [11] при введении 20 мас.% гидролизного лигнина в систему таннин-формальдегид. Проблему неоднородности структуры, возникающей при добавлении углеродных и целлюлозных волокон во время золь-гель процесса резорцина и формальдегида, отмечали в работе [17].

Следует отметить, что порошок целлюлозы имеет структуру пористой сетки из переплетенных волокон, аналогичную аэрогелю из целлюлозы [6, 14], в которой отсутствуют частицы исходной целлюлозы. В ходе реакции таннина и порошковой целлюлозы происходит преобразование целлюлозы в форму обрывочных волокон, вероятно, вследствие конкурирующих реакций сшивки между танином и формальдегидом и целлюлозой и формальдегидом. Подобный переход морфологии от сетчатой к фибриллярной с высокой плотностью взаимосвязанных частиц отмечен при формировании композитных органических аэрогелей из волокон нанофибриллярной целлюлозы и белков сои [18].

В работе [19] сообщается, что введение более 9 мас.% гидроксиэтилцеллюлозы в состав резорцин-формальдегидных аэрогелей препятствует формированию трехмерной сетчатой структуры в золь-гель-процессе. На формирование неоднородной структуры при получении композитных материалов на основе растворов гидратцеллюлозы указывается в работе [12].

Термическая устойчивость образцов полученных органических гелей была изучена методом термогравиметрии в атмосфере аргона. Кривые убыли массы (ТГ,%) и соответствующие им дифференциальные кривые скорости потери массы (ДТГ,%/мин) приведены на рис. 5а и 5б.

Профили ДТГ-кривых образцов исходной целлюлозы сосны (рис. 5а-1) и приготовленного на её основе целлюлозного порошка (рис. 5а-2) имеют узкую симметричную форму, которая отражает однородный характер термораспада. На начальном этапе разложения, когда образцы теряют 5 % своей массы, большую термостойкость проявляет исходная целлюлоза (267 °С

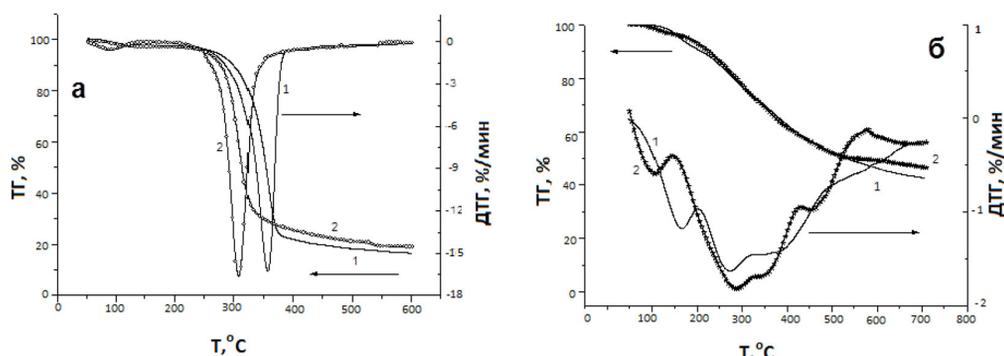


Рис. 5. Термограммы образцов (ТГ-ДТГ): а – целлюлозы сосны (1) и порошковой целлюлозы (2); б – гелей ТЦП-0 (1), ТЦП-10 (2)

Fig. 5. Thermograms of samples (TG-DTG): a – pine cellulose (1) and cellulose powder (2); b – gels TCP-0 (1), TCP-10 (2)

против 253 °С – для порошка целлюлозы). В обоих случаях полное разложение органического вещества завершается к 800 °С; и выход углеродного остатка в случае порошка целлюлозы составляет 17 мас.%, а в случае исходной целлюлозы – 14.6 мас.%.

ДТГ-профили разложения таннин-целлюлозного геля, содержащего 10 мас.% целлюлозного порошка (ТЦП-10), и геля из таннина (ТЦП-0) имеют более сложный вид по сравнению с ДТГ-кривыми целлюлозных образцов (рис. 5б). Образец ТЦП-10 на начальном этапе процесса терморазложения проявляет большую устойчивость, теряя около 5 % массы вещества при нагреве до 250 °С, тогда как 5 %-ная убыль массы для таннин-формальдегидного геля ТЦП-0 наблюдается при нагреве уже до 185 °С. Снижение массы в этом температурном диапазоне происходит, очевидно, вследствие удаления воды, этанола, формальдегида и других низкомолекулярных веществ.

На кривой ДТГ геля из таннина (ТЦП-0) имеется участок с неявно выраженными экстремумами интенсивной убыли массы в интервале температур между 280 и 380 °С (рис. 5б-1). Для таннин-целлюлозного геля ТЦП-10 наблюдается два более отчетливых пика максимальной скорости убыли массы при 295 и ~ 380 °С (рис. 5б-2).

Присутствие целлюлозы ускоряет деструкцию геля в этом температурном диапазоне: наблюдается более интенсивная скорость термораспада (–6.4 %/мин), чем в случае образца ТЦП-0 (–1.4 %/мин), и происходит более существенная убыль массы образца ТЦП-10 (61.0 против 14.2 мас.%). Это может указывать на существование менее прочных химических связей в структуре таннин-целлюлозного геля по сравнению с таннин-формальдегидным гелем, о высокой термо- и огнестойкости которого сообщалось в [10, 20]. Выходы углеродного остатка при нагреве до 800 °С составили 47.6 мас.% для таннин-формальдегидного и 43,4 мас.% – для таннин-целлюлозного гелей.

Выводы

Предложены методы получения новых видов таннин-целлюлозных органических гелей на основе таннинов лиственницы и целлюлозы сосны в виде раствора или порошка с использованием реакции золь-гель конденсации с формальдегидом. Установлено влияние содержания целлюлозы на плотность, пористую структуру, морфологию и термическую устойчивость таннин-целлюлозных гелей. Показано, что введение целлюлозы в виде 10–20 мас.% раствора в систему таннин-формальдегид оказывает более существенное влияние на развитие удельной поверхности гелей (от 4 м²/г до 87 и 118 м²/г), снижение насыпной плотности (от 0.64 до 0.21 и 0.24 г/см³), чем добавление порошка целлюлозы, приводящее к возрастанию удельной поверхности до 14.5 и 36.3 м²/г и плотности до 0.41 и 0.44 г/см³, соответственно для образцов с 10 % и 20 мас.% целлюлозы.

По данным методов СЭМ и БЭТ, органические нанопористые таннин-целлюлозные гели имеют шитую трехмерную структуру и представляют собой материалы с развитой мезопористой структурой. Показано, что вклад мезопор различного размера и формы можно регулировать, добавляя целлюлозу в виде раствора (преобладающий диаметр пор 10–30 нм), либо в твердом виде (преобладающий диаметр пор 5–10 нм).

Добавка 10 мас.% раствора целлюлозы способствует формированию однородной структуры таннин-целлюлозных гелей, образованной частицами округлой формы и размерами

до 50 нм. Добавление порошковой целлюлозы в количестве 20 мас.% вызывает фазовое расслоение таннин-целлюлозного геля.

Наличие 10 мас.% порошковой целлюлозы в составе геля повышает скорость его термораспада (–6.4 %/мин) в диапазоне 280–380 °С по сравнению с образцами гелей из таннина (–1.4 %/мин) и целлюлозы (–6.14 %/мин).

Список литературы / References

1. Zhao Sh., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nyström G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. 57, 7580–7608. <https://doi.org/10.1002/anie.201709014>.
2. Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review. *Chem Eng J* 2016, 300. 98–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>
3. Khalil H.P.S.A., Bhat A.H., Yusra A.F.I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr Polym.* 2012. 87, 963–979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
4. Zaman A., Huang F., Jiang M., Wei W., Zhou Z. Preparation, properties, and applications of natural cellulose aerogels: a review. *Energy and Built Environment* 2020. 1, 60–76. <https://doi.org/j.enbenv.2019.09.002>
5. Long L.-Y., Weng Y.-X., Wang Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers* 2018. 10, 623–651. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>
6. Li J., Wan C., Lu Y., Sun Q. Fabrication of cellulose aerogel from wheat straw with strong absorptive capacity. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering* 2014. 1(1), 46–52. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>
7. García D.E., Delgado N., Aranda F.L., Toledo M.A., Cabrera-Barjas G., Sintjago E.M., Escobar-Avellod D., Paczkowski S. Synthesis of maleilated polyflavonoids and lignin as functional bio-based building-blocks. *Ind. Crops Prod.* 2018. 123, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.065>
8. Amaral-Labat G., Grishechko L., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Kuznetsov B., Celzard A. Highly mesoporous organic aerogels derived from soy and tannin. *Green Chem.* 2012. 14, 3099–3116. <https://doi.org/10.1039/C2GC36263E>
9. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels. *Ind. Crops Prod.* 2013. 41, 347–355. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>].
10. Mikova N.M., Levanskiy 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 Convers Biorefin.* 2021. 11, 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>
11. 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, 109–122. [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 hydrolyzed lignin. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2021. 2, 109–122. (in Russ.)] <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021029635>
12. Егоров Ю.А., Шандрюк Г.А., Виноградов М.И., Левин И.С., Тавторкин А.Н., Куличихин В.Г. Композитные волокна на основе гидратцеллюлозы и поли-N-винилпирролидона, по-

лученные из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде. *Журнал прикладной химии*, 2022, 95, 1, 100–113. https://doi.org/10.31857/S_0044461822010121 [Egorov Yu A., Shandryuk G. A., Vinogradov M. I., Levin I. S., Tavtorkin A. N., Kulichikhin V. G. Composite fibers based on hydrated cellulose and poly-N-vinylpyrrolidone, prepared from cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2022. 95(1), 100–112. (In Russ)]

13. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. *Химия растительного сырья* 2014. 3. 35–40. [Levdansky V. A., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. An environmentally friendly process for producing a pulp product with a high content of alpha cellulose from spruce wood. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2014. 3, 35–40. (in Russ.)] <https://doi.org/10.14258/jcprm.1402035>

14. Yan L., Gao Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. *Cellulose* 2008. 15(6), 789–796. [10.1007/s10570-008-9233-5](https://doi.org/10.1007/s10570-008-9233-5)

15. Reichenauer G., Scherer G. W. Effects upon Nitrogen Sorption Analysis in Aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 2001. 236, 385–386. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7419>

16. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Systematic studies of tannin – formaldehyde aerogels: preparation and properties. *Sci Technol Adv Mater.* 2013. 14, 015001(13p). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/015001>

17. Yuelong Xu, Shasha Wang, Meifang Yan, Lihui Zhang, Zuozhao Zhai, Zhenfa Liu. Synthesis of carbon aerogels based on resorcinol–formaldehyde/hydroxyethyl cellulose/carbon fiber and its electrochemical properties. *J Porous Mater.* 2018. 25, 1505–1511. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0563-x>

18. Arboleda J. C., Hughes M., Lucia L. A., Laine J., Ekman K., Rojas O. J. Soy protein–nanocellulose composite aerogels. *Cellulose* 2013. 20, 2417–2426. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9993-4>

19. Yu X. Y., Ying G. G., Kookana R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *J Agric Food Chem.* 2006. 54(22), 8545–8550. <https://doi.org/10.1021/JF061354Y>

20. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G., Pizzi A., Torero J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polymer Degradation and Stability* 2011. 96(4), 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.014>