

УДК 547. 022. 1

Optimization of the Process of Synthesis of Lignin–Tannin–Formaldehyde Organic Aerogels

Liudmila I. Grishechko^a,

Nadezhda M. Mikova^a, Boris N. Kuznetsov^{*a,b}

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^bSiberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Received 27.03.2015, received in revised form 15.05.2016, accepted 02.06.2016

The method of experimental statistical analysis was applied to study the effect of concentration of lignin (X_1) and the pH of the reaction solution (X_2) on the values of specific parameters of the porous structure obtained organic lignin-tannin-formaldehyde (LTF) aerogels. Mathematical models relating the basic dependence of initial variables X_1 and X_2 with the predicted conditions to achieve the best performance of porosity (meso- and macropore volume) in LTF organic aerogels were obtained. Based on the evaluation of the mathematical model it was established that for $X_1 = 40,0\%$ and $X_2 = 2,2$ the maximum predicted value of the specific surface area of obtained organic aerogels is $587\text{ m}^2/\text{g}$. For factors $X_1 = 30\%$, and $X_2 = 2,54$, the maximum value of the pore volume is about $2,16\text{ cm}^3/\text{g}$. Predicted optimal conditions to achieve the maximum values of surface area and pore volume were consistent with the experimental results, that determines the feasibility of their using to predict the results of synthesis of LTF aerogels with desired structural characteristics.

Keywords: lignin, aerogel, optimization process, mathematical model, porous structure.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-212-220.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

Оптимизация процесса синтеза лигнин-танин-формальдегидных органических аэрогелей

Л.И. Гришечко^а, Н.М. Микова^а, Б.Н. Кузнецов^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

^бСибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Методом экспериментально-статистического анализа изучено влияние массового содержания лигнина в смеси танина с формальдегидом (X_1) и pH реакционного раствора (X_2) на значения параметров пористой структуры получаемых органических лигнин-танин-формальдегидных (ЛТФ) аэрогелей. Получены математические модели, связывающие зависимость основных исходных переменных X_1 и X_2 с прогнозируемыми условиями достижения максимальных значений удельной поверхности, общего объема пор в органических ЛТФ-аэрогелях. На основании оценки полученных математических моделей установлено, что при $X_1 = 40,0\%$ и $X_2 = 2,2$ прогнозируемое максимальное значение удельной поверхности аэрогелей составит $587\text{ м}^2/\text{г}$. При $X_1 = 30\%$ и $X_2 = 2,54$ прогнозируются условия формирования максимального объема пор аэрогеля, равного $2,16\text{ см}^3/\text{г}$. Прогнозируемые оптимальные условия для достижения максимальных значений удельной поверхности и объема пор находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента, что определяет целесообразность их использования для прогнозирования результатов синтеза ЛТФ-аэрогелей с заданными структурными характеристиками.

Ключевые слова: лигнин, аэрогель, процесс оптимизации, математическая модель, пористая структура.

Введение

Аэрогели – это семейство наноструктурированных пористых материалов, которые характеризуются высокими значениями пористости, удельной поверхности и низкими показателями плотности и теплопроводности. Аэрогели на основе резорцин-формальдегидных смол, приготовленные с использованием сверхкритической сушки, являются классическим вариантом органических аэрогелей [1, 2]. Как правило, их предшественники – органические гели – получают из фенольных соединений, способных вступать в реакцию поликонденсации с альдегидами. Формальдегид является наиболее часто используемым альдегидом в качестве сшивающего агента при приготовлении гелей [3, 4]. В последние годы углеродные аэрогели привлекают повышенное внимание исследователей из-за потенциальной возможности их применения в качестве суперконденсаторов, датчиков газа, абсорбентов и подложек для катализаторов [5-7]. Исследования в основном сосредоточены на поиске новых форм органических и углеродных аэрогелей, методов улучшения их наноструктуры и механических свойств [4].

Такие растительные полимеры, как целлюлоза [8, 9] и лигнин [10, 11], имеют хорошие перспективы использования в качестве сырья для получения аэрогелей из-за их возобновляемой природы, низкой стоимости и отсутствия токсичности. Лигнин – это биополимер с высоким содержанием углерода, который состоит из фенилпропановых структурных единиц, связанных между собой С–С- или С–О–С-связями. Хотя в состав лигнина входят многочисленные фенольные гидроксильные группы, его реакционная способность существенно ниже по сравнению с резорцином из-за высокой степени замещения бензольного кольца и стерических помех, вызванных сложностью его молекулярной структуры.

К настоящему времени имеется ряд работ, где лигнин использовался для частичного замещения резорцина при производстве лигнин-резорцин-формальдегидных [10, 12], лигнин-фенол-формальдегидных [13], лигнин-танин-формальдегидных [14] и лигнин-целлюлозных [15, 16] аэрогелей.

Основные характеристики аэрогелей, такие как плотность, текстура и свойства поверхности, могут регулироваться изменением трех основных параметров [4]: pH, концентрацией реагентов и условиями сушки.

В настоящей работе проведена математическая оптимизация процесса синтеза органических лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей для оценки влияния таких независимых факторов, как концентрация лигнина в реакционной смеси и pH раствора, на значения выходных параметров пористой структуры получаемых органических аэрогелей (удельная поверхность, общий объем пор, объем мезопор и объем макропор).

Экспериментальная часть

Синтез лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей был выполнен в три этапа: золь-гелевая полимеризация исходных органических компонентов (водный раствор – лигнин, танин, формальдегид и NaOH (в качестве катализатора)) при температуре 85 °С в течение 5 дней; замена растворителя на этанол (замещения водной фазы гидрогелей на спиртовую) в течение 3 дней; сушка их в токе углекислого газа, находящегося в сверхкритических условиях.

Целью математического моделирования являлась оптимизация условий синтеза, обеспечивающих наилучшие характеристики пористости при получении органических аэрогелей методом золь-гель-полимеризации лигнина и танина с формальдегидом при вариации pH исходного раствора.

Математическая обработка результатов выполнена средствами пакета прикладных программ Statgraphics CenturionXVI, блок DOE (Design of Experiment), процедура Response Surface [17].

Было исследовано влияние двух переменных факторов на свойства аэрогелей:

X_1 – содержание лигнина в исходной смеси;

X_2 – pH реакционного раствора.

Остальные условия эксперимента были фиксированы: температура смешивания реагентов, температура и продолжительность гелеобразования (5 сут при 85° С), способ сушки.

Результаты опытов представлены следующими выходными параметрами, характеризующими свойства аэрогелей:

$S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, м²/г (Y_1);

$V_{пор}$ – общий объем пор, см³/г (Y_2);

$V_{мезо}$ – удельный объем мезопор, см³/г (Y_3);

$V_{макро}$ – удельный объем макропор, см³/г (Y_4).

Текстурные характеристики органических ЛТФ аэрогелей измеряли методом равновесной адсорбции-десорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и микропористости ASAP 2020 (Micromeritics, США) в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,005 до 0,955.

Для определения удельной поверхности использовали интегральный метод Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ) [18]. Удельную поверхность исследуемых образцов рассчитывали с помощью программного обеспечения ASAP 2020 Micromeritics.

Результаты и обсуждение

Изучено влияние состава исходной смеси и величины pH на свойства получаемых органических ЛТФ аэрогелей (табл. 1).

Установлено, что величина pH и содержание лигнина в реакционной смеси оказывают значительное влияние как на физические характеристики аэрогелей (цвет, степень усадки, упругость, механическая прочность), так и на параметры их пористой структуры.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, удельная поверхность полученных органических аэрогелей варьируется от 40 до 600 м²/г. Объем мезо- и макропор, также общий объем пор уменьшаются с ростом величины pH. Причем изменение величины pH оказывает более значительное влияние на удельную поверхность и пористую структуру аэрогелей, чем вариация содержания лигнина в реакционной смеси. В целом, более высокие величины pH приводят к формированию более компактной структуры аэрогеля.

Таким образом, путем изменения соотношения компонентов в реакционной смеси и величины pH можно регулировать структуру и свойства получаемых органических ЛТФ-аэрогелей.

Таблица 1. Влияние состава исходной смеси: концентрации и соотношения компонентов и pH (исходных факторов) на выходные параметры пористой структуры

Исходные параметры		Уд. поверхность $S_{БЭТ}$, м ² /г Y_1	Объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г Y_2	Объем мезопор, $V_{мезо}$, см ³ /г Y_3	Объем макропор, $V_{макро}$, см ³ /г Y_4
Содержание лигнина, мас. % X_1	pH X_2				
40	2	598	1,28	0,33	0,72
40	4	570	1,16	0,36	0,58
40	6	390	1,25	0,30	0,80
40	8	350	0,99	0,15	0,70
40	10	40	0,45	0,01	0,45
30	2	589	2,13	0,67	1,20
30	4	547	2,12	0,78	1,09
30	6	450	1,88	0,61	1,03
30	8	390	1,46	0,42	0,42
30	10	50	0,76	0,01	0,75

Для определения оптимальных условий синтеза ЛТФ-аэрогелей, позволяющих достичь максимальных значений выходных параметров Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 , методом дисперсионного анализа [19] была проведена оценка влияния концентрации лигнина и pH на значения параметров получаемых аэрогелей.

Методом дисперсионного анализа предварительно была проведена оценка величины влияния концентрации лигнина и pH на значения параметров пористой структуры получаемых аэрогелей и предложены рекомендации оптимальных условий для достижения наилучших значений $S_{БЭТ}$ [19].

Получены математические модели, связывающие зависимость исходных параметров X_1 и X_2 с выходными параметрами пористой структуры органических ЛТФ аэрогелей:

$$Y_1 (S_{БЭТ}) = 485,85 + 1,47 X_1 + 58,72 X_2 - 0,505 X_1 X_2 - 8,78 X_2^2, \quad (1)$$

$$Y_2 (V_{пор}) = 5,365 - 0,112 X_1 - 0,1118 X_2 + 0,0079 X_1 X_2 - 0,0246 X_2^2, \quad (2)$$

$$Y_3 (V_{мезо}) = 2,180 - 0,0517 X_1 - 0,0488 X_2 + 0,00415 X_1 X_2 - 0,0133 X_2^2, \quad (3)$$

$$Y_4 (V_{макро}) = 3,095 - 0,0593 X_1 - 0,228 X_2 + 0,00575 X_1 X_2 - 0,00188 X_2^2. \quad (4)$$

Эти математические модели были использованы для построения поверхностей отклика выходных параметров $S_{БЭТ}, V_{мезо}, V_{макро}, V_{пор}$.

Приведенные на рис. 1 двумерные сечения трехмерной поверхности отклика наглядно иллюстрируют влияние содержания лигнина и величины pH на параметр пористости $S_{БЭТ}$. Точка «оптимума» соответствует максимальному прогнозируемому значению в изученной области факторного пространства ($S_{БЭТ} = 587 \text{ м}^2/\text{г}$). Это значение достигается в точке, которая соответствует следующим значениям переменных факторов: содержание лигнина (фактор X_1) 40,0 % и величина pH (фактор X_2) 2,19.

Предложенные на основании математического моделирования оптимальные условия для достижения максимальных значений $S_{БЭТ}$ находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными для образцов органических аэрогелей, получаемых при концентрации лигнина 40 и 30 мас. % при $\text{pH} = 2$, величина $S_{БЭТ}$ которых соответственно равна 598 и 589 $\text{м}^2/\text{г}$ (см. табл. 1).

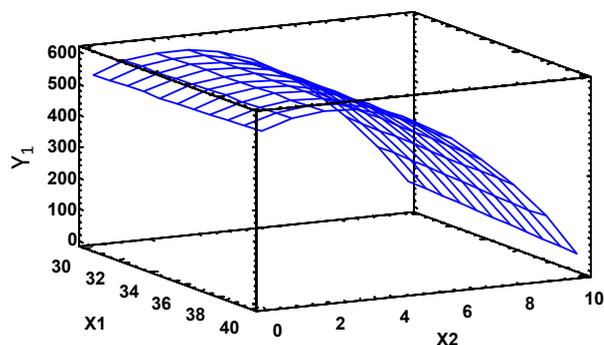


Рис. 1. Поверхность отклика выходного параметра $S_{БЭТ}$

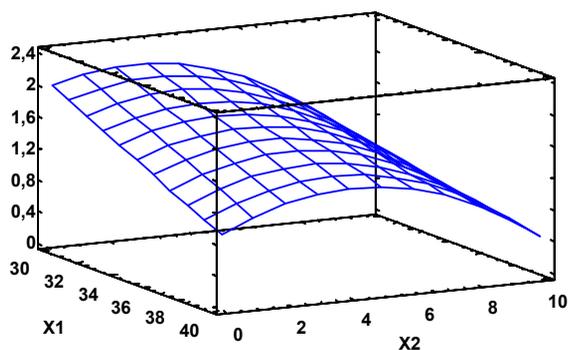


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра $V_{\text{пор}}$

Величина удельного объема пор органических лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей и величина образующих их структуру пор также зависят от соотношения исходных компонентов и варьируются в широких пределах. Зависимость $V_{\text{пор}}$ от независимых переменных факторов представлена в виде поверхности отклика на рис. 2.

Экспериментальными исследованиями установлено, что объем пор в аэрогелях изменяется как функция концентрации исходных реагентов. При постоянном содержании лигнина пористость материала в целом всегда падает, когда увеличивается pH.

На основании полученной математической модели и оптимального отклика получен прогноз оптимальных условий, при которых в органических ЛТФ-аэрогелях будут достигнуты условия формирования наибольшего удельного объема пор.

Максимальное значение общего объема пор прогнозируется при соблюдении следующих условий: содержание лигнина – 30,0 %, pH реакционного раствора – 2,54, прогнозируемая максимальная величина общего объема пор – 2,16 см³/г.

Поры в материалах аэрогелевого типа классифицируются в зависимости от их размера в соответствии с тремя основными группами: микропоры (размер пор < 2 нм), мезопоры (2-50 нм) и макропоры (> 50 нм) [20, 21].

Основной вклад в удельный объем пор ЛТФ аэрогелей вносят главным образом мезо- и макропоры. В табл. 1 дана характеристика пор, формирующих пористую структуру ЛТФ АГ в зависимости от концентрации лигнина и pH.

На рис. 3 приведены двумерные сечения трехмерных поверхностей, представленных в виде поверхности отклика выходного параметра $V_{\text{мезо}}$ и $V_{\text{макро}}$ от переменных факторов.

Максимальное прогнозируемое значение $V_{\text{мезо}} = 0,737$ см³/г в изученной области факторного пространства достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: содержание лигнина (фактор X1) 30,0 % и значение pH (фактор X2) 2,84 (рис. 3а).

Максимальное прогнозируемое значение $V_{\text{макро}} = 1,25$ см³/г достигается в точке, соответствующей содержанию лигнина (фактор X1) 30,0 % и величине pH (фактор X2) 1,52 (рис. 3б).

Таким образом, наиболее существенные линейные корреляции существуют между общим объемом пор и объемом мезопор, двумерные сечения поверхности отклика которых имеют подобный вид. Также установлено, что их максимальные значения достигаются при близких

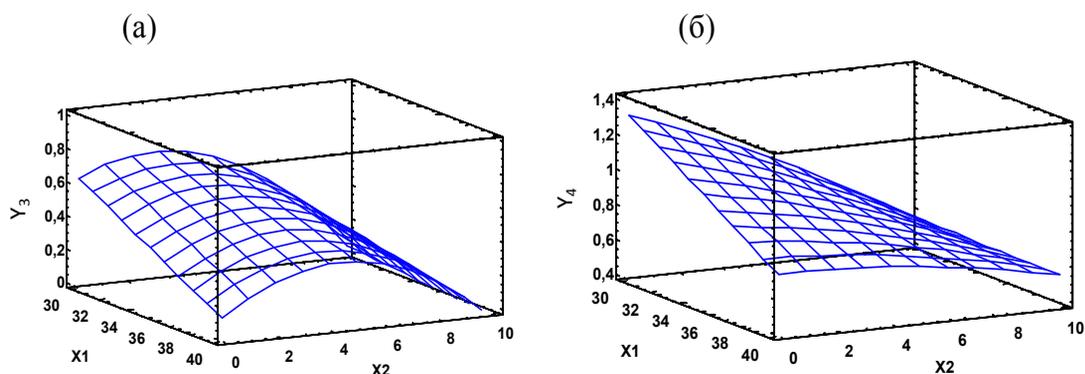


Рис. 3. Поверхность отклика выходных параметров $V_{\text{мезо}}$ (а) и $V_{\text{макро}}$ (б)

параметрах. Эти условия близки к экспериментальным, при которых достигается максимум объема мезопор ($V_{\text{мезо}} = 0,67 \text{ см}^3/\text{г}$).

Формулировка задачи оптимизации процесса синтеза лигнин-танин-формальдегидных органических аэрогелей заключается в том, чтобы в пределах изученного факторного пространства найти условия, обеспечивающие получение органического геля с максимальной удельной поверхностью и с удельным объемом мезопор не менее $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Математическая формулировка этой задачи в терминах нелинейного программирования заключалась в следующем:

целевая функция

$S_{\text{БЭТ}} \rightarrow \max;$

ограничения других выходных параметров

$V_{\text{мезо}} \geq 0,4;$

ограничение области поиска

$30 \leq \text{содержание лигнина} \leq 40;$

$2 \leq \text{pH} \leq 10;$

значения $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{мезо}}$ задаются уравнениями (1) и (3) соответственно.

Решение задачи (округленное до двух значащих цифр в соответствии с точностью прогноза по математическим моделям), найденное градиентным методом в программной среде Microsoft Excel [22]:

содержание лигнина = 30;

pH = 2,8.

Прогнозируемые математическими моделями значения выходных параметров процесса (свойств органических аэрогелей):

- удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ (Y_1) $583 \text{ м}^2/\text{г}$;
- объем пор $V_{\text{пор}}$ (Y_2) $2,16 \text{ см}^3/\text{г}$;
- объем мезопор $V_{\text{мезо}}$ (Y_3) $0,74 \text{ см}^3/\text{г}$;
- объем макропор $V_{\text{макро}}$ (Y_4) $1,15 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, предсказанные уравнениями регрессии значения выходных параметров, характеризующих пористую структуру получаемых органических лигнин-танин-

формальдегидных аэрогелей, отражают адекватность полученных математических моделей, связывающих значения выходных факторов и результаты эксперимента, что оправдывает целесообразность их использования для прогнозирования условий синтеза ЛТФ-аэрогелей с заданными структурными характеристиками.

Заключение

Получены математические модели, связывающие зависимость основных исходных переменных (содержание в реакционной смеси лигнина и величины pH) с выходными параметрами пористой структуры органических ЛТФ-аэрогелей: $S_{БЭТ}$, $V_{пор}$, $V_{мезо}$, $V_{макро}$.

Оптимальное прогнозируемое значение $S_{БЭТ} = 587 \text{ м}^2/\text{г}$ достигается, согласно вычислениям по математической модели, в точке «оптимума», соответствующей следующим значениям переменных факторов: содержание лигнина (фактор X_1) 40,0 % и величины pH (фактор X_2) 2,19.

Определены оптимальные условия, при которых в полученных ЛТФ органических аэрогелях достигается максимальная величина объема пор ($2,16 \text{ см}^3/\text{г}$) $V_{пор}$: содержание лигнина – 30,0 % и величина pH 2,54.

Максимальное прогнозируемое значение $V_{мезо} = 0,74 \text{ см}^3/\text{г}$ в изученной области факторного пространства достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация лигнина (фактор X_1)= 30,0 % и величина pH (фактор X_2) 2,84.

Установлено, что прогнозируемые условия достижения наилучших характеристик пористости органических ЛТФ аэрогелей ($S_{БЭТ}$, $V_{пор}$) совпадают с экспериментально полученными значениями.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10326).

Список литературы

1. Al-Muhtaseb S. A., Ritter J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15(2), P. 101-114.
2. Job N., Panariello F., Marien C. M., et al. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 325, P. 24-34.
3. Gaca K. Z., Sefcik J. Mechanism and kinetics of nanostructure evolution during early stages of resorcinol-formaldehyde polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 406, P. 51-59.
4. Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. M. *Aerogels Handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies*. New York: Springer-Verlag, 2011. 932 p.
5. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G. Adsorption by Carbon Gels. In: Tascon JMD editor, *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier; Oxford; 2012, p. 207-244.
6. Job N., Heinrichs B., Lambert S., Pirard J., Colomer J., Vertruyen B., et al. Carbon xerogels as catalyst supports: Study of mass transfer. *AIChE J*. 2006. 52(8), P. 2663-76.

7. Calvo E. G., Lufrano F., Arenillas A., Brigandi A., Menendez J. A., Staiti P. Effect of unequal load of carbon xerogel in electrodes on the electrochemical performance of asymmetric supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemisty*. 2014. Vol. 44, P. 481-489.
8. Fischer F., Rigacci A., Pirard R., et al. Cellulose-based aerogels. *Polymer*. 2006. Vol. 47(22), P. 7636-7645.
9. Bartosz G., Claudia H., Sandrine B. F., Dominique B., Nathalie J., Arnaud R., et al. Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 2297-307.
10. Chen F., Li J. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin. *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 113-116. P. 1837-1840.
11. Nishida M., Uraki Y., Sano Y. Lignin gel with unique swelling property. *Bioresource Technology*. 2003. Vol. 88(1), P. 81-3.
12. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin – resorcinol – formaldehyde copolymer. *Bioresources*. 2011. Vol. 6(2). P. 1262-1272.
13. Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Celzard A. Lignin-phenol-formaldehyde aero- and cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 168. P. 19-29.
14. Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., et al. New tannin – lignin aerogels. *Industrial Crops and Products* 2013; Vol. 41, P. 347-55.
15. Ciolacu D., Oprea A. M., Anghel N., Cazacu G., Cazacu M. New cellulose–lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols. *Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 32. P. 452-463.
16. Aaltonen O., Jauhiainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers* 2009. Vol. 75(1). P. 125-129.
17. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск: СибГТУ- Кларетианум, 2003. 246 с. [Pen R. Z. Experimental Design in Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk, 2014. 293 p.]
18. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60, P. 309–319.
19. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск, 2014. 293 с.
20. Dubinin M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*. 1989. Vol. 3, P. 457-467.
21. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 132(3), P. 572–575.
22. Курицкий Б. Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel в примерах. СПб, 1997. 384 с. [Kuritskij B. Ya. The search for optimal solutions by means of Excel in the examples. St. Petersburg, 1997. 384 p.]