

DOI: 10.17516/1998-2836-0271

УДК 544.774.2

Synthesis and Sulfation with Sulfamic Acid of Aerogels Based on Birch-Wood and Cotton Celluloses

**Boris N. Kuznetsov^{a, b}, Natalia Yu. Vasilyeva^{*a, b},
Nadezhda M. Mikova^a and Anatolii M. Zhizhaev^a**

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

*^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 14.12.2021, received in revised form 11.01.2022, accepted 13.01.2022

Abstract. Firstly, the structure and properties of cellulose aerogels produced from birch-wood and cottoncellulose and of, and products of their sulfation with a non-toxic sulfamic acid-urea complex in an environmentally safe solvent – a mixture of polyethylene glycol and sodium hydroxide are compared. Aerogels based on birch and cotton celluloses have similar values of apparent density (0,071–0,078 g/cm³) and porosity (near 95 %). The products of sulfating of cellulose aerogels, in contrast to the original birch and cotton celluloses, are completely soluble in water. Their yield and degree of substitution are higher when using birch cellulose aerogel. By drying the dissolved products of sulfating of cellulose aerogels, smooth and transparent films were produced. The structure and morphology of the obtained aerogels and films were established by methods of scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Birch cellulose aerogel (BCA) has a reticular microfibrillated porous structure, and cotton cellulose aerogel (CCA) has a spongy structure in which more cavities and cracks are observed than in the case of CCA. The surface of the film of sulfated BCA is formed by particles with a length 100–200 nm and width of 50–70 nm, and the films of sulfated CCA is formed by spherical particles with a diameter of 70–100 nm. The developed methods for obtaining sulfated cellulose films can be used in medicine to create anticoagulant coatings.

Keywords: aerogels, cellulose, birch-wood, cotton, sulfation, sulfamic acid, urea, polyethylene glycol, films, structure.

© 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: bnk@icct.ru, vasilyeva.nata@mail.ru

Acknowledgements. The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21–13–00250> using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

The authors are grateful to Senior Researcher, Ph.D. A. A. Karacharov for AFM measurements of films from products of sulfated aerogels.

Citation: Kuznetsov, B.N., Vasilyeva, N. Yu., Mikova, N.M., Zhizhaev, A. M. Synthesis and sulfation with sulfamic acid of aerogels based on birch-wood and cotton celluloses. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 57–68. DOI: 10.17516/1998-2836-0271

Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка

Б. Н. Кузнецов^{а, б}, Н. Ю. Васильева^{а, б},
Н. М. Микова^а, А. М. Жижаев^а

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ Красноярский научный центр
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Впервые проведено сопоставление строения и свойств целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка в среде экологически безопасного растворителя – водного раствора полиэтиленгликоля и гидроксида натрия, а также продуктов их сульфатирования аэрогелей нетоксичным комплексом сульфаминовая кислота – мочевины. Аэрогели на основе целлюлоз березы и хлопка имеют близкие значения кажущейся плотности (0,071–0,078 г/см³) и пористости (около 95 %). Продукты сульфатирования целлюлозных аэрогелей в отличие от исходных целлюлоз березы и хлопка полностью растворимы в воде, причем их выход и степень замещения выше при использовании аэрогеля из целлюлозы березы. Путем сушки растворенных продуктов сульфатирования целлюлозных аэрогелей получены гладкие и прозрачные пленки. Строение и морфология полученных аэрогелей и пленок установлены с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Аэрогель из целлюлозы березы (АЦБ) имеет сетчатую микрофибриллированную пористую структуру, а аэрогель из целлюлозы хлопка (АЦХ) – губчатую структуру, в которой наблюдается больше полостей и трещин, чем в образце АЦХ. Поверхность пленки, полученной на основе сульфатированного АЦБ, сформирована частицами длиной 100–200 нм и шириной 50–70 нм, а пленки на основе сульфатированного АЦХ – частицами сферической формы с диаметром 70–100 нм. Разработанный способ получения сульфатированных целлюлозных пленок может использоваться в медицине при создании антикоагулянтных покрытий.

Ключевые слова: аэрогели, целлюлоза, древесина березы, хлопок, полиэтиленгликоль,

сульфатирование, сульфаминовая кислота, мочевины, пленки, строение.

Благодарности. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21-13-00250> с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность ст.н.с., к.х.н. А. А. Карачарову за АСМ- измерения пленок из продуктов сульфатированных аэрогелей.

Цитирование: Кузнецов, Б. Н. Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка / Б. Н. Кузнецов, Н. Ю. Васильева, Н. М. Микова, А. М. Жижаяев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 57–68. DOI: 10.17516/1998-2836-0271

Введение

Целлюлоза, являясь возобновляемым биополимером, все шире используется для получения новых материалов с уникальными свойствами. В частности, в последние годы возрастает интерес к синтезу целлюлозных аэрогелей [1, 2]. Эти аэрогели имеют хорошие перспективы использования в медицине, пищевой промышленности, в качестве изоляционных материалов и в других областях [3, 4].

Целлюлозные аэрогели (ЦА) представляют собой пористые материалы с сетчатой структурой [5, 6], которая сформирована целлюлозными нановолокнами с высоким соотношением длина/диаметр. В качестве исходного материала при синтезе аэрогелей обычно используют микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) или альфа-целлюлозу [7].

Синтез органического аэрогеля включает стадии приготовления раствора целлюлозы, гелеобразования, коагуляции, замены растворителя и сушки, как правило, в сверхкритических условиях [8]. Однако кристаллическую целлюлозу трудно растворить в простых растворителях. Растворитель должен быть способен разрушать межмолекулярные водородные связи в целлюлозе, одновременно сохраняя ее полимерную структуру. В качестве растворителей полисахаридов могут применяться ионные жидкости органической, неорганической или смешанной природы [9].

Для получения гомогенных растворов целлюлозы часто используют водные растворы щелочей, в частности NaOH [10]. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) представляет собой экологически безопасное соединение и его водные растворы и двухфазные смеси с NaOH, рассматриваются в качестве зеленой системы растворителей [11, 12].

Растворимость целлюлозы можно повысить путем ее сульфатирования. Сульфатированные целлюлозы могут использоваться в качестве загустителей, сорбентов, ионообменных материалов в биотехнологических, медицинских и других областях [13]. Традиционные методы сульфатирования целлюлозы основаны на использовании токсичных и коррозионно агрессивных реагентов: серной кислоты, триоксида серы или его комплексов с различными основными реагентами, хлорсульфоновой кислоты [14].

Мягким сульфатирующим агентом с низкой токсичностью является сульфаминовая кислота [15]. В работе [16] для сульфатирования микрокристаллической целлюлозы использовали смесь сульфаминовой кислоты с мочевиной, а в качестве растворителей – ДМФА и диглим.

Сообщается об использовании сульфаминовой кислоты в составе эвтектического растворителя при сульфатировании целлюлозы [17].

Несмотря на значительное количество публикаций по синтезу целлюлозных аэрогелей, в литературе практически отсутствует информация о поведении целлюлозных аэрогелей в реакции сульфатирования.

В настоящей работе для синтеза целлюлозных аэрогелей использовали целлюлозу высокой чистоты, выделенную из древесины березы, которая принадлежит к числу наиболее распространенных пород деревьев в России. Целлюлозу получали с применением экологически безопасных методов каталитической пероксидной делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Для сравнения использовали хлопковую микрокристаллическую целлюлозу.

Целью работы являлось сопоставление строения и свойств целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка, а также продуктов сульфатирования этих аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты – мочевины.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения целлюлозных аэрогелей использовали облагороженную целлюлозу из древесины березы и хлопковую целлюлозу фракции (0.1–0.25 мм). Облагороженную целлюлозу получали пероксидной делигнификацией древесины березы в среде «уксусная кислота-вода» в присутствии суспензированного катализатора TiO_2 и последующей обработкой водным раствором NaOH по методике, аналогичной [7].

Химический состав целлюлозы березы: целлюлоза 95,3, лигнин 1,2, гемицеллюлоза 3,5; состав хлопковой целлюлозы: целлюлоза 97,0, лигнин 0,9, гемицеллюлоза 2,1 (мас.%).

Приготовление целлюлозных аэрогелей осуществляли в соответствии с методом, описанным в работе [11], который включает следующие стадии: растворение целлюлозы, замораживание-оттаивание, регенерация, отмывка и сушка. В типичном эксперименте целлюлозу (1 г) смешивали с водным раствором $\text{NaOH}/\text{PEG-4000}$ (9: 1 по массе) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 6 ч. Суспензию подвергали двукратной процедуре замораживания при минус 15–18 °С и оттаивания при комнатной температуре с получением гомогенного раствора. Выделение гидрогеля из полученного раствора целлюлозы проводили путем последовательного добавления 1 нормального раствора HCl . После завершения осаждения гидрогель отмывали дистиллированной водой до отсутствия остаточных Cl^- -ионов. Осадок отделяли центрифугированием (5000 об / мин), промывали его дважды трет-бутиловым спиртом и сушили при минус 43 °С в течение 24 ч в вакууме с использованием аппарата сублимационной сушки.

Выход целлюлозного аэрогеля рассчитывали по формуле $Y=(M/M_{\text{исх}})\times 100$, где Y – выход продукта, % мас; M – вес аэрогеля на абсолютно сухую массу (а.с.м), г; $M_{\text{исх}}$ – вес исходной целлюлозы, г.

Сульфатирование целлюлозы и целлюлозных аэрогелей проводили следующим образом. Смесь сульфаминовой кислоты ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) и мочевины (NH_2CONH_2) в мольном соотношении 1:3 помещали в термостойкий стеклянный стакан объемом 100 мл и перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 80° С в течение 30 мин. Затем к смеси добавляли

целлюлозу или целлюлозный аэрогель до мольного соотношения целлюлозы: сульфаминовая кислота, равному 1:10. Реакционную смесь нагревали до 90° С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Смесь охлаждали при перемешивании до комнатной температуры, добавляли к ней дистиллированную воду в объеме, равном объему реакционной массы, и нейтрализовывали раствором аммиака до pH 7–8. Очистку полученной аммониевой соли сульфатированной целлюлозы проводили путем диализа на целлофане против дистиллированной воды в течение 10–15 ч, меняя воду с интервалом 1–2 ч. При необходимости раствор упаривали под вакуумом на ротационном испарителе до 1/5 объема и высушивали на воздухе. Если содержимое диализного мешка представляло взвесь, то ее центрифугировали в течение 15 мин при скорости 10000 об/мин, отделяли гелеобразный нижний слой от раствора и высушивали на воздухе. Водный раствор упаривали под вакуумом на ротационном испарителе до 1/5 объема и высушивали на воздухе.

Выход сульфатированных целлюлоз и целлюлозных аэрогелей рассчитывали по формуле, исходя из содержания серы:

$$\text{Выход(\%)} = \frac{m_{\text{сц}}(32 - 0,97 \times S)}{32 \times m_{\text{ц}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{сц}}$ – масса сульфатированного целлюлозного продукта, г; $m_{\text{ц}}$ – масса исходного целлюлозного образца; S – содержание серы (мас. %); 32 – атомная масса серы, г/моль; 97 – молекулярная масса аммоний сульфатной группы, г/моль.

Степень сульфатирования CC (число сульфатных групп, приходящихся на одну ангидридоглюкозную единицу) рассчитывали по формуле

$$CC = \frac{162 \times S}{3200 - 97 \times S}, \quad (2)$$

где S – содержание серы (мас. %); 162 – молекулярная масса ангидридоглюкозной единицы, г/моль, 3200 – 100 атомных масс серы, г/моль; 97 – молекулярная масса аммоний сульфатной группы, г/моль.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (Германия).

Кажущуюся плотность целлюлозных аэрогелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям, исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему.

Общую пористость аэрогелей рассчитывали по формуле

$$П(\%) = 1 - (P_{\text{каж}} / P_{\text{ист}}) \times 100\%, \quad (3)$$

где $П(\%)$ – общая пористость, $P_{\text{каж}}$ – насыпная плотность аэрогелей, $P_{\text{ист}}$ – плотность нановолокон кристаллической целлюлозы, принятая равной 1.6 г/см³ [6].

Микроструктуру исходных целлюлоз, аэрогелей и сульфатированных аэрогелей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах на приборе ТМ-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).

АСМ измерения пленок из продуктов сульфатированных аэрогелей проводили с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P 47 (НТ-МДТ, Москва) при средней резонансной частоте 170 кГц и силовой константе 6 Н/м. Прозрачные пленки образцов получали испарением их водных растворов, нанесенных на предварительно обновленную плоскую подложку из высокоориентированного пиролитического графита. Скорость сканирования 40–55 мкм/с, разрешение получаемого изображения 256×256 точек в области сканирования.

Результаты и обсуждение

Для синтеза целлюлозных аэрогелей (ЦА) использовали экологически безопасные растворы NaOH/полиэтиленгликоль. Из литературы известно [11,12], что полиэтиленгликоль (ПЭГ) способствует растворению целлюлозы и предотвращает повторную ассоциацию ее растворенных молекул. Синтез аэрогелей из растворов целлюлозы включает этапы растворения, гелеобразования, замену растворителя и лиофильную сушку.

После двукратного цикла замораживания образцов целлюлозы в морозильной камере при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч и последующего медленного оттаивания при комнатной температуре получали прозрачные растворы образцов. После стадий регенерации, отмывки и сушки полученные органические целлюлозные аэрогели были ослепительно белыми, полностью непрозрачными и имеют сейчас порошкообразный вид. Образец из древесной целлюлозы представляет собой однородный пушистый материал, а образец из целлюлозы состоит из мелких крупинок, которые деформируются при надавливании с образованием расплюснутых частиц. Некоторые сведения об элементном составе и кажущейся плотности исходных целлюлоз и полученных из них аэрогелей приведены в табл. 1. Содержание кислорода (*Odif) рассчитано по разнице.

Образцы целлюлозных аэрогелей получены с примерно одинаковым выходом (89–90.5 % мас) и имеют близкие значения насыпной (кажущейся) плотности: 0.071 г/см^3 для аэрогеля из ЦБ и 0.078 г/см^3 для аэрогеля из ЦХ. По данным элементного анализа, содержание основных элементов в образцах целлюлозных аэрогелей практически не изменилось после стадий растворения и регенерации. Рассчитанная пористость аэрогелей из целлюлоз березы и хлопка близка к 95 %.

Известно, что малотоксичная смесь сульфаминовой кислоты и мочевины может использоваться в качестве эффективного сульфатирующего агента для получения сульфати-

Таблица 1. Элементный состав и кажущаяся плотность целлюлоз и аэрогелей

Table 1. Elemental composition and apparent density of celluloses and aerogels

Образец	Содержание элементов, мас.%			Плотность П, г/см ³
	С	Н	*Odif	
Целлюлоза березы (ЦБ)	42.70	6.28	51.02	0.095
Целлюлоза хлопка (ЦХ)	43.06	6.31	50.63	0.230
Аэрогель из ЦБ	42.67	6.26	51.07	0.071
Аэрогель из ЦХ	42.73	6.29	50.98	0.078

рованной целлюлозы [16], однако полученные сульфатированные продукты плохо растворимы в воде.

В настоящей работе показана возможность получения водорастворимых сульфатов целлюлозы путем сульфатирования целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты и мочевины (мольное соотношение 1:3) при температуре 90 °С в течение двух часов. Для сравнения в этих же условиях осуществляли сульфатирование исходных целлюлоз березы и хлопка.

При сульфатировании исходных целлюлоз получены две фракции продуктов, состоящие из водорастворимых и нерастворимых в воде сульфатов целлюлозы с различным содержанием сульфатных групп. Фракции сульфатированных целлюлоз были разделены центрифугированием. Обнаружено, что нерастворимый и водорастворимый сульфаты из целлюлозы хлопка имеют меньшую степень замещения по сравнению с сульфатами из целлюлозы березы (табл. 2).

При сульфатировании целлюлозных аэрогелей образуются только водорастворимые продукты в форме аммонийных солей (табл. 2). Аэрогель из целлюлозы березы отличается более высокой реакционной способностью в процессе сульфатирования по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка. Продукт его сульфатирования образуется с выходом 83,2 мас.% и имеет степень замещения 1,01.

Поскольку содержание азота в аммонийных солях сульфатированных целлюлозных продуктов выше, чем содержание серы, то, очевидно, в процессе сульфатирования наряду с сульфатами образуются карбаматы целлюлозы.

В процессе сульфатирования целлюлозных аэрогелей в среде сульфаминовая кислота – мочевина аэрогели переходят в растворенное состояние. Последующая сушка растворенных продуктов приводит к образованию гладких и прозрачных пленок.

Сопоставляя полученные нами результаты с данными работы [17], можно сделать вывод о большей реакционной способности в процессе сульфатирования полученных целлюлозных аэрогелей по сравнению с целлюлозными волокнами. Иллюстрацией этому является наблюдаемое различие в степени сульфатирования целлюлозных материалов

Таблица 2. Результаты сульфатирования целлюлоз и целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты – мочевины

Table 2. Results of sulfation of celluloses and cellulose aerogels with a mixture of sulfamic acid and urea

Образец	Содержание серы, ммоль/г		Содержание азота, ммоль/г		Выход продукта сульфатирования, мас.%		Степень сульфатирования, СС	
	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O
Целлюлоза хлопка	2,97	0,75	4,19	1,04	41,1	50,1	0,67	0,13
Целлюлоза березы	3,93	1,5	4,83	1,78	41,2	42,7	1,01	0,28
Аэрогель из целлюлозы хлопка	3,46		4,98		73,0		0,85	
Аэрогель из целлюлозы березы	3,93		4,64		83,2		1,01	

и в температуре процесса сульфатирования. Если при сульфатировании целлюлозных волокон при температуре 150° С степень сульфатирования не превышает 0,68, то в случае сульфатирования целлюлозных аэрогелей достигается степень сульфатирования 1,01 уже при температуре 90° С.

Наблюдаемая повышенная реакционная способность целлюлозных аэрогелей в процессе сульфатирования по сравнению с исходными целлюлозами (табл. 2), очевидно, обусловлена увеличением количества доступных для атаки сульфатирующим реагентом гидроксильных групп за счет развитой поверхности аэрогелей.

Морфология поверхности исходных целлюлоз и микроструктура полученных из них аэрогелей изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образец исходной целлюлозы березы (рис. 1а) состоит из гладких и достаточно прямых пучков фибрилл длиной до 200 мкм и более, собранных в продольные параллельно идущие цепи шириной 20–40 мкм. Целлюлозные волокна хорошо различимы и слабо переплетены между собой.

Морфология поверхности образца хлопковой целлюлозы (рис. 1б) представлена набором отдельных агрегатов фибрилл – клубков из волокон различного размера и искаженной формы. Индивидуальные волокна плохо различимы, их длина в среднем не превышает 50–70 мкм, а ширина – 20–30 микрон.

СЭМ-изображения образцов аэрогелей, полученных из березовой и хлопковой целлюлоз, приведены на рис. 2. Отсутствие на снимках каких-либо отдельных нерастворенных агрегатов частиц указывает на то, что практически вся целлюлоза включена в структуру полученных аэрогелей.

Аэрогель из целлюлозы березы (рис. 2а) имеет трехмерную сетчатую микрофибриллированную структуру. Его морфология подобна паутине, образованной из случайно ориентированных нанофибрилл целлюлозы (рис. 2а, низ). Толщина волокон, образующих стенки клеточной ячейки (диаметр пучка нанофибрилл), составляет в среднем 50–100 нм, а длина – до 100–200 нм. Увеличение СЭМ-изображения позволяет обнаружить, что преобладающий размер пор в этом образце аэрогеля находится в диапазоне 10–50 нм (рис. 2а, верх). Подобные размеры на-

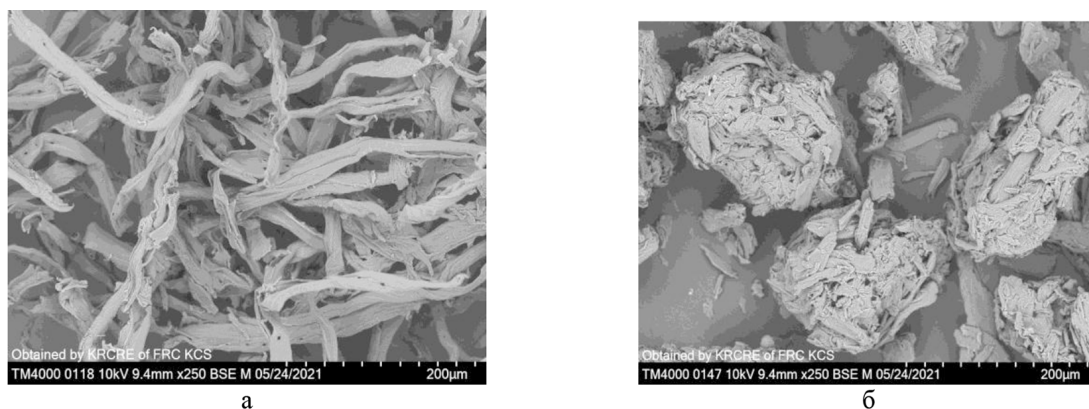


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов целлюлозы из древесины березы (а) и хлопка (б) (увеличение $\times 250$ раз/)

Fig. 1. SEM images of cellulose samples from birch wood (a) and cotton (b) (magnification $\times 250$ times/)

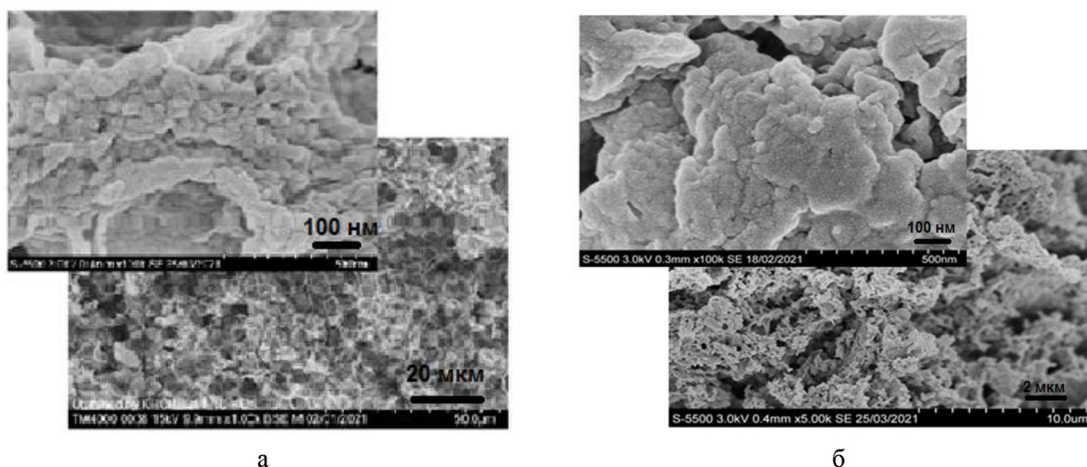


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов аэрогелей из целлюлозы древесины березы (а) и хлопка (б) (сняты при различном увеличении)

Fig. 2. SEM images of aerogel samples from birch wood cellulose (a) and cotton (b) (taken at different magnifications)

новолокон, образующих нерегулярную сетчатую структуру, отмечены для гидрогелей, полученных окислительным гидролизом крафт-целлюлозы [18–30].

Образец аэрогеля из целлюлозы хлопка имеет губчатую трехмерную структуру (рис. 2б, низ), в которой имеется больше полостей и трещин, чем в аэрогеле из целлюлозы березы. Однако снимки поперечных срезов этого образца указывают на присутствие в его внутренней части более однородно ориентированных структур. Они состоят из уложенных в пласти (слои) компактных наночастиц, образующих поры и полости размером от 50 до 100 нм и более (рис. 2б, верх).

О наблюдаемых различиях в морфологии поверхности и внутренней части целлюлозных аэрогелей сообщалось в работах [19–31]. По мнению авторов, причина частичной деградации поверхности может быть вызвана либо условиями сушки (например, при резкой заморозке), либо резким изменением pH среды при регенерации.

Исходя из анализа СЭМ-снимков можно сделать предположение, что сетчатая трехмерная структура образца аэрогеля из древесной целлюлозы, сформированная из гибких и переплетенных цепочек наночастиц, является более ветвистой по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка. Формирование сложной хаотичной структуры аэрогельных материалов из целлюлозы ели наблюдалось в работах [9–12].

Пленки сульфатированных целлюлозных аэрогелей представляют собой малопористый материал с однородной и ровной поверхностью. При большом увеличении СЭМ-изображений (до 100000 и 200000 раз) на внешне гладкой поверхности пленок наблюдаются неровности и трещины шириной 2–5 нм (рис. 3).

Методом АСМ изучена морфология поверхности пленок, полученных из продуктов сульфатирования целлюлозных аэрогелей. Поверхность пленки из продуктов сульфатирования аэрогеля из целлюлозы березы (рис. 4–2а, 2б) сформирована агрегатами частиц шириной около 50–70 нм и длиной около 100–200 нм. Поверхность пленки сульфатированного аэрогеля

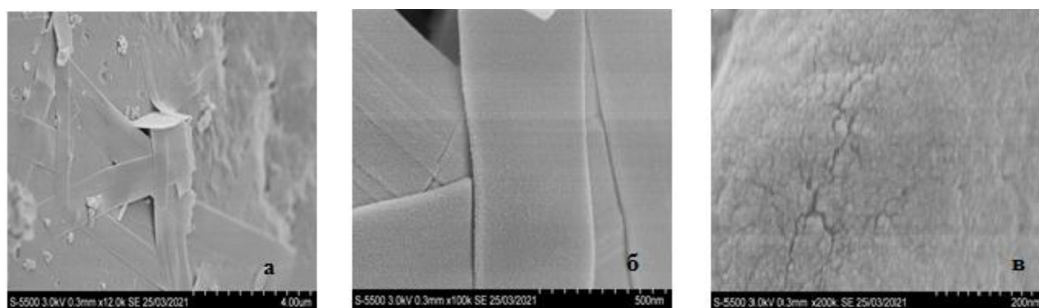


Рис. 3. СЭМ-изображения пленок сульфатированных аэрогелей из целлюлоз березы (а, б) и хлопка (в) (увеличение 2000 (а), 100000 (б) раз и 200000 (в) раз)

Fig. 3. SEM images of sulfated aerogel films from (a, b) birch and (c) cotton celluloses (magnification 2000 (a), 100000 (b) times and 200000 (c) times)

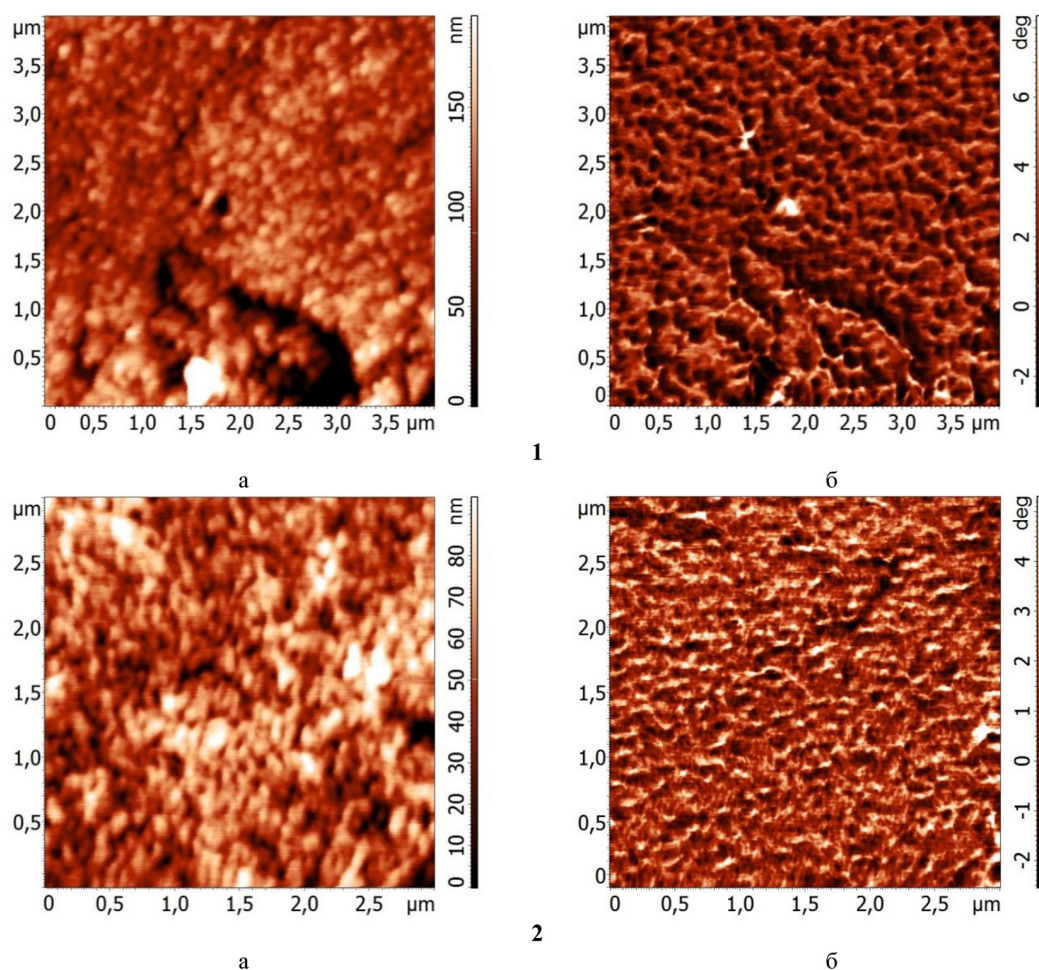


Рис. 4. Типичные АСМ-изображения пленок, полученных из продуктов сульфатирования аэрогелей из целлюлозы хлопка (1) и древесины березы (2); а – рельеф, б – фазовый контраст

Fig. 4. Typical AFM images of films obtained from the products of sulfation of aerogels from cotton cellulose (1) and birch wood (2); a – relief, b – phase contrast

из целлюлозы хлопка сформирована достаточно однородными частицами сферической формы со средним диаметром 70–100 нм, плотно прилегающими друг к другу (рис. 4–1а, 1б). Поверхность изученных пленок достаточно однородна и не содержит посторонних примесей.

Заключение

Впервые сопоставлено строение и свойства целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка, а также продуктов сульфатирования этих гелей нетоксичной смесью сульфаминовая кислота-мочевина.

Несмотря на различие в плотности исходных целлюлоз из древесины березы (0,095 г/см³) и хлопка (0,230 г/см³), аэрогели, полученные на их основе с выходом 89,0 и 90,5 мас.%, имеют близкие значения кажущейся плотности (0,071 и 0,078 г/см³) и пористости (около 95 %).

По данным метода СЭМ, морфология и структура образцов аэрогелей из целлюлоз березы и хлопка различаются. Аэрогель из целлюлозы березы имеет сетчатую трехмерную микрофибриллированную пористую структуру. Образец аэрогеля из целлюлозы хлопка имеет губчатую трехмерную структуру, в которой содержится больше полостей и трещин, чем в аэрогеле из целлюлозы березы.

Предложено использовать для получения водорастворимых сульфатов целлюлозы метод сульфатирования целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовая кислота-мочевина при мольном соотношении 1:3, при температуре 90 °С в течение 2 ч. Аэрогель из целлюлозы березы (АЦБ) отличается более высокой реакционной способностью в процессе сульфатирования по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка (АЦХ). Продукт его сульфатирования образуется с выходом 83,2 мас.% (для АЦХ – 73,0 5 мас.%) и имеет степень замещения 1,01 (для АЦХ 0,85). При сульфатировании в аналогичных условиях целлюлоз древесины березы и хлопка выход водорастворимых сульфатированных продуктов не превышал 41 мас.%.

По данным метода АСМ, гладкая поверхность пленки, полученной на основе сульфатированного аэрогеля из целлюлозы березы, сформирована агрегатами частиц шириной 50–70 нм и длиной 100–200 нм, а пленка на основе сульфатированного аэрогеля из целлюлозы хлопка образована достаточно однородными частицами сферической формы диаметром 70–100 нм.

Разработанный способ получения сульфатированных целлюлозных пленок может использоваться в медицине для создания антикоагулянтных покрытий.

Список литературы / References

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
2. Lavoine N., Bergström L. Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications. *J. Mater. Chem. A.* 2017. V.5. P. 16105–16117
3. Voon L.K., Pang S.C., Chin S.F. Porous Cellulose Beads Fabricated from Regenerated Cellulose as Potential Drug Delivery Carriers. *J. Chem.* 2017, 2017, 1943432.
4. Quignard F., Renzo F.D., Guibal E. From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation. In *Carbohydrates in Sustainable Development I. Topics in Current Chemistry*; Rauter A.P., Vogel P., Queneau Y., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; V. 294, p. 202.

5. Long L.-Y., Weng, Y.-X., Wang Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers*. 2018, 10, 623
6. Chen W, Yu H, Li Q, Liu Y, Li J. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers. *SoftMatter*. 2011. V. 7(21). P. 10360–10368. <https://doi.org/10.1039/c1sm06179h>.
7. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. *Химия растит. сырья*. 2014. № 3. С. 35–40. <https://doi.org/10.1425/jcprm.1402035>. [Levdansky V.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. Irradiated spruce wood pulp product with a high content of alpha cellulose. *Chemistry grows. raw materials*. 2014. (3), P. 35–40. <https://doi.org/10.1425/jcprm.1402035>].
8. Ganesan K., Budtova T., Ratke L., Gurikov P., Baudron V., Preibisch I., Niemeyer Ph., Smirnova I., Barbara Milow. Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles. *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 2144. <https://doi.org/10.3390/ma1111214>.
9. Aaltonen O., Jauhainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*. 2009. V. 75. P. 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.008>.
10. Budtova, T.; Navard, P. Cellulose in NaOH-water based solvents: A review. *Cellulose*. 2016. V. 23. P. 5–55.
11. Yan L., Gao Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. *Cellulose*. 2008. V. 15(6). P. 789–796. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9233-5>.
12. Han D, Yan L. Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 614–619
13. Yonggui Wang, Xiaojie Wang, Yanjun Xie, Kai Zhang. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose* (2018) 25:3703–3731. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>.
14. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане. *Химия растительного сырья*. 2012. (1), С. 39–44. [Levdansky V.A., Levdansky A. V., Kuznetsov B.N. Sulfation of microcrystalline cellulose with chlorosulfonic acid in dioxane. *Chemistry of plant raw materials*. 2012. (1), P. 39–44 (in Russ.)].
15. Spillane W., Malaubier J.-B. Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives. *Chem. Rev.* 2014, 114, 4, 2507–2586. <https://doi.org/10.1021/cr400230c>.
16. Levdansky V.A, Kazachenko A.S, Levdansky A. V., Kuznetsov B.N. Study of microcrystalline cellulose sulfates obtained with the use of chlorosulfonic and sulfamic acids. *J. SFU. Chemistry* 1 (2016 9) 119–133. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-1-119-133>.
17. Juho Antti Sirviö, Jonne Ukkola, Henriikki Liimatainen. Direct sulfation of cellulose fibers using a reactive deep eutectic solvent to produce highly charged cellulose nanofibers. *Cellulose*. 2019. V. 26. P. 2303–2316. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02257-8>.
18. Zlenko D. V., Nikolsky S. N., Vedenkin A S., Politenkova G. G., Skoblin A. A., Melnikov V. P., Mikhaleva M.G, Stovbun S. V. Twisting of Fibers Balancing the Gel–Sol Transition in Cellulose Aqueous Suspensions. *Polymers* 2019. V. 11. P. 873. doi:10.3390/polym11050873
19. Duong H. M., Ngyuen S. T. Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency, Chapter 15. Nanocellulose Aerogels as Thermal Insulation Materials. F. Pacheco Torgal et al. (eds.), 2016. Pp. 1–17. Springer International Publishing Switzerland. Book ISBN: 978-3-319-27503-1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27505-5_15.