

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

О.В. Федотова, К.В. Трофимова, П.Ю. Цыганков, Р.Р. Сафаров

Ольга Вячеславовна Федотова (ORCID 0000-0003-3919-0991)*, Ксения Владимировна Трофимова (ORCID 0000-0002-2357-3958), Павел Юрьевич Цыганков (ORCID 0000-0003-2630-3838)

Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация, 125480
E-mail: fedotova.olga.basic@gmail.com *, keeela@mail.ru, pavel_tsygankov@muctr.ru

Руслан Рафигович Сафаров (ORCID 0000-0002-0342-0049)

Департамент научно-технической политики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская площадь, 9, 125047
E-mail: safarov.r.r@muctr.ru

Высокопористые материалы на основе природных полимеров представляют особый интерес в различных областях применения. Среди них, например, биомедицина, очистка воды, теплоизоляция. В данной работе описан разработанный метод получения высокопористых материалов на основе целлюлозы, включающий: растворение микрокристаллической целлюлозы в водном растворе гидроксида натрия с мочевиной; шивку целлюлозы с использованием эпихлоргидрина; сушку полученных гелей. Исследовано влияние концентраций целлюлозы и шивающего агента и способа сушки – сублимационной (получение криогелей) и сверхкритической (получение аэрогелей) – на конечные структурные характеристики полученных материалов. Криогели и аэрогели на основе целлюлозы охарактеризованы методами гелиевой пикнометрии, азотной порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Было выявлено, что с увеличением концентрации целлюлозы и эпихлоргидрина пористость образцов значительно снижается (с 84% до 22% для аэрогелей). Для образцов с наибольшей концентрацией шивающего агента пористость криогелей выше (63%), чем пористость аэрогелей (22%). Методом азотной порометрии были определены удельная площадь поверхности и объём мезопор, а также получены изотермы адсорбции-десорбции азота. Несмотря на то, что аэрогели обладают более низкой пористостью, для них характерна более высокая удельная площадь поверхности, чем для криогелей (162 м²/г для аэрогеля и 65 м²/г для криогеля с содержанием целлюлозы 6 масс.% и эпихлоргидрина 4 масс.%). Получены изображения сканирующей электронной микроскопии, из которых видно, что аэрогели обладают пористой волокнистой структурой, а для криогелей характерна слоистая макропористая структура. Применение сверхкритической сушки с использованием CO₂ позволяет избежать разрушения мезопористой структуры материала.

Ключевые слова: целлюлоза, аэрогели, криогели, сверхкритическая сушка, сублимационная сушка

Для цитирования:

Федотова О.В., Трофимова К.В., Цыганков П.Ю., Сафаров Р.Р. Исследование влияния параметров получения высокопористых целлюлозных материалов на их структурные характеристики. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6736.

For citation:

Fedotova O.V., Trofimova K.V., Tsygankov P.Y., Safarov R.R. Study of the production parameters influence of highly porous cellulosic materials on their structural characteristics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6736.

STUDY OF THE PRODUCTION PARAMETERS INFLUENCE OF HIGHLY POROUS CELLULOSIC MATERIALS ON THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS

O.V. Fedotova, K.V. Trofimova, P.Y. Tsygankov, R.R. Safarov

Olga V. Fedotova (ORCID 0000-0003-3919-0991)*, Ksenia V. Trofimova (ORCID 0000-0002-2357-3958), Pavel Y. Tsygankov (ORCID 0000-0003-2630-3838)

Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Geroev Panfilovtsev st., 20, Moscow, 125480, Russia

E-mail: fedotova.olga.basic@gmail.com* keela@mail.ru, pavel_tsygankov@muctr.ru

Ruslan R. Safarov (ORCID 0000-0002-0342-0049)

Department of Scientific and Technical Policy, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miuskaya Square, 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: safarov.r.r@muctr.ru

Highly porous materials based on natural polymers are present of particular interest in various applications. Among them, for example, biomedicine, water purification, thermal insulation. This paper describes the developed method for obtaining highly porous materials based on cellulose, which include: dissolving microcrystalline cellulose in an aqueous solution of sodium hydroxide with urea; cross-linking cellulose using epichlorohydrin; drying the resulting gels. The influence of the concentrations of cellulose and the crosslinking agent and the drying method – freeze-drying (obtaining cryogels) and supercritical drying (obtaining aerogels) – on the final structural characteristics of the obtained materials has been studied. Cryogels and aerogels based on cellulose have been characterized by helium pycnometry, nitrogen porosimetry, and scanning electron microscopy. It was found that with an increase in the concentration of cellulose and epichlorohydrin, the porosity of the samples significantly decreases (from 84% to 22% for aerogels). For samples with the highest concentration of the crosslinking agent, the porosity of cryogels is higher (63%) than that of aerogels (22%). The specific surface area and mesopore volume were determined by nitrogen porosimetry, and nitrogen adsorption-desorption isotherms were obtained. Despite the fact that aerogels have a lower porosity, they are characterized by a higher specific surface area than cryogels (162 m²/g for aerogel and 65 m²/g for cryogel containing 6 wt.% cellulose and 4 wt.% epichlorohydrin). Scanning electron microscopy images were obtained, from which it can be seen that aerogels have a porous fibrous structure, while cryogels are characterized by a layered macroporous structure. The use of supercritical drying using CO₂ avoids the destruction of the mesoporous structure of the material.

Key words: cellulose, aerogels, cryogels, supercritical drying, freeze drying

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимеров, производимых из возобновляемых источников сырья, важное место занимает целлюлоза. Целлюлоза считается наиболее распространенным биополимером, поскольку она является основным структурным компонентом клеточной стенки растений. Именно целлюлоза обуславливает механическую прочность и эластичность растительных тканей [1].

Благодаря своим уникальным структурным характеристикам, целлюлоза находит применение во многих отраслях промышленности. Еще задолго до своего открытия и глубокого изучения, матери-

алы на основе целлюлозы тысячелетиями использовались людьми для строительства, получения бумаги, текстильных изделий и в качестве источника энергии. Однако в современном мире интерес к данному полимеру не угасает, так как существует спрос на производство экологичных и высокоэффективных материалов из возобновляемых ресурсов.

Современные способы исследования и получения материалов позволяют расширить области применения целлюлозы. Так, например, ведутся исследования по получению материалов на основе целлюлозы для применения их в таких отраслях, как биомедицина и фармацевтика [2, 3], производство биотоплив [4], гибкая электроника [5, 6],

накопители энергии [7, 8], аддитивные технологии [9, 10] и т.д.

Высокопористые материалы на основе целлюлозы представляют особый интерес благодаря высокой удельной площади поверхности и большому объему пор в сочетании с биоразлагаемостью и биосовместимостью. Общая схема получения таких материалов включает в себя следующие этапы: получение суспензии путем растворения исходного материала (макулатура [11, 12], хлопок [13], микрокристаллическая целлюлоза [14] и т.д.); гелеобразование; подготовка к сушке; сушка.

При разработке процессов переработки целлюлозы возникает ряд трудностей, связанных с особенностями ее молекулярного строения. Во-первых, целлюлоза – неплавкий полимер (температура ее плавления лежит значительно выше температуры начала ее термического распада) [15]. Во-вторых, наличие системы водородных связей между гидроксильными группами молекул целлюлозы делают ее нерастворимой в традиционных растворителях [16].

На данный момент существует множество исследований, связанных с изучением способности целлюлозы растворяться в тех или иных растворителях [17]. Растворители целлюлозы подразделяют на три основные группы: прямые, реакционноспособные и комплексные растворители. К прямым относятся, например, водно-щелочные (NaOH/вода, LiOH/мочевина/вода, NaOH/мочевина/вода, и др.), расплавы гидратов неорганических солей ($ZnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ и др.), ионные жидкости (1-аллил-3-метилимидазолия и ацетат 1-этил-3-метилимидазолия и др.); к реакционноспособным – $CS_2/NaOH$ (вискозный процесс); к комплексным – куоксам (медноамиачный реактив), куоксен (куприэтилендиамин) [18].

Получение геля целлюлозы может осуществляться как путем физического, так и путем химического гелеобразования. К физическим способам гелеобразования относится, например, изменение pH среды [19], криотропное гелеобразование [20]. Химические способы гелеобразования включают в себя использование сшивающих агентов. В качестве сшивающих агентов для получения гелей целлюлозы могут выступать эпихлоргидрин (ЭХГ) [21], лимонная кислота [22], дивинилсульфон [23] и др.

Для получения высокопористых материалов, как правило, применяют сублимационную или сверхкритическую сушку. В ходе сублимационной сушки влага из материала удаляется путем субли-

мации – перехода из твердого состояния в пар, минуя жидкую фазу [24]. Материалы, получаемые с использованием сублимационной сушки, называют криогелями. Технологический процесс делится на три этапа: предварительная заморозка материала, первичная сушка (сублимация льда; на данном этапе удаляется большая часть растворителя), вторичная сушка (удаление наиболее прочно связанной с материалом влаги). Данный способ сушки позволяет получить материалы с высокопористой структурой и сохранением исходной геометрии.

С применением сверхкритической сушки (СКС) получают аэрогели [25]. Процесс СКС включает в себя использование сверхкритического флюида, в частности, сверхкритического CO_2 . Растворитель, находящийся в порах геля, полностью заменяется на сверхкритический флюид. Таким образом, данный процесс сушки позволяет избежать промежуточного перехода пар-жидкость и поверхностного натяжения в порах геля, защищая структуру геля от схлопывания пор во время удаления растворителя.

В данной работе разработан метод получения высокопористых материалов на основе целлюлозы. С применением сублимационной и сверхкритической сушки были, соответственно, получены криогели и аэрогели на основе целлюлозы. Было проанализировано влияние концентрации целлюлозы, сшивающего агента и способа сушки на структурные характеристики материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение гидрогелей

Для получения растворителя гидроксид натрия и мочевины растворяются в дистиллированной воде (7 масс. %/ 12 масс. %/ 81 масс. %), охлаждаются в морозильной камере при температуре $-12\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. К полученному растворителю добавляется микрокристаллическая целлюлоза в заданном соотношении, проводится гомогенизация при 10000 об/мин в течение 8 мин. Затем добавляется эпихлоргидрин, раствор повторно гомогенизируется при 6000 об/мин в течение 8 мин и разливается по цилиндрическим формам. Образцы остаются на сутки при комнатной температуре до завершения процесса гелеобразования.

Для удаления непрореагировавших реагентов и достижения нейтрального значения pH образцы промываются дистиллированной водой.

Получение криогелей

Для проведения процесса сублимационной сушки образцы замораживаются в жидком азоте.

Образцы помещаются в пакеты ZipLock, опускаются в термостойкую емкость, заливаются жидким азотом и выдерживаются 10 мин. Замороженные образцы помещаются в сублимационную сушилку CoolSafe 100-9. Сублимационная сушка проводится в течение 48 ч при остаточном давлении менее 200 Па.

Получение аэрогелей

Для подготовки образцов к проведению сверхкритической сушки проводится последовательная ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт (ИПС) с массовым содержанием спирта 20%, 40%, 60%, 80%, 90%, 100%.

Процесс сверхкритической сушки проводится на установке с аппаратом высокого давления объемом 250 мл при температуре 45 °С, давлении 120 бар, в течение 6 ч. В качестве сверхкритического флюида используется диоксид углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием вышеописанной методики были получены аэрогели и криогели на основе целлюлозы с варьированием концентраций исходных реагентов: микрокристаллической целлюлозы в интервале 4-6 масс. % при фиксированной концентрации сшивающего агента 8 масс. % и эпихлоргидрина 4-12 масс. % при фиксированной концентрации микрокристаллической целлюлозы 6 масс. %.

Для вычисления пористости полученных образцов были определены кажущаяся и истинная плотности. Измерения истинной плотности выполнены на гелиевом пикнометре Micrometrics Ассурус II 1340 Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Далее была рассчитана пористость (П) образцов по формуле (1):

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность целлюлозного волокна, г/см³.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Из полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением концентрации ЭХГ и целлюлозы пористость значительно уменьшается. Во всех случаях (за исключением образца Cell-SD₆₋₄) пористость криогелей выше, чем пористость аэрогелей. Это связано с тем, что при получении аэрогелей происходит значительная усадка образцов в ходе замены растворителя на ИПС и после проведения процесса сверхкритической сушки, что и приводит к снижению пористости.

Следует также отметить, что истинная плотность криогелей намного ниже, чем у аэрогелей. Вероятно, это является следствием заморозки образцов в жидком азоте, в результате которой происходит разрушение структуры волокна. Также предполагается, что более высокая истинная плотность аэрогелей обусловлена уплотнением структуры, которое происходит в процессе замены растворителя на ИПС.

Таблица 1

Структурные характеристики криогелей на основе целлюлозы

Table 1. Structural characteristics of cellulose cryogels

Образец	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	П, %
Cell-FD ₄₋₈	0,05	0,41	87
Cell-FD ₅₋₈	0,06	0,46	88
Cell-FD ₆₋₄	0,06	0,32	81
Cell-FD ₆₋₈	0,08	0,21	59
Cell-FD ₆₋₁₂	0,11	0,29	63

Примечание: Cell-FD_{x-y} – криогели с концентрацией целлюлозы x, эпихлоргидрина – y

Note: Cell-FD_{x-y} - cryogels with cellulose concentration x, epichlorohydrin concentration - y

Таблица 2

Структурные характеристики аэрогелей на основе целлюлозы

Table 2. Structural characteristics of cellulose aerogels

Образец	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	П, %
Cell-SD ₄₋₈	0,23	1,39	84
Cell-SD ₅₋₈	0,23	0,96	76
Cell-SD ₆₋₄	0,19	1,19	84
Cell-SD ₆₋₈	0,37	0,80	54
Cell-SD ₆₋₁₂	0,63	0,80	22

Примечание: Cell-SD_{x-y} – аэрогели с концентрацией целлюлозы x, эпихлоргидрина – y

Note: Cell-FD_{x-y} - cryogels with cellulose concentration x, epichlorohydrin concentration - y

Пористая структура образцов исследовалась методом азотной порометрии на анализаторе Quantachrome NovaWin. В табл. 3 и 4 приведены удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, объем мезопор $V_{\text{мезо}}$, общий объем пор $V_{\text{пор}}$.

Таблица 3

Результаты азотной порометрии для криогелей на основе целлюлозы

Table 3. Results of nitrogen porosimetry for cellulose cryogels

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
Cell-FD ₄₋₈	66	0,25	17,0
Cell-FD ₅₋₈	46	0,10	15,8
Cell-FD ₆₋₄	65	0,11	13,4
Cell-FD ₆₋₈	62	0,18	7,0
Cell-FD ₆₋₁₂	-	0,01	5,7

Таблица 4
Результаты азотной порометрии для аэрогелей на основе целлюлозы
Table 4. Results of nitrogen porosimetry for cellulose aerogels

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Cell-SD ₄₋₈	69	0,41	3,70
Cell-SD ₅₋₈	133	0,52	3,34
Cell-SD ₆₋₄	162	0,74	4,36
Cell-SD ₆₋₈	111	0,59	1,49
Cell-SD ₆₋₁₂	22	0,15	0,35

По результатам, приведенным в табл. 3 и 4 видно, что аэрогели обладают более мезопористой структурой, чем криогели, так как объем мезопор аэрогелей выше. С повышением концентрации целлюлозы для аэрогелей характерно увеличение объема мезопор, а с повышением концентрации ЭХГ – снижение. Аэрогели обладают более высокой удельной площадью поверхности, чем криогели. Наименьшим значением удельной площади поверхности обладает аэрогель Cell-SD₆₋₁₂ (22 м²/г). Этому же образцу соответствует значение пористости 22%. Для криогеля с тем же содержанием целлюлозы и ЭХГ не удалось получить данные об удельной площади поверхности из-за низкого содержания мезопор и преобладания макропористой структуры.

Изотермы адсорбции-десорбции для аэрогелей (рис. 1) и криогелей (рис. 2) были получены методом азотной порометрии. Вид кривых свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и наличии капиллярной конденсации в открытых цилиндрических порах [26].

На графиках с увеличением концентрации ЭХГ происходит уменьшение количества адсорбированного азота, что свидетельствует о сокращении объема мезопор. При увеличении концентрации целлюлозы количество адсорбированного азота увеличивается, что говорит об увеличении объема мезопор.

Структура аэрогелей и криогелей с концентрацией целлюлозы 6 масс.% и ЭХГ 8 масс.% была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии на оборудовании JEOL 1610LV Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Результаты представлены на рис. 3-4.

Изображения СЭМ демонстрируют наличие у материалов различной структуры. Для аэрогелей характерна развитая мезопористая волокнистая структура, а для криогелей преимущественно слоистая макропористая.

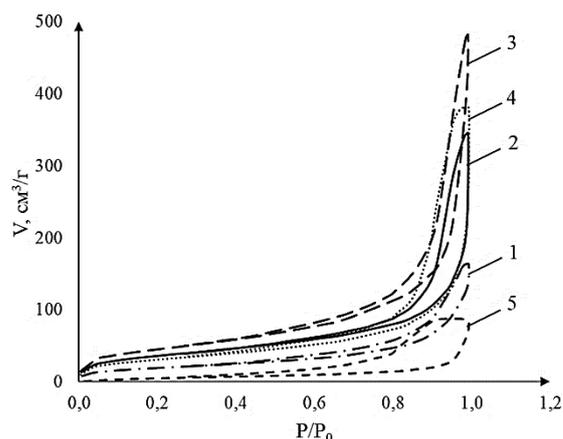


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для аэрогелей на основе целлюлозы: 1 – Cell-SD₄₋₈, 2 – Cell-SD₅₋₈, 3 – Cell-SD₆₋₄, 4 – Cell-SD₆₋₈, 5 – Cell-SD₆₋₁₂

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherm for cellulose aerogels: 1 – Cell-SD₄₋₈, 2 – Cell-SD₅₋₈, 3 – Cell-SD₆₋₄, 4 – Cell-SD₆₋₈, 5 – Cell-SD₆₋₁₂

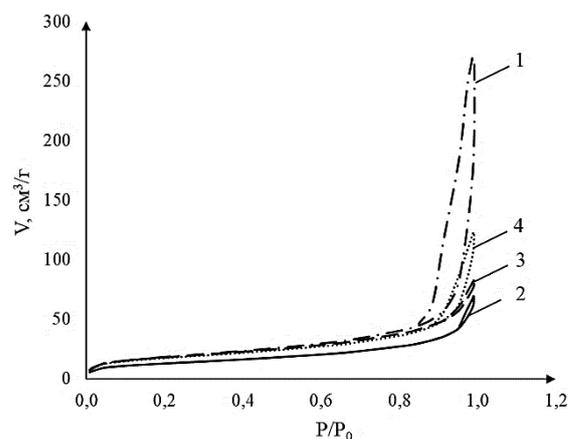


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для криогелей на основе целлюлозы: 1 – Cell-FD₄₋₈, 2 – Cell-FD₅₋₈, 3 – Cell-FD₆₋₄, 4 – Cell-FD₆₋₈

Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherm for cellulose cryogels: 1 – Cell-FD₄₋₈, 2 – Cell-FD₅₋₈, 3 – Cell-FD₆₋₄, 4 – Cell-FD₆₋₈

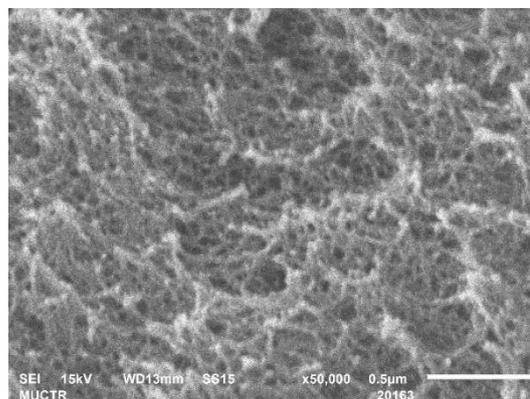


Рис. 3. Изображение сканирующей электронной микроскопии поверхности аэрогеля Cell-SD6-8 (разрешение 0,5 мкм)
 Fig. 3. SEM image of surface of cellulose aerogel Cell-SD6-8 (bar 0.5 µm)

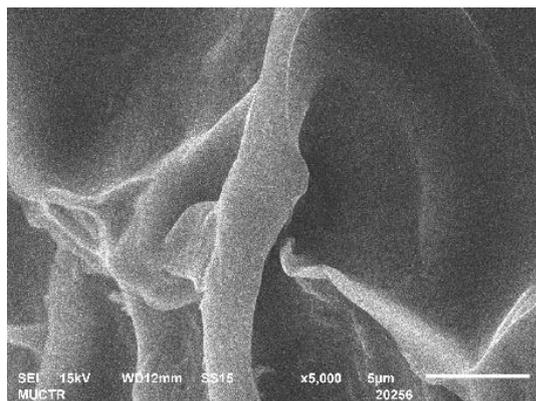


Рис. 4. Изображение сканирующей электронной микроскопии поверхности криогеля Cell-FD6-8 (разрешение 5 мкм)

Fig. 4. SEM image of surface of cellulose aerogel Cell-FD6-8 (bar 5 µm)

ВЫВОДЫ

Получены материалы на основе целлюлозы с различным соотношением макро- и мезопор. Было показано влияние концентрации целлюлозы, сшивающего агента (эпихлоргидрина) и способа сушки на конечные структурные характеристики материалов. Установлено, что с повышением концентрации целлюлозы и сшивающего агента пористость образцов снижается (с 84% до 22% для аэрогелей). Образцы, полученные с применением сублимационной сушки (криогели), имеют большее значение пористости, чем образцы, полученные с применением сверхкритической сушки (аэрогели) – 87% против 84%, соответственно, для образцов с наименьшей концентрацией целлюлозы. Пониженная пористость аэрогелей объясняется особенностями их получения, в ходе которого происходит значительная усадка образцов. Однако аэрогели обладают более высоким значением удельной площади поверхности ($162 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с криогелями ($65 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом, применение процесса сверхкритической сушки позволяет сохранить мезопористую структуру материалов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
2. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. Abdul Khalil H. P. S., Adnan A.S., Esam Bashir Yahya, Olaiya N.G., Safrida Safrida, Sohrab Hossain Md., Venugopal Balakrishnan, Deepu A. Gopakumar, Abdullah C.K., Oyekanmi A.A., Daniel Pasquini. A review on plant cellulose nanofibre-based aerogels for biomedical applications. *Polymers*. 2020. V. 12. N 8. P. 1759. DOI: 10.3390/polym12081759.
4. Yan G., Chen B., Zeng X., Sun Y., Tang X., Lin L. Recent advances on sustainable cellulosic materials for pharmaceutical carrier applications. *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 244. P. 116492. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116492.
5. Matthew S. Mettler, Alex D. Paulsen, Dionisios G. Vlachos, Paul J. Dauenhauer. Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. N 7. P. 7864-7868. DOI: 10.1039/C2EE21305B.
6. Zhao D., Zhu Y., Cheng W., Chen W., Wu Y., Yu H. Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics. *Adv. Mater.* 2021. V. 33. N 28. P. 2000619. DOI: 10.1002/adma.202000619.
7. Nie S., Hao N., Zhang K., Xing C., Wang S. Cellulose nanofibrils-based thermally conductive composites for flexible electronics: a mini review. *Cellulose*. 2020. V. 27. N 8. P. 4173-4187. DOI: 10.1007/s10570-020-03103-y.
8. Wang X., Yao C., Wang F., Li Z. Cellulose-based nanomaterials for energy applications. *Small*. 2017. V. 13. N 42. P. 1702240. DOI: 10.1002/smll.201702240.
9. Kim J.H., Lee D., Lee Y.H., Chen W., Lee S.Y. Nanocellulose for energy storage systems: beyond the limits of synthetic materials. *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 20. P. 1804826. DOI: 10.1002/adma.201804826.
10. Wang Q., Sun J., Yao Q., Ji C., Liu J., Zhu Q. 3D printing with cellulose materials. *Cellulose*. 2018. V. 25. N 8. P. 4275-4301. DOI: 10.1007/s10570-018-1888-y.
11. Li V. C. F., Dunn C. K., Zhang Z., Deng Y., Qi H.J. Direct ink write (DIW) 3D printed cellulose nanocrystal aerogel structures. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1038/s41598-017-07771-y.
12. Nguyen S. T., Feng J., Le N. T., Le A. T. T., Hoang N., Tan V. B. C., Duong H. M. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 51. P. 18386-18391. DOI: 10.1021/ie4032567.

12. **Srasri K., Thongroj M., Chaijiraaree P., Thiangtham S., Manuspiya H., Pisitsak P., Ummartyotin S.** Recovery potential of cellulose fiber from newspaper waste: An approach on magnetic cellulose aerogel for dye adsorption material. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 119. P. 662-668. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.123.
13. **Lin R., Li A., Zheng T., Lu L., Cao Y.** Hydrophobic and flexible cellulose aerogel as an efficient, green and reusable oil sorbent. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 100. P. 82027-82033. DOI: 10.1039/C5RA15194E.
14. **Zhao Y., Zhong K., Liu W., Cui S., Zhong Y., Jiang S.** Preparation and oil adsorption properties of hydrophobic microcrystalline cellulose aerogel. *Cellulose.* 2020. V. 27. N 13. P. 7663-7675. DOI: 10.1007/s10570-020-03309-0.
15. **Hatakeyama T., Hatakeyama H.** Thermal properties of green polymers and biocomposites. Springer Science & Business Media. 2006. V. 4.
16. **Medronho B., Romano A., Miguel M.G., Stigsson L., Lindman B.** Rationalizing cellulose (in) solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose.* 2012. V. 19. N 3. P. 581-587. DOI: 10.1007/s10570-011-9644-6.
17. **Liebert T.** Cellulose solvents—remarkable history, bright future. Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical modification. ACS Symposium Series. 2010. P. 3-54. DOI: 10.1021/bk-2010-1033.ch001.
18. **Березин А.С., Тужиков О.И.** Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор). *Изв. ВолгГТУ.* 2010. № 2. С. 5-23. **Berezin A.S., Tuzhikov O.I.** Mechanisms of cellulose dissolution in direct aqueous solvents (review). *Izv. VolgGTU.* 2010. N 2. P. 5-23 (in Russian).
19. **Cai J., Kimura S., Wada M., Kuga S., Zhang L.** Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide–urea solution. *ChemSusChem.* 2008. V. 1. N 1- 2. P. 149-154. DOI: 10.1002/cssc.200700039.
20. **Pandey M., Amin M.C.I.M., Mohamad N., Ahmad N., Muda S.** Structure and characteristics of bacterial cellulose-based hydrogels prepared by cryotropic gelation and irradiation methods. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2013. V. 52. N 14. P. 1510-1518. DOI: 10.1080/03602559.2013.820755.
21. **Qin X., Lu A., Zhang L.** Gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous system via cross-linking. *Cellulose.* 2013. V. 20. N 4. P. 1669-1677. DOI: 10.1007/s10570-013-9961-z.
22. **Demitri C., Sole R. D., Scalera F., Sannino A., Vasapollo G., Maffezzoli A., Ambrosio L., Nicolais L.** Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 110. N 4. P. 2453-2460. DOI: 10.1002/app.28660.
23. **Marci G., Mele G., Palmisano L., Pulito P., Sannino A.** Environmentally sustainable production of cellulose-based superabsorbent hydrogels. *Green Chem.* 2006. V. 8. N 5. P. 439-444. DOI: 10.1039/B515247J.
24. **Gaidhani K. A., Harwalkar M., Bhambere D., Nirgude P.S.** Lyophilization/freeze drying—a review. *World J. Pharm. Res.* 2015. V. 4. N 8. P. 516-543.
25. **García-González C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzel C., Smirnovaa I.** Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 46. N 1-4. P. 129-132. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.026.
26. **Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.** Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. 132 с. **Gavrilova N.N., Nazarov V.V.** Analysis of porous structure based on adsorption data. М.: RKhTU im Mendeleeva. 2015. 132 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 27.09.2022

Принята к опубликованию 17.10.2022

Received 27.09.2022

Accepted 17.10.2022