

УДК 546.05:547.458.8

Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученного золь-гель методом

И. С. МАРТАКОВ¹, П. В. КРИВОШАПКИН¹, М. А. ТОРЛОПОВ¹, Е. Ф. КРИВОШАПКИНА¹, В. А. ДЕМИН^{1,2}

¹Институт химии Коми НЦ Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар 167982 (Россия)

E-mail: gmartakov@gmail.com

²Сыктывкарский лесной институт,
филиал ФБГОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова",
ул. Ленина, 39, Сыктывкар 167982 (Россия)

(Поступила 26.07.13; после доработки 12.09.13)

Аннотация

Золь-гель методом с использованием хлопковой целлюлозы в качестве темплата получены микро-размерные в поперечном сечении волокна оксида алюминия. Изучено влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на свойства керамических волокон. Показано, что начальная морфология и надмолекулярная структура целлюлозы оказывают значительное влияние на процесс темплатного синтеза.

Ключевые слова: оксид алюминия, волокно, целлюлоза, золь-гель метод, темплатный синтез

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития химической технологии особый интерес представляют керамические волокна. На их основе можно создавать материалы нового поколения – легкие, прочные, износоустойчивые, пригодные для применения при повышенных температурах и в агрессивных средах. В качестве перспективного материала для их получения можно рассматривать оксид алюминия. Его использование расширит области применения керамических волокон и существенно удешевит их. Кроме того, оксид алюминия производят из широко распространенных природных минералов (бокситов, нефелинов, каолинитов). Высокая химическая и термическая стабильность, твердость оксида алюминия обусловлены его кристаллической структурой. Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях, наиболее устойчивая из

которых $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Промышленные методы формования таких высокотемпературных волокон, как правило, включают получение золь-гелей оксидов металлов [1–3].

Керамические волокна изготавливают в том числе методом темплатного синтеза [4–7], который основан на способности полимерных волокон набухать в растворах солей или золях гидратированных оксидов металлов и поглощать неорганические соединения либо образовывать с ними комплексы с последующим выжиганием органического компонента [8]. После сорбции солей из растворов или наноразмерных частиц золь-гелей волокна сушат и термически обрабатывают для удаления кристаллизационной, гидратной воды и темплата [9]. Полученные таким образом оксидные волокнистые материалы сохраняют текстуру исходного полимерного волокна.

Керамические волокна, полученные темплатным синтезом, отличаются высокой ре-

акционной активностью при адсорбционном взаимодействии с газовыми и жидкими средами, а также химической инертностью к агрессивным средам. Благодаря этому их можно использовать в качестве носителей катализаторов, фильтрующих сред, теплоизолирующих засыпок и слоев, средств капиллярного транспорта. Кроме того, керамические волокна характеризуются высокой дисперсностью и монофракционным составом оксида алюминия, а потому перспективны для создания высокопрочных керамик, разнообразных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, как с улучшенными, так и с особыми свойствами [8]. В этой связи исследования по разработке физико-химических и технологических принципов получения волокон оксида алюминия имеют актуальное значение.

Авторы [4–8] получили волокна оксидов металлов с поперечными размерами от 4 до 10 мкм, используя целлюлозу в качестве темплата, и показали, что при данном методе синтеза их структура зависит от морфологии волокон целлюлозы. Однако влияние надмолекулярной структуры темплата на морфологию оксидов металлов в настоящее время изучено слабо.

Цель данной работы – исследование влияния надмолекулярной структуры целлюлозы (темплата), изменяющейся в процессе мерсеризации, на морфологию оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Золь гидратированного оксида алюминия. В качестве исходного реагента использован гексагидрат хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ классификации “х. ч.”, а в качестве гидролизующего агента – раствор аммиака с концентрацией 7 моль/дм³. Синтез золя гидратированного оксида алюминия проведен методом контролируемого гидролиза при постоянном перемешивании и комнатной температуре; процесс заканчивали при конечном значении рН 5–5.5. Низкомолекулярные вещества удаляли из зольных диализом через полупроницаемую полимерную мембрану (CelluSep 1230-45);

завершение процесса контролировали качественной реакцией на хлорид-ионы [10]. Полученный золь представляет собой опалесцирующую агрегативно-устойчивую систему, которую характеризовали по величине динамической вязкости, содержанию дисперсной фазы, размеру частиц.

Хлопковая целлюлоза и мерсеризованная хлопковая целлюлоза. В качестве исходного материала использована беленая хлопковая целлюлоза (СП-1400). Мерсеризованная целлюлоза получена обработкой исходной хлопковой целлюлозы раствором гидроксида натрия с концентрацией 5.2 моль/дм³ с дальнейшей промывкой и сушкой [11]. Она отличается высоким содержанием α -формы целлюлозы (собственно (1→4)- β -D-полиангидроглюкопираноза), очень низким содержанием гемицеллюлоз и других сопутствующих веществ, высокой степенью полимеризации и большей длиной волокон по сравнению с другими целлюлозными материалами.

Алюмооксидные волокна. Керамические волокна получены пропиткой волокон природной или мерсеризованной целлюлозы в золе гидратированного оксида алюминия [8, 12] при соотношении масс $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n = 1 : 25$. После пропитки золем волокна высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 1 сут, затем обжигали. Обжиг проведен постадийно изотермическими выдержками, температура которых соответствует процессам десорбции воды и деструкции целлюлозных волокон. Выбран следующий режим обжига: скорость нагрева от 20 до 600 °С – 2 °С/мин, от 600 до 1300 °С – 5 °С/мин, с выдержками в течение 1 ч при 200, 450, 600 и 1300 °С.

Методы

Плотность зольных определена пикнометрическим методом. Значение динамической вязкости установлено с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-3 (диаметр капилляра 0.56 мм). Массовая доля дисперсной фазы в системе определена гравиметрическим методом. Размер частиц определен с помощью прибора Malvern ZetasizerNano ZS методом динамического светорассеяния.

ТАБЛИЦА 1

Степень упорядоченности и индексы кристалличности исходной и мерсеризированной хлопковой целлюлозы

Образцы целлюлозы	Степень упорядоченности		Индекс кристалличности I_k
	K_1	K_2	
Исходная	1.5	1.0	0.82
Мерсеризированная	1.3	1.0	0.53

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале углов отражения $2\theta = 5-70^\circ$.

Индекс кристалличности целлюлозы I_k определяли по методу Сегала [14]:

$$I_k = I_{002} - I_a/I_{002}$$

где I_{002} – интенсивность рефлекса 002; I_a – интенсивность рассеяния при угле $2\theta \approx 19^\circ$.

ИК-спектры исследуемых образцов сняты на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 в средней инфракрасной области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ с запрессовкой образцов в таблетки KBr. Степени упорядоченности целлюлозы K_1 , K_2 рассчитаны по методу Нельсона и О'Коннора [15]:

$$K_1 = A_{1429}/A_{897}$$

$$K_2 = A_{1372}/A_{2900}$$

где A – интенсивность.

Выбор режима температурной обработки и оценка тепловых эффектов проведены на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые получены в интервале температур $25-1250^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (прибор Netzsch STA 409 PC/PG).

Морфология волокон целлюлозы и оксида алюминия изучена с помощью сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA3 TESCAN в режиме BSE (режим обратнорассеянных электронов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе мерсеризации наблюдается переход целлюлозы от структурной модификации I в структурную модификацию II. Мерсеризированная целлюлоза характеризуется более низким индексом кристалличности, большей рентгеноаморфностью, менее упорядоченной упаковкой макромолекул и измененными параметрами кристаллической решетки. Один из показателей изменений в ходе мерсеризации – индекс кристалличности, который определяется с помощью РФА (рис. 1) [13].

Из данных табл. 1 следует, что при мерсеризации кристалличность целлюлозы понижается, т.е. целлюлоза частично переходит в аморфное состояние. Это согласуется с литературными данными по мерсеризации целлюлозы [14].

Данные о степени упорядоченности целлюлозы, рассчитанные по ИК-спектрам по методу Нельсона и О'Коннора, также указывают на су-

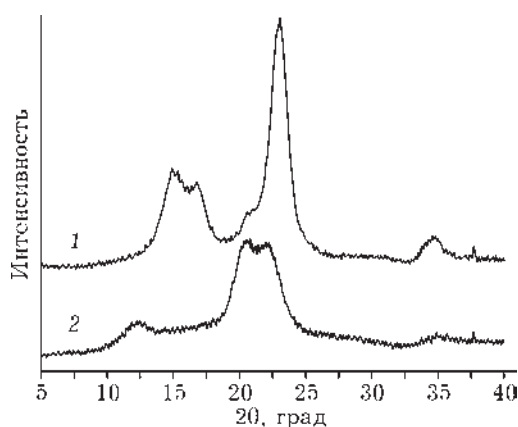


Рис. 1. Рентгенограммы исходной (1) и мерсеризированной (2) хлопковой целлюлозы.

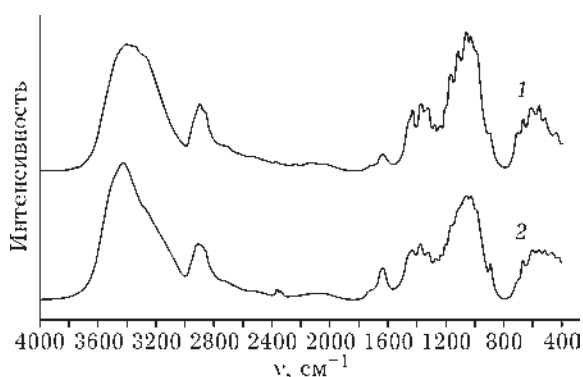


Рис. 2. ИК-спектры волокон исходной (1) и мерсеризированной (2) хлопковой целлюлозы.

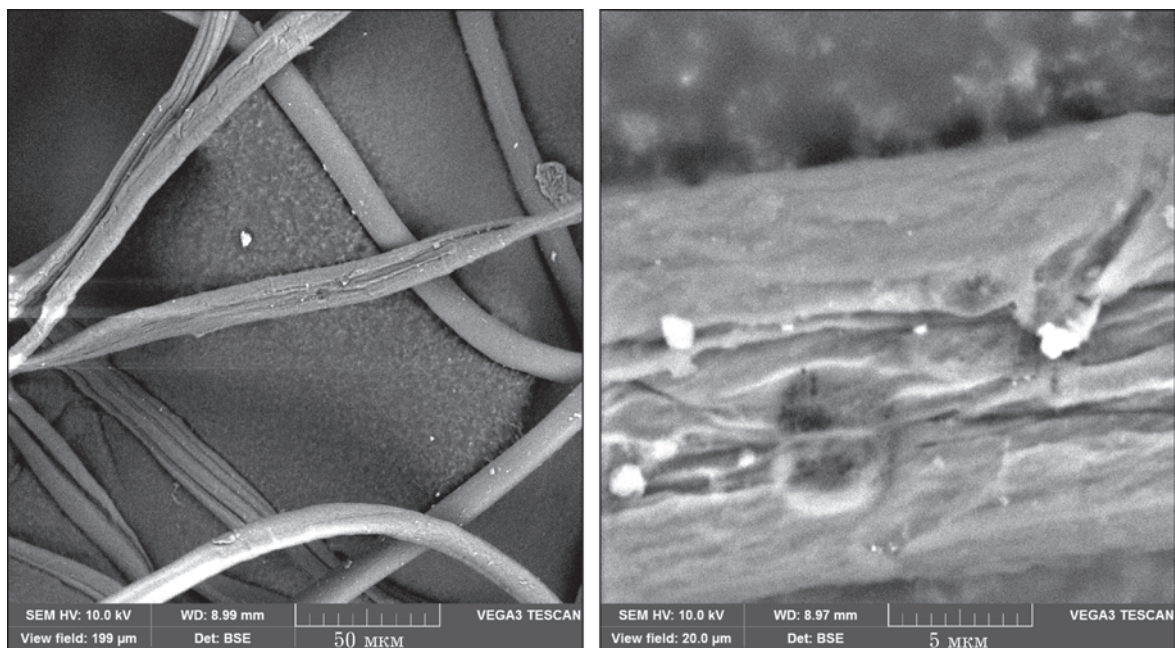


Рис. 3. Микрофотографии волокон исходной хлопковой целлюлозы.

ществленное снижение индекса кристалличности, что коррелирует с данными РФА (см. табл. 1).

По данным рис. 2, на ИК-спектрах мерсеризированной и исходной хлопковой целлюлозы максимумы поглощения практически совпадают. Широкая полоса поглощения в области $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра целлюлозы связана с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные

связи. Отмечено небольшое смещение максимума полосы образца мерсеризированной целлюлозы, валентных колебаний ОН-групп в высокочастотную область. Изменение контура этой полосы при смещении максимума в сторону более высоких частот свидетельствует об уменьшении доли групп, включенных в более сильные водородные связи, т. е. о разрушении структуры мерсеризированной цел-

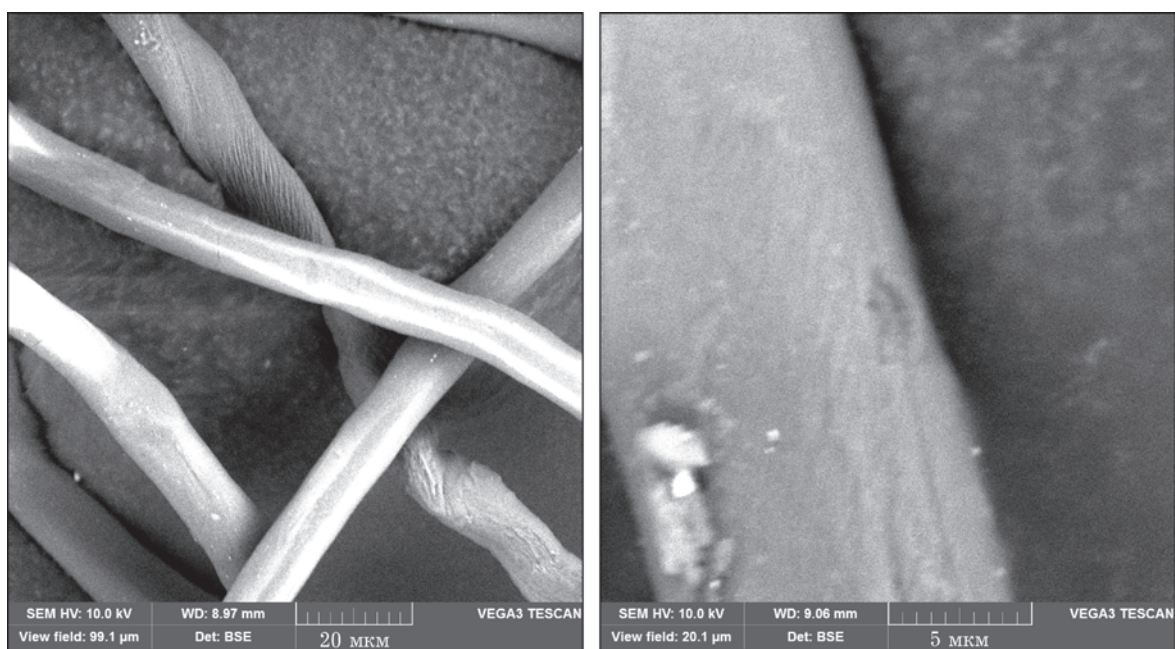


Рис. 4. Микрофотографии волокон мерсеризированной хлопковой целлюлозы.

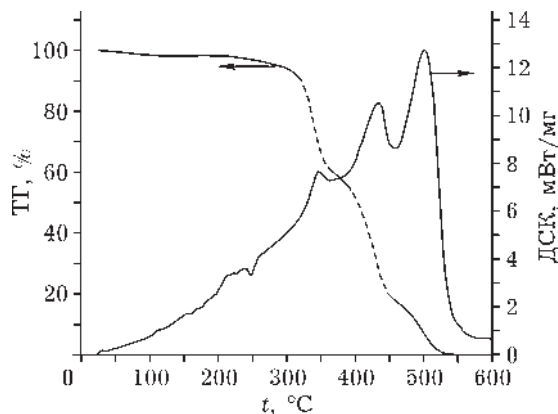


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК образца мерсеризированной хлопковой целлюлозы.

люлозы по сравнению с исходной хлопковой целлюлозой. Отношение интенсивностей полос при 1429 и 897 см^{-1} в качестве показателя степени упорядоченности лучше отражает изменения, которые происходят в целлюлозе при мерсеризации, и коррелирует с индексом кристалличности.

Мерсеризированная целлюлоза, несмотря на сильное набухание в растворе щелочи, при последующей промывке и сушке сохраняет геометрические размеры волокон исходной хлопковой целлюлозы (рис. 3 и 4). Поверхность мерсеризированного волокна более гладкая и ровная.

На рис. 5 и 6 показаны кривые ТГ и ДСК при нагревании целлюлозы в атмосфере воздуха. Кривые ДСК для образца исходной хлопковой целлюлозы не приведены, поскольку

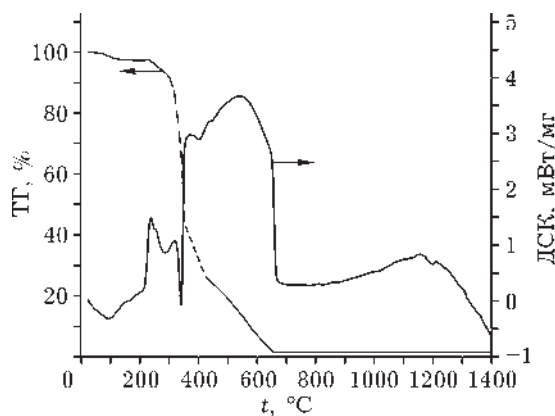


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК образца мерсеризированной хлопковой целлюлозы, пропитанной золей гидратированного оксида алюминия.

ку они в целом схожи с данными для образцов мерсеризированной хлопковой целлюлозы. При нагревании целлюлозы в кислородсодержащей среде на ДСК кривой (см. рис. 5) проявляются эндотермические эффекты: в области температур 90–100 °С десорбируется поглощенная влага; при 200–250 °С наблюдается дегидратация, начинается распад гликозидных связей целлюлозы (т. е. происходит деполимеризация); при 300–350 °С развиваются процессы глубокой термической деструкции целлюлозы, а также образования и улетучивания левоглюкозана, сопровождающиеся значительными потерями массы. В области 420–450 °С экзотермический эффект связан с конденсацией легколетучих продуктов, образованием новых связей, появлением ароматических структур. Наибольшая скорость потери массы отмечается в интервале температур 380–540 °С, что связано с окислением органической матрицы и образованием летучих соединений. Этому процессу на кривой ДСК соответствуют экзотермические эффекты.

Для образца хлопковой целлюлозы, пропитанной золей, на кривых ДСК наблюдаются аналогичные эффекты в указанных интервалах, свойственные собственно целлюлозе (см. рис. 6). Однако характер кривой ДСК для этого образца иной. При 320–350 °С появляется эндоэффект, связанный с разложением остаточного количества хлорида аммония (продукт гидролиза хлорида алюминия). При повышении температуры от 540 до 600 °С скорость потери массы заметно снижается, выгорание углерода прекращается и начинает формироваться оксид металла с волокнистой текстурой. Дальнейшее увеличение температуры термической обработки до 1300 °С не приводит к изменению массы образцов. В процессе термического окисления целлюлозы, пропитанной золей гидратированного оксида алюминия, зарождаются и растут зерна оксида алюминия. Из них формируется линейная цепочечная структура, которая повторяет форму исходного целлюлозного волокна.

В качестве пропитывающей системы в работе использован золь гидратированного оксида алюминия со следующими характеристиками: массовая доля оксида алюминия (5.8 ± 0.3 %), динамическая вязкость (5.9 ± 0.7) мПа · с, размер частиц (76.5 ± 1.2) нм.

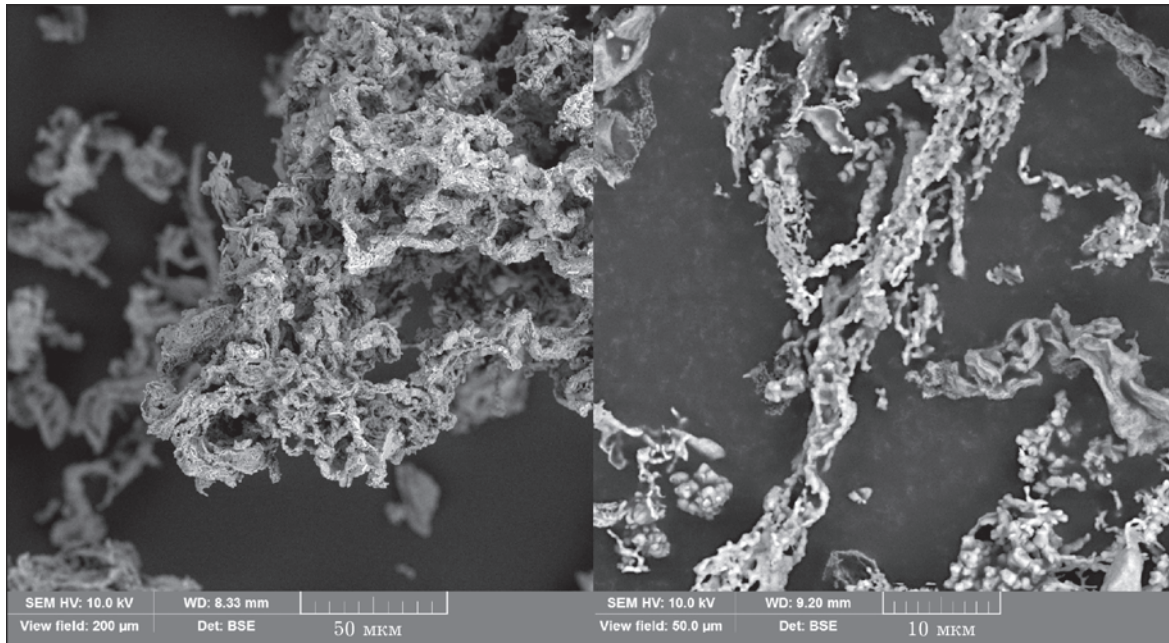


Рис. 7. Микрофотографии оксида алюминия, полученного обжигом хлопковой целлюлозы, которая пропитана золей гидратированного оксида алюминия.

Рефлексы на рентгенограммах алюмооксидных волокон свидетельствуют о формировании устойчивой α -фазы оксида алюминия. Образование кристаллического оксида алюминия начинается при температуре обжига $\sim 600^\circ\text{C}$ в виде γ -фазы, а свыше 1100°C про-

исходит бездиффузионное превращение γ -глинозема в α -форму Al_2O_3 (корунд), которая остается неизменной при последующих циклах нагрева – охлаждения.

На рис. 7 видно, что исходная форма целлюлозы сохраняется, однако при использо-

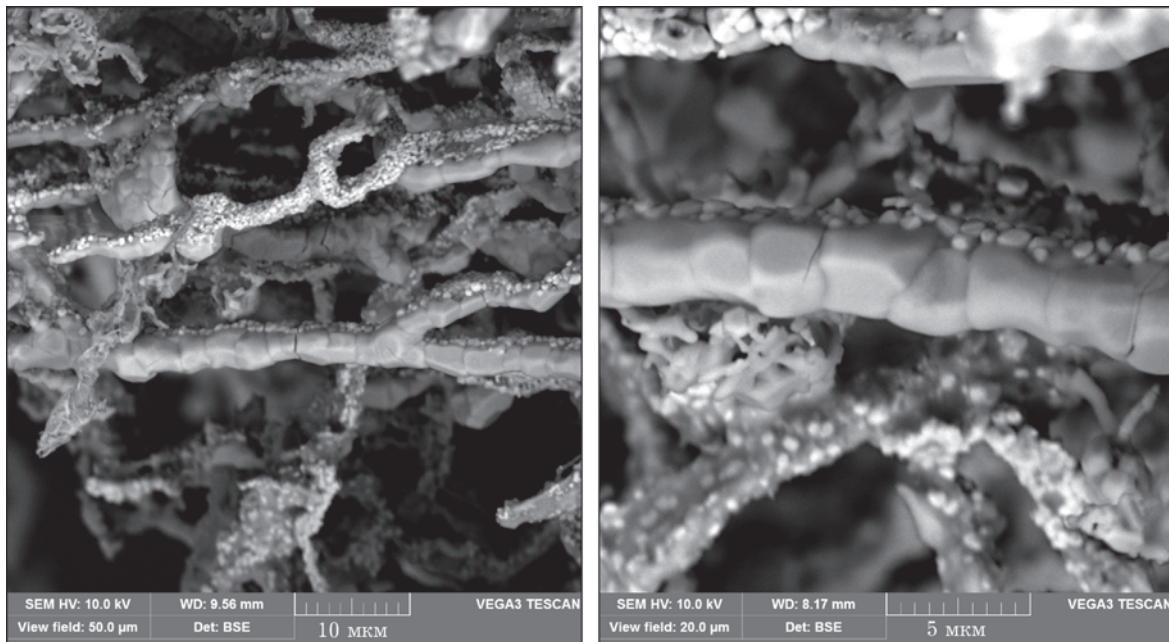


Рис. 8. Микрофотографии оксида алюминия, полученного обжигом мерсеризированной хлопковой целлюлозы, которая пропитана золей гидратированного оксида алюминия.

вании в качестве темплата немерсеризированной целлюлозы корундовое волокно состоит из плохо спеченных кристаллитов. Напротив, в случае мерсеризированной хлопковой целлюлозы образуются хорошо спеченные волокна оксида алюминия диаметром 2–5 мкм, сохранившие форму темплата (рис. 8). Благодаря этому можно задавать текстуру оксидных волокон на начальных стадиях темплатного синтеза с применением целлюлозных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод темплатного синтеза керамических волокон, суть которого состоит в пропитке целлюлозных волокон золей гидратированного оксида алюминия и последующей термической обработке. Это позволяет синтезировать алюмооксидные волокна с широким спектром применений.

Показано, что мерсеризация критическим образом влияет на надмолекулярную структуру целлюлозы. В результате внутренняя поверхность целлюлозы увеличивается, что, в свою очередь, сказывается на процессах заполнения капилляров, пор и сорбции целлюлозой наноразмерных частиц золя.

Установлено, что мерсеризация улучшает свойства получаемого корундового волокна. При использовании в качестве темплата мерсеризированной целлюлозы получается оксид алюминия с хорошо сформированной волокнистой структурой, что обусловлено свойствами темплата. Волокна имеют диаметр

от 2 до 5 мкм. В случае немерсеризированной хлопковой целлюлозы образуются плохо спеченные рыхлые волокна Al_2O_3 , что, несомненно, ухудшает их физико-механические показатели.

Работа выполнена при финансовой поддержке инициативного проекта фундаментальных исследований, выполняемых в УрО РАН (проект № 12-У-3-1014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: Изд-во МГУ, 2010. 51 с.
- 2 Claus B., Schwaller D. // *Adv. Sci. Technol.* 2006. Vol. 50. P. 1–8.
- 3 Bunsell A. R., Berger M. H. *Fine Ceramic Fibers*. NY: MarcelDekker, 1999.
- 4 Ермоленко И. Н., Ульянова Т. М., Витязь П. А., Федорова И. Л. Волокнистые высокотемпературные материалы. М.: Наука и техника, 1991.
- 5 US Pat. No. 3,385,915, 1968.
- 6 Fan T. X., Chow S. K., Zhang D. // *Progr. Mater. Sci.* 2009. Vol. 54. P. 542–659.
- 7 Liu W. W., Zeng C. F., Zhang L. X., Wang H., Xu N. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 103. P. 508–514.
- 8 Sun R. Q., Sun L. B., Chun Y., Xu Q.-H., Wu H. // *Micropor. Mesopor. Materials*. 2008. Vol. 111. P. 314–322.
- 9 Hall S. R. *Biotemplating: Complex Structures from Natural Mater.* Singapore: World Sci. Publ., 2009.
- 10 Петрухин О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа. М.: Химия, 1992.
- 11 Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
- 12 Vityaz P. A., Fyodorova I. L., Yermolenko I. N., Ulyanova T. M. // *Ceram. Int.* 1983. Vol. 9. P. 46–48.
- 13 Карливан В. П. Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981.
- 14 Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1978.
- 15 Nelson M. L., O'Connor R. T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. Vol. 8. P. 1311–1324.