

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения  
Российской академии наук

*На правах рукописи*

**Мартаков Илья Сергеевич**

**Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных  
темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Кривошапкин Павел Васильевич

Сыктывкар – 2017

## Оглавление

Введение .....	5
Список сокращений и условных обозначений .....	11
Глава 1. Обзор литературы .....	12
1.1 Керамические волокна и области их применения.....	12
1.2 Полиморфные модификации гидроксидов и оксидов алюминия и их свойства .....	15
1.3 Полиморфные модификации диоксида титана и их свойства .....	18
1.4 Методы получения керамических волокон.....	22
1.5 Темплатный синтез неорганических материалов.....	24
1.6 Золь-гель системы и их синтез .....	26
1.7 Строение, структура и морфология целлюлозы.....	28
1.7.1 Общие сведения .....	28
1.7.1.1 Молекулярный уровень .....	28
1.7.1.2 Надмолекулярный уровень .....	30
1.7.1.3 Морфологическое строение целлюлозы.....	33
1.7.1.4 Пористость целлюлозы, доступность и реакционная способность функциональных групп .....	34
1.7.2 Методы регулирования свойств и структуры целлюлозы.....	37
1.7.2.1 Физические методы .....	37
1.7.2.2 Химическая модификация.....	37
1.7.3 Нанокристаллическая целлюлоза.....	41
1.8 Особенности формирования керамических волокон темплатным методом .....	42
1.8.1 Взаимодействие предшественников оксидов металлов и темплата во время пропитки целлюлозы .....	43
1.8.2 Превращения целлюлозы, содержащей предшественники оксидов металлов во время термической обработки.....	45
1.8.4 Термические превращения композитных волокон (темплат-неорганический предшественник).....	46

1.9 Свойства, морфология и состав керамических волокон, получаемых темплатным методом.....	47
1.9.1 Алюмо- и титанооксидные волокна.....	48
1.10 Макропористая проницаемая керамика .....	50
Заключение по обзору литературы и постановка задач .....	52
Глава 2. Методы синтеза и исследования .....	54
2.1 Исходные материалы .....	54
2.2 Методы синтеза .....	54
2.2.1 Подготовка и обработка целлюлозы.....	54
2.2.2 Методы синтеза золь Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и TiO <sub>2</sub> .....	57
2.2.3 Получение керамических волокон темплатным методом .....	58
2.2.4 Синтез макропористой керамики.....	58
2.3 Методы исследования .....	59
2.3.1 Исследование характеристик коллоидных систем.....	59
2.3.2 Рентгеновская порошковая дифракция.....	59
2.3.3 ИК-спектроскопия (с Фурье преобразованием).....	59
2.3.4 Термический анализ .....	60
2.3.5 Электронная микроскопия .....	60
2.3.6 Низкотемпературная физическая сорбция азота .....	60
2.3.7 Ртутная порометрия.....	60
2.3.8 Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей.....	61
2.3.9 Определение характеристик макропористой керамики.....	61
2.4 Исследование агрегативной устойчивости, ζ-потенциала и размеров частиц в органо-неорганических нанодисперсиях .....	61
2.5 Определение энергии парного взаимодействия между частицами нанокристаллической целлюлозы и неорганическими наночастицами.....	62
2.6 Оценка фотокаталитической активности TiO <sub>2</sub> .....	63
Глава 3. Изучение механизма взаимодействия частиц Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и TiO <sub>2</sub> с нанокристаллической целлюлозой.....	64

Глава 4. Темплатный синтез волокон $Al_2O_3$ .....	77
4.1 Влияние надмолекулярного строения целлюлозы на морфологию оксида алюминия, получаемого темплатным методом.....	77
4.2 Изучение влияния химической модификации целлюлозы на морфологию и свойства волокон оксида алюминия, получаемых темплатным методом .....	83
Глава 5. Темплатный синтез волокон $TiO_2$ .....	98
Глава 6. Применение керамических волокон для получения макропористой проницаемой керамики.....	108
Заключение.....	113
Список цитированной литературы .....	114

## **Введение**

### **Актуальность работы**

Керамические волокнистые материалы широко применяются в различных областях промышленности благодаря своей высокой химической и термической стабильности. Особенный практический интерес вызывают волокна оксидов алюминия и титана. Такие волокна используются в качестве теплоизоляторов, огнеупоров, структурных элементов керамических фильтров и мембран, сорбентов, катализаторов и их носителей.

Традиционные способы получения волокнистых керамических материалов разделяются на три основные категории: вытягивание волокон из расплава, получение волокон золь-гель методом и темплатный метод. Темплатный метод наиболее привлекателен, т.к. не требует больших энергетических затрат, дорогостоящего и сложного технологического оборудования для его реализации. Кроме того, метод обладает достаточной вариативностью – возможно использование широкого круга темплатов и неорганических предшественников различной природы, изменение условий синтеза и т.д. Как правило, метод осуществляется пропиткой промышленно производимых полимерных волокон растворами неорганических солей и дальнейшей термической обработкой с целью формирования оксидной фазы и удаления темплата, в результате образуются керамические волокна, воспроизводящие морфологию полимерных материалов. На этапе пропитки целесообразно использование золь-гель систем, преимуществами которых являются высокие значения удельной поверхности, малые размеры частиц, сродство между частицами и темплатом. Применение темплатов для формирования волокон позволяет успешно контролировать и регулировать образование упорядоченной пористой структуры с развитой удельной поверхностью, заданным фазовым составом и морфологией. Как один из самых распространенных, возобновляемых и дешевых полимеров для получения волокон была использована древесная целлюлоза и ее производные. Технологичность и вариативность темплатного метода также определяет актуальность работы.

Один из способов регулирования морфологии и свойств получаемого оксида – модификация темплата, позволяющая изменять характеристики его поверхности и надмолекулярную организацию. Целлюлоза имеет большое количество гидроксильных групп, способных вступать в различные химические реакции, например, образования сложных и простых эфиров, обладающих отличными от исходного полимера свойствами. Ранее модифицированные целлюлозы не применялись для получения оксидных керамических волокон. Прививка конкретных функциональных групп позволяет изменять качественный состав поверхности темплата, что позволяет регулировать морфологию и свойства керамических материалов.

Актуальным является вопрос изучения взаимодействий между наноразмерными частицами оксидов металлов и темплата, исследование стабильности гибридных (совместных) систем и влияние на нее заряда поверхности и размеров частиц. Гибридные системы могут как наследовать свойства полимерной и неорганической составляющих, так и проявлять новые свойства. Наравне с экспериментальным изучением взаимодействия наночастиц, применяется также теоретический расчет энергии парного взаимодействия между частицами по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). В обобщенной теории ДЛФО учитываются размерные эффекты для наночастиц, что позволяет успешно применять данный подход в расчетах и проводить корреляцию с экспериментальными данными.

**Целью работы** является изучение процессов взаимодействия алюмо- и титанооксидных наноразмерных частиц и биополимерных темплатов с модифицированной структурой и функциональным составом для установления закономерностей формирования керамических волокон, и изучение их физико-химических свойств.

#### **Основные задачи исследования:**

1. Получение целлюлозных темплатов с реорганизованной надмолекулярной структурой, в том числе волокон с различной степенью кристалличности и наноразмерных кристаллов.
2. Функционализация целлюлозных темплатов методами полимераналогичных реакций с участием О-алкилирующих агентов, содержащих нитрильные, амидные и карбоксильные группы.
3. Теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и производных целлюлозы в гибридных дисперсиях в широком диапазоне соотношений компонентов.
4. Разработка подходов к закреплению наноразмерных частиц оксидов металлов на целлюлозных темплатах.
5. Получение мезопористых керамических волокон на основе оксидов алюминия и титана, путем термического удаления полимерного темплата.
6. Изучение структурных, морфологических и функциональных свойств алюмо- и титанооксидных материалов комплексом физико-химических методов анализа.
7. Выявление вклада функционализации и надмолекулярной реорганизации структуры темплата на морфологию и свойства керамических волокон, а также материалов на их основе.

#### **Научная новизна**

- Впервые применена направленная функционализация целлюлозных темплатов и изучено влияние химической модификации и надмолекулярной структуры полимера на

морфологию и текстурные характеристики мезопористых волокон оксида алюминия и диоксида титана;

- Впервые изучено взаимодействие между наноразмерными частицами целлюлозы и оксидов металлов в коллоидных растворах. С использованием обобщенной теории ДЛФО дано теоретическое описание процессов формирования гибридных частиц. Исследованы интервалы агрегативной устойчивости совместных нанодисперсий: нанокристаллическая целлюлоза –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокристаллическая целлюлоза –  $\text{TiO}_2$ ;

- Установлено, что первичной стадией формирования гибридных систем на основе биополимера и наночастиц оксидов металлов является электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию водородных связей, обеспечивающих прочное закрепление частиц оксидов металлов на целлюлозе;

- Предложен новый процесс формирования макропористой керамики с узким распределением пор по размерам на основе биотемплатов, задающих структуру и морфологию алюмооксидных волокон;

- Выявлено, что в процессе термической обработки в системе целлюлоза– $\text{TiO}_2$  происходит снижение температуры фазового перехода аморфный диоксид титана – анатаз, за счет размерного эффекта и локального перегрева наночастиц диоксида титана, возникающего в результате экзотермического разложения целлюлозы.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Применение нанокристаллической целлюлозы перспективно для уменьшения агрегации термодинамически нестабильных неорганических наночастиц, создания нетоксичных и экологичных носителей различных веществ, например системы доставки лекарств, носители катализаторов, ферментов. Способность нанокристаллической целлюлозы к образованию стабильных коллоидных дисперсий позволяет использовать ее для получения различных продуктов – чернил для 1D-, 2D- и 3D-печати, дисперсий, пленок или 3D-композитов. Выявление особенностей взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с неорганическими наночастицами составляет фундаментальную основу данных областей применения материалов.

Керамические волокна перспективны для применения в качестве катализаторов и их носителей, структурных элементов керамических фильтров и мембран, теплоизоляционных и огнеупорных материалов, армирующих наполнителей в пластиках и керамике. Практическая значимость полученных соискателем результатов исследования подтверждается тем, что полученные материалы на основе диоксида титана, термически обработанные при 300–700 °С, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических соединений; образцы, обожженные при 600 °С, обладают активностью, сопоставимой с коммерчески

доступными образцами. Оксид алюминия в виде волокон перспективен для создания микрофильтрационных мембран, применяемых для очистки загрязнений и разделения смесей.

### **Положения, выносимые на защиту**

Методики получения керамических волокон на основе оксида алюминия и диоксида титана с использованием модифицированных целлюлозных темплатов;

Зависимость морфологии, состава и текстурных характеристик керамических волокон на основе оксида алюминия и диоксида титана, полученных темплатным методом, от функционального состава и надмолекулярного строения целлюлозы;

Обоснование агрегативной устойчивости и проведение расчета энергии взаимодействия между наноразмерными объектами с использованием классической и обобщенной теории ДЛФО для гибридных дисперсий: нанокристаллическая целлюлоза – наночастицы  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ .

Анализ функциональных свойств волокнистых материалов в модельных процессах: получение проницаемой макропористой алюмооксидной керамики и изучение фотокаталитической активности титанооксидных образцов.

### **Личный вклад автора**

Синтез образцов, изучение свойств, анализ и обобщение экспериментальных данных выполнено лично соискателем. Участие соавторов заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований (синтез нанокристаллической целлюлозы, структурных и химических модификаций целлюлозных темплатов, измерение  $\zeta$ -потенциала и размеров частиц) и экспериментально-расчетной части (расчет энергии взаимодействия частиц). Обработка и интерпретация данных, подготовка научных статей и тезисов докладов на научных конференциях, а также диссертации выполнены автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационного исследования изложены в 22 научных публикациях. В том числе – в 5 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК, 17 тезисов докладов на Международных, Всероссийских и Региональных конференциях.

Основные результаты работы доложены на 3 региональных, 7 всероссийских и 3 международных конференциях в устных и стендовых сообщениях: 2-я всероссийская молодёжная научная конференция «Молодёжь и наука на Севере». (Сыктывкар, Россия, 2013); 8-я всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, Россия, 2013); 21-я научная конференция «Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента» (Сыктывкар, Россия, 2012); VII всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, Россия, 2013); 4-я Всероссийская



молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия 2014); 5-й российско-немецкий передвижной семинар-школа по физике и химии наноматериалов «TS&PCnano-2014» (Екатеринбург–Москва–Санкт-Петербург, Россия, 2014); 23-я научная конференция «Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента» (Сыктывкар, Россия, 2014); 5-я Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия, 2015); Национальная молодежная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования (СИН-нано-2015)» (Москва, Россия, 2015); международная конференция «5th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials» (Пусан, Республика Корея, 2015); научно-практическая конференция «Февральские чтения по итогам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава СЛИ в 2015 году» (Сыктывкар, Россия, 2016); 6-я Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия, 2016); 4-я международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель-2016» (Ереван, Армения, 2016).

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994). Работа поддержана грантами «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (номера договоров 2492ГУ1/2014 и 8221ГУ2/2015); РФФИ (№16-33-00108 мол\_а); Программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН (12-У-3-1014; Программой научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН (14-3-НП-208); конкурсом МБНФ им. К. И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» 2015 года (№ ДП-01/15).

### **Структура диссертации**

Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 8 таблиц и 14 формул. Список литературы включает 261 наименование. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю, к.х.н., доценту, Кривошапкину П. В. за общее руководство работой. Автор благодарит к.х.н. Кривошапкину Е. Ф. за помощь в проведении работы, ее проверку и обсуждение

результатов, а также проведение исследований методом оптической спектроскопии и элементного анализа; к.х.н. Торлопова М. А. за помощь в проведении синтезов и обсуждение результатов; Михайлова В. И. за проведение измерений размеров частиц и дзета-потенциала, консультации по расчетам с использованием теории ДЛФО; д.х.н. Демина В. А. за консультации и ценные замечания; Ипатову Е. У. за съемку образцов методом ИК-спектроскопии; к.х.н. Истомину Е. И. за исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии; к.г.-м.н. Грасса В. Э. и к.г.-м.н. Назарову Л. Ю. за исследование образцов методом рентгеновской порошковой дифракции; к.х.н. Белого В. А. и Смолеву С. Л. за проведение синхронного термического анализа образцов; Тропникова Е. М. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН), за исследование образцов методом низкотемпературной физической сорбции азота; Силантьева В. Е. (Институт химии ДВО РАН) за проведение микроскопических исследований на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах; к.ф.-м.н. Галкиной А. Н. (Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН) за исследование образцов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и интерпретацию результатов.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

## Список сокращений и условных обозначений

### *Целлюлоза:*

- АЭЦ – амидоэтилцеллюлоза;  
КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза;  
НКЦ – нанокристаллическая целлюлоза;  
ЦЭЦ – цианоэтилцеллюлоза;

### *Термины:*

- ИЭТ – изоэлектрическая точка;  
ЭКП – электрокинетический потенциал,  $\zeta$ -потенциал;  
ДЛФО, теория – теория Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека;

### *Методы:*

- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;  
МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей;  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;  
СТА – синхронный термический анализ;  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
ТГА – термогравиметрический анализ;  
ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Керамические волокна и области их применения

В химической технологии волокна и волокнистые материалы имеют большое значение. Современный уровень развития техники позволяет получать волокна из различных веществ и материалов, как органических, так и неорганических (рис. 1.1), обеспечивая необходимый комплекс физико-химических характеристик для соответствующих сфер применения. Волокном принято называть элемент, у которого отношение длины к поперечному размеру составляет не менее 20/1 [1]. Благодаря своей геометрии, свойства волокон значительно отличаются от объемных материалов, например, имеют более высокую прочность и пластическую деформацию [2]. Некоторые типы волокон (металлические, полимерные, стеклянные) успешно производятся по отработанным технологиям, являясь традиционными материалами в своих областях. Керамические волокна, в свою очередь, представляют особый интерес на современном этапе развития химической технологии, поскольку их использование позволяет создавать материалы нового поколения – прочные, легкие, износостойчивые, для применения при повышенных температурах и в агрессивных средах [3].

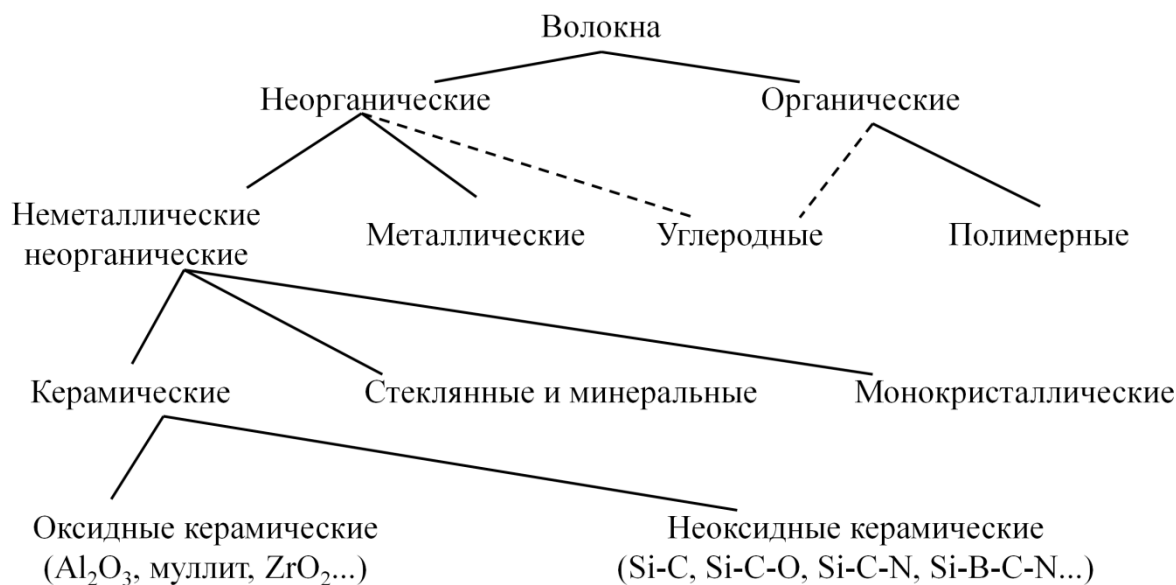


Рисунок 1.1 – Классификация промышленно производимых волокон (переведено из [4]).

Керамические волокна – это все неорганические неметаллические волокна (оксидные и неоксидные), кроме, полученных из расплавов стекол. Затруднительной является классификация волокон на керамические и стеклянные, поскольку керамические волокна, полученные по золь–гель технологии, могут быть аморфными (стекловидными); с другой стороны, в последнее время разработаны методы получения стеклянных волокон, включающих получение расплава оксидной шихты [2]. Термин «стеклянные» относят к волокнам,

полученным из расплавов силикатного состава. Основную группу оксидных «керамических» волокон составляют материалы на основе высокотемпературных оксидов. Градацию между стекло- и керамическими волокнами также можно провести по температуре их применения: первые могут применяться лишь до 1150 °С (волокна диоксида кремния), вторые – минимум до 1400 °С (в случае карбидных волокон – в неокислительной атмосфере) и 1600 °С (для высокотемпературных оксидных волокон на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и др.) [3].

Изначально, оксидные керамические волокна использовали в качестве высокотемпературных изоляционных материалов, стойких до 1600 °С, однако не рассчитанных на какую-либо серьезную механическую нагрузку. С развитием технологии, появилась возможность получать керамические волокна малого диаметра (< 20 мкм), что позволило использовать их для армирования для керамических, металлических композитов с температурой применения выше 500 °С и полимерных композитов с улучшенными физико-механическими свойствами, а также для получения керамических войлоков [5].

Кроме химической и термической стабильности при повышенных температурах, к волокнам предъявляется ряд других требований. Первым из них является достаточная гибкость, определяющая возможность изготовления заготовок заданной формы и размеров для дальнейшего формования материала. Достичь необходимой гибкости, даже для материалов с высоким модулем упругости, возможно благодаря малому диаметру волокон, т.к. гибкость обратно пропорциональна четвертой степени диаметра волокна. Также для большей технологичности процесса получения композитов регламентируется значение минимального относительного удлинения волокна до разрушения – менее 1 % [6]. Для облегчения создаваемых материалов и конструкций также предъявляются требования к плотности волокна – она не должна превышать 5 г/см<sup>3</sup>. Долговременная термическая и химическая стабильность и сопротивление ползучести при температуре свыше 1100 °С также являются необходимыми [3].

Сегодня активно разрабатываются как волокна из карбида кремния, так и на основе оксидов алюминия и титана. Как карбидные, так и оксидные керамические волокна имеют свои преимущества и недостатки. Например, волокна SiC обладают высокой стойкостью к термическому удару, что делает их уникальным компонентом для производства композиционных материалов для авиакосмической отрасли и атомной энергетики [7]. Однако такие волокна резко теряют эксплуатационные характеристики из-за частичного окисления уже при 1100–1200 °С [8]. Кроме того, их массовое применение ограничено высокой стоимостью (≈1000 долларов США за кг) [9]. Для волокон на основе оксида алюминия и титана проблема окисляемости при повышенных температурах отсутствует.

Среди тугоплавких оксидов: кальция, магния, алюминия, титана, бериллия, циркония, гафния, тория, а также множества смешанных оксидов, не для всех налажено промышленное производство волокон.

Основные сферы применения керамических волокон – изоляционные материалы (огнеупоры) и армирующие компоненты в полимерных, металлических и керамических материалах. Ограничение на использование керамических волокон накладывает их высокая цена и малое сопротивление ползучести при повышенных температурах. Поэтому необходимы исследования по улучшению микро- и наноструктуры волокон. Цена керамических волокон обуславливается затратами на производство волокон и ценой предшественника. Снижение стоимости производства волокон может быть достигнуто за счет понижения стоимости прекурсора и возможности организации непрерывного производства [2].

При создании материалов из керамических волокон к ним предъявляется ряд требований:

- Химическая и термическая стабильность.
- Достаточная гибкость, которая необходима для возможности создания заготовок различной формы и размеров для дальнейшего формования композита. Ее может обеспечить малый диаметр волокон, т. к. гибкость обратно пропорциональна четвертой степени диаметра волокна.
- Минимальная прочность на разрыв волокна с модулем упругости 200 ГПа должна составлять 2 ГПа.
- Плотность волокна, необходимая для облегчения создаваемых материалов, не должна превышать  $5 \text{ г/см}^3$ .

Керамические волокна находят применение в качестве легковесных теплоизоляторов, фильтрах и системах разделения жидких и газообразных сред, элементов батарей и топливных ячеек, катализаторов и их носителей. Известно, что носители катализаторов оказывают существенное влияние на свойства катализаторов, и их совершенствование позволяет улучшить потенциальные возможности самого катализатора [10]. В данном случае, волокна должны обладать несколько другими характеристиками: развитая удельная поверхность, наличие пористости (микро-, мезо-) и др. Целенаправленный синтез оксида алюминия и диоксида титана с заданными свойствами является актуальной задачей для всех вышеперечисленных применений.

Известно, что удельная площадь поверхности и пористость керамических материалов зависит от: условий синтеза (температура, продолжительность, рН среды, состав дисперсионной среды и т.д.), предшественника оксида металла, температуры, продолжительности и атмосферы прокаливания и др. [11, 12]. Применение темплатов и

выгорающих добавок в синтезе также позволяет регулировать текстурные характеристики, которые оказывают значительное влияние на свойства получаемых керамических материалов.

Таким образом, при разработке физико-химических основ получения керамических волокон необходимо понимать механизмы процессов, происходящих во время их получения и особенности формирования их микроструктуры. Это даст возможность регулировать свойства и их характеристики в зависимости от нужной области применения.

## 1.2 Полиморфные модификации гидроксидов и оксидов алюминия и их свойства

Оксид алюминия является одним из перспективных оксидов в области теплоизоляционных, фильтрующих и разделительных материалов. Это обусловлено высокой химической и термической стабильностью, благодаря его кристаллической структуре и высокой твердостью (9 по шкале Мооса). Его производные получают из природных минералов бокситов, нефелинов, каолинов, что дает ряд преимуществ перед оксидами циркония, гафния, тория и т.д., исходные минералы для производства которых малодоступны [3].

Из литературы известно, что свойства оксидов алюминия в значительной степени определяются свойствами гидроксидов-предшественников [13]. В настоящее время наиболее изучены: тригидроксиды алюминия – гидраргиллит (гиббсит), байерит и нордстрандит; моногидроксиды алюминия – бемит и диаспор. Наиболее широко в промышленности используются тригидроксиды – гидраргиллит и байерит, и моногидроксид – бемит [10].

В решетке гидраргиллита каждый катион  $Al^{3+}$  октаэдрически окружен шестью гидроксидными, катионы  $Al^{3+}$  занимают лишь  $2/3$  октаэдрических вакансий в двойном слое (пакете) анионной подрешетки гидраргиллита (рис. 1.2а). В связи с этим возникает некоторая деформация кристаллической решетки гидраргиллита. Взаимное расположение пакетов таково, что слои анионной подрешетки образуют последовательность АВВА...АВВА (рис 1.2б). Байерит, как и гидраргиллит, состоит из пакетов, однако пакеты объединены по принципу АВАВ...АВАВ (рис. 1.2в). Соединение слоев осуществляется посредством водородных связей.

Бемит, как и тригидроксиды алюминия, состоит из пакетов, соединенных друг с другом водородными связями. Однако в строении пакетов имеются различия – пакет бемита содержит не один, а два слоя катионной подрешетки, причем заполнены все катионные октаэдрические позиции (рис. 1.3). Также в состав алюмоокислородных октаэдров входят ионы  $O^{2-}$  кроме ионов  $Al^{3+}$  и  $OH$  [14].

Вышеописанные гидроксиды получают самыми разнообразными методами. Среди основных можно выделить: золь-гель метод, гидротермальный синтез, осаждение из раствора, синтез в суб- и сверхкритических условиях, цитратный метод (метод Печини). Как правило, эти

методы позволяют получать высокодисперсные соединения. Выбором метода и варьированием условий синтеза можно получать необходимые гидроксиды алюминия с заданными свойствами.

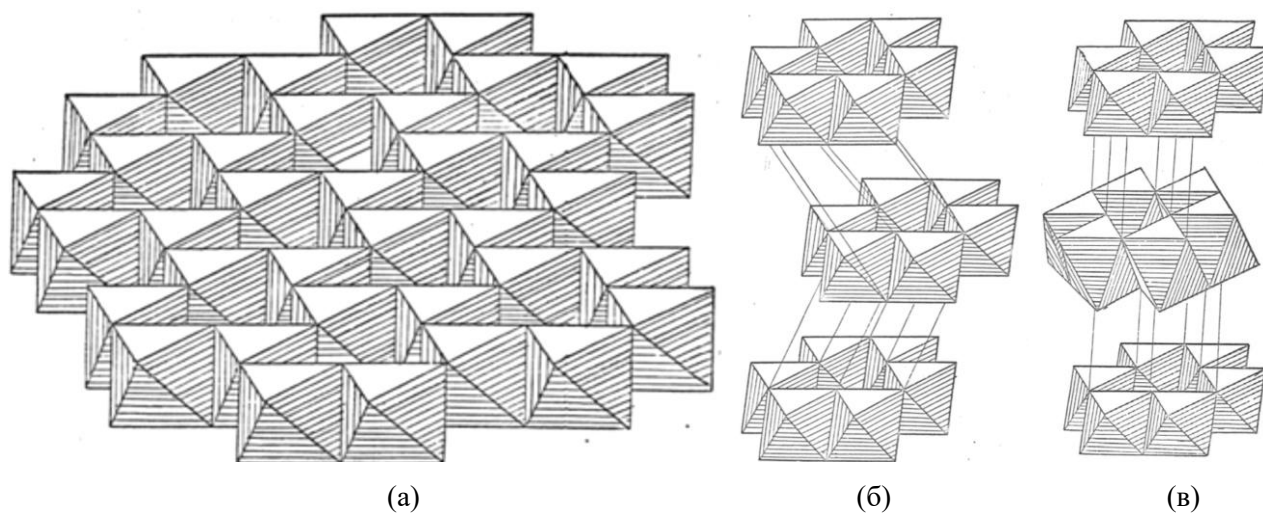


Рисунок 1.2 – Строение пакета  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в октаэдрах Полинга (а) и их наложение в гидраргиллите (б) и байерите (в) [10].

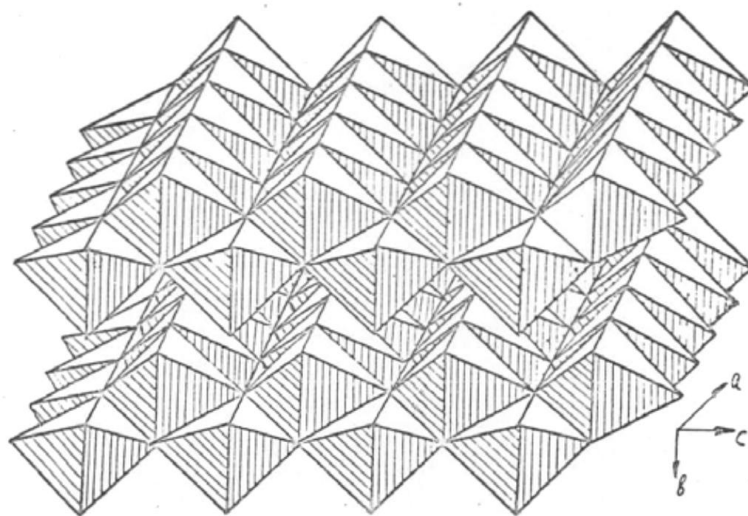


Рисунок 1.3 – Строение бемита в октаэдрах Полинга [10].

Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях. К низкотемпературным модификациям относятся  $\gamma$ -,  $\eta$ - и  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , получаемые прокаливанием при температурах 500–700 °С бемита, байерита и гидраргиллита, соответственно [10]. Высокотемпературные оксиды алюминия формируются при температурах более 700 °С и к ним относятся  $\delta$ -,  $\eta$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\alpha$ -модификация оксида алюминия (корунд), которая является наиболее устойчивой [15]. Корунд (рис. 1.4) обладает полностью упорядоченной структурой с плотнейшей гексагональной упаковкой. Он завершает фазовые переходы при термообработке гидроксидов и оксидов



алюминия. Корунд стабилен до температуры 2044 °С, что позволяет относить его к тугоплавким оксидам.

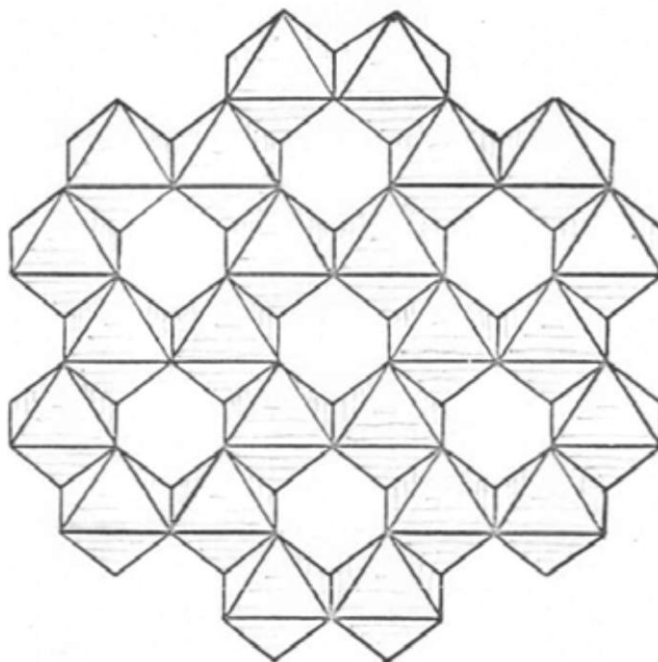


Рисунок 1.4 – Структура корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в октаэдрах Полинга.

На рисунке 1.5 приведена обобщенная схема фазовых переходов в гидроксидах и оксидах алюминия, происходящих при термической обработке. Стоит отметить, что гидраргиллит (гиббсит) и байерит могут разлагаться при термообработке по двум различным механизмам в зависимости от размера кристаллитов [10, 16].

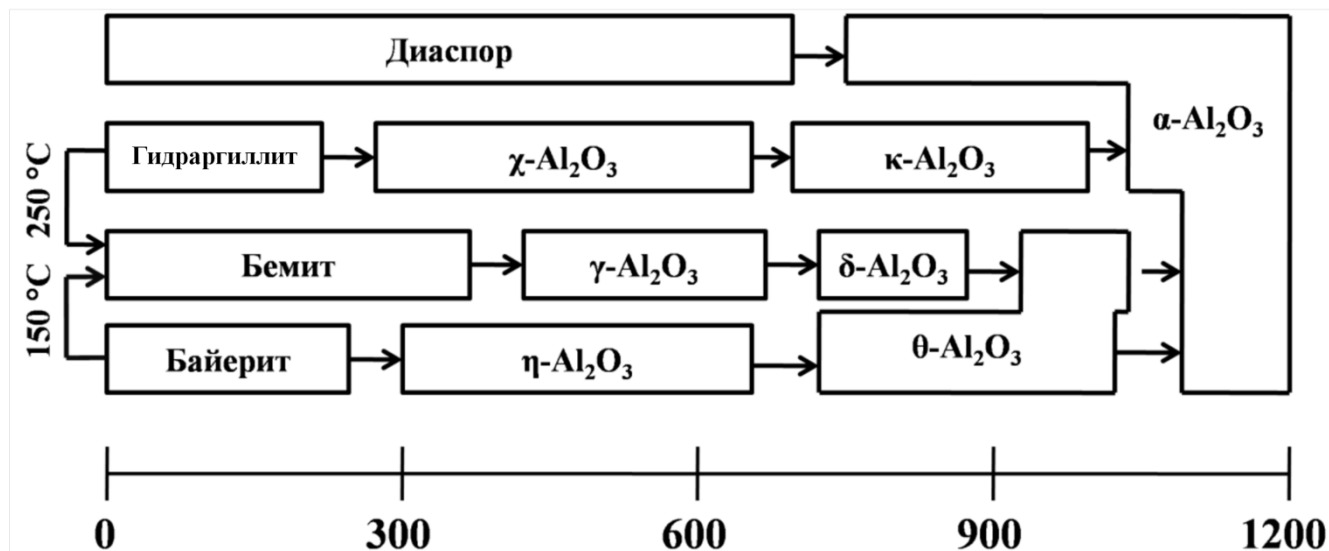


Рисунок 1.5 – Схема фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия (переведено из [16]).

Фазовый состав оксида алюминия можно задавать выбором предшественника и условий синтеза [17]. От кристаллического строения оксида алюминия зависят его свойства и области применения. Например, из литературы известно, что бёмит ( $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) находит широкое применение в медицине, т.к. является биосовместимым с живыми организмами, в качестве связующего, как регулятор вязкости различных суспензий, как носитель катализаторов, адсорбент, антипирен, наполнитель бумажных композиций и полимерных материалов [17–22].

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющий высокие значения удельной поверхности, микро- и мезопоры, применяется как носитель катализаторов, сорбент, в качестве осушителя в различных процессах химических, нефтехимических производств, как наполнитель композиционных материалов [17, 23].

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает высокой твердостью, огнеупорностью, антифрикционными свойствами и изоляционными свойствами, что позволяет применять керамику на его основе в горелках газоразрядных ламп, подложек интегральных схем, в запорных элементах керамических трубопроводных кранов, в зубных протезах и т. д. [24, 25]

Исходя из вышесказанного, варьируя метод получения, условия синтеза и режим термической обработки, возможно получать материалы, обладающие различными свойствами, что определяет области их применения.

### 1.3 Полиморфные модификации диоксида титана и их свойства

Диоксид титана существует в виде четырех фазовых состояний: аморфное, анатаз, брукит и рутил. Кристаллические образцы  $\text{TiO}_2$  состоят из октаэдров [ $\text{TiO}_6$ ], отличия между ними заключаются в их взаимном расположении и способе связи. В анатазе октаэдры соединяются только ребрами и на один октаэдр приходятся 4 общих ребра (рис 1.6а). В рутиле октаэдры соединены двумя общими ребрами вдоль оси  $c$ , формируя цепочки, которые соединяются вершинами октаэдров (рис 1.6б). Структура брукита более сложная и октаэдры соединяются либо гранями, либо вершинами [26]. Рутил является наиболее стабильной фазой, однако при размерах частиц менее 14 нм, более стабильны анатаз и брукит. Нагревание анатаза и брукита приводит к последовательным трансформациям с сопутствующим укрупнением кристаллов:

Анатаз  $\rightarrow$  Брукит  $\rightarrow$  Рутил

Анатаз  $\rightarrow$  Рутил

Брукит  $\rightarrow$  Рутил

Брукит  $\rightarrow$  Анатаз  $\rightarrow$  Рутил

Последовательность фазовых переходов зависит от режима термической обработки, а также от термодинамической стабильности исходных фаз (принимая во внимание размер

кристаллов). Эти последовательные преобразования подразумевают очень близко сбалансированные энергии как функцию от размера частиц. Поверхностные энтальпии трех полиморфов в значительной мере различны, так что переход в термодинамически стабильное состояние в нанометровом диапазоне может происходить в условиях, исключающих укрупнение, а анатаз и/или брукит стабильны при малых размерах частиц [27, 28]. Хву и соавторы нашли, что кристаллическая структура наночастиц  $\text{TiO}_2$  во многом зависит от метода синтеза [29]. Грибб и соавторы также обнаружили, что наночастицы  $\text{TiO}_2$  с кристаллической структурой анатаза и/или брукита трансформируются в рутил после достижения определенных размеров [27, 30]. Они обнаружили, что фаза рутила становится стабильнее фазы анатаза при достижении размера частиц  $>14$  нм.

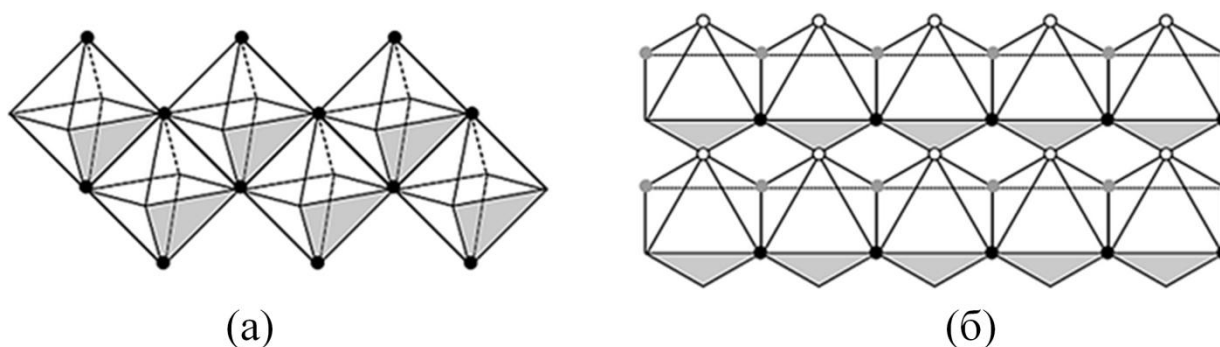


Рисунок 1.6 – Полиморфные модификации диоксида титана: анатаз (а) и рутил (б) [31]

В более позднем исследовании Чжан и Банфилд обнаружили, что последовательная трансформация и термодинамическая стабильность фаз зависят от начального размера частиц анатаза и брукита, данные исследования проводились для изохорных и изотермических реакций [28]. Они пришли к выводу, что для наночастиц с одинаковыми размерами, анатаз был термодинамически более стабилен для размеров  $<11$  нм, брукит – для размеров 11–35 нм, а рутил более стабилен при размере частиц  $>35$  нм.

Рэнад и другие исследовали диоксид титана (анатаз, брукит и рутил) методом высокотемпературной калориметрии растворения, и обнаружили, что рутил энергетически устойчив со значением площади поверхности ( $S_{уд.}$ )  $< 7$  м<sup>2</sup>/г или при размере частиц  $d > 200$  нм, брукит энергетически стабилен при  $S_{уд.} \approx 7-40$  м<sup>2</sup>/г ( $d \approx 200-40$  нм), и анатаз энергетически стабилен при большей площади поверхности или меньшем размере ( $d < 40$  нм). Если первоначально сформирован анатаз, он может укрупняться и трансформироваться сначала в брукит (при  $S_{уд.} 40$  м<sup>2</sup>/г), а затем в рутил. Энергетически движущая сила последней стадии (переход брукита в рутил) очень мала, что объясняет природное сохранение грубодисперсного брукита. И напротив, отсутствие крупнозернистого анатаза согласуется с гораздо большей движущей силой для преобразования его в рутил [32]. Ким и другие показали, что фазовое

превращение анатаза только в рутил происходит в диапазоне температур от 700 до 800 °С [33]. Чем меньше исходный размер частиц анатаза, тем ниже температура перехода. С повышением температуры наблюдалось увеличение сжатия решетки анатаза. Большие искажения существовали в образцах с меньшим размером частиц. Для частиц  $\text{TiO}_2$  с размерами 23, 17 и 12 нм наблюдаемые значения энергий активации составили 299, 236, и 180 кДж/моль, соответственно. В частицах размером 12 нм наблюдалось снижение термической стабильности, что, в первую очередь, обусловлено снижением энергии активации, как размер-связанных энтальпий поверхности, и увеличением энергии напряжения.

Термическая обработка гелей гидратированных форм диоксида титана приводит к кристаллизации и получению безводного  $\text{TiO}_2$ . Температура прокаливании влияет на полиморфные превращения гидратированного диоксида титана в анатаз, рутил или брукит. Данные превращения сопровождаются изменением пористой структуры и удельной поверхности. При температурах ниже 600 °С идет процесс кристаллизации с образованием анатаза практически при неизменных значениях объема пор и удельной поверхности. При более высоких температурах происходит трансформация анатаза в рутил, образование которого сопровождается уменьшением удельной поверхности и объема пор, что связано с перестраиванием кристаллической решетки [34].

Анализ использования диоксида титана в фотокаталитических процессах показывает, что кристаллическая модификация анатаз является наиболее активной по сравнению с двумя другими (рутил и брукит) [35, 36].

Фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  объясняются фотогенерированием носителей заряда (дырок и электронов), происходящим при поглощении ультрафиолетового света с длиной волны, соответствующей ширине запрещенной зоны. Фотогенерированные дырки в валентной зоне диффундируют к поверхности  $\text{TiO}_2$  и реагируют с адсорбированными молекулами воды, образуя гидроксильные радикалы ( $\bullet\text{OH}$ ). Фотогенерируемые дырки и гидроксильные радикалы окисляют органические молекулы, адсорбированные на поверхности диоксида титана. В то же время, электроны в зоне проводимости, как правило, участвуют в процессах восстановления, вступая в реакцию с молекулярным кислородом воздуха и образуя супероксид анион-радикалы ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) [37]. Одновременно с генерацией, электроны и дырки рекомбинируют между собой, причем, чем больше скорость рекомбинации, тем меньше вероятность вступления носителей зарядов в вышеописанные реакции. Поэтому для фотокатализаторов положительным фактором является увеличение времени жизни генерируемых носителей заряда.

Одним из способов снижения скорости рекомбинации электронов и дырок в  $\text{TiO}_2$  является подбор размеров частиц. Алмквист с соавторами, варьируя размеры частиц диоксида

титана, установили, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы с частицами от 25 до 40 нм. При таких размерах достигаются наилучшие оптические свойства  $\text{TiO}_2$  – поглощение света и эффективность рассеяния. Увеличение размеров частиц приводит к снижению фотокаталитической активности за счет снижения удельной поверхности частиц, т.е. уменьшению доступности активных центров. При меньшем размере частиц повышается скорость рекомбинации электрон-дырка, что также снижает фотокаталитическую активность [38].

В работе [37] рассмотрены вопросы влияния морфологии  $\text{TiO}_2$  на его фотокаталитические свойства. Показано, что сферические наночастицы обладают развитой поверхностью, способствующей высокой скорости разложения органических соединений, однако на практике их использование крайне затруднено, вследствие сложности отделения катализатора от реакционной смеси и его склонностью к агломерации, что снижает активность катализатора при повторном использовании. Применение диоксида титана в виде 3D-архитектур наиболее перспективно с технологической точки зрения – например, в виде войлоков (матов), что избавляет от проблемы извлечения катализатора из реакционной смеси.

Одним из интересных фактов является значительное повышение фотокаталитической активности в диоксиде титана с трехмерной самоорганизацией за счет антенного эффекта, т.е. агломераты выступают в качестве носителей заряда [39]. Поэтому, наиболее желательным является получение высокоупорядоченных, зачастую мезопористых, структур  $\text{TiO}_2$ .

Наиболее известным и распространенным коммерческим фотокатализатором является P25 Degussa, представляющий из себя порошок, состоящий из сферических частиц с  $S_{\text{уд.}} = 40\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$ , размером первичных частиц 20–40 нм и фазовым соотношением анатаз:рутил  $\approx 70:30$ . В работе [40] было показано, что при наличии в диоксиде титана двух полиморфных модификаций – анатаза и рутила, увеличивается время рекомбинации носителей заряда в 8 раз, что отчасти объясняет высокую фотокаталитическую активность широко известного коммерческого образца P25 Degussa. В настоящее время имеется ряд работ, в которых установлено оптимальное соотношение полиморфных модификаций в диоксиде титана, при котором достигается синергетический эффект, т.е. увеличение фотокаталитической активности по сравнению с однофазными образцами [41, 42].

В работе [43] выделили изолированные фазы анатаза и рутила из P25 Degussa и на нескольких реакциях показали, что фотокаталитическая активность анатаза выше, чем двухфазного образца. Авторами отмечено, что образец Degussa P25 является неоднородным даже внутри одной партии и его фотокаталитическая активность в значительной мере зависит от процесса сушки его водной суспензии, предположительно из-за агрегации частиц. Однако,

вопрос о синергизме двухфазного катализатора (анатаз-рутил) до сих пор остается спорным и продолжает исследоваться.

Таким образом, контроль фазового состава, размера частиц, морфологии, вещества является важным фактором для управления свойствами конечного материала.

Близкие термодинамические параметры полиморфных модификаций диоксида титана, высокая прочность связи Ti–O, невысокие окислительно-восстановительные потенциалы переходов между состояниями с различными степенями окисления определяет широкие перспективы и существующие технологические применения материалов на основе диоксида титана в каталитических и адсорбционных процессах. Так, диоксид титана является наиболее перспективным фотокатализатором очистки воды от технологических загрязнений (фенолов, гуминовых кислот и др.) и разложения воды и метанола на водород [44].

Благодаря хорошим оптическим и электронным свойствам, TiO<sub>2</sub> можно использовать также в ряде областей, а именно в солнечных батареях, сенсорах, для бактерицидного воздействия и голографической литографии [45–47].

Диоксид титана также широко используется как материал для газовых сенсоров [48], диэлектрической керамики [49], как белый пигмент в красителях, в области фотокатализа [50], пленки TiO<sub>2</sub> применяют в качестве отражающего слоя для повышения химической стойкости стекол, а также используют в составе гидрофобных и многослойных просветляющих покрытий микроминиатюрных и оптических изделий [51, 52].

Для синтеза высокодисперсного диоксида титана в виде порошков, волокон, тонких пленок широкое распространение получили методы “мягкой химии”, связанные с термическим разложением растворов солей [53], позволяющие получать разные кристаллические модификации диоксида титана. Основным недостатком термического разложения солей является высокая агрегированность получаемого продукта, для устранения которого используют распылительную и криогенную сушку [54], гидротермальные установки и сверхкритические параметры, ультразвуковое и микроволновое воздействие [55, 56]. Большой технологичностью получения высокодисперсного диоксида титана отличается золь-гель метод (также в сочетании с темплатным синтезом), позволяющий получать материалы с требуемыми свойствами, и возможностью регулировать вышеописанные параметры [57].

#### **1.4 Методы получения керамических волокон**

Среди керамических волокон наиболее широкое промышленное применение нашли поликристаллические волокна [58, 59]. Существует несколько способов получения таких волокон.

*Золь-гель технологии.* Процесс получения волокон данным методом включает следующие стадии [60]:

- 1) Приготовление золя, в том числе с добавками (полимеров, поверхностно активных веществ).
- 2) Формование с получением гелевых волокон.
- 3) Обжиг гелевых волокон (как правило, многостадийный).

Основные процессы, протекающие во время золь-гель перехода, и продукты, которые можно получить золь-гель синтезом, изображены на рис. 1.7: I – созревание золя и гелеобразование (золь (1) → гель (2)); II – сушка в сверхкритических условиях или промывание геля в растворителях (гель (2) → аэрогель (3)); III – сушка в обычных условиях (гель (2) → ксерогель (4)); IV – осаждение наночастиц (золь (1) → порошок (6)); V – нанесение золя на подложки (золь (1) → пленка ксерогеля (7)); VI – обжиг (ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или пленки и покрытия (8)).

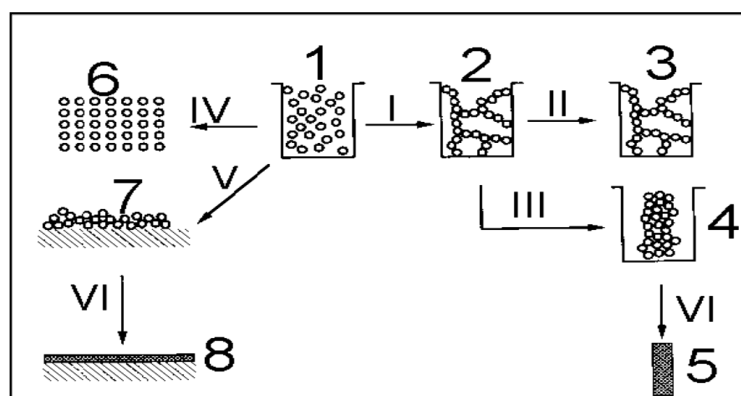


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема получения различных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель технологии [60]

*Формование волокон из расплавов.* Данный метод не получил широкого распространения, вследствие энергетической неэффективности плавления шихты из нескольких оксидов [61]. Требуется поиск решений для плавления столь высокотемпературной шихты. Перспективным методом может стать плавление токами высокой частоты в индукционных печах, преимуществом, которого является меньшее число стадий – получение расплава и его формование, не требуется высокотемпературная обработка волокон на последней стадии как в золь-гель процессе.

*Метод пропитки промышленно производимых волокон (темплатный синтез).* Следует отметить, что метод пропитки промышленно производимых волокон является одним из направлений темплатного синтеза – подхода, разработанного для получения неорганических

материалов различной морфологии [62, 63]. В литературе метод имеет различные наименования, которые схожи по смыслу: биомиметический синтез, биоморфный синтез, биоминерализация, импрегнация волокон, темплатный синтез (подход, метод, способ) и др. Последнее понятие является наиболее распространенным.

### 1.5 Темплатный синтез неорганических материалов

*Темплатный синтез* (от англ. template – шаблон) – метод синтеза неорганических материалов путем пропитки органической преформы (темплата) растворами солей металлов либо золями оксидов металлов с последующим удалением (как правило, выжиганием) органического материала [62]. При этом образующийся неорганический материал принимает форму исходной преформы (рис 1.8). Стоит отметить, что метод темплатного синтеза достаточно универсален и позволяет получать неорганические материалы различных составов (как простых, так и сложных) и морфологии, в т.ч. наноструктурированные [64]. Так, например, применяя соответствующие темплаты, возможно получать плёнки [65], сферические частицы [66], а также волокна (микро- и наноразмерные) [67–69].

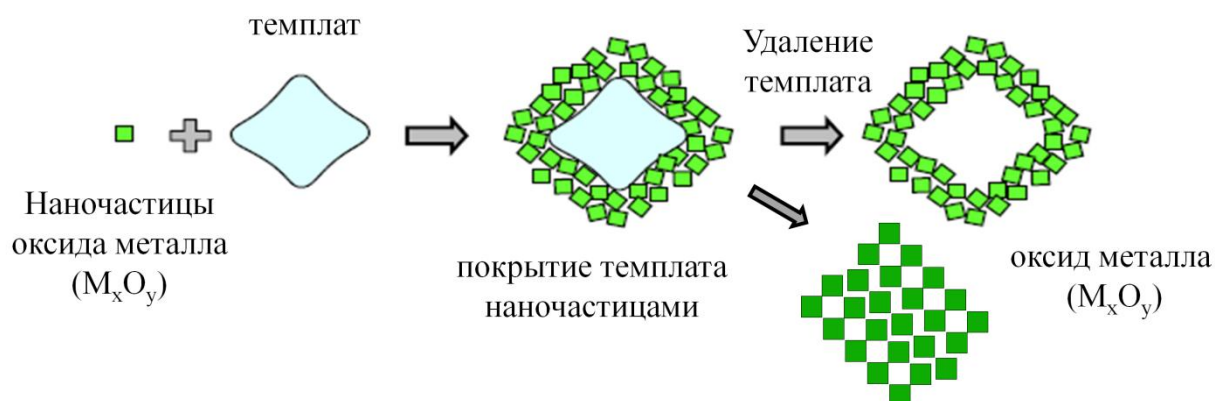


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение темплатного синтеза металлооксидных материалов.

Темплаты, кроме желаемого размера пор или каналов, морфологии, распределения пор, должны также отвечать некоторым другим требованиям. Во-первых, темплаты должны быть термически и химически стабильными во время синтеза и последующих обработок. Во-вторых, раствор, которым пропитывают темплат, должен смачивать внутренние стенки пор, для успешного закрепления прекурсора на темплате [70].

Темплатный метод позволяет контролировать морфологию получаемого волокна, поскольку в качестве шаблона используется полимер с заранее известной структурой. В качестве темплатов широко используются синтетические волокна, в основном производящиеся методом продавливания раствора или расплава полимера через фильеры (в т.ч. электроспиннинг) [71]. За счет подбора параметров формования и вида полимера данный метод



позволяет регулировать морфологию (в т.ч. внутреннюю), химический состав и другие показатели темплата и обеспечивать постоянство этих характеристик [72]. Особым преимуществом синтетических темплатов является возможность их модификации на любой стадии производства. Известны работы по получению керамических волокон с использованием полиакрилонитрильных [73], полилактидных [74], полоксамерных [75] и других волокон.

Биополимеры, в отличие от синтетических полимеров, обладают сложной структурной организацией, иерархической пористостью [76, 77], зачастую предпочтительной для керамических материалов. Кроме того, использование природных полимеров в качестве темплатов более целесообразно с экономической и экологической точки зрения. Они дешевы, доступны и их получают из возобновляемого сырья. Одним из таких полимеров является целлюлоза – самый распространенный полимер в природе, основными источниками которого являются, прежде всего, древесина и хлопок. Хлопковая целлюлоза содержит большее количество  $\alpha$ -целлюлозы, имеет более высокую степень полимеризации и длину волокон, по сравнению с древесной целлюлозой. Стоит отметить, что объемы производства хлопка невысоки. Так, например в 2015 г. объемы производства составляли примерно 26 млн. т. в мире [78]. Хлопок производится за пределами Российской Федерации – в Индии, США, Пакистане, Китае, странах СНГ и др., что затрудняет его использование из-за необходимости дальнейшей транспортировки. Цена на хлопок составляет примерно 2400 \$/т, блененной древесной целлюлозы в 5 раз дешевле (около 470 \$/т). В этой связи, наибольший научный интерес представляет использование древесной целлюлозы, объемы мирового производства которой составляют по разным оценкам 130–170 млн. т. в год, в Российской Федерации – 4–5 млн. т. в год [79].

В темплатной синтезе также используются и другие биополимерные волокна – коллагеновые [80], шелковые [81], кератиновые [82] и др. Несмотря на обилие используемых темплатов, ясным остается одно – необходимость его подбора определяется нужной структурой и морфологией волокон и химическим составом поверхности для успешного закрепления предшественника оксида металла. Выбор функциональных групп зачастую диктуется тем, что некоторые функциональные группы (например, карбоксильные) имеют большую сорбционную способность к определенным катионам металлов (по механизму ионного обмена) [83, 84]. Некоторые функциональные группы обладают повышенной способностью к комплексообразованию с поливалентными катионами металлов [85]. Кроме того, функциональные группы влияют на значения электрокинетического потенциала, вплоть до перезарядки поверхности биополимера [86], которые, в большинстве своем, имеют отрицательный заряд [87]. При контакте полимеров с наночастицами, реакционная способность может оказывать меньшую роль, но даже в этом случае степень закрепления частиц зависит от функционального состава поверхности темплата [88, 89] Таким образом, в каждом конкретном

случае необходимо подбирать систему (темплат-прекурсор оксида металла) и функциональный состав поверхности для успешного синтеза материала с заданной структурой и морфологией. Интересно отметить, что, несмотря на большое число работ по биотемплатному синтезу, неисследованным является вопрос влияния термического разложения темплата на процесс обжига, являющийся важным для некоторых приложений [90].

Материалы, полученные темплатным синтезом, отвечают следующим требованиям:

- 1) Определенный размер и форма кристаллитов или кристаллов;
- 2) Узкое распределение размера пор в заданном диапазоне;
- 3) Формирование на молекулярном уровне специфической структуры материала, например, материала с анизотропной организацией на мезоуровне (10–1000 нм) [90, 91].

Покрытию целлюлозного темплата наночастицами  $TiO_2$  посвящена работа Нельсона [92]. Установлено, что при многослойном покрытии темплата неорганическим прекурсором (в форме олигомера), не удается добиться сохранения морфологии и анизотропии темплата, т.к. наночастицы будут пытаться понизить свободную энергию поверхности за счет снижения анизотропии. То есть, морфология сохраняется только для темплатов, имеющих сферическую форму. Иными словами, для сохранения анизотропии темплата, его нужно покрывать тонким слоем наночастиц. Один из способов улучшения гомогенности покрытия темплата наночастицами – функционализация целлюлозы с целью повышения специфичности взаимодействия между неорганической составляющей и темплатом [62].

### **1.6 Золь-гель системы и их синтез**

Популярность классического варианта золь-гель метода связана с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь, это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики [93, 94]. Другим важным преимуществом является возможность контролировать размер, морфологию частиц, их фазовый состав, физические свойства [95] и структуру пор материалов [96] на разных стадиях синтеза. Зачастую, при получении золь-гель систем формируются аморфные или метастабильные фазы, которые при термической обработке переходят в более стабильные фазы [95]. В золь-гель синтезе различных материалов большинство исследователей используют в качестве предшественников алкоксиды металлов. В отличие от солей металлов, преимуществом использования алкоксидов является малое время синтеза и низкое содержание электролитов, что снимает необходимость проведения диализа. Золь-гель метод позволяет успешно

контролировать формирование неорганических систем и получать материалы с заданными свойствами [97].

Важную роль в золь-гель синтезе играет химическая природа предшественника оксида металла [21]. Как правило – это неорганические соли металлов, либо алкоксиды металлов. Также существуют работы по золь-гель синтезу из комплексных соединений металлов [98, 99].

Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т. д. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон [60, 100, 101], пленок [102–104] и композитов [105–107] путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Недостатки метода – временная и температурная нестабильность золя – устраняются введением различных добавок-стабилизаторов.

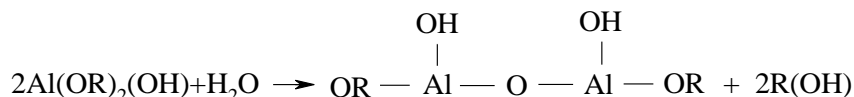
Механизм образования наночастиц носит сложный характер и протекает в несколько стадий. Относительно механизма образования наночастиц из соединений алюминия в научной литературе до сих пор нет единого мнения. Существуют две основных теории образования частиц: полимеризация по типу связывания аквакомплексов (модель “core-links”) и образование метастабильных кластеров Кеггина (модель “cage-like” Keggin  $Al_{13}$ ) [108]. Первая модель хорошо описывает существование всевозможных комплексов алюминия и объясняет экспериментальные факты превращения мономерных и полимерных соединений в аморфный тригидроксид алюминия. Однако такая модель не имеет прямого и однозначного доказательства существования этих переходных комплексов. В данной модели гидроксилсодержащий алюминий переходит из мономера в полимер, образуя гексамерное кольцо. Структура полимера Al-OH в растворе аналогична структуре  $Al(OH)_3$ , базовые единицы представлены либо  $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$  (одинарное гексамерное кольцо) или  $Al_{10}(OH)_{22}(H_2O)_{16}^{8+}$  (двойное гексамерное кольцо). В модели кластеров Кеггина в растворе соединений алюминия есть только мономеры, димер, кластер Кеггина  $Al_{13}$  (полимер), и бóльшие модельные соединения полимеров алюминия. Эти соединения могут быть преобразованы из одного в другое напрямую. Метастабильные кластеры Кеггина образуются за счет структурных перестановок переходных комплексов после старения золя. Процесс формирования кластеров – это переход временного полимерного алюмокомплекса от неупорядоченного к упорядоченному состоянию, основываясь на результатах  $^{27}Al$ -ЯМР-спектроскопии [108].

Стоит отметить, что ни одна из вышеописанных моделей не является универсальной. Поэтому Би и соавторы [108] предложили собственную модель – «непрерывную» («continuous»), являющуюся комбинацией модели полимеризации и кластеров Кеггина. Данная модель полностью объясняет процесс гидролиза-полимеризации солей алюминия.

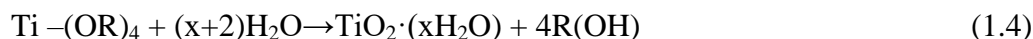
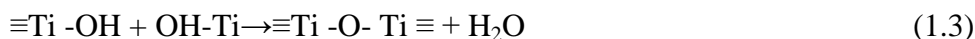
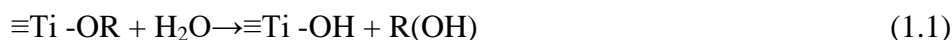
Золь-гель процесс получения наноразмерных частиц из алкоксидов металлов идет по другой схеме. Процесс основан на протекании реакций гидролиза металлосодержащего прекурсора и реакций поликонденсации, протекающих в водно-спиртовой среде. Гидролиз алкоксидов металлов протекает следующим образом. Начальная реакция гидролиза алкоксида алюминия протекает по схеме [109]:



Реакция быстро продолжается с последующим гидролизом-поликонденсацией по схеме:



Гидролиз  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$  идет по схожей схеме:



где  $\text{R} - \text{C}_2\text{H}_5$

Реакции (1)–(4) протекают параллельно и, регулируя кинетику отдельных реакций, возможно контролировать многие параметры золь-гель систем, что приводит к формированию наночастиц, имеющих мономодальное распределение по размерам [110].

## 1.7 Строение, структура и морфология целлюлозы

### 1.7.1 Общие сведения

Целлюлозу можно рассматривать на нескольких уровнях – молекулярном и надмолекулярном, с точки зрения пористости, доступности и реакционной способности структурных элементов целлюлозы, а также макроскопических свойств (длина волокон, размеры, термическая и химическая стабильность).

#### 1.7.1.1 Молекулярный уровень

Основным сырьем для получения целлюлозы является древесина, также в большом количестве она содержится в семенных волосках хлопка (96–99 %), в лубяных волокнах льна, рами (80–90 %), соломе злаков и др. [111].

Целлюлоза – линейный полисахарид, макромолекулы которого построены из мономерных звеньев ангидро-β-D-глюкопиранозы (остатков β-D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1→4 (рисунок 1.9). Одной из особенностей целлюлозы является

стереорегулярность: ее цепь имеет регулярное строение и все асимметрические атомы углерода – строго определенную конфигурацию [111].

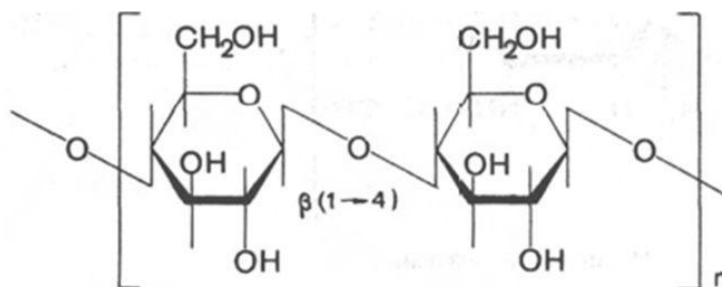


Рисунок 1.9 – Структура молекулы целлюлозы [111].

Целлюлоза является полярным полимером, в каждом звене которого содержатся три спиртовые группы: одна первичная и две вторичных (различающихся по реакционной способности). У одного из концевых звеньев макромолекулы целлюлозы имеется дополнительный вторичный гидроксил у 4-го атома углерода; у другого концевого звена – свободный гликозидный (полуацетальный) гидроксил, способный существовать в альдегидной (открытой) форме и обладающий редуцирующей (восстанавливающей) способностью.

Общая формула целлюлозы –  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , или  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , где  $n$  – степень полимеризации (СП), которая характеризует размер макромолекулы. Целлюлоза, выделенная из природных источников, всегда полидисперсна и состоит из макромолекул различной длины. Средняя степень полимеризации целлюлозы в составе природных полимерных материалов может отличаться весьма значительно: у хлопка она составляет около 20000, у древесины – 5000–10000 [111], у льна она может достигать 36000 [112]. Обычно при технологической переработке, модификации и в процессе эксплуатации материалов степень полимеризации падает.

Макромолекулы целлюлозы имеют многоточечную систему внутри- и межмолекулярных водородных связей. Существование водородных связей между атомами O-3-H и O-5', и между O-2-H и O-6' в нативной (природной) кристаллической целлюлозе может следовать из данных рентгеновской порошковой дифракции, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Водородные связи, изображенные на рис. 1.10, отвечают за значительную жесткость целлюлозных цепей и стабилизируют конформацию двойной спирали кристаллической целлюлозы. Наличие водородных связей имеет ряд практически важных выводов для применения целлюлозы в различных областях. Например, благодаря таким связям целлюлоза не растворяется в большинстве растворителей, обладает высокими механическими показателями и другими параметрами [113].

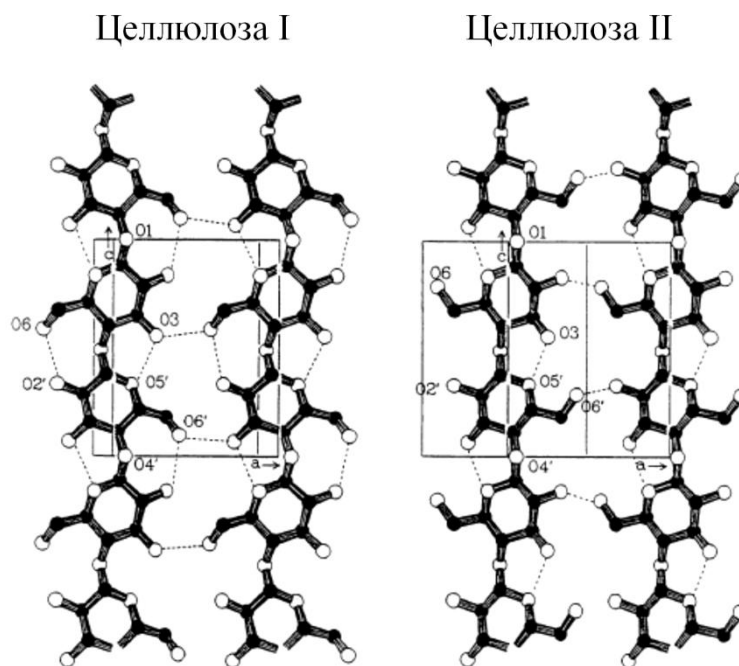


Рисунок 1.10 – Предполагаемая модель водородных связей в алломорфах целлюлозы (переведено из [114]).

### 1.7.1.2 Надмолекулярный уровень

Целлюлозные макромолекулы имеют сильную тенденцию к агрегированию в высокоупорядоченные структурные организации благодаря своему химическому строению, спиральной конформации и стереорегулярности. Выделяют несколько видов кристаллического строения целлюлозы – ЦI (нативная целлюлоза) и другие алломорфы – ЦII, ЦIII, ЦIV [115].

Молекулярная основа этой склонности к образованию упорядоченных структур – расширенная система водородных связей, состоящих из внутримолекулярных связей, а также межмолекулярных связей (рис. 1.10). Среди межмолекулярных водородных связей, связь между O-6-H и O-3 другой цепи (O-3'), как правило, рассматривается как наиболее важная для целлюлозы I с химической точки зрения. Межмолекулярные водородные связи являются преобладающим фактором, ответственным за межцепочечное сцепление. Это межцепочечное сцепление образуется благодаря высокой пространственной регулярности водородных связей и участию всех трех гидроксильных групп в сети водородных связей. Последний факт имеет непосредственное отношение ко всем гетерогенным реакциям целлюлозы [113].

Порядок макромолекул в целлюлозном волокне не является равномерным по всей структуре, и предполагается, что существуют области низкого порядка, а также очень высокого кристаллического порядка. Экспериментальные данные, доступные сегодня, адекватно интерпретируются с помощью двухфазной модели, предполагающей низкоупорядоченные (аморфные) и высокоупорядоченные (кристаллические) области, и пренебрегающей

сравнительно небольшим количеством вещества с промежуточным состоянием порядка [116]. Схематическое изображение строения целлюлозы (модель бахромчатой фибриллы) приведено на рисунке 1.11.

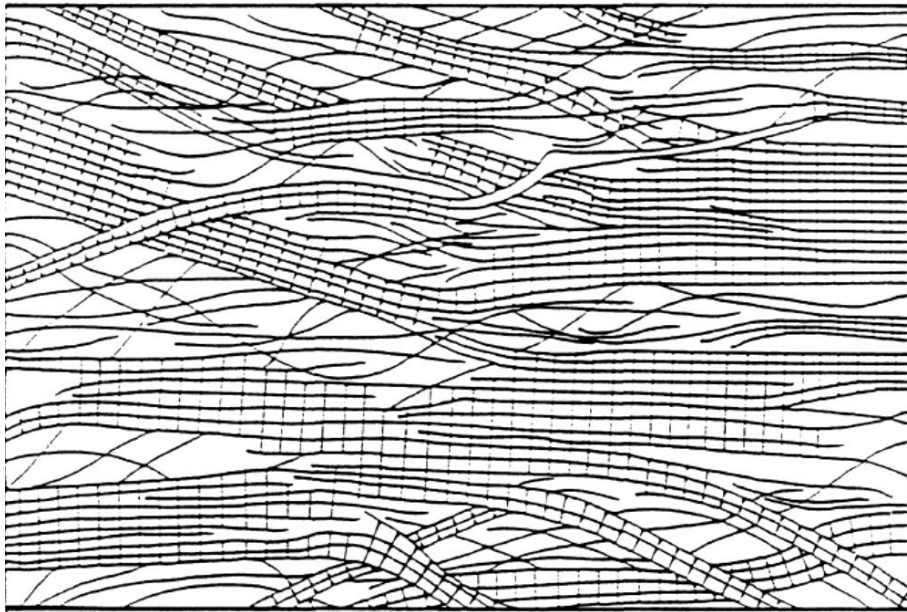


Рисунок 1.11 – Модель бахромчатой фибриллы надмолекулярного строения целлюлозы [116].

Для кристаллической нативной целлюлозы, т.е. целлюлозы I, в работах Мейера, Марка и Миша, предложена модель элементарной ячейки кристаллической решетки [117, 118]. Несмотря на то, что модель предложена еще 70 лет назад, её до сих пор используют в практических целях (рис. 1.12) [119, 120]. Модель предполагает моноклинную элементарную ячейку с пространственной группой с двумя антипараллельными сегментами целлобиозной цепочки, идущих в противоположных направлениях вдоль оси волокна.

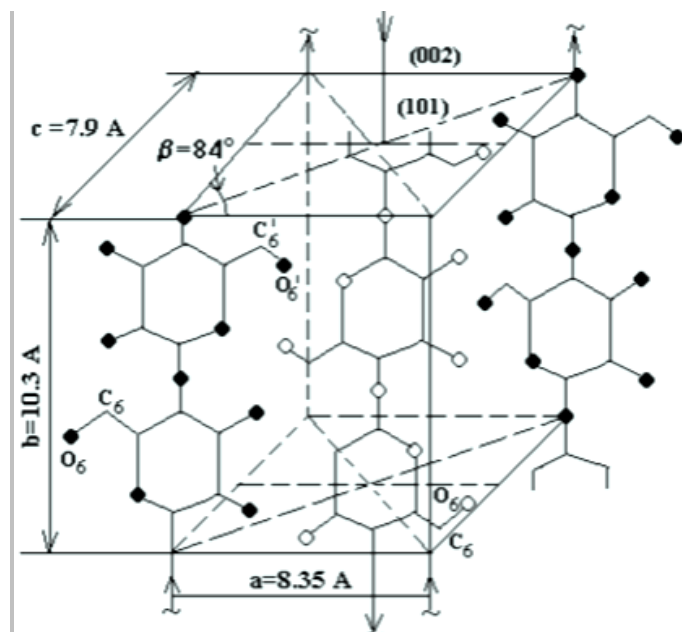


Рисунок 1.12 – Элементарная ячейка модели Мейер-Марк-Миш.

Несмотря на различные взгляды на строение целлюлозы, общим остается то, что она состоит из кристаллических (упорядоченных) и аморфных (неупорядоченных областей). Кристаллические области имеют плотную упаковку. Для охарактеризации их соотношения применяются полуэмпирические методы, основанные на методах ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Последний применяется наиболее часто, расчет ведут по методу, предложенному Сегалом [121], в результате чего получают индекс кристалличности. Этот метод позволяет оценить соотношение кристаллических и аморфных областей, который, однако, не являясь реальной физической величиной, достаточно достоверен для оценки изменений в образцах после их модификации. Как правило, для немодифицированной целлюлозы индекс кристалличности составляет 0.65–0.80 [122].

Кроме целлюлозы I, наиболее важной с технической и экономической точки зрения является другая кристаллическая модификация – целлюлоза II. Она образуется путем осаждения из раствора целлюлозы в водной среде при комнатной или повышенной температуре, например, в технических процессах прядения для производства искусственных волокон целлюлозы. Также её получают в крупномасштабном процессе мерсеризации хлопка, который протекает через образование щелочной целлюлозы путем взаимодействия полимера с водным раствором гидроксида натрия и последующей нейтрализацией или отмывкой гидроксида натрия. Система водородных связей целлюлозы II является более сложной, чем у целлюлозы I и проявляется в более плотной межмолекулярной сшивке. Целлюлоза II, в отличие от модификации I, образует другие межмолекулярные связи – O-6 – HO-2 и OH-2 – O-2' (рис. 1.10). Изменения в водородных связях приводят к изменению параметров кристаллической решетки, что легко определяется методом рентгеновской порошковой дифракции – происходит изменение интенсивностей рефлексов и смещение их положения [113] (рис. 1.13).



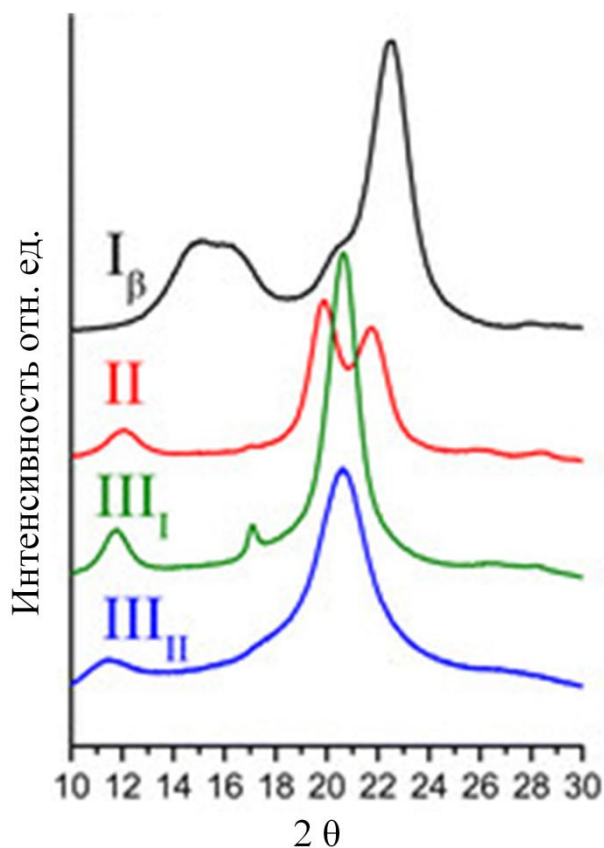


Рисунок 1.13 – Экспериментальные дифракционные картины для различных алломорфов целлюлозы (переведено из [123]).

### 1.7.1.3 Морфологическое строение целлюлозы

Морфология целлюлозы – это хорошо организованная архитектура фибриллярных элементов. В целлюлозе можно обнаружить иерархию фибриллярных объектов, обычно организованных в слои, отличающихся в фибриллярной текстуре.

Для изучения морфологии целлюлозы применяются микроскопические методы – оптическая и электронная (сканирующая и просвечивающая) микроскопия. Микрофибрилла является наименьшей морфологической единицей. Микрофибриллы организуются в более крупные морфологические объекты с диаметром 10–50 нм [124], который зависит от происхождения целлюлозы. Длина микрофибрилл может достигать несколько микрометров. Микрофибриллы упаковываются в макрофибриллы, диаметром несколько микрометров [125, 126]. Схематически, иерархическое строение целлюлозы изображено на рис. 1.14.

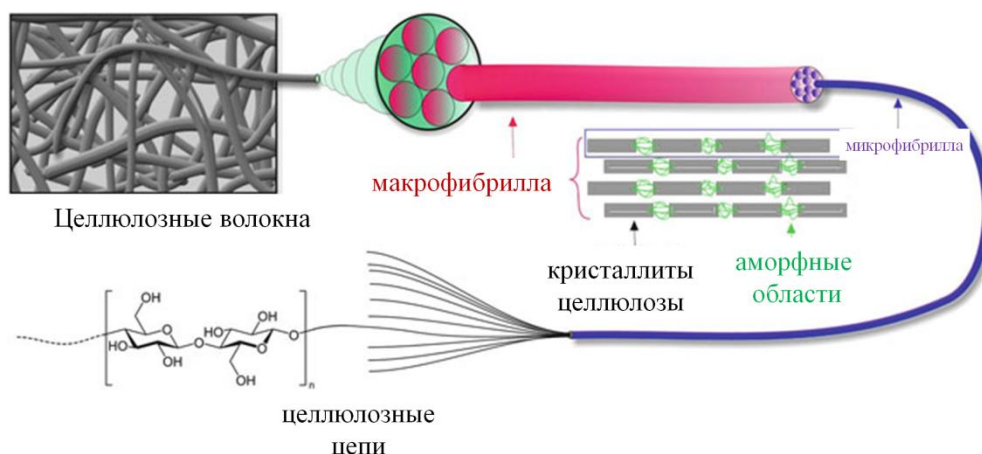


Рисунок 1.14 – Схема иерархического строения целлюлозы (переведено из [127]).

#### 1.7.1.4 Пористость целлюлозы, доступность и реакционная способность функциональных групп

Морфологическая архитектура целлюлозных волокон включает в себя поры, пустоты, капилляры и промежутки между фибриллами. Для понимания свойств целлюлозы необходимо иметь представление об объеме пор в волокнах, средний размер и их форму. Пористость целлюлозы играет важную роль в гетерогенных реакциях целлюлозы, а также в процессах получения материалов на её основе. Количественную информацию о пористости возможно получить с помощью методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) (для пор размером  $2 \div 80$  нм) и ртутной порометрии (для пор размером  $15 \div 1000$  нм). Также применяются методы гель-хроматографии, измерения сорбции и вычислений из плотности волокон. По литературным данным, объем пор, полученный из данных МУРР, значительно ниже, чем из данных ртутной порометрии, так как последняя позволяет измерять крупные поры (более 80 нм), которые имеются в целлюлозе в большом количестве [113].

Общий объем пор и их размер значительно меняются при набухании в жидкостях, а также при сушке целлюлозных волокон. Межфибрилярное и межкристаллитное набухание в таких жидкостях, как вода, приводит к увеличению объема пор. Целлюлоза в присутствии воды имеет значительно более развитую поверхность, чем при сорбции инертного газа сухой целлюлозой. Так, например, вместо  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  она может возрасти до 100 или даже  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , в зависимости от образца. Разброс значений удельной поверхности связан с различной степенью набухания целлюлозы, которая варьируется в зависимости от предыстории образцов. Вода разрушает слабые водородные связи в целлюлозе, что и вызывает её набухание и повышение удельной поверхности, а также количество свободных функциональных групп. Это положительно сказывается на реакционной способности гидроксильных групп [113].

Большая внутренняя поверхность в волокне целлюлозы играет определяющую роль в процессах заполнения капилляров, пор и сорбции полимером молекул из водных и органических сред, приводящих к набуханию целлюлозы. Эти процессы могут происходить в растворителях самого различного типа. Межфибрилярное и внутрифибрилярное набухание сопровождается увеличением диаметра и раскручиванием волокон.

Предполагают, что при набухании жидкость проникает прежде всего в рыхлые неупорядоченные участки микрофибрилл и пустоты, затем сорбция жидкости распространяется на кристаллиты. Одна часть сорбированных молекул воды поглощается свободными от водородных связей ОН-группами, другая удерживается в волокне вследствие растворения в целлюлозе или за счет капиллярной конденсации. В процессе набухания изменяется структура полимера благодаря образованию водородных связей между его гидроксильными группами и молекулами воды. Надмолекулярная структура полимера также изменяется, что обычно приводит к повышению реакционной способности целлюлозы. Отсюда следует, что для повышения сорбционной способности целлюлозы при пропитке в водных растворах следует формировать большее число свободных ОН-групп, не включенных в водородную связь. Кроме того, можно использовать воздействия, при которых повышается способность полимера к набуханию за счет химического взаимодействия с солями в водных растворах.

Интересно, что степень набухания взаимосвязана с электроповерхностными свойствами (дзета-потенциалом) целлюлозы [128, 129]. В изоэлектрической точке (ИЭТ) ( $\zeta$ -потенциал  $\approx 0$  мВ) степень набухания целлюлозы минимальна, что характерно для большинства высокомолекулярных веществ (белки, желатина и т.д.) [130]. При значениях дзета-потенциала больше или меньше  $\zeta_{\text{ИЭТ}}$  степень набухания должна увеличиваться. Однако при значениях  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  (для целлюлозы  $\approx 2$ ) этого не наблюдается, так как в сильноокислой среде происходит гидролитическая деструкция целлюлозы, катализируемая кислотами [113]. В щелочной же среде наблюдается максимальная степень набухания. Причина зависимости набухания от  $\text{pH}$  раствора, т.е. влияние водородных и гидроксильных ионов на набухание, заключается в изменении сил отталкивания между цепями макромолекул, приводящего к изменению структуры целлюлозы [131]. Следовательно, силы отталкивания между фибриллами целлюлозы в ИЭТ минимальны и удельная поверхность целлюлозы невысока; напротив, в щелочной среде наблюдается максимальное электростатическое отталкивание, что выражается в увеличении объема целлюлозы (а значит и внутренних пустот и удельной поверхности) [132].

В связи со сложным иерархическим строением целлюлозы, доступность её структурных элементов различна как по размерному фактору, так и по природе взаимодействия вещества с целлюлозой (рис. 1.15).

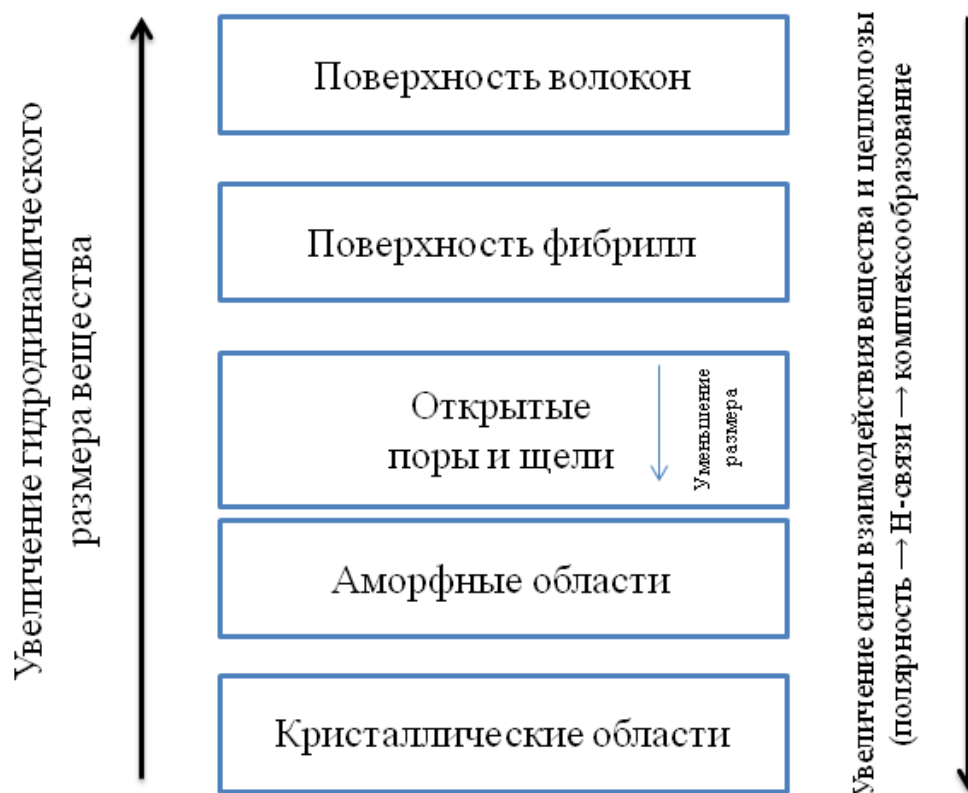


Рисунок 1.15 – Доступность морфологических уровней целлюлозных волокон к различным веществам в растворе (переведено из [133]).

Процесс пропитки целлюлозы в водных растворах включает три основных момента: заполнение жидкостью капиллярного пространства между фибриллами, заполнение пор на поверхности волокон и взаимодействие жидкости с макромолекулами целлюлозы.

В связи с этим, получение керамических волокон методом пропитки (темплатный синтез) основано на способности волокон набухать в жидкостях, что делает доступным поверхность фибрилл целлюлозы, а также позволяет низкомолекулярным соединениям, либо наночастицам, равномерно распределяться внутри волокон. Строение и свойства целлюлозы обуславливают возможность получения композиционных и керамических материалов методом темплатного синтеза для пропитки жидкими системами (как правило, водными), содержащими низкомолекулярные вещества (соли металлов) или наночастицы различной природы, размеров и свойств. Учитывая эти свойства целлюлозы, уже на данном этапе можно подбирать условия для получения материалов с различной морфологией и свойствами, лишь за счет выбора пропитывающей системы и её свойств (рН среды, температура, вязкость и т. д.).

## **1.7.2 Методы регулирования свойств и структуры целлюлозы**

Цель модификации заключается в придании целлюлозным материалам новых, заранее заданных свойств путем направленных физических или химических воздействий. Модификацию можно проводить, сохраняя ценные свойства исходной целлюлозы (например, гидрофильность, механические показатели), либо избавляясь от этих свойств, которые могут быть нежелательным в определенных приложениях (например, гидрофобизация). Использование модифицированных целлюлозных материалов, обладающих специфическими свойствами, значительно расширяет ассортимент изготавливаемых изделий и эффективность использования полимеров.

Одним из важнейших направлений повышения эффективности использования целлюлозных материалов и их конкурентоспособности с синтетическими материалами, применяемыми для аналогичных целей, является их химическая и/или физическая модификация. Как правило, методы разделяют на физические и химические, однако в обоих случаях может происходить комплексное изменение, как в физическом строении, так и в химическом составе целлюлозы. Существуют работы по совместному применению физических и химических методов модификации целлюлозы – например, химическая модификация с применением ультразвуковой обработки [134, 135]. Однако далее будут описаны каждые методы отдельно, для лучшего понимания влияния той или иной обработки на целлюлозу.

### **1.7.2.1 Физические методы**

Для физической модификации целлюлозы применяются следующие методы: ультразвуковая обработка [136], ионизирующее излучение [137], механическое измельчение или размол [138], гомогенизация под высоким давлением (фибриллирование) [139] и др. В результате у целлюлозы происходят изменения в надмолекулярной структуре, степени полимеризации [140], морфологии и геометрических параметрах волокон. Как следствие, изменяются механические, сорбционные свойства, текстурные характеристики и др. Целлюлоза, модифицированная такими методами, представляет большой научный и практический интерес для получения различных материалов на её основе.

К недостаткам физических методов модификации целлюлозы относятся: необходимость использования сложного технологического оборудования и высокие энергетические затраты.

### **1.7.2.2 Химическая модификация**

Химическая модификация целлюлозы проводится, как правило, в мягких условиях – невысоких температурах (от 0 до 100 °С), атмосферном давлении, и не требует сложного оборудования, что выгодно отличает ее от физических методов модификации. Реже проводят

алкилирование целлюлозы под давлением, с целью получения определенных высокозамещенных эфиров [141].

Устойчивый эффект в отношении придания целлюлозным материалам новых технически ценных свойств может быть достигнут только при использовании различных методов химической модификации. Как многоатомный спирт целлюлоза может давать простые и сложные эфиры неорганических и органических кислот, алкоголяты, кислоты, галогениды, аминокислоты, комплексные соединения и др. Большинство реакций целлюлозы начинается в гетерогенной среде. В ходе некоторых реакций целлюлоза переходит в раствор, и они заканчиваются в гомогенной среде. Реакции могут вызывать фундаментальные изменения свойств. Так, сложные эфиры целлюлозы растворимы в органических растворителях, а некоторые простые эфиры растворимы в воде. Кроме того, может происходить изменение заряда поверхности, который образуется за счет диссоциации гидроксильных, карбоксильных и привитых функциональных групп. Замещение функциональных групп целлюлозы перестраивает систему водородных связей целлюлозы, что сказывается на заряде поверхности, ориентации фибрилл в волокнах, пористости, реакционной способности незамещенных гидроксильных групп и т.д. [142, 143].

В технологии наиболее важными производными целлюлозы являются ее сложные и простые эфиры, а целлюлоза II (или аморфизированная (мерсеризированная) целлюлоза) служит промежуточным продуктом при получении простых и некоторых сложных эфиров целлюлозы [144].

Для осуществления химической модификации описываются три основных метода: 1) этерификация; 2) алкилирование, ацетилирование и другие реакции ОН-групп; 3) привитая сополимеризация [125].

Наиболее простым из вышеупомянутых методов является этерификация, которая наиболее часто применяется в промышленном производстве химически модифицированной целлюлозы. Петропавловский в своих работах [145] показал, что даже при небольших степенях замещения целлюлозы (0.2–0.6) происходит значительное изменение её свойств.

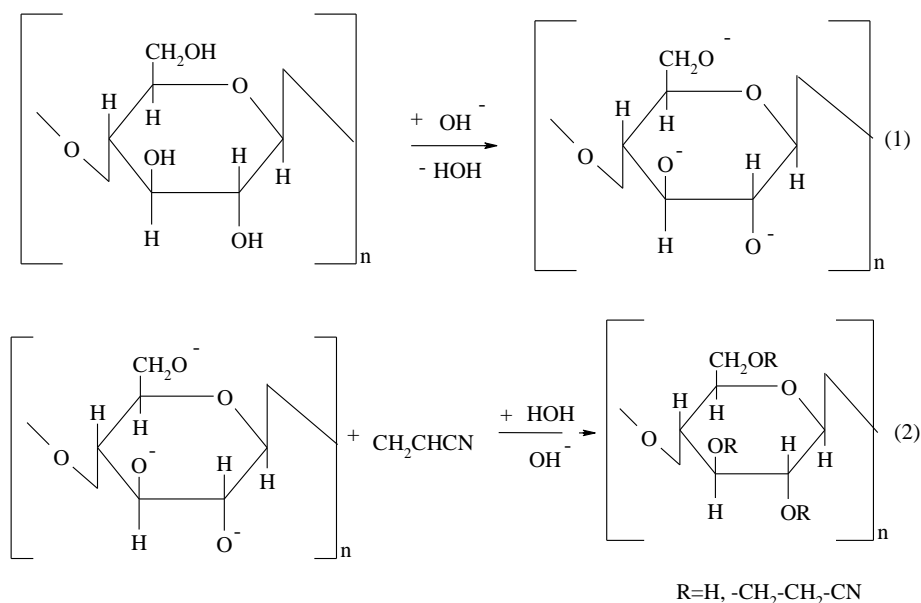
Подытоживая вышесказанное, очевидно, что химическая модификация является одним из наиболее простых и эффективных методов регулирования свойств целлюлозы, что является актуальным для темплатного синтеза керамических волокон. Этерификация целлюлозы при небольших степенях замещения представляет большой научный интерес в темплатном синтезе и является малозатратной.

Некоторые производные целлюлозы, обладающие особо ценными свойствами для народного хозяйства, производятся в промышленных масштабах. В частности, целлюлоза с катионогенной и неионогенной группами в промышленности представлены карбоксиметил- и

цианоэтилцеллюлозой, соответственно. Из цианоэтилцеллюлозы легко получить образец с катионогенной группой – амидоэтилцеллюлозу. Такие производные могут использоваться в качестве доступных темплатов с целью получения керамических материалов.

### ***Цианоэтилцеллюлоза***

Цианоэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) – пример простого эфира целлюлозы, получаемого взаимодействием целлюлозы с акрилонитрилом в присутствии щелочного катализатора [146]. Цианоэтирование целлюлозы происходит по следующему механизму: сначала под действием щелочного катализатора происходит ионизация целлюлозы (1), а затем полианион целлюлозы как нуклеофил взаимодействует с поляризованными молекулами акрилонитрила (2).



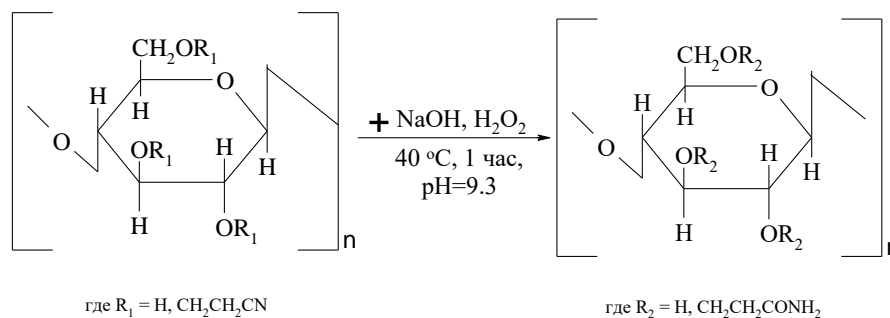
В зависимости от условий проведения процесса цианоэтирования получают ЦЭЦ с различной степенью замещения (СЗ), вплоть до 2.5–3. Растворимость ЦЭЦ зависит от степени замещения. Высокозамещенный продукт (СЗ > 2.0) растворим в органических растворителях, с меньшей степенью замещения (СЗ около 1.0) – в холодной воде и низкозамещенный (СЗ 0.2–0.3) – в разбавленном растворе щелочи [147].

ЦЭЦ обладает специфическими свойствами. Она устойчива к действию микроорганизмов, имеет высокую термостойкость и хорошие диэлектрические свойства. Частичное цианоэтирование (СЗ 0.3–0.4) увеличивает термостойкость и стойкость хлопчатобумажных тканей к биологической деструкции, но снижает гигроскопичность. ЦЭЦ с высокой степенью замещения (СЗ 2.0–2.9) термопластична. Пленки и волокна из такой ЦЭЦ применяют как электроизоляционный материал для конденсаторов и люминесцентных приборов [111, 147]. В этой связи, для использования цианоэтилцеллюлозы в темплатном

синтезе, целесообразно проводить частичное цианоэтилирование целлюлозы с целью сохранения волокнистого строения.

### *Амидоэтилцеллюлоза*

АЭЦ является представителем, так называемых карбаминовых эфиров целлюлозы – производных целлюлозы с изоциановой кислотой [144]. В литературе описаны методы получения амидоэтилцеллюлозы путем обработки цианоэтилцеллюлозы раствором пероксида водорода в присутствии разбавленного раствора щелочи в мягких условиях (3) [148].



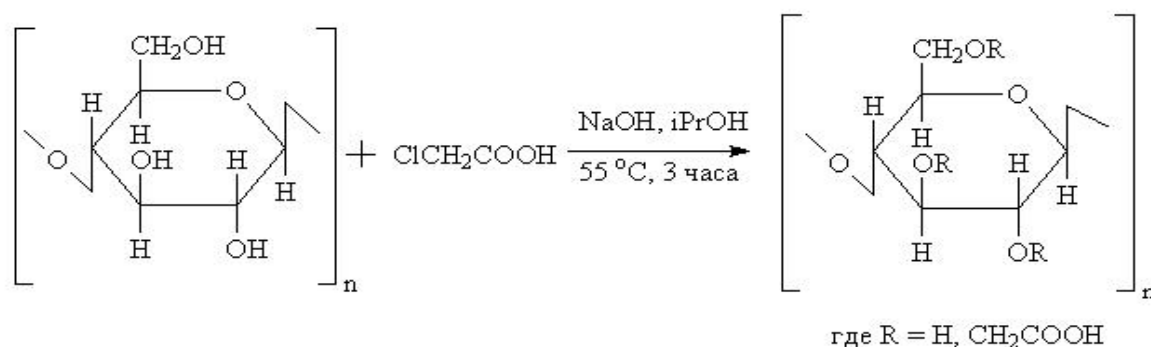
Нитрильные группы цианоэтилцеллюлозы способны вступать в обычные для нитрилов реакции (омыление, восстановление). Действие щелочей вызывает не только омыление нитрильных, но и отщепление цианоэтильных групп, что необходимо учитывать при подборе условий синтеза.

### *Карбоксиметилцеллюлоза*

Простые эфиры целлюлозы, содержащие в алкильном заместителе карбоксильные группы (особенно карбоксиметилцеллюлоза) нашли широкое практическое применение. Наличие карбоксильной группы обеспечивает хорошую растворимость таких эфиров в воде (в виде натриевых солей). Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и ее натриевую соль из всех простых эфиров целлюлозы выпускают в промышленности в наибольшем количестве.

Натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na) получают при действии на аморфизированную целлюлозу монохлоруксусной кислоты или ее натриевой соли (в среде этанола, изопропанола, бензола или толуола). Перевод КМЦ в форму свободной кислоты (КМЦ- $\text{H}^+$ ) проводят обработкой раствором соляной кислоты [149].





В промышленности обычно получают КМЦ-Na со СЗ 0.65–1.0 растворимую в холодной и горячей воде. Ее вводят в состав моющих средств (они избирательно сорбируются волокнами, что придает им отрицательный заряд, отталкивающий частицы грязи). КМЦ применяют также для поверхностной проклейки бумаги и картона, используют как связующее, добавляют к пищевым и косметическим продуктам. Водонерастворимую КМЦ со СЗ менее 0.4, а также сшитую КМЦ предлагают использовать в качестве «суперадсорбентов» и ионообменников [111, 149]. Очевидно, что привитие карбоксильных групп целлюлозы позволяет расширить области её применения, за счет придания особых свойств – повышенному заряду поверхности, большей доступности функциональных групп (в т.ч. и гидроксильных), растворимости и т.д.

Таким образом, производные целлюлозы проявляют различные свойства при её обработке – при взаимодействии с водой, термической обработке, механическом воздействии и т.д. Учитывая эти факторы, данный подход является перспективным, но в то же время, простым методом регулирования свойств, морфологии, характеристик композиционных и керамических материалов, получаемых темплатным синтезом.

### 1.7.3 Нанокристаллическая целлюлоза

Как упомянуто выше, целлюлоза имеет сложную структурную организацию. В последнее время, особый интерес исследователей привлекает нанокристаллическая целлюлоза (нанокристаллы целлюлозы, нановискеры целлюлозы) и материалы на её основе. Это обусловлено уникальным сочетанием свойств нанокристаллической целлюлозы (НКЦ): оптические свойства, биоразлагаемость, биосовместимость, способность к самоорганизации (в т.ч. и формирование жидкокристаллических фаз), высокая реакционная способность поверхностных функциональных групп, высокие значения площади удельной поверхности, барьерные свойства, высокий поверхностный заряд, способность формировать устойчивые золи и многие другие [150, 151].

Нанокристаллическая целлюлоза есть не что иное, как кристаллические области – составляющие части целлюлозы (природной, микрокристаллической и др.) (см. рис. 1.7). Их

выделение основывается на растворении аморфных областей, которое проводится, как правило, минеральными кислотами (т.н. кислотный гидролиз) [152–154], реже обработкой энзимами, ионизирующим излучением, ионообменными смолами [155–157]. Выделенные частицы имеют высокие значения индекса кристалличности – более 0.85. Известно, что ни вода, ни какие-либо растворы электролитов не могут проникать внутрь кристаллических областей целлюлозы [158]. Особенности НКЦ являются уникальные механические характеристики, высокий заряд поверхности, способность образовывать золи. Золи НКЦ можно рассматривать как коллоидные системы, и исследовать соответствующие свойства (размеры частиц, дзета-потенциал и др.).

Нанокристаллическая целлюлоза может выступать в качестве темплата. Например, в работе Фу получены полые стержни  $\text{SiO}_2$ , длиной 100–150 нм, внутренним диаметром 10 нм и толщиной стенок 10–15 нм. Полученный материал является мезопористым с развитой удельной поверхностью ( $\approx 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [159]. Способность нанокристаллической целлюлозы формировать пленки также использована в темплатном синтезе для получения неорганических материалов. Мезопористые пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные темплатным синтезом, перспективны в фотокатализе и фотовольтаике [160, 161]. Способность нанокристаллической целлюлозы образовывать хиральную нематическую фазу была использована для получения неорганических пленок, с соответствующей структурой после термического удаления темплата [162–164].

Все вышеперечисленное позволяет рассматривать НКЦ как модельный объект при рассмотрении процессов взаимодействия целлюлозы и наночастиц неорганических оксидов для более глубокого понимания механизма темплатного синтеза.

### **1.8 Особенности формирования керамических волокон темплатным методом**

В работах Хуанга и Кунитакэ, а также других исследователей, [165–169] предлагается механизм получения полых керамических волокон для *in situ* золь-гель переходов прекурсоров оксидов металлов на поверхности целлюлозного темплата и последующей термической обработки (рис. 1.16). Данный механизм рассматривает лишь тот случай, когда неорганический предшественник осаждается на внешней поверхности темплата (за счет хемосорбции). Наиболее подробно механизм темплатного синтеза описан для целлюлозы (вискозного волокна), пропитанной растворами солей в работе Ермоленко [170]. Приведенная схема даёт общее понимание механизма темплатного синтеза, но в случае сочетания темплатного синтеза и золь-гель метода, следует учитывать особенности использования сформированных наночастиц оксидов металлов, с учетом поправки на их размерность и наличие поверхностного заряда. Таким образом, механизм формирования керамических волокон в темплатном синтезе изучен слабо.

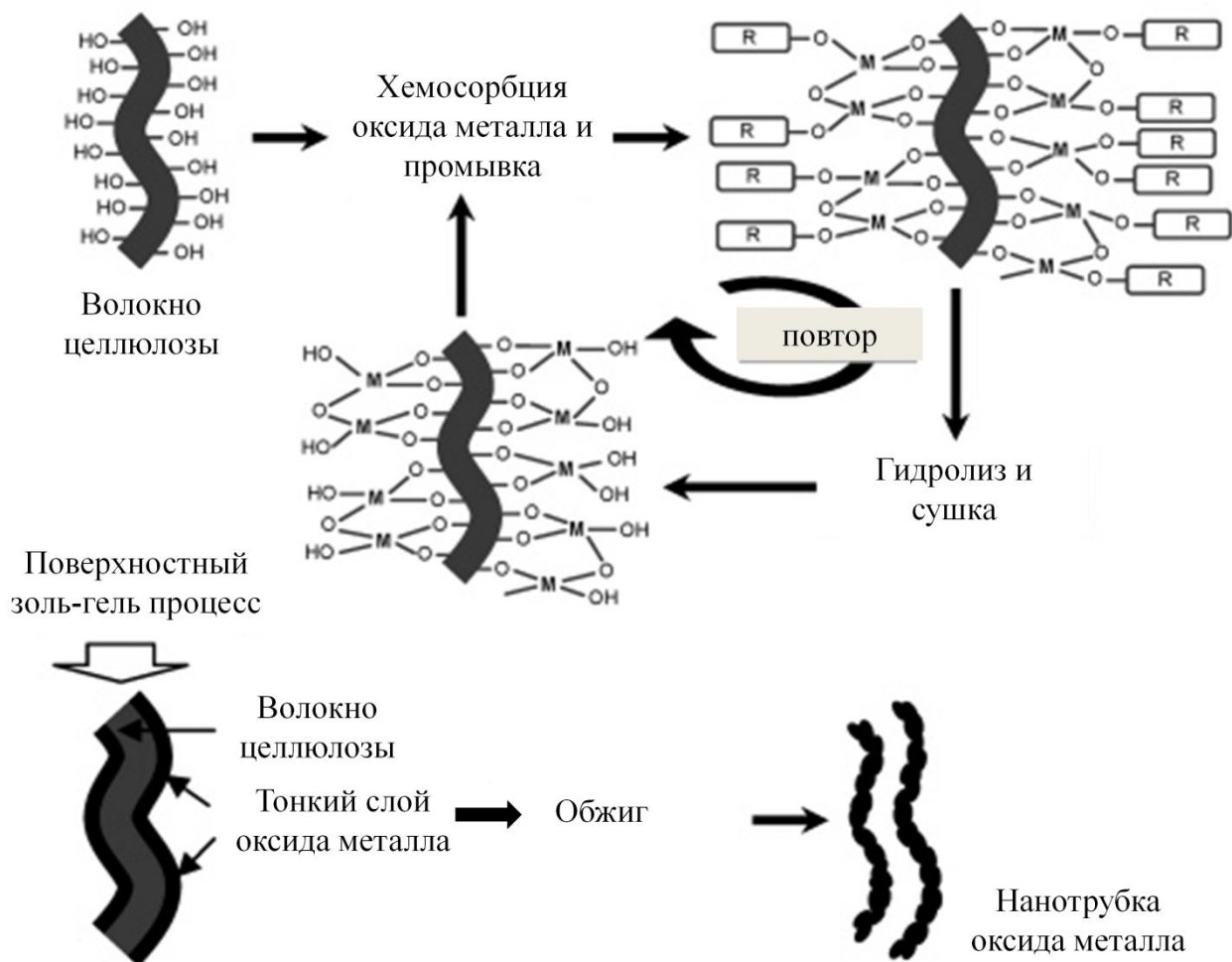


Рисунок 1.16 – Схематическое изображение синтеза металлооксидных нанотрубок с применением поверхностного золь-гель процесса на волокнах целлюлозы (переведено из [168]).

В темплатном синтезе керамических волокон можно выделить несколько основных стадий:

- 1) Пропитка целлюлозы раствором предшественника неорганического соединения либо его золев;
- 2) Сушка (с целью удаления жидкости);
- 3) Термическая обработка (с целью удаления темплата, либо его карбонизации, а также кристаллизации неорганического компонента до необходимой фазы).

### 1.8.1 Взаимодействие предшественников оксидов металлов и темплата во время пропитки целлюлозы

Относительно механизма взаимодействия целлюлозы с ионами металлов в литературе имеются различные точки зрения. Основной точкой зрения является сорбция ионов металлов за счет ионного обмена [171]. В качестве доказательства ионного механизма используют метод ИК-спектроскопии, полагая участие карбоксильных групп в данном процессе [172, 173]. Другие

исследователи показали, что в процессе также участвуют карбонильные и гидроксильные группы [174, 175]. В качестве возможного механизма взаимодействия ионов металлов с целлюлозой рассматривается образование комплексных соединений [176–182]. Авторы [181] полагают, что ОН-группы целлюлозы внедряются во внутреннюю координационную сферу полигидрохсокомплексов алюминия. В качестве свидетельства взаимодействия соединений металлов не только с карбоксильными, но и с гидроксильными группами целлюлозы приводятся данные о том, что количество сорбированных ионов  $Fe^{3+}$  значительно превышает число карбоксильных групп [183].

По мнению авторов [184], поглощение целлюлозой ионов железа является следствием двух параллельно протекающих процессов: ионообменной сорбции и коагуляции положительно заряженных мицелл соединений железа на целлюлозе. К аналогичному выводу о механизме сорбции пришли и авторы [185], показав, что целлюлоза прочно удерживает железо в форме гидроксида, сорбирующегося из подвергающихся гидролизу солей. Доля поглощенного железа пропорциональна степени гидролиза солей железа в растворе. Закрепление железа происходит с образованием водородных связей между целлюлозой и гидроксидом металла. Взаимодействие положительно заряженных частиц оксида железа с отрицательно заряженной целлюлозой возможно и без участия карбоксильных групп полимера.

При помощи методов ИК- и ЯМР-спектроскопии было доказано, что в сорбции ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  участвуют карбоксильные и гидроксильные группы [186–189].

При исследовании взаимодействия производных целлюлозы (натрийкарбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na), оксиэтилцеллюлозы, этилцеллюлозы и триацетатцеллюлозы) с соединениями цинка авторы пришли к выводу об участии функциональных групп (C=O, C–O–C, OH) в комплексообразовании по типу водородных связей [190].

Также существует мнение о физической адсорбции ионов металлов на целлюлозе [191].

Описание процессов сорбции минеральных частиц может косвенно встречаться в литературе, относящейся к целлюлозно-бумажной промышленности. Целлюлоза используется при производстве бумаги и для придания ей определенных свойств в композицию бумажной массы добавляют такие минеральные компоненты, как диоксид титана, каолин, гипс и др. Как правило, в производстве бумаги используются наполнители разной дисперсности – как тонкодисперсные (размер частиц от 0.3 до 1 мкм), так и грубодисперсные (1–10 мкм). Тонкодисперсные наполнители удерживаются целлюлозными волокнами хуже, чем грубодисперсные фракции. Это связано с удержанием крупных частиц за счет фильтрации. Но, кроме чисто механического удержания, существуют также и коллоидно-химические процессы, включающие явления адсорбции частиц целлюлозой, перезарядкой или понижением их

электрокинетического потенциала, а также флокуляции и агрегации частиц [192]. С уменьшением размеров частиц наполнителя (менее 1 мкм) увеличивается доля адсорбционного удержания наполнителей, и уменьшается флокуляционное и фильтрационное удержание. Таким образом, обоснованным является вывод о закреплении тонкодисперсных неорганических частиц за счет коллоидно-химического взаимодействия с целлюлозой.

### **1.8.2 Превращения целлюлозы, содержащей предшественники оксидов металлов во время термической обработки**

Сушка целлюлозы (при температуре 100–105 °С) на воздухе приводит к уменьшению поперечных размеров, снижению реакционной способности гидроксильных групп в связи с их вовлечением в сильные водородные связи между собой, а также снижению гигроскопичности (т.н. «ороговение»).

При сушке наночастиц оксидов металлов, как правило, происходит их агломерация и укрупнение.

Процессы, происходящие при сушке целлюлозы, содержащей предшественники оксидов металлов, в литературе описаны мало. В работе [193] высказывается предположение, что во время сушки целлюлозы, пропитанной дисперсией наночастиц, происходит ороговение целлюлозы и закрытие пор, полостей, в которых находятся наночастицы, что иммобилизует их. Также приводятся данные об образовании водородных связей между полисахаридами и неорганическими наночастицами при их взаимодействии [194, 195].

Закрепление наночастиц на темплатах предотвращает их укрупнение [62], что имеет место как при сушке, так и до тех пор, пока не произойдет удаление темплата.

Исследования термического превращения целлюлозы проводились с разными целями: изучение термо- или огнестойкости материалов, разработка процессов, позволяющих получать газообразные или жидкие органические и твердые углеродные материалы. Нагревание целлюлозных материалов, как правило, сопровождается потерей сорбированной, химически связанной и инклюдированной воды. Термическая деструкция целлюлозы приводит к образованию различных летучих, низкомолекулярных жидких соединений и угля. Термодеструкция сопровождается сложными химическими процессами, при которых происходит не только расщепление цепи в макромолекуле целлюлозы, но и конденсация образовавшихся низкомолекулярных продуктов. При нагревании до 200 °С целлюлоза сохраняет кристаллическую структуру, при дальнейшем повышении температуры происходит разупорядочение и химическое разложение целлюлозы. При термообработке в кислородсодержащей среде, процессы термодеструкции и окисления накладываются друг на друга. В случае, когда окислительной термической обработке подвергают целлюлозные

волокна, содержащие соли металлов, то, кроме процессов дегидратации, разрыва внутримолекулярных связей и окисления полимера, заметную роль приобретает термогидролиз целлюлозы. Это обусловлено тем, что хлориды, нитраты и соли других кислот в водной среде подвергаются гидролизу с выделением свободных кислот, которые, согласно механизму кислотного гидролиза, расщепляют гликозидные связи макромолекул целлюлозы. В связи с этим термодеструкция соледержащих волокон, как правило, начинается и протекает при более низких температурах по сравнению с чистой целлюлозой. Однако, влияние солей не столь однозначно, поскольку кислоты не только промотируют процессы деструкции целлюлозы, но также способствуют формированию поперечных связей и влияют на ароматизацию целлюлозных фрагментов [170].

Термогравиметрические и спектроскопические исследования позволили предположить механизм формирования оксидных волокон из соледержащих волокнистых полимеров: при нагреве пропитанных целлюлозных материалов в интервале температур 50–200 °С происходит отщепление сорбированной и химически связанной воды целлюлозы, кристаллизационной воды соли; при 200–380 °С имеют место карбонизация полимерных материалов и протекание конденсационных процессов; соли металлов разлагаются начиная с 300 °С с образованием оксидов металлов в высокодисперсном состоянии; одновременно развивается процесс окисления углерода, являющегося продуктом разложения целлюлозы.

Таким образом, в процессе окисления соледержащего полимера, зарождаются, растут и образуют контакты частицы тугоплавкого соединения, формируется линейная цепочечная структура из зерен оксида, повторяющая форму исходного целлюлозного волокна.

По-видимому, в случае с целлюлозой, пропитанной наночастицами, процесс термического превращения происходит по схожему механизму, минуя стадию разложения солей – предшественников оксидов металлов и образования зародышей.

#### **1.8.4 Термические превращения композитных волокон (темплат-неорганический предшественник)**

Описанные выше химические реакции, протекающие в полимерных волокнах, содержащих предшественники оксидов металлов, определяют структурные особенности получаемых оксидных материалов. Такие керамические волокна отличаются высокой пористостью, обусловленной высокой дисперсностью тугоплавкого соединения и наличием большого числа поровых каналов в объеме волокна. Следствием этого являются высокие значения удельной поверхности волокнистых материалов, что определяет их сорбционную активность при взаимодействии с активными средами, при активном спекании, а также особенности фазовых взаимодействий при формировании твердых растворов и тугоплавких

соединений. Процесс формирования волокнистых оксидов термообработкой в окислительной атмосфере полимерных волокон, содержащих введенные предшественники оксидов металлов, сопровождается химическими превращениями, которые завершаются при температуре 600-700 °С и далее – в интервале 600–1600 °С – структурными изменениями, обусловленными фазовыми переходами и спеканием дисперсной волокнистой системы, что определяет конечные свойства волокнистых материалов [170].

После отжига в интервале температур 600–1600 °С происходит упорядочение кристаллической структуры оксидных частиц. Также происходит снижение дефектности решетки вследствие диффузионных процессов, приводящих к росту кристаллов.

Волокнистые керамические материалы имеют сложную микроструктуру, которая характеризуется текстурой волокнистого материала, формой и размерами волокон, размерами зерен в волокне, а также развитой системой поровых каналов в волокне. Такой характер структуры и состояние поверхности волокон определяют их реакционную активность.

В диапазоне температур 20–600 °С по мере развития процесса окисления полимерного волокна, содержащего предшественники оксидов металлов, образуется большое количество пустот, обусловленных выгоранием органической составляющей полимера, формируются каналы, по которым удаляются газообразные продукты реакций.

Отжиг волокон от 600 до 1300–1400 °С приводит к снижению значений удельной поверхности, так как имеют место спекание высокодисперсного тугоплавкого оксида в волокне, укрупнение пор, снижение пористости и рост зерен [170].

### **1.9 Свойства, морфология и состав керамических волокон, получаемых темплатным методом.**

Благодаря простоте темплатного метода на данный момент с использованием целлюлозы синтезированы керамические волокна самых различных составов:  $ZrO_2$  [170],  $Mn_2O_3$  [196],  $Fe_xO_y$  [197],  $SnO_2$  [198],  $Al_2O_3$  [199–201],  $TiO_2$  [202, 203] из различных предшественников оксидов металлов. Кроме того, имеются работы по получению волокон из сложных оксидов –  $LaFeO_3$  [204],  $ZnSnO_3$  [205],  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$  [206]. Смешанные оксиды также достаточно просто получить темплатным синтезом, например  $CuO-ZrO_2$  [207],  $NiO-Al_2O_3$  [208]. Обжигом полимерных волокон, содержащих предшественники оксидов металлов в различных атмосферах можно получать как оксидные, так и карбидные волокна [170].

Области применения керамических волокон весьма широки. Например, волокна  $SnO_2$  и  $ZnSnO_3$  перспективны в качестве сенсоров газообразных веществ, в т.ч. ядовитых [205, 209, 210]. Биоморфный  $NiO$  демонстрирует повышенные антибактериальные, фотокаталитические и магнитные свойства [211, 212]. Волокнистые  $MgO$  и  $TiO_2$ ,  $ZrTiO_4$  проявляют высокую

фотокаталитическую активность в процессах разложения органических веществ [68, 213, 214]. Темплатный метод позволяет получать волокна оксида кремния с уникальными фотолюминисцентными и электрохимическими свойствами [215, 216]. В целом, анализ литературы показывает, что данные области применения требуют высоких значений удельной поверхности, наличие пористости, малых размеров кристаллитов и высокой анизотропии керамических материалов, что относительно просто достигается темплатным методом синтеза.

В целом, темплатный синтез позволяет не только получать материалы различных составов, но и регулировать их свойства с помощью варьирования различных параметров. Так, в работе Шигапова [217] оценено влияние некоторых условий синтеза на текстурные характеристики получаемых материалов. К ним относятся: растворитель предшественника оксида металла, pH среды, концентрация соли, количество пропитывающего раствора, соотношение целлюлоза/раствор, режим сушки и обжига. Свойства получаемых материалов регулируются вышеописанными условиями синтеза. Размеры пор получаемых материалов близки к размеру пор целлюлозы (3–8 нм), что позволяет судить о её определяющей роли в их формировании. Также в данной работе отмечено значительное снижение значений удельной поверхности при повышении температуры обжига от 800 до 1050 °С, что вызвано процессами спекания и роста зерен керамического материала.

### **1.9.1 Алюмо- и титанооксидные волокна**

Керамические материалы зачастую армируют различными наполнителями (в т.ч. волокнистыми) для придания требуемой прочности и жесткости [218]. Наиболее эффективные из таких композитов предназначены для применения в авиакосмической отрасли, в которой востребованы как штапельные, так и непрерывные высокотемпературные керамические волокна. Главным является придание прочности при высоких температурах таким композитам, что достигается выбором оптимального состава и структуры армирующего компонента – керамических волокон. Корундовые волокна механически достаточно прочны до 1000 °С, поэтому могут применяться для упрочнения керамических матриц эксплуатируемых при этих температурах. Актуальным вопросом является создание композитов на основе легких металлов и сплавов алюминия или магния, значительно более легких, чем традиционные сплавы железа [219].

Для армирования легких металлов и сплавов используют как керамические частицы, так и керамическое волокно (штапельное и непрерывное). Введение армирующих волокон в алюминиевые или магниевые сплавы позволяет получить легкие и прочные материалы и увеличить температурный предел их эксплуатации на 150–200 °С, следовательно, расширить сферы применения таких композитов [3].



Применение в качестве теплоизоляторов является традиционным применением всех волокнистых материалов [200]. Волокнистые изделия сочетают в себе высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения в виде гибких матов [220], листов [221], войлоков [222], тканей [219]. Они обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с ячеистыми, порошковыми и другими пористыми материалами аналогичной объемной плотности [3].

Волокнистые материалы нашли применение в теплоизоляции благодаря особенностям структуры, которая состоит из круглых, тонких и извилистых волокон, сцепленных в отдельных точках [223]. Из-за значительного теплового сопротивления таких контактов, доля теплового потока, передающегося кондукцией по волокнам, мала.

Популярным и легко производимым изделием из волокон является войлок. Обычно его получают в процессе формования штапельного волокна. Волокно попадает на ленту движущегося конвейера, образующийся слой волокна уплотняется валиком, после чего проходит необходимую термообработку, затем наматывается на бобину для хранения и транспортировки. Объемная плотность керамических войлоков находится в пределах  $0.08\text{--}0.16\text{ г/см}^3$ , теплопроводность при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  –  $0.5\text{--}0.7\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , усадка при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $3\text{--}5\%$  [3].

Также из штапельного волокна изготавливают керамические бумаги – тонкие плотные изделия толщиной  $0.5\text{--}3\text{ мм}$ , используемые для специального применения. Такие бумаги могут быть гибкими или жесткими в зависимости от технологии изготовления и содержания связующего (органического или неорганического) [224]. Некоторые типы бумаг не содержат связующее вещество.

Керамические войлоки и маты используются как высокотемпературных фильтры и носители катализаторов, в том числе, дожигания выхлопных газов [225, 226]. Плиты и керамические бумаги могут выполнять роль высокотемпературных электроизоляторов и сепараторов в батарейках, электротехническом оборудовании [227]. Изделия из волокон находят применение в качестве высокотемпературных уплотнительных материалов. Непрерывные волокна используются для производства специальной высокотехнологичной одежды [228]. Большой интерес представляет использование изделий на основе волокон в металлургии взамен используемых сегодня металлических изделий – чаш, ковшей и лотков для трансфера металла [3].

Волокна  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  могут выступать в качестве носителей катализаторов, благодаря своей высокой термической и химической стабильности, а также высоким значениям удельной поверхности.

Для получения волокон оксида алюминия применялись самые различные темплаты, но, как правило, это хлопок [199–201], а также и другие виды целлюлозных материалов – сизаль, фильтровальная бумага, вискоза [229, 230, 170].

Варьированием температурного режима обжига целлюлозы, содержащей предшественник оксида алюминия, могут быть получены образцы в виде рентгеноаморфного материала, оксигидроксида алюминия (псевдобёмита), либо в виде оксидов различных кристаллических модификаций – от  $\gamma$  до  $\alpha$  фазы. Области применения алюмооксидных волокон зачастую определяются их фазовым составом.

Как было показано выше, диоксид титана имеет достаточно широкое применение в самых различных областях. Целью придания волокнистой морфологии диоксиду титана (как и другим оксидам) является повышение дисперсности частиц и придание анизотропии материалу. Волокнистый  $\text{TiO}_2$ , как правило, используют в качестве фотокатализаторов разложения органических веществ [213, 231]. Волокнистая морфология  $\text{TiO}_2$  обуславливает его низкую седиментационную устойчивость в жидких средах, что позволяет выделять фотокатализатор из реакционной смеси декантированием [203]. Выделение частиц порошкового фотокатализатора требует применения специального оборудования, т.к. из-за малых размеров ( $\approx 20\text{--}40$  нм для Degussa (Evonik) P25) они сохраняют седиментационную устойчивость в течение длительного времени и могут загрязнять продукты реакции.

### **1.10 Макропористая проницаемая керамика**

Для ряда пористых керамических изделий пористость является основным свойством, определяющим возможность их применения [232]. Такую керамику называют проницаемой, и из нее изготавливаются фильтры для механической очистки жидкостей и газов, избирательной фильтрации, отделения осадков, разделения газов, бактериологические фильтры; плиты для аэрирования порошкообразных материалов и жидкостей и т. д. [233]. Каждая конкретная область применения керамики имеет требования по размеру пор, зачастую их максимальный размер не должен значительно отличаться от среднего [234]. Поэтому наиболее предпочтительны материалы с узким распределением пор по размерам.

В керамике может существовать три вида пор: закрытые, тупиковые и открытые. Учитывая, что закрытые и тупиковые поры не участвуют в процессе фильтрации жидкостей и газов, следует стремиться к тому, чтобы количество этих пор было минимальным. На проницаемость материала, которая в большинстве случаев должна быть максимальной, помимо количества открытых пор, влияют их размеры и форма [232]. В этой связи разработка физико-химических и технологических принципов получения пористой керамики с высокими

значениями открытой пористости, высокой проницаемостью и мономодальным распределением пор по размерам является актуальной задачей.

Одним из способов получения пористой керамики является прессование керамических волокон с последующим спеканием [235, 236]. Исходные волокна можно синтезировать различными методами, среди них темплатный [237], который отличается возможностью подбора удаляемого волокнистого шаблона заданной морфологии, технологичностью и относительно невысокими энергозатратами.

### **Заключение по обзору литературы и постановка задач**

Из обзора литературы следует:

- 1) Сочетание темплатного и золь-гель методов позволяет контролировать морфологию, микроструктуру и свойства керамических волокон;
- 2) Химическая модификация целлюлозы – доступный способ регулирования свойств ее поверхности, надмолекулярной структуры и сродства к неорганическим прекурсорам. Наиболее перспективным направлением и в то же время малоизученным вопросом являются направленный синтез низкозамещенных простых эфиров целлюлозы с сохранением волокнистой морфологии и применение их в темплатном синтезе керамических волокон. Надмолекулярная реорганизация темплатов также является актуальным и малоизученным вопросом, требующим дальнейших исследований;
- 3) Золь-гель синтез позволяет получать неорганические наночастицы с узким распределением частиц по размерам, одинаковой формы и регулировать фазовый состав и физические свойства получаемых материалов.
- 4) Механизмы взаимодействия неорганических наночастиц и целлюлозы является малоизученным и требует более детального исследования, в т.ч. установление возможности и особенностей взаимодействия, типов связей, строения получаемых органо-неорганических гибридов;
- 5) Керамические волокна перспективны для создания высокотехнологичных материалов, актуальных в различных областях науки и техники.

Для решения поставленной проблемы сформулированы следующие задачи:

- 1) Получение целлюлозных темплатов с реорганизованной надмолекулярной структурой, в том числе волокон с различной степенью кристалличности и наноразмерных кристаллов в качестве базовых модельных систем.
- 2) Функционализация целлюлозных темплатов методами полимераналогичных реакций с участием О-алкилирующих агентов, содержащих следующие функциональные группы:
  - нитрильные – гидрофобизирующие группы, неспособные к образованию водородных связей;
  - амидные – амфолитные, способные к водородным связям;
  - карбоксильные группы – наиболее активные, увеличивающие заряд поверхности, гидрофильные, способны образовывать водородные связи.
- 3) Экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и производных целлюлозы в гибридных (совместных) дисперсиях в широком диапазоне соотношений компонентов.

- 4) Оптимизация подходов к закреплению наноразмерных частиц оксидов металлов на целлюлозных темплатах.
- 5) Получение мезопористых керамических волокон на основе оксидов алюминия и титана, путем термического удаления полимерного темплата.
- 6) Изучение структурных, морфологических и функциональных свойств алюмо- и титанооксидных материалов комплексом физико-химических методов анализа.
- 7) Выявление вклада функционализации и надмолекулярной реорганизации структуры темплата на морфологию и свойства керамических волокон.
- 8) Получение пористой керамики на основе алюмооксидных волокон и определение ее характеристик.

## Глава 2. Методы синтеза и исследования

### 2.1 Исходные материалы

В качестве исходных веществ были использованы следующие реактивы и материалы:

Беленая целлюлоза хвойных пород древесины (производство ОАО «Монди СЛПК»);

Хлопковая целлюлоза;

Микрокристаллическая целлюлоза (хлопок, солянокислый гидролиз, СП=200);

Хлорид алюминия 6-водный, квалификация «чда»;

азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , концентрация 14.6 моль/дм<sup>3</sup>, квалификации «осч»;

водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , квалификация «осч»;

Соляная кислота, концентрация 0.1 моль/дм<sup>3</sup>, квалификация «хч»;

Соляная кислота, концентрация 10 моль/дм<sup>3</sup>, квалификация «хч»;

Этанол, квалификация «хч»;

Изопропанол, квалификация «хч»;

Гидроксид натрия, квалификация «хч»;

Монохлоруксусная кислота, квалификация «чда»;

Ацетон, квалификация «чда»;

Уксусная кислота, квалификация «хч»;

Пероксид водорода, квалификация «осч»;

Акрилонитрил (“Acros Organics”);

Тетраэтоксититан, квалификация «чда»;

Изопропоксид алюминия (“Alfa Aesar”);

Фосфорновольфрамовая кислота, квалификация «чда»;

Бидистиллированная (проводимость 0.2–0.5 мСм) и деионизированная вода (проводимость <0.1 мкСм).

### 2.2 Методы синтеза

#### 2.2.1 Подготовка и обработка целлюлозы

Целлюлозу перед использованием предварительно подвергали очистке. Для удаления катионов из целлюлозы, проводили её обработку 0.1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислотой в течение 1 часа, с дальнейшей промывкой дистиллированной водой (до нейтральной реакции) и обезвоживанием. Затем, обрабатывали водным раствором аммиака (5.6 моль/дм<sup>3</sup>) в течение 1 часа, промывали водой (до нейтральной реакции) и обезвоживали. Для удаления смол и жиров, целлюлозу промывали сначала этанолом, затем ацетоном на керамическом фильтре. Далее отмывали целлюлозу водой и сушили лиофильно.

Нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) получали ацетолизом хлопковой целлюлозы в системе уксусная кислота/фосфорно-вольфрамовая кислота ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) в присутствии окислителя  $H_2O_2$ . Выделение монодисперсной фракции осуществлялось центрифугированием. Очистка полученной водной дисперсии НКЦ проводилась диализом (размер пор диализного мешка 12-14 кДа).

Аморфизированная (мерсеризированная) целлюлоза получена обработкой волокнистой целлюлозы раствором гидроксида натрия с концентрацией  $5.2 \text{ моль/дм}^3$  с дальнейшей промывкой водой до нейтральной реакции и лиофильной сушкой [112].

Синтез цианоэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) проводили после предварительной обработкой целлюлозы в водном растворе  $NaOH$  с концентрацией  $5.4 \text{ моль/дм}^3$ , реакцией с акрилонитрилом при мольном соотношении акрилонитрила и целлюлозы (в пересчете на одно ангидроглюкозное звено), равном 4:1, в водном растворе  $NaOH$  с концентрацией  $2.8 \text{ моль/дм}^3$  [238]. Реакция проходила в гетерогенных условиях. По окончании, в реакционную смесь добавляли уксусную кислоту в количестве, необходимом для нейтрализации  $NaOH$ , образец промывали водой до нейтральной реакции и сушили лиофильно. Схема реакции приведена на рис. 2.1.

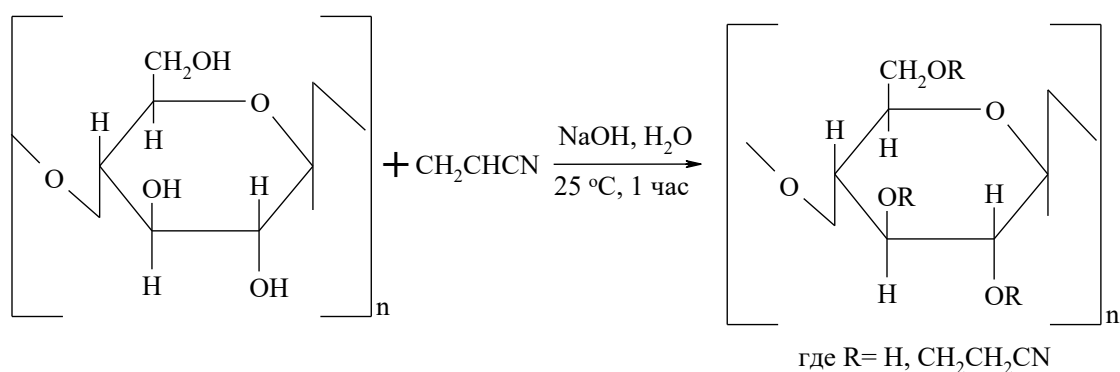


Рисунок 2.1 – Схема реакции получения ЦЭЦ.

Амидоэтилцеллюлозу (АЭЦ) получали обработкой ЦЭЦ пероксидом водорода в щелочной среде ( $pH = 9.1 \div 9.3$ ) с последующей промывкой до нейтральной реакции, декатионированием  $0.1 \text{ моль/дм}^3$   $HCl$  водой и лиофильной сушкой. Реакция проходила в гетерогенных условиях. Схема реакции представлена на рис. 2.2.

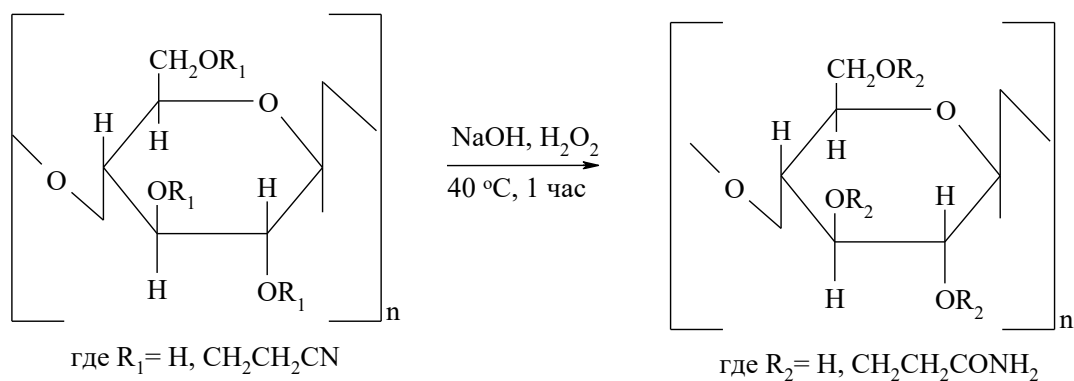
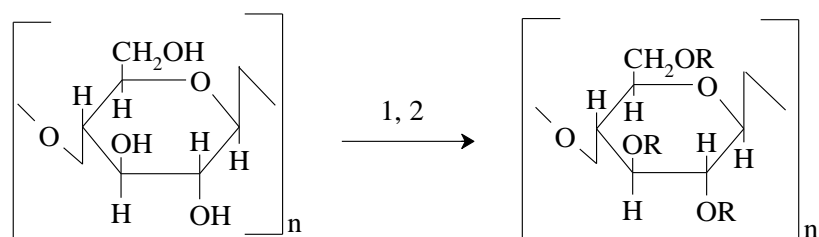


Рисунок 2.2 – Схема реакции получения АЭЦ.

Синтез КМЦ проводили следующим образом: навеску целлюлозы массой 1.00 г и обрабатывали водным раствором гидроксида натрия объемом 2.6 см<sup>3</sup> (концентрация 5.4 моль/дм<sup>3</sup>) при комнатной температуре в течение 30 минут, после чего в эту смесь добавляли 10 см<sup>3</sup> Pr<sup>i</sup>ОН. Далее растворяли 0.35 г монохлоруксусной кислоты в 10 см<sup>3</sup> Pr<sup>i</sup>ОН, приливали полученную смесь в колбу с целлюлозой. Реакцию проводили при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 55 °С в течение 3 ч. Реакция проходила в гетерогенных условиях. В итоге получали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na), которую отделяли на стеклянном пористом фильтре. Для перевода полученной КМЦ-Na в форму свободной поликислоты (КМЦ-H<sup>+</sup>) готовили раствор этанол-вода (1:1) объемом 100 см<sup>3</sup>, и прибавляли 2 см<sup>3</sup> HCl (C=10 моль/дм<sup>3</sup>). Затем в данный раствор порциями вносили КМЦ-Na, после чего, полученную суспензию перемешивали в течение 15 мин. на магнитной мешалке. По окончании обработки образец промывали на стеклянном пористом фильтре смесью этанол-вода (1:1) до нейтральной реакции и сушили лиофильно. Схема реакции приведена на рис. 2.3.



1: R = H, CH<sub>2</sub>COONa; 2: R = H, CH<sub>2</sub>COOH

1: ClCH<sub>2</sub>COOH/NaOH/iPrOH, 55 °С, 3 часа;

2: HCl/H<sub>2</sub>O/EtOH, 15 мин., 25 °С

Рисунок 2.3 – Схема реакции получения КМЦ-Na (1) и перевода её в КМЦ-H<sup>+</sup> (2).



Содержание азота в ЦЭЦ и АЭЦ определяли методом элементного CHN-анализа (Vario microCUBE). Степень замещения КМЦ-Н<sup>+</sup> определялась методом обратного потенциометрического титрования [239].

Содержание азота в образцах ЦЭЦ и АЭЦ составило 1.62 % и 1.58 %, соответственно. СЗ ЦЭЦ может быть рассчитана по следующей формуле:

$$СЗ_{ЦЭЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(N)}{A_N \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(N)}$$

где  $M_u$  – средняя молекулярная масса ангидроглюкозного звена, г/моль ( $M_u = 162$  г/моль);  $\omega(N)$  содержание азота в образце ЦЭЦ, % масс.,  $M_{фр}$  – 53 г/моль для цианоэтильного радикала;  $A_N$  атомная масса азота (14 г/моль).

СЗ АЭЦ может быть рассчитана по следующей формуле:

$$СЗ_{АЭЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(N)}{A_N \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(N)}$$

где  $M_{фр}$  равна 71 г/моль для амидоэтильного радикала;

Рассчитанные значения степеней замещения составили 0.20 для ЦЭЦ и АЭЦ.

Для КМЦ СЗ рассчитывалась по следующей формуле:

$$СЗ_{КМЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(COOH)}{M_{COOH} \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(COOH)}$$

где  $\omega(COOH)$  – содержание карбоксильных групп в КМЦ-Н<sup>+</sup>, % масс., определенное из потенциометрического титрования;  $M_{фр}$  равняется 58 г/моль для карбоксиметильного радикала;  $M_{COOH}$  – молекулярная масса карбоксильной группы (45 г/моль). Содержание карбоксильных групп составляло 6.6 % масс., что соответствует СЗ 0.26.

## 2.2.2 Методы синтеза золь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>

Золь Al<sub>2</sub>O<sub>3(н)</sub> получали контролируемым гидролизом водного раствора хлорида алюминия с добавлением раствора аммиака с концентрацией 7 моль/дм<sup>3</sup>, до значения pH = 5.0÷5.5. Полученный золь очищали от электролитов диализом (размер пор диализного мешка 12–14 кДа).

Золь Al<sub>2</sub>O<sub>3(о)</sub> был получен из изопропоксида алюминия по методу Йолдаса [109]. В колбу с водой, предварительно нагретой до 75 °С, при интенсивном перемешивании был добавлен Al(OPr-iso)<sub>3</sub>. После исчезновения крупных частиц вносили концентрированную HNO<sub>3</sub>. Молярное соотношение компонентов составляло n(H<sub>2</sub>O):n(Al(OPr-iso)<sub>3</sub>):n(HNO<sub>3</sub>) = 200:1:0.07.

Для получения 100 см<sup>3</sup> золь диоксида титана готовили смесь, содержащую 97.5 см<sup>3</sup> изопропилового спирта, 0.351 см<sup>3</sup> воды и 0.107 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>. Затем в нее при

перемешивании вносили  $2.06 \text{ см}^3$  тетраэтоксититана и продолжали перемешивание в течение 20 минут [240]. В результате получали золь  $\text{TiO}_2$ . Для исследования взаимодействия с модельным соединением целлюлозы (НКЦ) проводили замену растворителя (изопропанола) на воду, путем смешивания золя с водой и отгонкой изопропанола под вакуумом на роторном испарителе.

Полученные золи представляют собой опалесцирующие агрегативно-устойчивые коллоидные системы, которые характеризовали по содержанию дисперсной фазы, размеру частиц и значению pH.

### 2.2.3 Получение керамических волокон темплатным методом

Схема получения керамических волокон представлена на рис. 2.4. Пропитка проводилась в течение 1 часа при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , сушка – при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Режим обжига подбирали исходя из данных термического анализа. Соотношение компонентов ( $m(\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{TiO}_2):m(\text{целлюлозы})$ ) составляло 1:10 (соотношение выбрано на основе экспериментально полученной зависимости  $\zeta$ -потенциала от содержания оксида металла для модельных систем на основе НКЦ, см. главу 3).

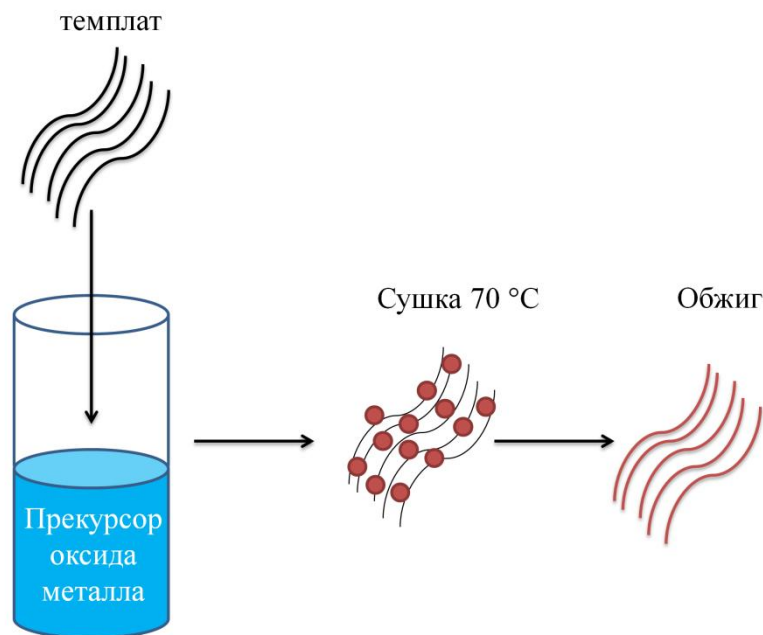


Рисунок 2.4 – Схема получения керамических волокон темплатным методом.

### 2.2.4 Синтез макропористой керамики

Исходным материалом для получения керамики были алюмооксидные волокна, полученные темплатным методом. Целлюлозные волокна пропитывали раствором хлорида алюминия и обжигали при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Формование алюмооксидной керамики осуществляли методом полусухого прессования в круглых пресс-формах из нержавеющей стали на прессе

ИП-100 при одноосном нагружении. Усилие прессования составляло 50 МПа при скорости нагружения 0.2-0.3 МПа/с. В качестве связующего компонента был использован 5 %-ный водный раствор поливинилового спирта. В качестве спекающей добавки использовали порошок MgO, в количестве не более 1 масс. %. Керамику получали обжигом до 1550 °С.

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Исследование характеристик коллоидных систем

Плотность золь определена пикнометрическим методом. Массовая доля дисперсной фазы в системе определена гравиметрическим методом. Измерение гидродинамического диаметра частиц проводили методом динамического рассеяния света в термостатируемой при 25 °С полистирольной кювете DTS0012 или стеклянной кювете PCS8501 при угле рассеяния 173 °. Выбор позиции измерения – автоматический, модель анализа распределения «General Purpose (normal resolution)». Измерение ЭКП проводили методом лазерного доплеровского электрофореза при температуре 25 °С в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете DTS1060 с интегрированными позолоченными электродами.

### 2.3.2 Рентгеновская порошковая дифракция

Исследование образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с излучением CuK $\alpha$ . Идентификацию пиков на дифрактограммах проводили с помощью кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ [241].

Индекс кристалличности целлюлозы определяли по методу Сегала (формула 2.1) [121]:

$$I_k = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}}, \quad (2.1)$$

где  $I_{002}$  – интенсивность рефлекса 002;  $I_{am}$  – интенсивность рассеяния аморфного гало (при угле  $2\theta \approx 19^\circ$  для целлюлозы I и угле  $2\theta \approx 15^\circ$  для целлюлозы II)

### 2.3.3 ИК-спектроскопия (с Фурье преобразованием)

ИК-спектры исследуемых образцов сняты на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 в средней инфракрасной области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Съёмку проводили с использованием приставки диффузного отражения; целлюлозные образцы, для которых исследовали степень упорядоченности, запрессовывали в таблетки KBr и снимали спектры поглощения. Степени упорядоченности целлюлозы рассчитаны по методу Нельсона и О'Коннора [242]:

$$K_1 = \frac{A_{1429}}{A_{897}} \quad (2.2)$$

$$K_2 = \frac{A_{1372}}{A_{2900}} \quad (2.3)$$

где  $A_{1429}$ ,  $A_{897}$ ,  $A_{1372}$ ,  $A_{2900}$  – интенсивность полос поглощения на ИК-спектрах при волновых числах 1429, 897, 1372, 2900  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

#### 2.3.4 Термический анализ

Влияние термической обработки на образцы изучали методом синхронного термического анализа (СТА) (совместное использование дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG со скоростью нагрева 5  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха в корундовых тиглях.

#### 2.3.5 Электронная микроскопия

Морфология образцов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах VEGA3 TESCAN, JSM-6460 LV фирмы "JEOL" и ZEISS EVO 40. Образцы нанокристаллической целлюлозы и гибридных систем на ее основе перед съемкой наносили на подложку в виде дисперсий, высушивали на воздухе и напыляли тонким слоем золота.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены на приборе ZEISS LIBRA 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

#### 2.3.6 Низкотемпературная физическая сорбция азота

Удельную поверхность, размер и объем пор синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200a при температуре 77 К с предварительной дегазацией образцов при 150  $^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 2 часов.

#### 2.3.7 Ртутная порометрия

Метод ртутной порометрии был использован для исследования макропористой керамики. Исследования проводились на приборе AutoPore IV 9500 V1.09. Экспериментально ртутная порометрия осуществляется путем вдавливания ртути в пористый материал и сводится к определению объема вдавливаемой ртути в зависимости от давления. Радиус пор в ртутной порометрии рассчитывается по уравнению (2.4):

$$r = -\frac{2\sigma \cos \vartheta}{p}, \quad (2.4)$$

где  $\sigma = 470.9 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> – поверхностное натяжение ртути,  $\theta = 130^\circ$  – краевой угол,  $p$  – гидравлическое давление, Па.

### **2.3.8 Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей**

Исследование образцов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводилось на дифрактометре «HECUS» (Австрия) на длине волны  $\lambda=0.1542$  нм. Экспериментальные кривые рассеяния были измерены в интервале волновых векторов  $0.07 < s < 6.0$  нм<sup>-1</sup> ( $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния). Первичная обработка полученных экспериментальных данных малоуглового рассеяния проводилась с помощью программы PRIMUS. Для анализа распределений по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах использовалась программа диалоговая GNOM. Определение максимальных размеров рассеивающих объектов  $D_{\max}$  и восстановление пространственной структуры образцов проводились с помощью компьютерной программы DAMMIN. Исследуемый образец помещали в держатель между двумя слоями Каптон (прозрачного для рентгеновского излучения материала), время накопления сигнала 1800 сек.

### **2.3.9 Определение характеристик макропористой керамики**

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение полученной керамики определяли путем насыщения и последующего гидростатического взвешивания в воде в соответствии с требованиями ГОСТа [243]. Сравнение вышеперечисленных характеристик проводилось с коммерчески доступным образцом, полученным из порошка глинозема. Механическую прочность полученных образцов определяли при температуре 20 °С в условиях трехточечного изгиба. Испытания проводили на универсальной испытательной машине марки ИР 5057 – 50 на образцах с прямоугольным сечением.

## **2.4 Исследование агрегативной устойчивости, ζ-потенциала и размеров частиц в органо-неорганических нанодисперсиях**

Изучение дзета-потенциала и размеров частиц в дисперсиях, содержащих нанокристаллическую целлюлозу и оксиды металлов, проводилось при различных массовых соотношениях компонентов. Брали фиксированное количество НКЦ в водной дисперсии и добавляли рассчитанное количество зольей оксида алюминия или диоксида титана. Массовое соотношение компонентов в гибридной дисперсии варьировали в интервале концентраций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> от 0 до 83 % (от всей дисперсной фазы) в общей смеси. Общий объем смесей составлял 10 см<sup>3</sup>.

Значения дзета-потенциала, размер частиц в золях и гибридных системах определяли на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Все измерения проводились через 1 минуту после

смешивания компонентов и повторялись не менее трёх раз.

## 2.5 Определение энергии парного взаимодействия между частицами нанокристаллической целлюлозы и неорганическими наночастицами

Для определения энергии парного взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--НКЦ}$ ,  $\text{TiO}_2\text{--TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{--НКЦ}$  и  $\text{НКЦ--НКЦ}$  была использована обобщенная теория ДЛФО, учитывающая электростатическую ( $U_e$ ) и молекулярную ( $U_m$ ) составляющие расклинивающего давления (2.4):

$$U = U_e + U_m \quad (2.5)$$

Расчет энергии парного взаимодействия частиц проводили в предположении их сферической формы. Электростатическая составляющая была рассчитана по формуле (2.5) [244, 245]:

$$U_e = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_1 r_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{r_1 + r_2} \left\{ \frac{2 \varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \left[ \frac{1 + \exp\{-\kappa h\}}{1 - \exp\{-\kappa h\}} \right] + \ln [1 + \exp\{-2\kappa h\}] \right\}, \quad (2.6)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;  $r_i$  – радиусы частиц, м;  $\varphi_i$  – потенциалы взаимодействующих частиц, В;  $\kappa$  – параметр Дебая,  $\text{нм}^{-1}$ ;  $h$  – расстояние между поверхностями частиц, нм. Значения размеров и электрокинетических потенциалов (ЭКП) частиц оксида алюминия и НКЦ, использованные для расчета, приведены в таблице 3.1. Параметр Дебая был принят равным  $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ .

Энергия молекулярного притяжения ( $U_m$ ) частиц рассчитывалась по уравнению (2.6) [246]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} + \ln \frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} \right\}, \quad (2.7)$$

где  $A$  – константа Гамакера для частиц, взаимодействующих через прослойку воды. Для частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значение константы  $A_{131}$  было принято равным  $4.17 \cdot 10^{-20}$  Дж [247], для частиц  $\text{TiO}_2$  –  $2.5 \cdot 10^{-20}$  Дж [247] для частиц НКЦ значение константы  $A_{131}$  принято –  $1.2 \cdot 10^{-20}$  Дж [248]. При расчете энергии парного взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – НКЦ и  $\text{TiO}_2$  – НКЦ значение  $A_{132}$  было определено по уравнению (2.7):

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}), \quad (2.8)$$

где  $A_{11}$ ,  $A_{22}$  и  $A_{33}$  – константы Гамакера для частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо  $\text{TiO}_2$  [247], целлюлозы [248] и воды [245] соответственно.

## 2.6 Оценка фотокаталитической активности $\text{TiO}_2$

Фотокаталитическую активность материалов оценивали на основе фотодеградации красителя родамина Б. Фотокаталитическая деградация водного раствора родамина Б проводилась в течение 40 мин. в присутствии источника излучения с длиной волны  $\lambda = 365$  нм и мощностью 13 Вт. Концентрация раствора красителя определялась фотометрически с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-2550 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения родамина Б (553 нм). Начальный раствор родамина Б готовился с концентрацией  $1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, что соответствовало оптической плотности менее 1.0. К 50 см<sup>3</sup> приготовленного раствора добавлялась навеска катализатора 0.025 г. После проводилось перемешивание в течение 30 минут в темноте, для установления сорбционного равновесия. Затем отбирали 5 см<sup>3</sup> раствора, центрифугировали для удаления взвешенных частиц катализатора и определяли содержание красителя. Таким образом, определялся процент сорбции, и устанавливалась начальная концентрация облучаемого раствора. Измерения оптической плотности проводилось через каждые 10 минут облучения. Синтезированные образцы сравнивались с коммерчески доступным катализатором  $\text{TiO}_2$  (Merck). В качестве холостого опыта проводили разложение родамина под действием УФ без катализатора.

### Глава 3. Изучение механизма взаимодействия частиц $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2$ с нанокристаллической целлюлозой

Размеры частиц и значения  $\zeta$ -потенциалов исходных золь представлены в табл. 3.1. Массовая доля  $\text{TiO}_2$  в полученном золе составляла  $0.160 \pm 0.005$  %, плотность  $1.000 \pm 0.005$  г/см<sup>3</sup>. Изучение взаимодействия проводилось в среде без электролита и в растворе KCl 0.001 моль/дм<sup>3</sup> (далее обозначено как KCl 1 mM). Присутствие электролита позволяет получить точное значение ионной силы раствора при проведении расчетов по теории ДЛФО.

Таблица 3.1 Размеры частиц и значения  $\zeta$ -потенциала исходных золь.

Золь	Гидродинамический диаметр, нм		$\zeta$ -потенциал, мВ	
	без электролита	KCl 1 mM	без электролита	KCl 1 mM
$\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$	77.0±5.0	106.0±8.0	+53.0±1.4	+41.8±1.6
$\text{Al}_2\text{O}_{3(n)}$	226.0±2.0	–	+56.0±3.0	–
$\text{TiO}_2$	29.0±1.3	78.0±5.0	+39.8±1.5	+36.0±3.0
НКЦ	270.0±10.0	227.0±3.0	-59.0±3.0	-43.0±1.0

Из табл. 3.1 следует, что вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), уменьшается гидродинамический размер НКЦ, и, соответственно, электрокинетический потенциал. Размер частиц оксидов металлов наоборот, увеличивался, вследствие сорбции ионов электролитов, дзета-потенциал несколько снижался.

На рис. 3.1 и 3.2 приведены результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц. Из приведенных потенциальных кривых видно, что при взаимодействии частиц одинаковой природы (НКЦ – НКЦ (рис. 3.1, кривая 1) или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.1, кривая 2) присутствует потенциальный барьер, препятствующий сближению частиц и коагуляции. Вторичного потенциального минимума нет, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия частиц. При взаимодействии противоположно заряженных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКЦ (рис. 3.1, кривая 3), на всех расстояниях преобладают силы притяжения, которые должны приводить к коагуляции в первичном потенциальном минимуме. Аналогичные зависимости наблюдаются для систем, содержащих диоксид титана (рис. 3.2). Отличия заключаются лишь в незначительно меньших расстояниях, при которых происходит отталкивание между частицами  $\text{TiO}_2$  и их сближение с НКЦ (рис. 3.2). При рассмотрении частиц одинаковой природы, но полученных из разных прекурсоров – частиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(n)}$ , значительных отличий не наблюдается (данные не приведены)



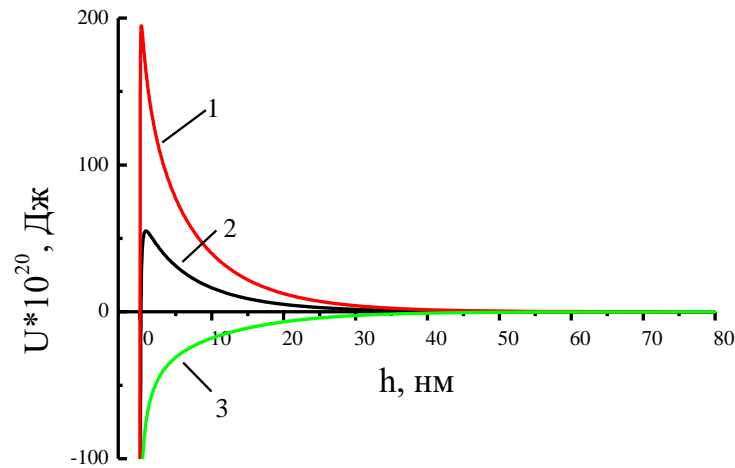


Рисунок 3.1 – Зависимость энергии взаимодействия частиц НКЦ – НКЦ (1),  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)} - \text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$  (2),  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)} - \text{НКЦ}$  (3) от расстояния между ними.

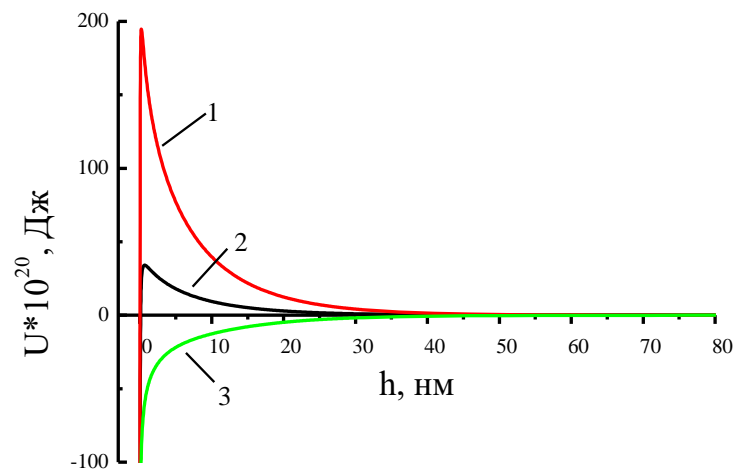


Рисунок 3.2 – Зависимость энергии взаимодействия частиц НКЦ – НКЦ (1),  $\text{TiO}_2 - \text{TiO}_2$  (2),  $\text{TiO}_2 - \text{НКЦ}$  (3) от расстояния между ними.

Коагуляция в первичном потенциальном минимуме характеризуется образованием прочных коагуляционных контактов, что является положительным фактором для получения гибридных систем на основе вышеописанных объектов.

Если предположить, что механизм адсорбции основан на процессах компенсации зарядов, то имеется возможность вычислить соотношение компонентов в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –НКЦ и  $\text{TiO}_2$ –НКЦ, при которых достигается полная нейтрализация зарядов. Расчет количества элементарных зарядов, приходящихся на каждую частицу, может быть произведен по формуле (3.1) [249]:

$$Z = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{kT}{ze^2} \kappa r^2 \left[ 2 \sinh\left(\frac{1}{2} \frac{ze\phi}{kT}\right) + \frac{4}{\kappa r} \tanh\left(\frac{1}{4} \frac{ze\phi}{kT}\right) \right] \quad (3.1)$$

Исходя из полученных экспериментальных данных, число положительных элементарных зарядов, приходящихся на частицу  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$  составляет 861, на  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  – 829, на частицу  $\text{TiO}_2$  – 422. Число отрицательных элементарных зарядов, приходящихся на частицу НКЦ, составляет 3865. Таким образом, для нейтрализации заряда, на 100 частиц НКЦ должны приходиться 449 частиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$ , 466 частиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  или 916 частиц  $\text{TiO}_2$ . Массовые доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  были рассчитаны с использованием формулы (3.2) [249]:

$$r_n = \frac{n(\text{M}_x\text{O}_y)}{n(\text{НКЦ})} = \frac{\rho(\text{НКЦ})}{\rho(\text{M}_x\text{O}_y)} \left( \frac{r(\text{НКЦ})}{r(\text{M}_x\text{O}_y)} \right)^3 \frac{m(\text{M}_x\text{O}_y)}{m(\text{НКЦ})}, \quad (3.2)$$

где  $r_n$  – отношение количества частиц оксида металла ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{TiO}_2$  ( $n(\text{M}_x\text{O}_y)$ )) к количеству частиц НКЦ ( $n(\text{НКЦ})$ );  $\rho$  – плотность частиц,  $\text{г/см}^3$ ;  $r$  – радиус частиц, нм;  $m$  – масса частиц, г. Для частиц  $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3.68 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(\text{TiO}_2) = 3.9 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho(\text{НКЦ}) = 1.5 \text{ г/см}^3$ .

По результатам расчета, для полной нейтрализации заряда в системах НКЦ –  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$  и НКЦ –  $\text{TiO}_2$  необходима массовая доля оксида металла 53 и 49 % соответственно.

Для проверки проведенных расчетов были проведены эксперименты по изучению взаимодействия НКЦ и неорганических наночастиц. Смешивание противоположно заряженных частиц НКЦ и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или  $\text{TiO}_2$ ) в водной дисперсионной среде приводит к сильным электростатическим взаимодействиям, в результате чего образуются гибридные коллоидные системы. Варьирование количества одного из компонентов позволяет регулировать общий заряд поверхности гибридов и влиять на устойчивость дисперсий. Добавка индифферентного электролита позволяет влиять на характеристики двойного электрического слоя индивидуальных частиц и регулировать процессы формирования гибридных систем.

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены концентрационные зависимости размеров частиц и  $\zeta$ -потенциала гибридных дисперсий НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$  без электролита и в присутствии  $\text{KCl}$  1 мМ. При содержании оксида алюминия от 2 до 17 % в гибридной дисперсии без электролита наблюдается постепенное уменьшение значений  $\zeta$ -потенциала и плавное увеличение гидродинамического размера частиц, по сравнению с исходной НКЦ. При данных соотношениях заряд поверхности НКЦ частично компенсирован положительным зарядом оксида алюминия, гибридные системы остаются стабильными и поверхность частиц имеет отрицательный заряд (более  $|25|$  мВ) (рис. 3.3). Отмечено, что системы в присутствии электролита имеют более низкие значения  $\zeta$ -потенциала, что связано со сжатием двойного электрического слоя НКЦ. Использование частиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  приводило к меньшей стабильности гибридных систем, по-видимому, в связи с большим размером частиц и значениями  $\zeta$ -потенциала (данные не приведены). Однако характер кривой был схожим с системой, содержащей  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$ .

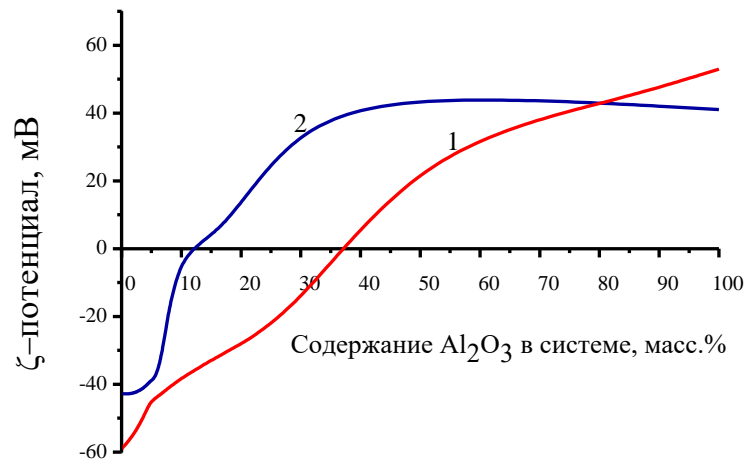


Рисунок 3.3 – Зависимость ζ-потенциала от содержания оксида алюминия в системе НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{o})$  (1 – без электролита, 2 – KCl 1 mM).

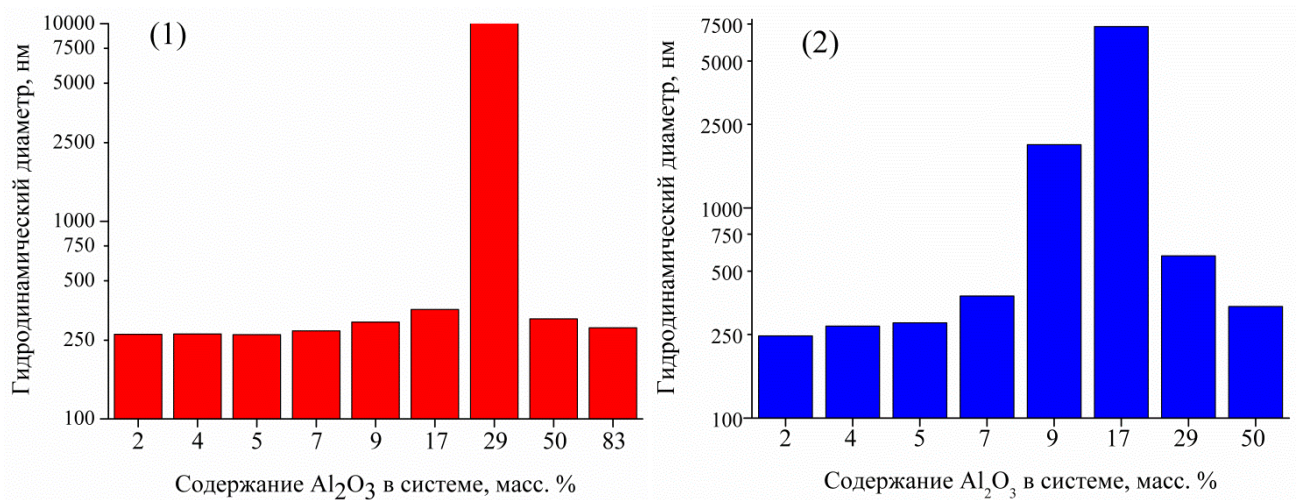


Рисунок 3.4 – Зависимость размеров частиц от содержания оксида алюминия в системе НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{o})$  (1 – без электролита, 2 – KCl 1 mM).

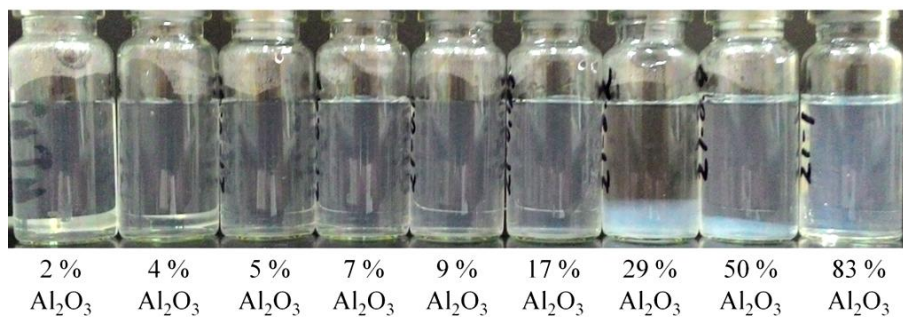


Рисунок 3.5 – Фотография гибридных дисперсий НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{o})$  (без электролита).

Увеличение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$  до 30–40 % приводит к значительному росту размеров частиц от 400 нм до нескольких микрометров (без  $\text{KCl}$ ) (рис. 3.4). Процесс роста частиц приводил к тому, что гибридные системы теряли агрегативную устойчивость и быстро коагулировали (рис. 3.5). Рост количества наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$  в гибридной системе приводил к полной компенсации заряда поверхности НКЦ и далее общий заряд гибридных частиц формировался только за счет вводимого оксида алюминия. Системы НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$  с содержанием оксида алюминия более 50 %, представляли стабильные опалесцирующие золи, коагуляция не происходила. Для данных систем  $\zeta$ -потенциал имел положительные значения ( $>30$  мВ), гидродинамический диаметр частиц в этом интервале соотношений компонентов превышал размер частиц исходной НКЦ.

Как отмечалось выше, присутствие электролита понижает  $\zeta$ -потенциал гибридных систем. Этот эффект проявляется в уменьшении содержания оксида алюминия, при котором происходит потеря агрегативной устойчивости и коагуляция таких систем (от 9 до 25 % в данном случае). При дальнейшем увеличении количества наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$  в гибридных системах, они представляли из себя агрегативно- и седиментационно-стабильные опалесцирующие золи с положительными значениями  $\zeta$ -потенциала ( $> 30$  мВ).

Для системы НКЦ- $\text{TiO}_2$  наблюдаются схожие зависимости (рис. 3.4, 3.5). В гибридной дисперсии НКЦ- $\text{TiO}_2$  коагуляция происходила при содержании диоксида титана в системе 30–40 % (рис. 3.6). При содержании  $\text{TiO}_2$  50 % и более, система приобретала положительный заряд и оставалась стабильной, как и при использовании золя  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$ .

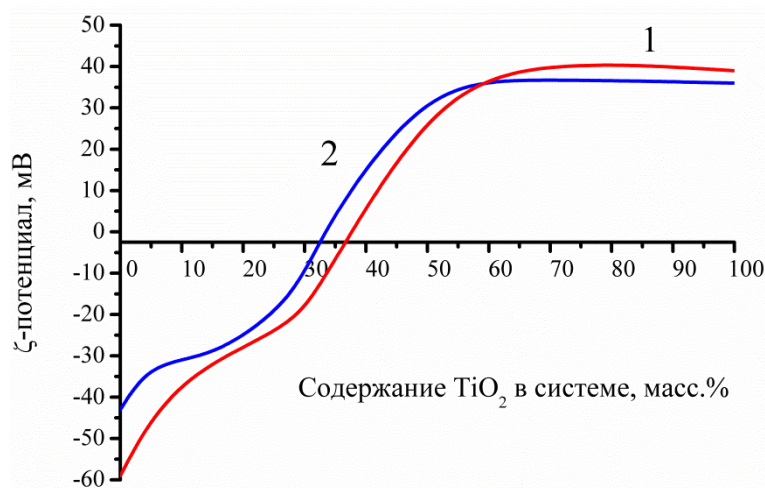


Рисунок 3.6 – Зависимость  $\zeta$ -потенциала от содержания диоксида титана в системе НКЦ- $\text{TiO}_2$  (1 – без электролита, 2 –  $\text{KCl}$  1 mM).

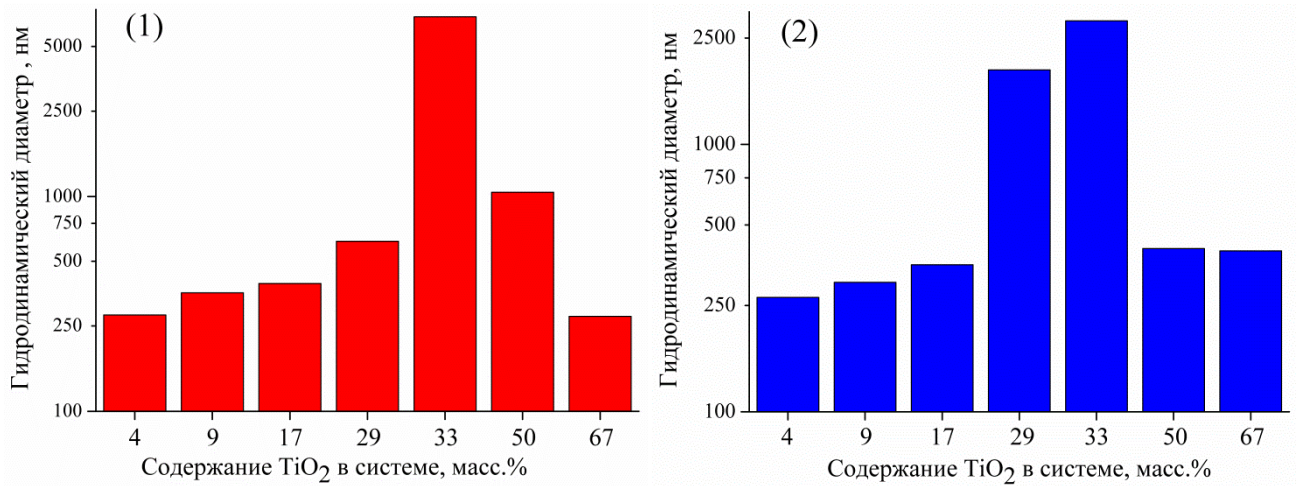


Рисунок 3.7 – Зависимость размеров частиц от содержания диоксида титана в системе НКЦ–TiO<sub>2</sub> (1 – без электролита, 2 – KCl 1 mM).

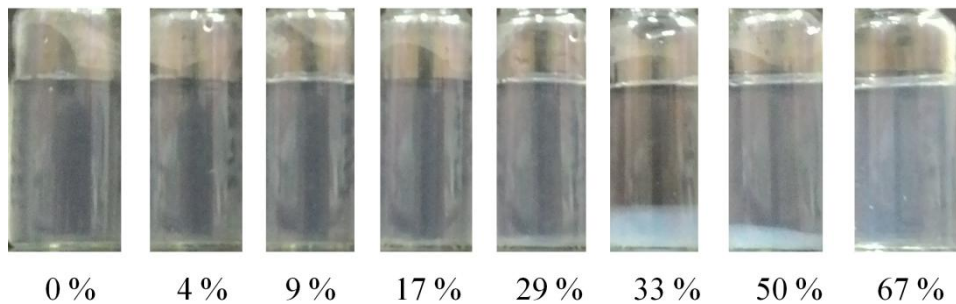


Рисунок 3.8 – Фотография гибридных дисперсий НКЦ-TiO<sub>2</sub>.

Приведенные результаты исследований гибридных систем, содержащих НКЦ и наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо TiO<sub>2</sub>, выявили определяющее влияние  $\zeta$ -потенциала на устойчивость получаемых дисперсий. Влияние массовых соотношений компонентов на устойчивость данных гибридных систем в свою очередь определяется вкладом поверхностного заряда каждого из компонентов смеси.

Таким образом, для систем НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и НКЦ-TiO<sub>2</sub> можно установить интервал стабильности гибридных дисперсий. Гибридные системы стабильны за пределами интервала значений  $\zeta$ -потенциала  $\approx (-30 \div +30)$  мВ для систем без электролита, что хорошо согласуется с литературными данными [250].

Экспериментальные данные по содержанию неорганических наночастиц, приводящих к нулевому  $\zeta$ -потенциалу, несколько ниже расчетных (30–40 % против 49–53 %). Это хорошо объясняется, если нейтрализация заряда будет идти за счет объединения нескольких гибридных частиц между собой, т.к. неорганическая наночастица может быть адсорбирована двумя

частицами НКЦ, не взаимодействующими друг с другом напрямую. Происходит образование крупных агломератов, которые агрегативно- и седиментационно нестабильны (рис. 3.5, 3.8).

Взаимодействие между НКЦ и неорганическими наночастицами не ограничивается лишь силами электростатического характера. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании системы водородных связей между неорганическими наночастицами и НКЦ.

ИК-спектры НКЦ содержат все основные пики, присущие малоизмененным целлюлозным материалам (рис 3.9) [251]. На ИК-спектрах гибридных систем содержатся пики, присущие НКЦ, но отсутствуют выраженные пики  $Al_2O_3$  (рис 3.9, 2) и  $TiO_2$  (рис 3.9, 3). Образования новых полос поглощения не наблюдалось. Однако ИК-спектры гибридов демонстрируют изменения в области колебаний гидроксильных групп  $3700-3000\text{ см}^{-1}$ . Известно, что низкочастотная область полосы  $\nu_{OH}$  ИК-спектра целлюлозы характеризует гидроксилы, включенные в более сильные водородные связи, а высокочастотная – в более слабые [252]. По ИК-спектрам можно оценить индекс асимметрии ОН-групп по соотношению ширины левой и правой части пика на его полувысоте ( $a/b$ ). Если количество гидроксильных групп, вовлеченных в слабые и сильные водородные связи одинаково, то индекс асимметрии близок к 1, что характерно для малоизмененных целлюлозных материалов [253].

Для исходной нанокристаллической целлюлозы пик достаточно симметричен, но индекс асимметрии равен 1.16, что превышает 1 и не характерно для макроразмерных целлюлозных материалов (рис. 3.9, 1). Это свидетельствует о преобладании гидроксильных групп, которые вовлечены в слабые водородные связи (т.е. с малой энергией связи). Последнее легко объяснимо тем, что НКЦ имеет развитую поверхность, на которой находятся свободные функциональные группы в большом количестве [151, 254].

Спектры образца гибрида НКЦ- $Al_2O_3$  также свидетельствуют о значительных изменениях в области  $3700-3000\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.9, 2). Индекс асимметрии снижается, но происходит смещение максимума пика в высокочастотную область спектра на  $80\text{ см}^{-1}$  (табл. 3.2). Данный факт может объясняться перестройкой системы водородных связей целлюлозы и образованием водородных связей между целлюлозой и оксидом алюминия, преимущественно с малой энергией связи. Стоит также отметить, что в образовании водородных связей способен участвовать атом кислорода глюкозидной связи, что может отражаться в изменении ИК-спектра образцов.

На спектрах образца НКЦ, содержащего частицы  $TiO_2$  (рис. 3.9, 3) наблюдается увеличение асимметрии пика, отвечающего за валентные колебания ОН-групп в области  $3700-3000\text{ см}^{-1}$ . Индекс асимметрии равен 0.56, что значительно ниже, чем у исходной НКЦ. Это свидетельствует об образовании водородных связей между свободными гидроксильными группами целлюлозы (а также, возможно, атомом кислорода пиранозного цикла) и диоксидом

титана с высокой энергией связи, т.к. полоса поглощения при  $3700\text{--}300\text{ см}^{-1}$  смещается в низкочастотную область, без смещения максимума пика (табл. 3.2).

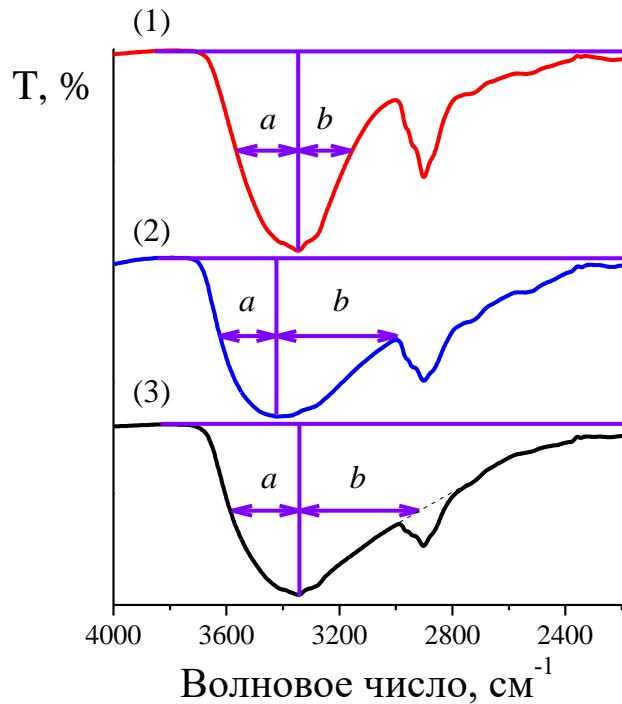


Рисунок 3.9 – ИК-спектры исходной НКЦ (1), НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$  (2), НКЦ- $\text{TiO}_2$  (3).

Таблица 3.2. Частота поглощения ОН-групп и симметрия этой полосы для исходной НКЦ и гибридных систем.

Образец	Асимметрия полосы ОН	
	$a/b$	$\nu_{\text{ОН}}^{\text{макс}}, \text{ см}^{-1}$
НКЦ	1.16	3346
НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{o})}$	0.47	3426
НКЦ- $\text{TiO}_2$	0.56	3343

Образование водородных связей между НКЦ и неорганическими наночастицами является положительным фактором в формировании гибридной частицы. Энергия водородных связей, как правило, на 1–2 порядка больше энергии электростатического взаимодействия, что обуславливает прочное сцепление частиц между собой.

Полученные гибридные системы исследованы методами электронной микроскопии. На рис. 3.10 представлены снимки образца исходной НКЦ, образец обладает стержневидной (rod-like) морфологией, типичной для частиц, полученных методом контролируемой

деструкции исходного полисахарида минеральными кислотами [256]. Размеры частиц находятся в пределах 200–300 нм в длину (рис. 3.10а) и 15–30 в поперечном сечении (рис. 3.10б), что позволяет охарактеризовать НКЦ как наноразмерный объект.

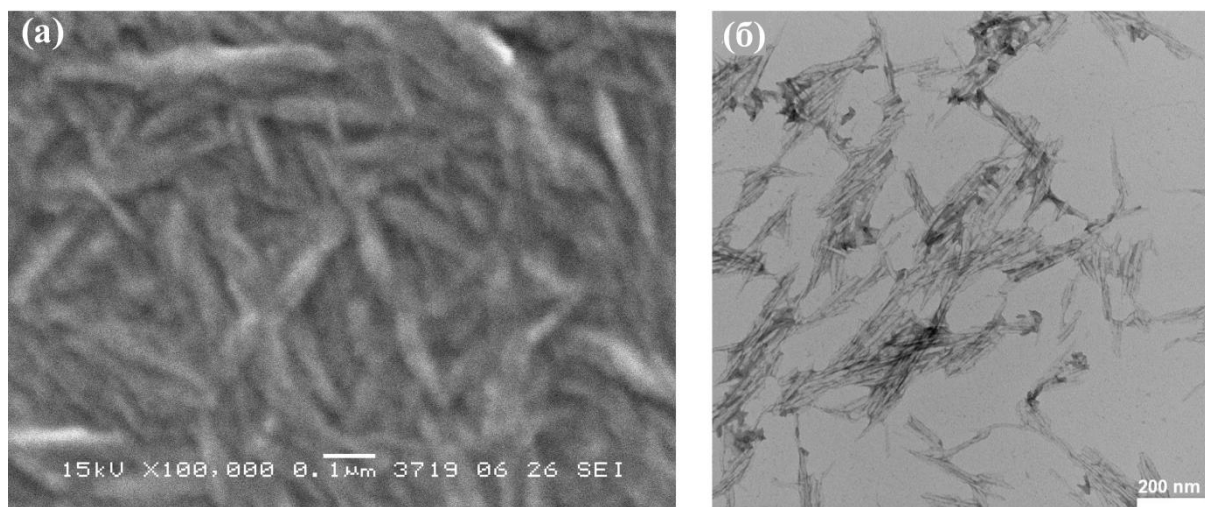


Рисунок 3.10 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца исходной НКЦ.

Гибридные частицы НКЦ, содержащие наночастицы оксида алюминия (система 96% НКЦ – 4%  $\text{Al}_2\text{O}_{3(o)}$ ) (рис. 3.11, а, б) имеют морфологию, схожую с исходными частицами НКЦ. Гибридные частицы увеличены в поперечном размере и имеют неровную поверхность, что, по совокупности данных, позволяет говорить о закреплении частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности НКЦ. Образец НКЦ с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29 % (скоагулировавшие агрегаты частиц, рис. 3.4 и 3.5) обладает более плотной структурой (рис. 3.11, в, г) за счет агломерации гибридных частиц.



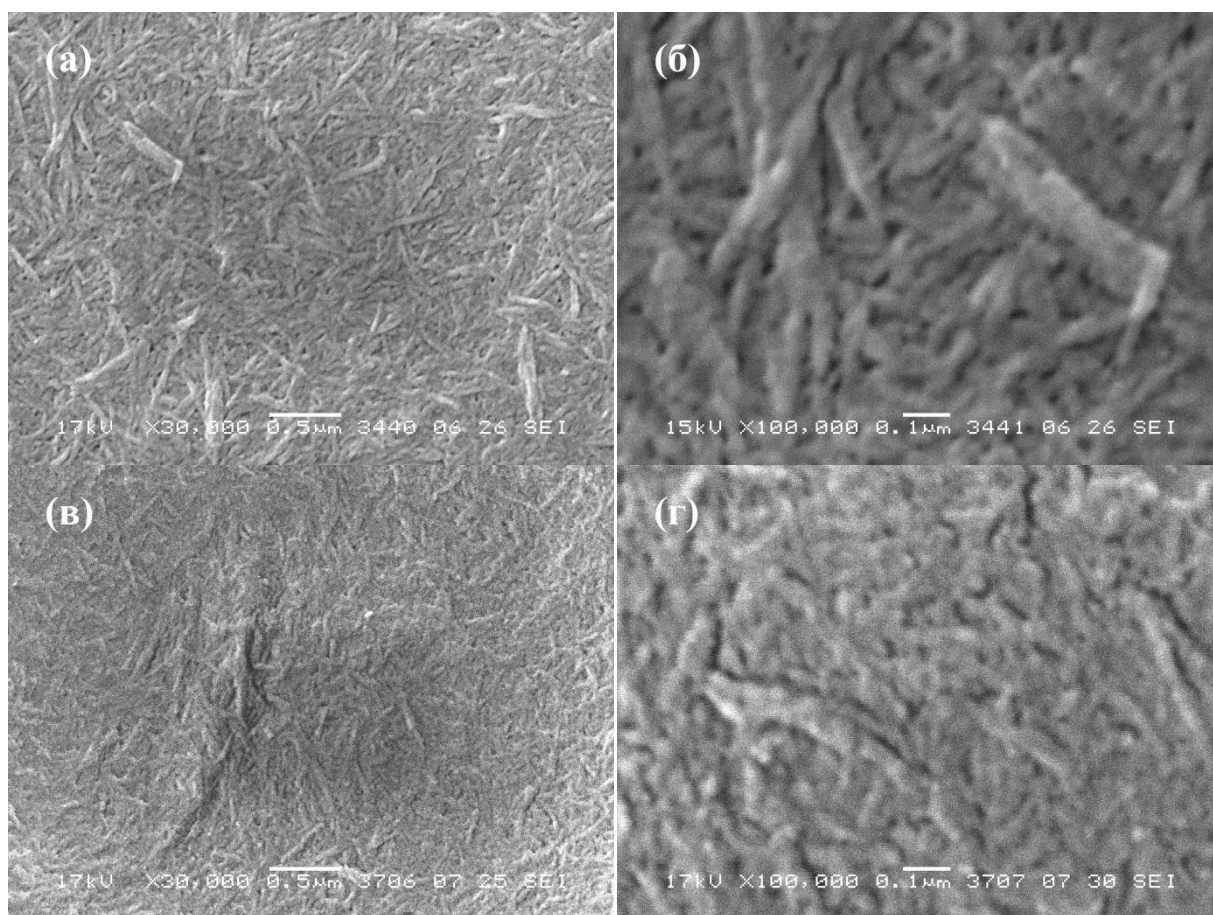


Рисунок 3.11 – Микрофотографии образцов НКЦ- $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  при различном содержании оксида алюминия: а, б – 4 %; в, г – 29 %.

Гибридные частицы НКЦ- $\text{TiO}_2$  с содержанием диоксида титана 33 % также представлены агломератами с уплотненной структурой (рис. 3.12).

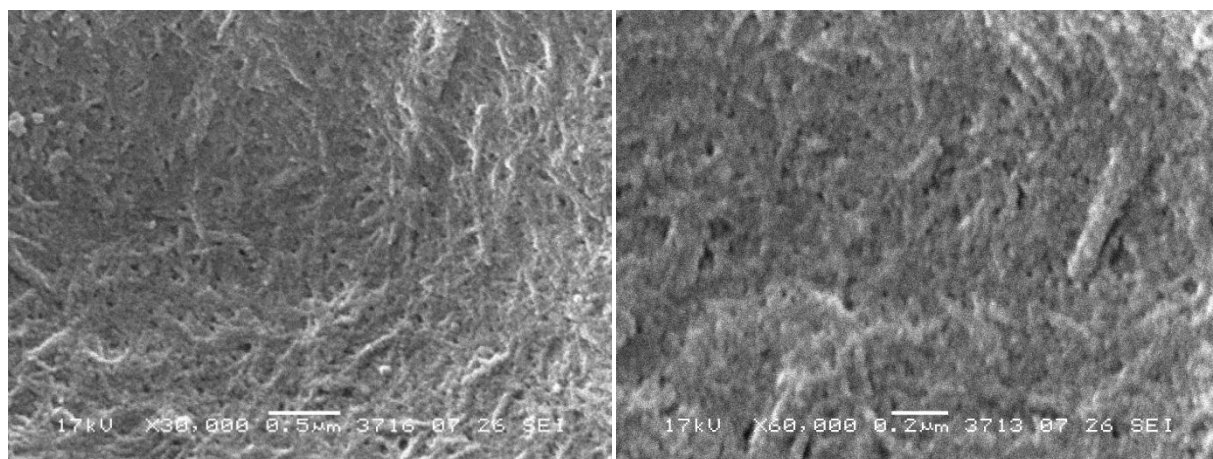


Рисунок 3.12 – Микрофотографии образцов НКЦ – 33 %  $\text{TiO}_2$  при различных увеличениях.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии образцов НКЦ- $\text{TiO}_2$  подтверждают закрепление наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности целлюлозы (рис. 3.13). При избытке частиц

диоксида титана, происходит полное покрытие поверхности целлюлозы частицами. В результате формирования гибридов образуется структура «ядро-оболочка» (core-shell), ядром в которой является НКЦ, окруженная оболочкой из неорганических наночастиц.

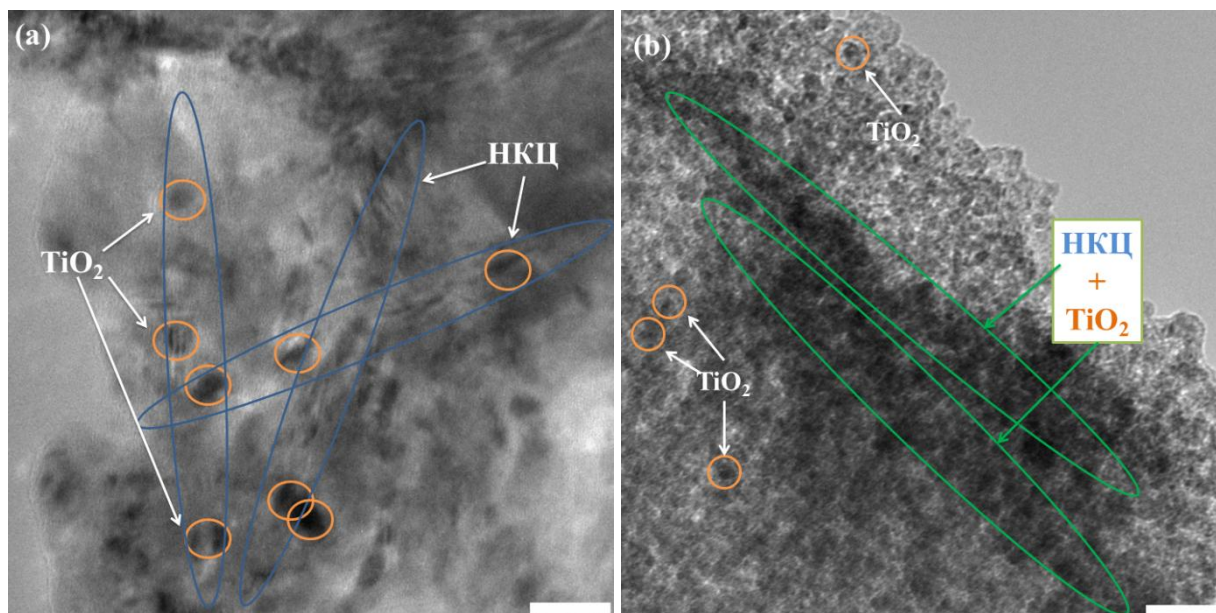


Рисунок 3.13 – Снимки ПЭМ образцов НКЦ – 9 %  $\text{TiO}_2$  (a) и НКЦ – 67 %  $\text{TiO}_2$  (b) (шкала 20 нм).

Полученные результаты свидетельствуют о формировании гибридных частиц на основе НКЦ и неорганических наночастиц. Схематически механизм формирования гибридных частиц изображен на рис. 3.14. На стадии I происходит электростатическое притяжение гетерочастиц (НКЦ и неорганических наночастиц) – начиная с расстояния  $\approx 30$  нм и до их столкновения (см. рис. 3.1 и 3.2) При их столкновении происходит образование водородных связей между наночастицами и НКЦ (стадия II), которые обуславливают прочное сцепление гетерочастиц между собой (см. рис. 3.9). Формирование гибридной частицы идет до тех пор, пока поверхность НКЦ не будет полностью заполнена монослоем из неорганических наночастиц (при условии достаточного их количества) (стадия III) (см. рис. 3.13b). В данном случае образуются положительно-заряженные гибридные частицы. При количестве наночастиц недостаточном для полного покрытия поверхности НКЦ, ее поверхность будет покрыта лишь частично. Это может привести к формированию двух типов гибридов в зависимости от количества наночастиц – с нейтральным зарядом, либо с отрицательным (при меньшем количестве наночастиц).

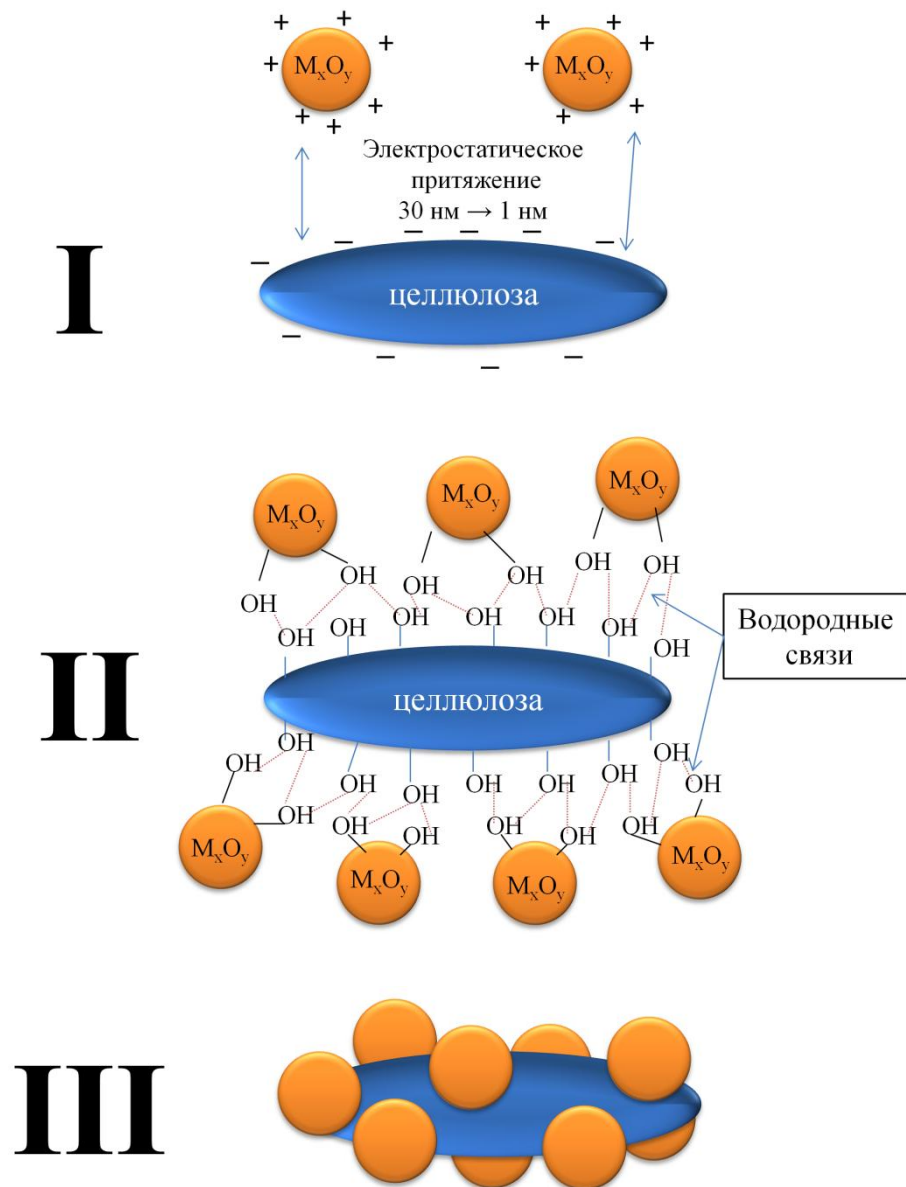


Рисунок 3.14 – Механизм формирования гибридных частиц НКЦ-неорганические наночастицы (на схеме  $M_xO_y$  – наночастицы  $Al_2O_3$  или  $TiO_2$ )

Таким образом, полученные гибридные системы могут быть использованы в виде устойчивых коллоидных дисперсий (как с отрицательно-, так и с положительно-заряженными частицами), и в виде осажденных гибридных систем с нейтральным поверхностным зарядом.

### Выводы по главе 3

Определение электрокинетических свойств исходных неорганических наночастиц и нанокристаллической целлюлозы позволило провести расчеты по обобщённой теории ДЛФО. Результаты расчета показали, что первым и самым важным условием взаимодействия

разнотипных частиц и получения гибридов является противоположный знак заряда их поверхности. Такие частицы взаимодействуют по механизму безбарьерной гетерокоагуляции в первичном потенциальном минимуме, что приводит к образованию прочных коагуляционных контактов. Экспериментальное исследование гибридных систем, содержащих нанокристаллическую целлюлозу и наночастицы оксида алюминия/диоксида титана, выявило диапазон  $\zeta$ -потенциала, определяющий устойчивость получаемых дисперсий. Влияние массовых соотношений компонентов на устойчивость данных гибридных систем определяется вкладом поверхностного заряда каждого из компонентов смеси. Показана возможность получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных коллоидных дисперсий, так и гибридных систем в виде осадков с нейтрализованным поверхностным зарядом, что, в свою очередь, дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и неорганических наночастиц на морфологию и свойства гибридных частиц; предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции частиц в системах НКЦ– $\text{Al}_2\text{O}_3$  и НКЦ– $\text{TiO}_2$ . Электростатическое сближение частиц НКЦ и неорганических наночастиц является первой стадией взаимодействия; на второй стадии происходит образование водородных связей между ними и процесс взаимодействия завершается окончательным формированием структуры гибридной частицы.

Основываясь на проведенных исследованиях модельных систем, полученные данные позволяют перенести результаты на взаимодействие оксидных наночастиц с волокнистым темплатом (целлюлозой).

## Глава 4. Темплатный синтез волокон $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 4.1 Влияние надмолекулярного строения целлюлозы на морфологию оксида алюминия, получаемого темплатным методом

Процесс мерсеризации приводит к переходу от структурной модификации целлюлозы I в структурную модификацию II. Такую целлюлозу зачастую называют аморфизированной, и она характеризуется более низким индексом кристалличности, большей рентгеноаморфностью, менее упорядоченной упаковкой макромолекул и измененными параметрами кристаллической решётки. Одним из параметров, позволяющих оценить изменения, происходящие в результате мерсеризации, является индекс кристалличности, определяемый с помощью порошковой рентгеновской дифракции (рис. 4.1) [121].

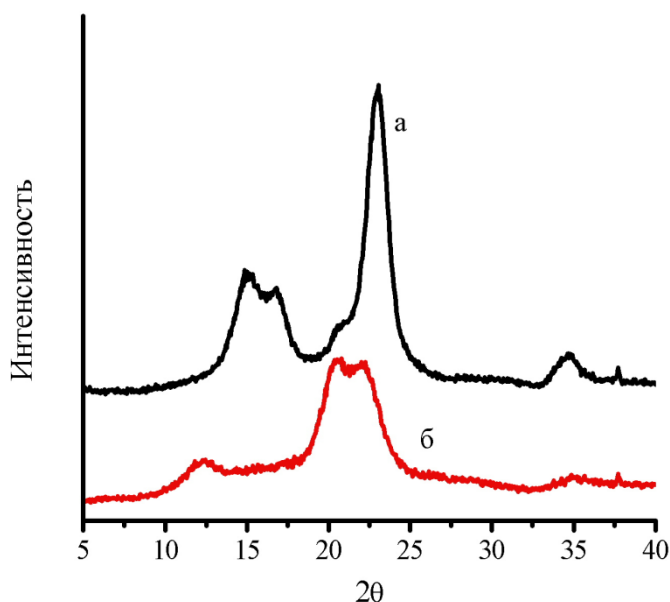


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма исходной (а) и аморфизированной (б) целлюлозы.

Сравнивая индексы кристалличности образцов целлюлозы (табл. 4.1), можно заметить, что при мерсеризации кристалличность целлюлозы понижается, т.е. часть ее переходит в аморфное состояние, что согласуется с литературными данными [256].

Степени упорядоченности целлюлозы, рассчитываемые по ИК-спектрам по методу Нельсона и О'Коннора, также указывают на существенное снижение индекса кристалличности, что коррелирует с данными рентгеновской дифракции (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Степени упорядоченности и индексы кристалличности исходной и аморфизированной целлюлозы.

Образцы	Степень упорядоченности целлюлозы		Индекс кристалличности целлюлозы
	$K_1$	$K_2$	$I_k$
Исходная целлюлоза	1.5	1.0	0.82
Аморфизированная целлюлоза	1.3	1.0	0.53

Сравнивая представленные ИК-спектры целлюлозы, на рис. 4.2, можно увидеть, что в целом спектры совпадают. В спектрах аморфизированной и исходной хлопковой целлюлозы максимумы поглощения практически не отличаются. Широкая полоса поглощения в области  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  ИК-спектра целлюлозы связана с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Отмечено небольшое смещение максимума полосы образца аморфизированной 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 разрыхлении структуры аморфизированной целлюлозы по сравнению с исходной. Переход гидроксильных групп из сильносвязанного в слабосвязанное состояние должен повышать их активность и положительно сказываться на взаимодействии аморфизированной целлюлозы с частицами оксида алюминия. Отношение интенсивностей полос при  $1429$  и  $897\text{ см}^{-1}$  в качестве показателя степени упорядоченности лучше отражает изменения, происходящие в целлюлозе в процессе аморфизации, и коррелирует с индексом кристалличности.

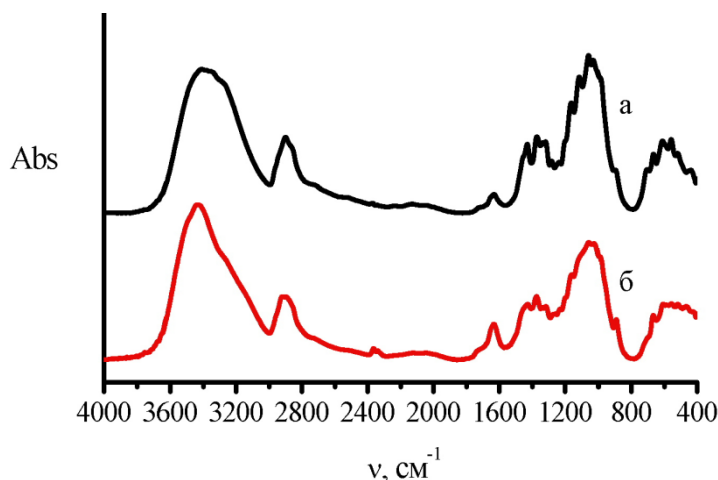


Рисунок 4.2 – ИК-спектры исходной (а) и аморфизированной (б) целлюлозы.

Аморфизированная целлюлоза, несмотря на сильное набухание в растворе щелочи, при последующей промывке и сушке сохраняет геометрические размеры волокон исходной целлюлозы (рис. 4.3 и 4.4). Поверхность аморфизированного волокна имеет более гладкую и ровную поверхность.

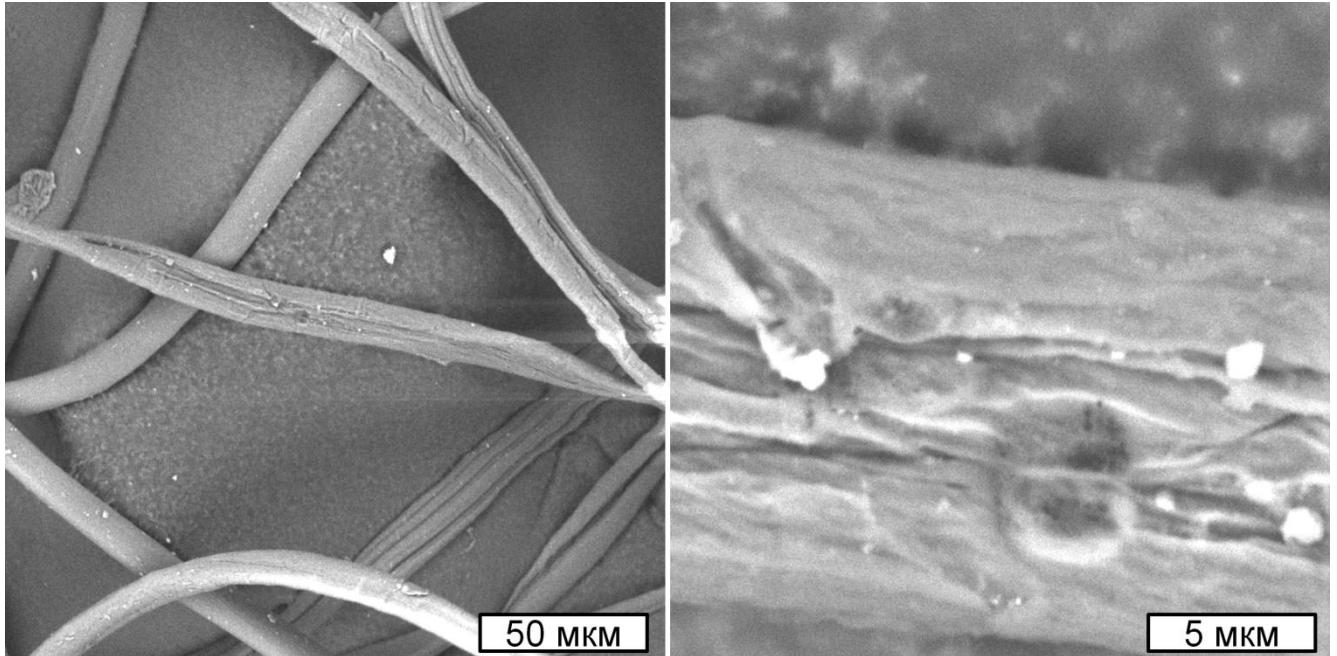


Рисунок 4.3 – Микрофотографии волокон исходной целлюлозы.

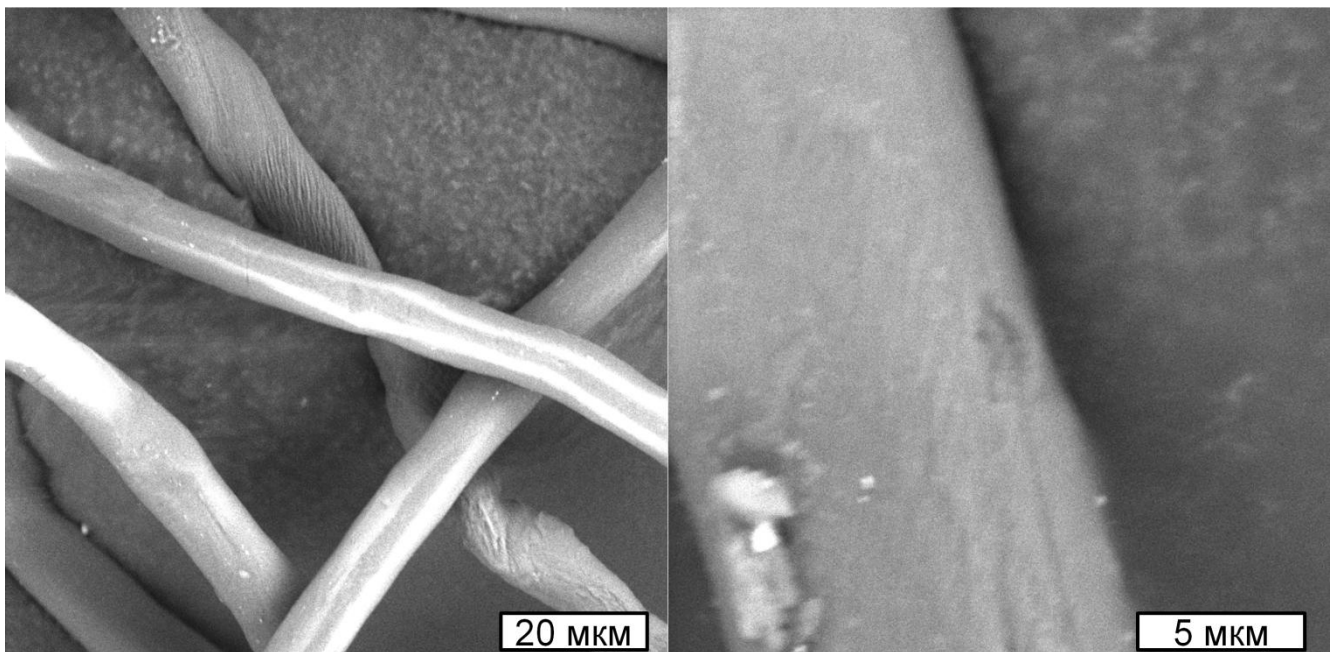


Рисунок 4.4 – Микрофотографии волокон аморфизированной целлюлозы.

На рис. 4.5 и 4.6 показаны кривые ДСК и ТГА при нагревании целлюлозы в атмосфере воздуха. При нагревании целлюлозы в кислородсодержащей среде на кривой ДСК (см. рис. 4.5)

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 экзоэффекты.

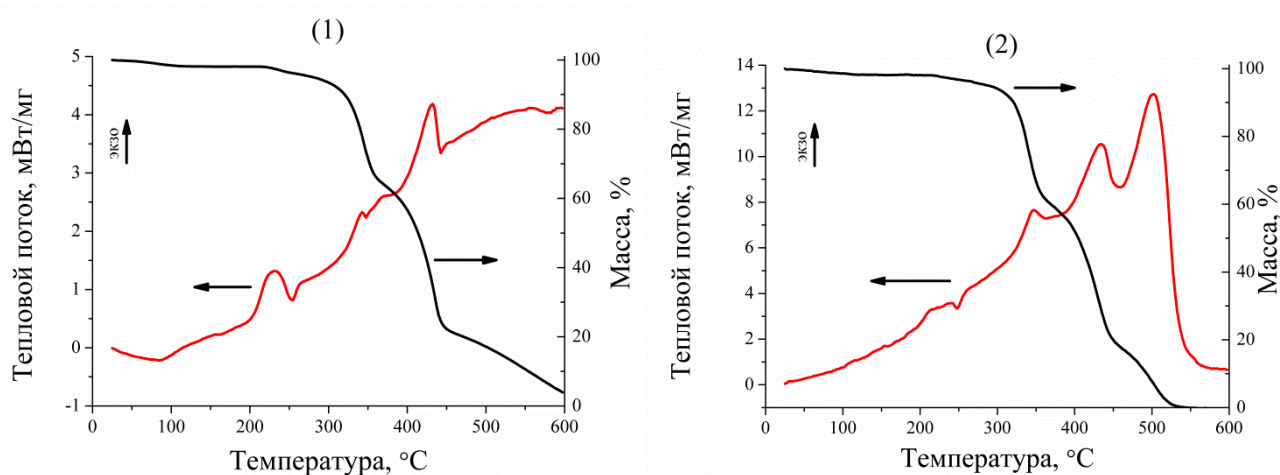


Рисунок 4.5 – Кривые ДСК-ТГА образцов исходной (1) и аморфизированной (2) целлюлозы.

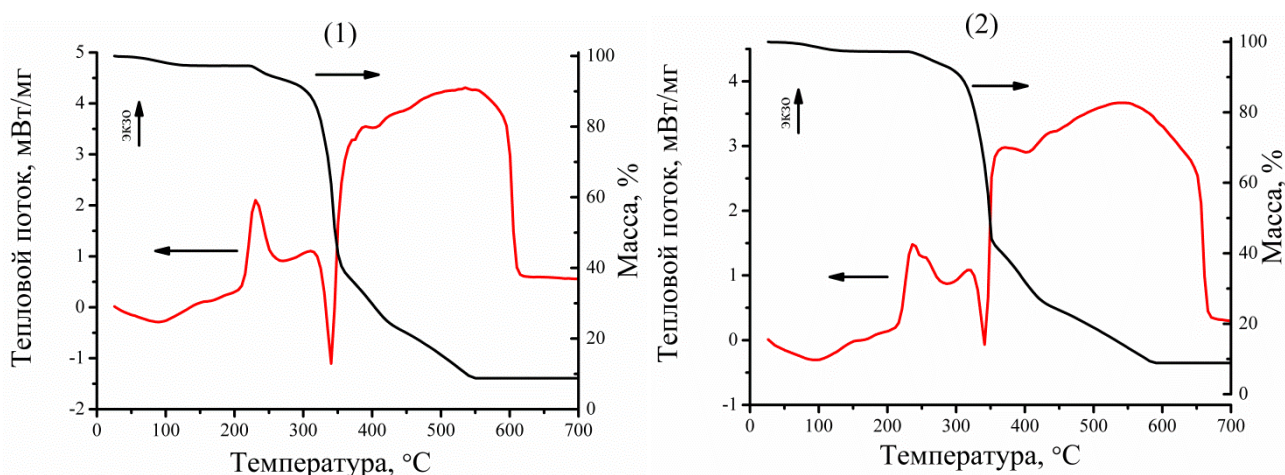


Рисунок 4.6 – Кривые ДСК-ТГА образцов исходной (1) и аморфизированной (2) целлюлозы, пропитанных золевм оксида алюминия.

В целлюлозных образцах, пропитанных золевм, наблюдаются схожие эффекты в вышеуказанных температурных интервалах, характерных для целлюлозы (рис. 4.6). Однако,



частицы золя, сорбированные целлюлозой, вносят изменения в характер кривой ДСК. При 320-350 °С наблюдается 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, заканчивается выгорание углерода и начинает формироваться оксид металла волокнистой текстуры. Дальнейшее увеличение температуры термической обработки до 1300 °С не приводит к изменению массы образцов (данные не приведены). В процессе термического окисления целлюлозы, пропитанной золем оксида алюминия, зарождаются и растут зерна оксида алюминия, из которых формируется линейная цепочечная структура, повторяющая форму исходного целлюлозного волокна.

Рефлексы на дифрактограмме алюмооксидных волокон свидетельствуют о формировании устойчивой  $\alpha$ -фазы оксида алюминия (рис. 4.7). Образование кристаллического оксида алюминия начинается при температуре обжига около 600-800 °С в виде  $\gamma$ -фазы, а свыше 1100 °С происходит превращение  $\gamma$ -глинозема через ряд промежуточных фаз в  $\alpha$ -форму  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) [16].

Проведенное изучение термических превращений и тепловых эффектов (методами ДСК и ТГА) в атмосфере воздуха для темплатов, пропитанных золем оксида алюминия в массовом соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{целлюлоза} = 1:10$ , позволило подобрать режим обжига образцов. Обжиг проведен постадийно с изотермическими выдержками для предотвращения лавинообразности происходящих процессов. Режим обжига был следующим: скорость нагрева от 20 до 600 °С – 1 °С/мин, от 600 °С до 1250 °С – 2 °С/мин, с выдержками 30 минут каждые 50 °С в интервале 200÷600 °С и 60 минут при температуре 1250 °С.

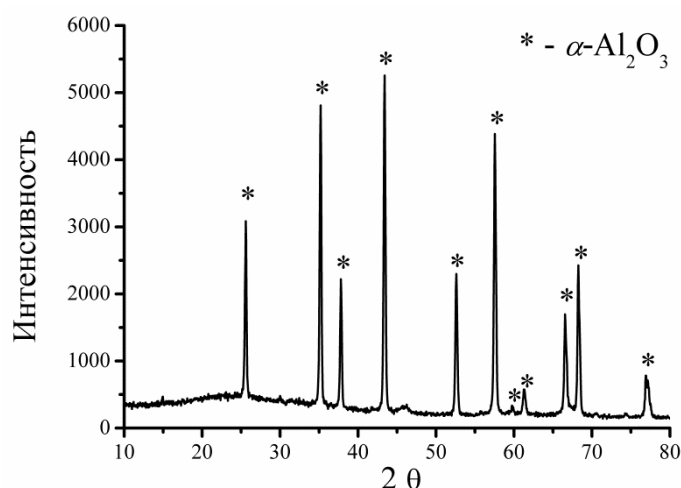


Рисунок 4.7 – Дифрактограмма алюмооксидных волокон после обжига при 1250 °С.

На фотографии видно (рис. 4.8), что при использовании исходной целлюлозы в качестве темплата формируются волокнистые системы, состоящие из укороченных фрагментов. В случае

использования в качестве темплата аморфизированной целлюлозы, образуются хорошо спечённые волокна оксида алюминия диаметром 2–5 мкм, сохранившие форму темплата (рис. 4.9). Факт сохранения формы целлюлозы весьма важен, поскольку при этом открывается возможность задания текстуры оксидных волокон на начальных стадиях темплатного синтеза с применением полимерных материалов.

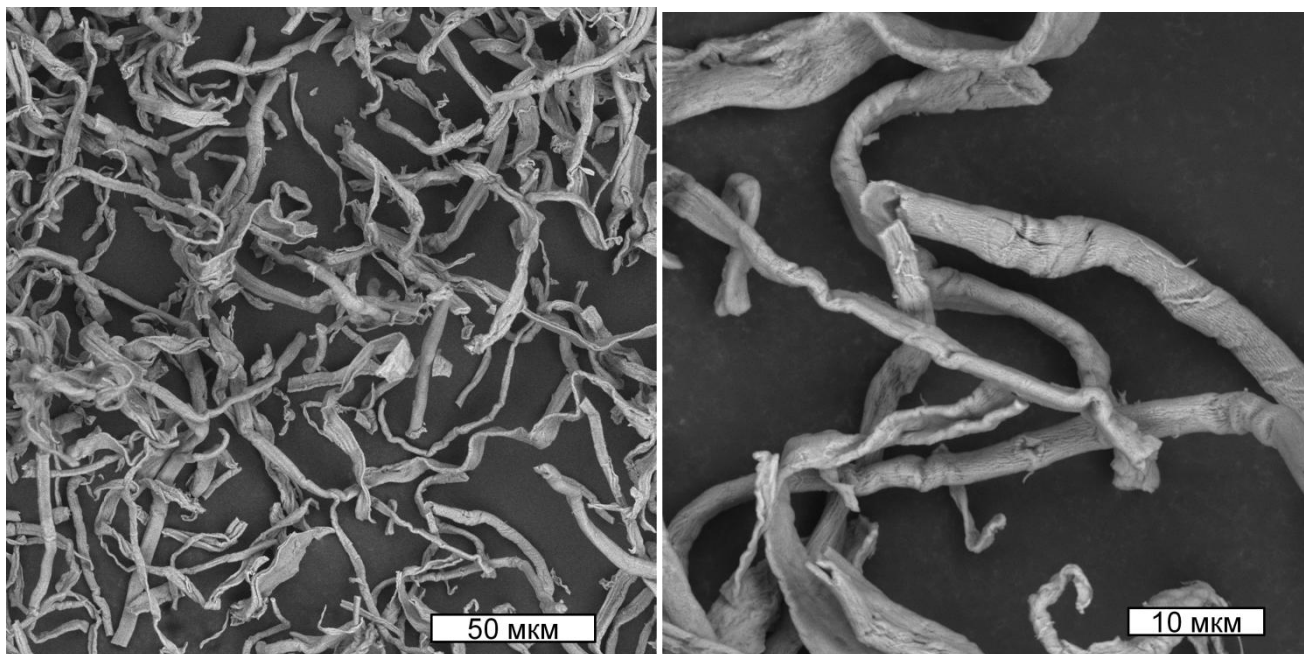


Рисунок 4.8 – Микрофотографии оксида алюминия, полученного обжигом исходной целлюлозы, пропитанной золей оксида алюминия.

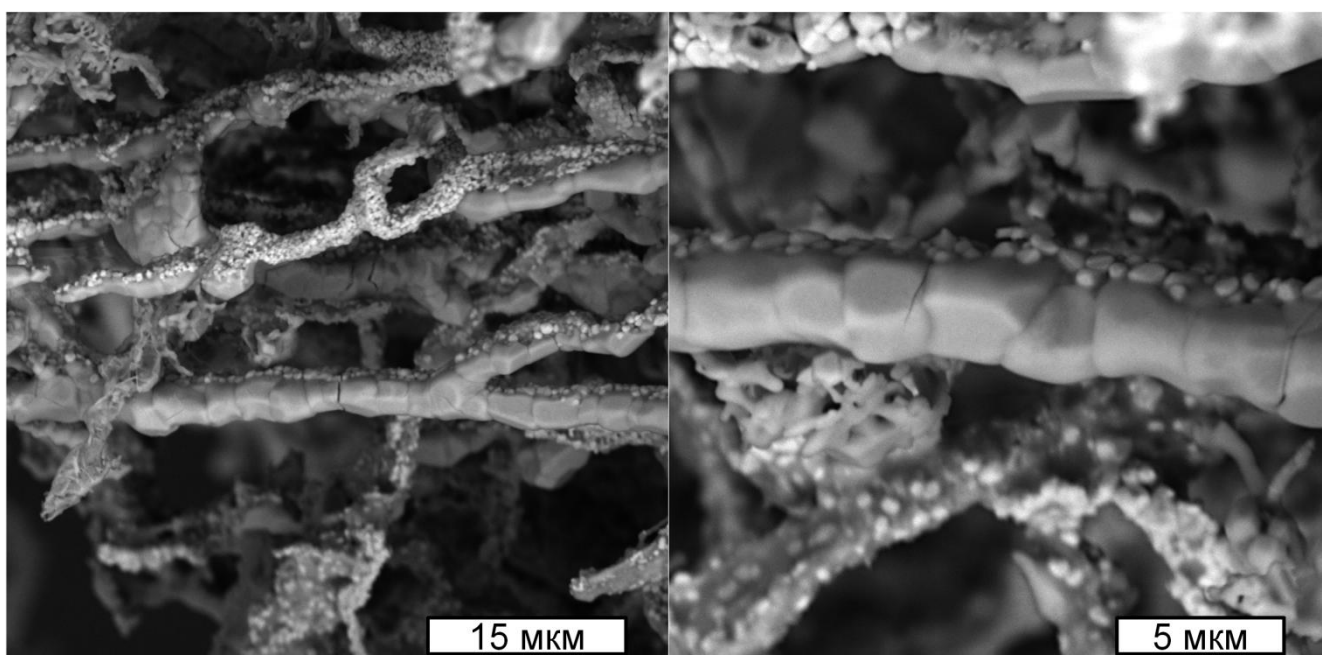


Рисунок 4.9 – Микрофотографии оксида алюминия, полученного обжигом аморфизированной целлюлозы, пропитанной золей оксида алюминия.

Показано, что мерсеризация определяющим образом влияет на надмолекулярную структуру целлюлозы, что приводит к увеличению внутренней поверхности целлюлозы и активности гидроксильных групп, это в свою очередь, сказывается на процессах заполнения капилляров, пор и сорбции целлюлозой наноразмерных частиц золя.

Установлено, что мерсеризация улучшает свойства получаемого корундового волокна. Применение в качестве темплата аморфизированной целлюлозы позволяет получать оксид алюминия с хорошо сформированной волокнистой структурой, что обусловлено свойствами темплата. Волокна имеют диаметр от 2 до 5 мкм.

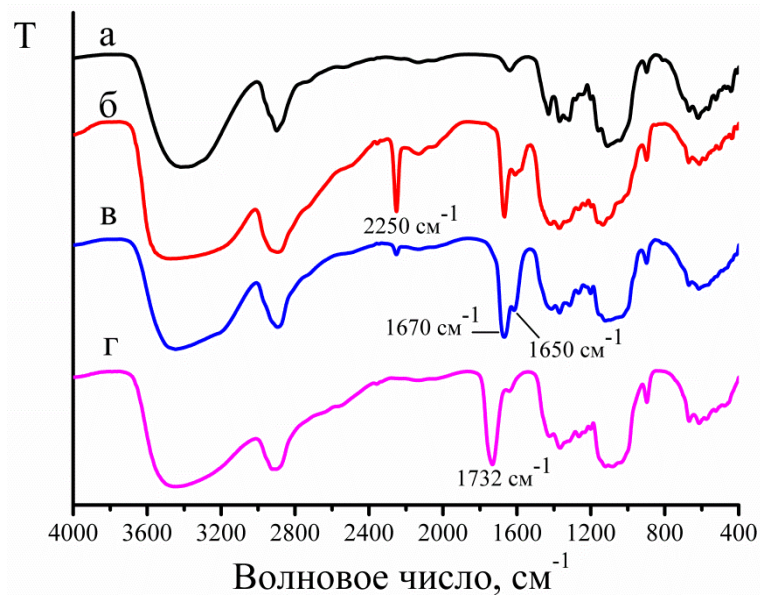
#### **4.2 Изучение влияния химической модификации целлюлозы на морфологию и свойства волокон оксида алюминия, получаемых темплатным методом**

В работе получены цианоэтилцеллюлоза, амидоэтилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза. ИК-спектры синтезированных производных целлюлозы приведены на рис. 4.10. Отмечено появление новых полос на всех ИК-спектрах производных целлюлозы. На ИК-спектре ЦЭЦ (рис. 4.10, б) присутствует пик в области  $2250\text{ см}^{-1}$ , который соответствует валентным колебаниям тройной связи цианогруппы ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), характерной для нитрилов.

На ИК-спектре АЭЦ (рис. 4.10, в) имеется интенсивный пик в области  $1670\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям двойной связи карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ), характерной для амидов ( $\text{CONH}_2$ ). Также появляется полоса деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ -групп в области  $1670\text{ см}^{-1}$  (амид I) и  $1650\text{ см}^{-1}$  (амид II).

На ИК-спектре КМЦ-Н<sup>+</sup> (рис. 4.10, г) имеется сильная полоса поглощения в области  $1732\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ), характерной для карбоновых кислот.

Таким образом, все производные имеют на спектрах присущие им полосы, что подтверждает их функциональный состав. На спектрах модифицированных целлюлоз отмечены изменения в области колебаний гидроксильных групп ( $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ), связанные с перестройкой системы водородных связей, что практически всегда наблюдается после химической модификации [145].



а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>;

Рисунок 4.10 – ИК-спектры целлюлозы и её производных.

Модификация целлюлозных темплатов приводила к изменению не только функционального состава, но и их надмолекулярного строения, т.е. переходу из структурной модификации целлюлоза I к целлюлозе II (рис. 4.11). Степень кристалличности (рассчитана по методу Сегала) исходной целлюлозы составляла 0.85, у модифицированных темплатов была примерно одинаковой – 0.74–0.76. Близкие значения индексов кристалличности объясняются схожестью предварительной стадии обработки целлюлозы и невысокими степенями замещения.

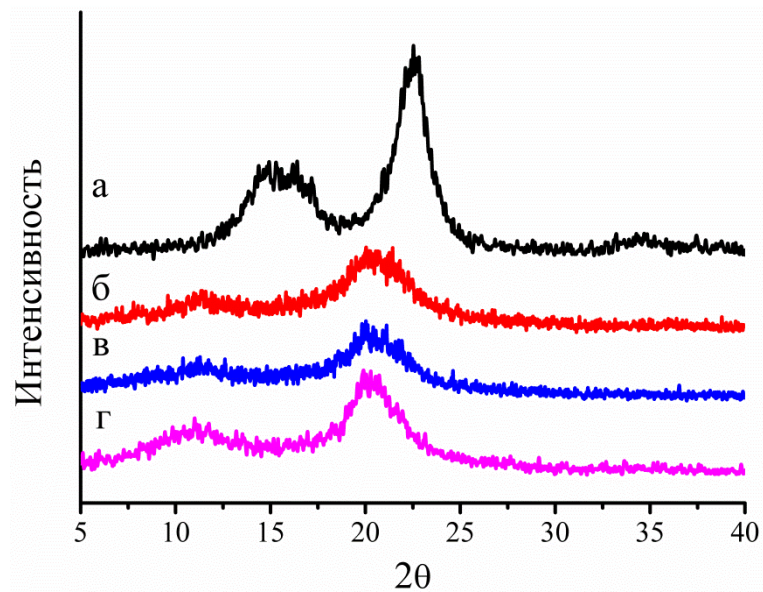
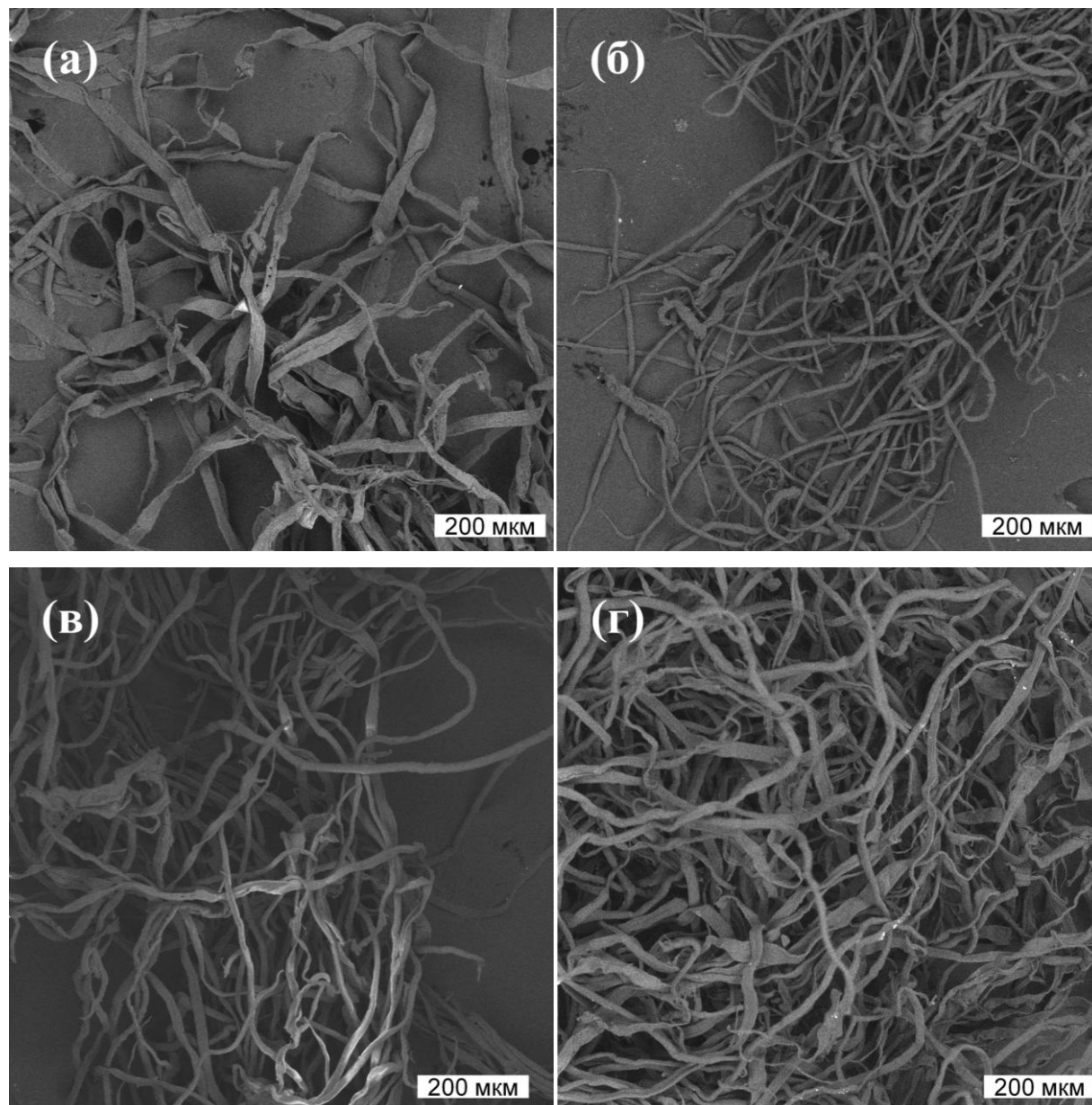


Рисунок 4.11 – Дифрактограммы целлюлозных темплатов (а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>).

Для оценки изменений в морфологии образцов были сделаны микрофотографии методом СЭМ в режиме BSE (обратно-рассеянных электронов). Анализ микрофотографий (рис. 4.12, а-г) позволяет сделать заключение, что значительных изменений морфологии после химической модификации образцов не наблюдается, сохраняется волокнистая морфология с высоким соотношением длина/поперечные размеры (поперечный размер - 10–20 мкм, длина – более 500 мкм). Отмечено небольшое утоньшение волокон, появление более равномерной текстуры и меньшее количество изломов. Сохранение морфологии свидетельствует о мягком модифицирующем действии примененных методов синтеза.



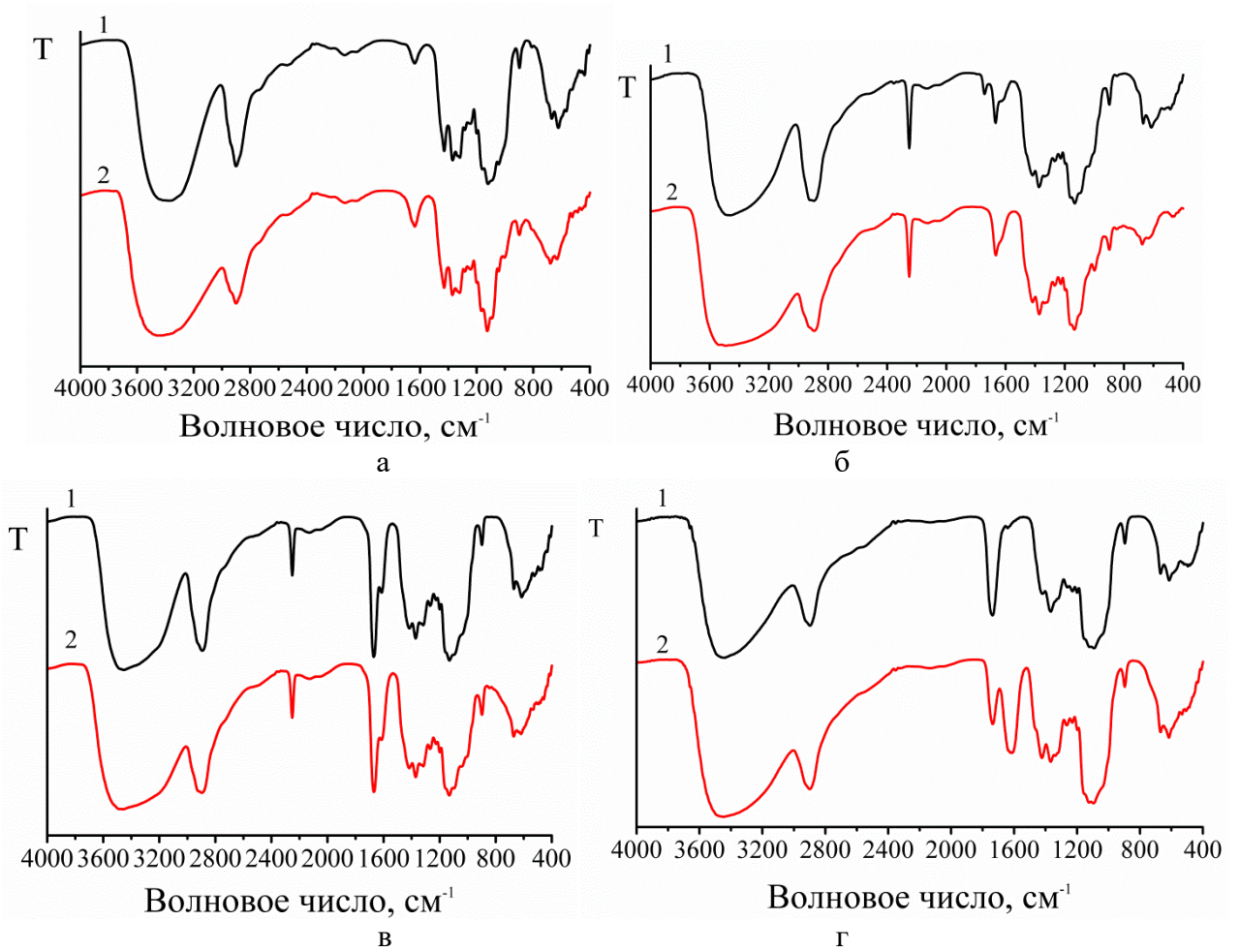
а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

Рисунок 4.12 – Микрофотографии непропитанных темплатов.

В качестве предшественников  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для пропитки целлюлозы и её производных использовали золь  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  и раствор хлорида алюминия в качестве сравнения с золев. Выбор золя  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  обоснован необходимостью сравнения с раствором прекурсора –  $\text{AlCl}_3$ . Получение водных растворов изопропоксида не представляется возможным, вследствие моментального гидролиза до гидроксида алюминия с образованием крупных агломератов. Схожие характеристики  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{O})}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  (размеры частиц, знак и величина заряда поверхности) позволяют считать механизмы взаимодействия с целлюлозой аналогичными.

Образцы целлюлозы и целлюлозы, пропитанной золев  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{H})}$  исследовали методом ИК-спектроскопии (рис 4.13). Изменения в ИК-спектрах целлюлозы после пропитки золев наблюдается в основном в уширении пика в области  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , а также уменьшении его симметрии. Пик в данной области спектра характеризует ОН-группы, вовлеченные в слабые водородные связи [257]. Такие изменения свидетельствуют о перестройке системы водородных связей после пропитки образцов целлюлозы золев  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Аналогичный характер связи был также обнаружен для схожих систем, например, для композитов хитозан– $\text{TiO}_2$  [195], бактериальная целлюлоза –  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  (бёмит) [258], целлюлоза –  $\text{SiO}_2$  [259], целлюлоза-гидроксид железа [185].



а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

1 – целлюлоза до пропитки; 2 – целлюлоза с частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 4.13 – ИК-спектры полученных образцов.

Таблица 4.2 – Частоты валентных колебаний ОН-групп и симметрии этой полосы для темплатов до и после пропитки золев Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образец	Асимметрия полосы ОН	
	$a/b$	$\nu_{OH}^{max}, \text{см}^{-1}$
Исходная целлюлоза	0.79	3381
Целлюлоза + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	3431
ЦЭЦ	0.40	3460
ЦЭЦ + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	3464
АЭЦ	0.40	3453
АЭЦ + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	3456
КМЦ-Н <sup>+</sup>	0.35	3443
КМЦ-Н <sup>+</sup> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	3445

На ИК-спектре образца КМЦ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается появление нового пика в области  $1614\text{ см}^{-1}$  по сравнению с непропитанной карбоксиметилцеллюлозой (рис. 4.13, г). Данный пик относят к карбоксилатной группе [260]. Также в присутствии частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается значительное снижение интенсивности пика при  $1730\text{ см}^{-1}$ , относящегося к колебаниям группы  $\text{C}=\text{O}$ , что вызвано перераспределением электронной плотности между атомом кислорода карбонильной группы и атомом кислорода гидроксильной группы (рис. 4.14).

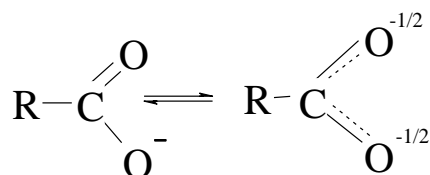


Рисунок 4.14 – Перераспределение электронной плотности между атомами кислорода в карбоксильной группе с образованием карбоксилатного иона.

Известно, что на поверхности частиц золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в большом количестве присутствуют гидроксильные группы [10]. Следовательно, образование карбоксилатной группы и снижение интенсивности пика, соответствующего колебанию карбонильной группы позволяют предположить образование связей между карбоксильными группами КМЦ с наночастицами оксида алюминия по схеме, приведенной на рис. 4.15.

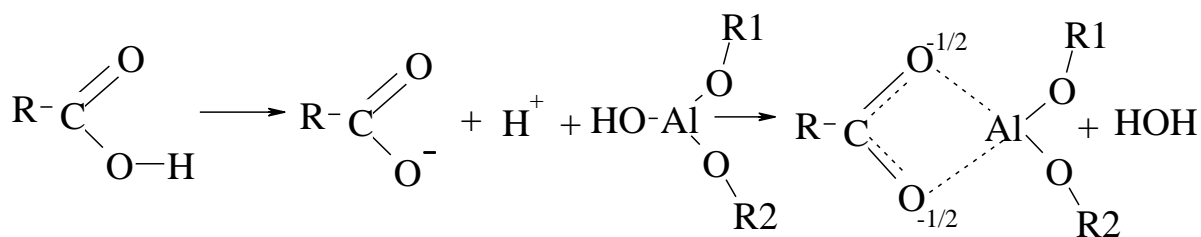


Рисунок 4.15 – Схема образования карбоксилат-иона и его взаимодействия с наночастицей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей на гибридах целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволило оценить размеры частиц оксида алюминия, распределенных в волокнах целлюлозы. На рис. 4.16 представлены кривая рассеяния от образца (рис. 4.16а, точки) и наложенная кривая экстраполяции в нулевой угол при расчете функции  $\rho(r)$ ; по оси X вектор рассеяния  $s(\text{nm}^{-1})$ , по оси Y интенсивность рассеяния  $\text{Log } I$  (относит. ед.) и функция распределения частиц по размерам  $\rho(r)$  (рис. 4.16б). Из кривой распределения по размерам можно сказать, что она не симметрична, что характерно для удлиненных центров рассеяния. Поэтому наночастицы оксида



алюминия представляют собой частицы удлинённой (вытянутой эллипсоидной) формы, радиус инерции частиц  $R_g=61 \text{ \AA}$ . Коэффициент корреляции (достоверности) экспериментальной кривой и кривой расчёта составлял 90.8%, максимальный размер рассеивающих центров –  $183 \text{ \AA}$ . По форме кривой рассеяния можно сделать вывод о монодисперсности наночастиц. С использованием экспериментальной кривой МУРР (рис. 4.16в) смоделирована пространственная модель наночастицы оксида алюминия (рис. 4.16г). Из рисунка видно, что частицы представляют собой сравнительно однородные по плотности образования, заполняющие собой поры целлюлозы и контрастирующие ее. Данные МУРР свидетельствуют об отсутствии агломерации частиц (рис. 4.13). Т.е. наночастицы равномерно распределяются на фибриллах целлюлозы и закрепляются за счет водородных связей в «вакантных местах» (незаполненной поверхности целлюлозы), в противном случае – происходила бы агломерация наночастиц между собой.

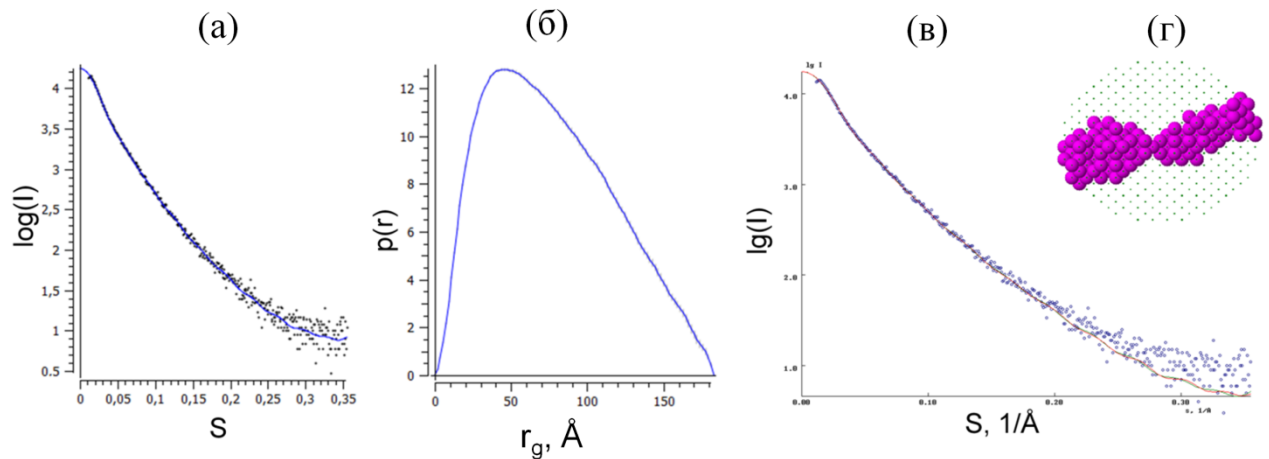


Рисунок 4.16 – Экспериментальные кривые МУРР гибридных волокон целлюлоза/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а–в) и смоделированная форма частиц оксида алюминия (г)

Результаты EDX-картирования гибридных волокон целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 4.17. Показано, что наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.17в, оранжевый цвет соответствует алюминию) равномерно распределены по всему объему волокна. Плотность распределения атомов алюминия соответствует морфологии волокна и расположению атомов углерода (серый цвет, рис. 4.17б).

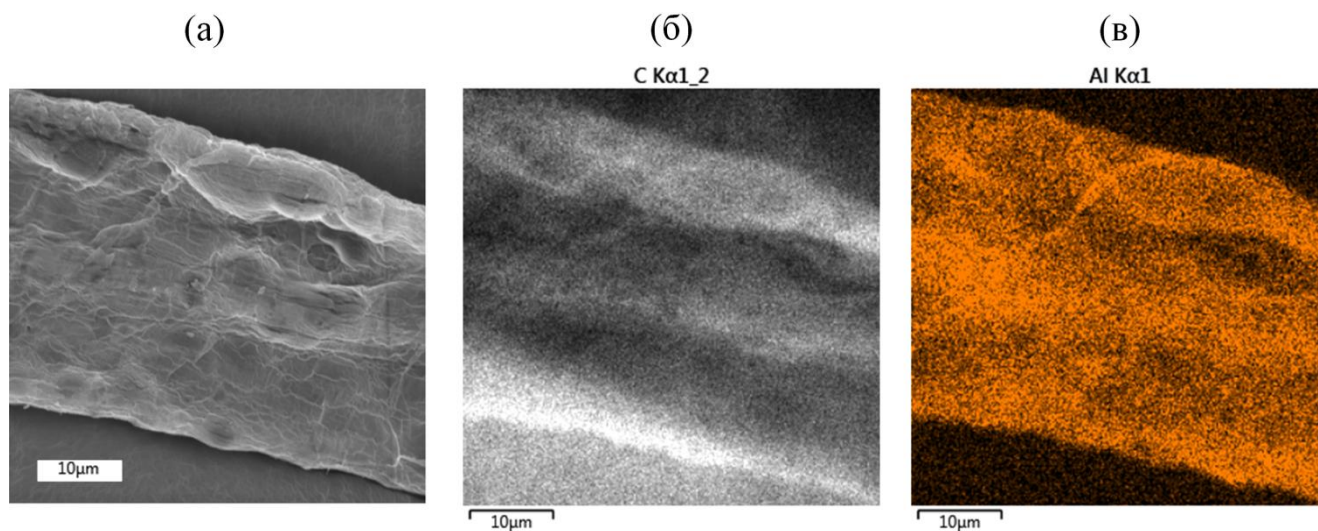


Рисунок 4.17 – Микрофотография СЭМ (а) и EDX-картирование атомов углерода (б) и алюминия (в) в гибридных волокнах целлюлоза/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Полученные гибриды обжигали до температуры  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , в соответствии со следующим температурным режимом: скорость нагрева от  $20$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , от  $600\text{ }^\circ\text{C}$  до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  –  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , с выдержками  $0.5$  ч каждые  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в интервале  $200\div 600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1$  ч при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Для образцов, обожженных до температуры  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , было характерно значительное снижение значений текстурных характеристик, что затрудняло выявление вклада функционализации темплата.

В результате обжига пропитанных образцов были получены алюмооксидные материалы, которые были охарактеризованы методами СЭМ, рентгеновской порошковой дифракцией и низкотемпературной физической сорбцией азота.

Дифрактограммы образцов, полученных с применением хлорида алюминия и золя оксида алюминия приведены на рис. 4.18. Образцы оксида алюминия, полученные с использованием  $\text{AlCl}_3$ , являются рентгеноаморфными (рис. 4.18). Дифрактограммы образцов, полученных из золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , типичны для всех исследуемых систем, полученных после обжига до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и соответствуют фазе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (данные карточки JCPDS 10-0425) (рис. 4.18). Кристалличность образцов, полученных с использованием наночастиц, объясняется предварительным формированием их структуры на стадии золь-гель процесса, что понижает температуру фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое.

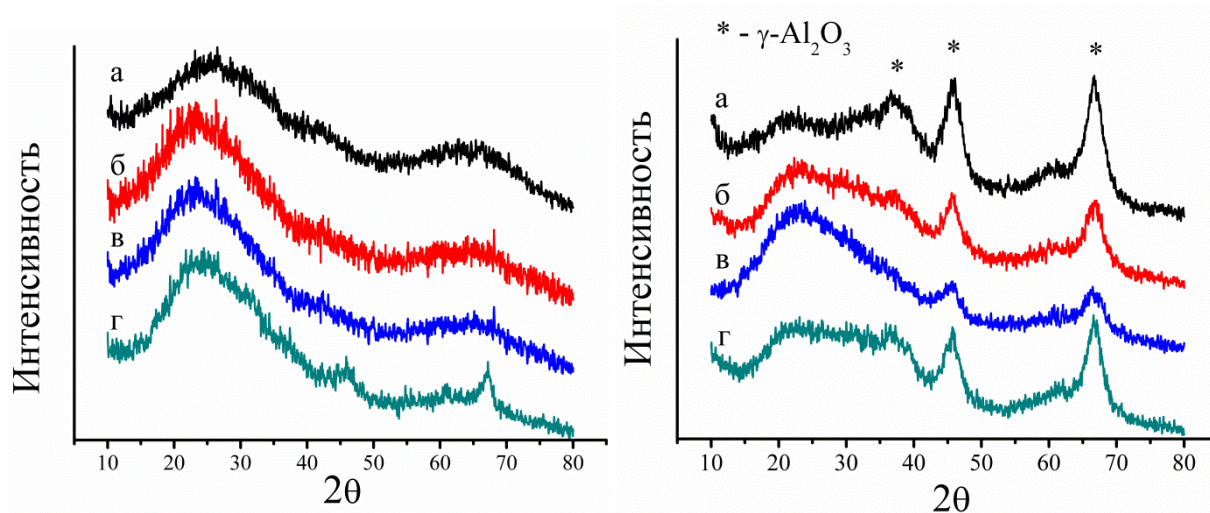
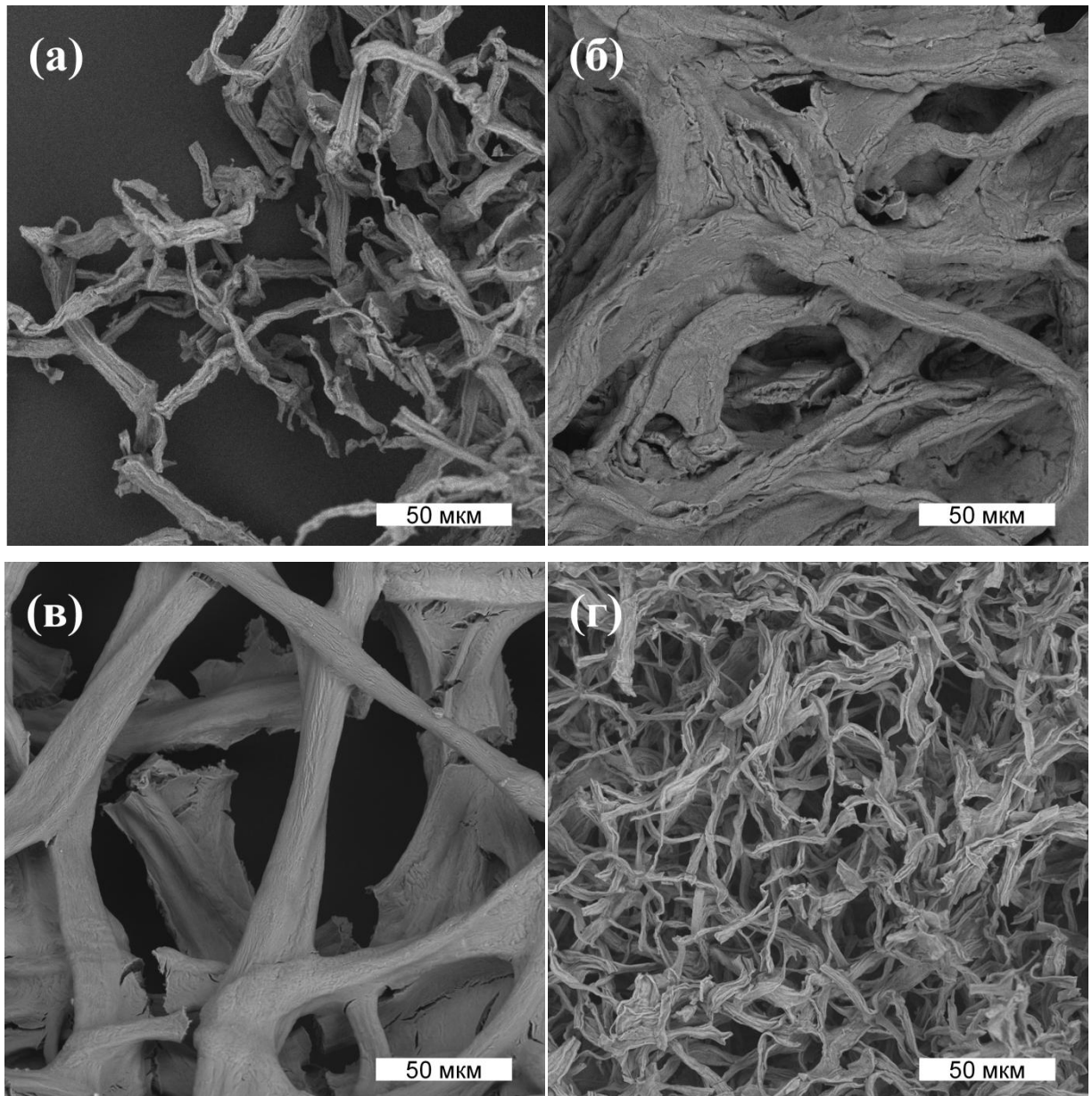


Рисунок 4.18 – Дифрактограммы волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного с применением темплатов (а – исх. целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>) и с использованием раствора  $\text{AlCl}_3$  (слева) и золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (справа) в качестве предшественников.

Микрофотографии образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 4.19 и 4.20. Применение модифицированных темплатов влияет на морфологию алюмооксидных образцов. Оксид алюминия, полученный с ЦЭЦ, имеет наибольшую толщину среди всех представленных образцов, что вызвано отталкиванием между фибриллами в процессе пропитки и отсутствием способности образовывать водородные связи. Темплат АЭЦ позволяет получать керамические волокна с несколько большим диаметром, чем при использовании исходной целлюлозы. Например, в случае использования КМЦ-Н<sup>+</sup> в качестве темплата, волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.19, в) имеют большую длину, но несколько меньшие поперечные размеры по сравнению с исходным темплатом (рис. 4.19, а).

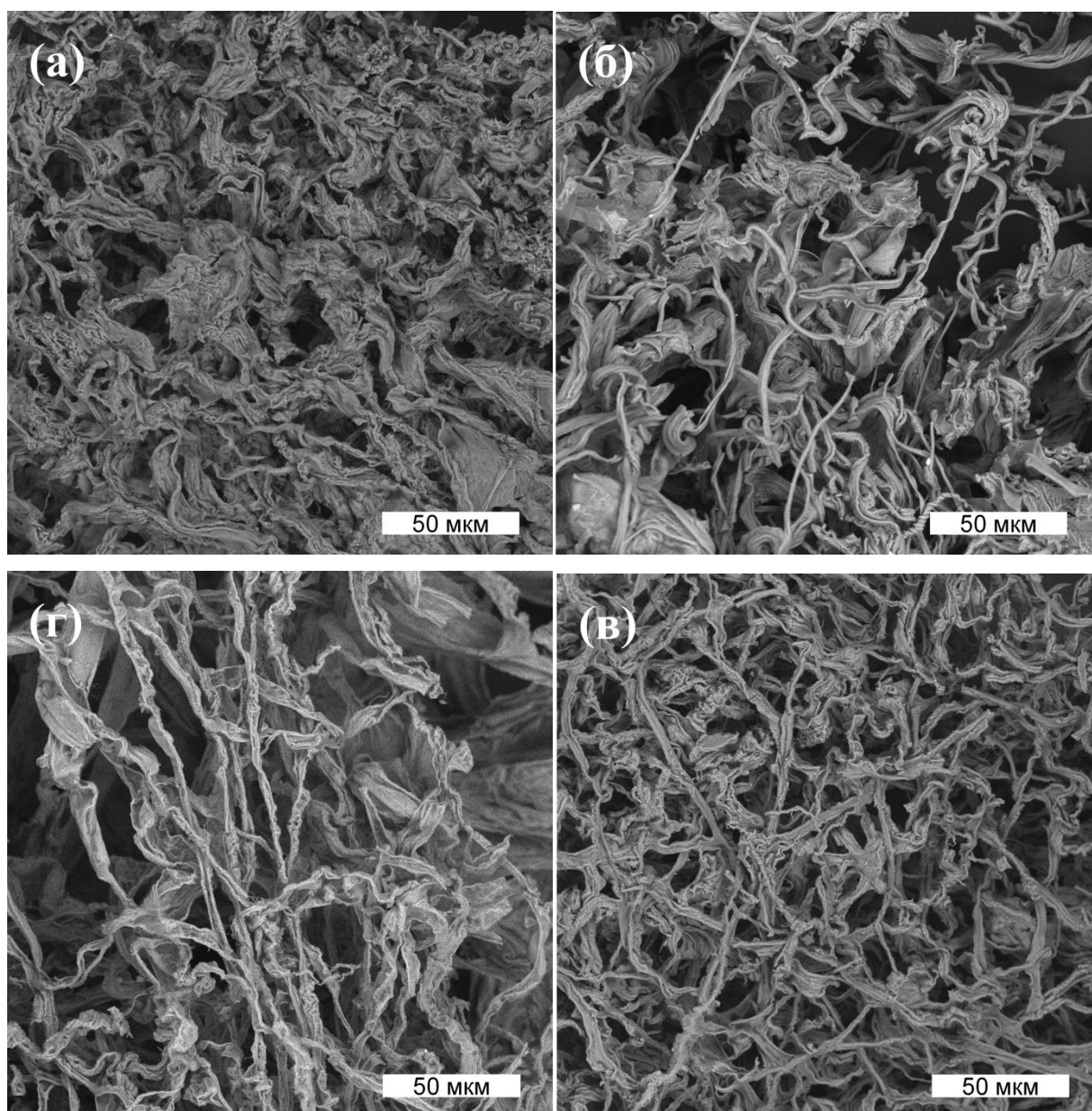
Изучение влияния природы пропитывающей системы показало, что в среднем, волокна, полученные с использованием  $\text{AlCl}_3$  в качестве прекурсора, имеют поперечный размер от 5 до 20 мкм и длину 100–200 мкм и более. При использовании золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  волокна имеют размер от 2 до 10 мкм и длину более 200 мкм (рис. 4.20). Меньшие значения поперечных размеров алюмооксидных волокон (по сравнению с темплатами) связаны с усадкой волокон в процессе обжига. Из сравнения образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных темплатным методом с использованием  $\text{AlCl}_3$  и золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.18 и 4.19), следует, что использование уже сформированных частиц на стадии пропитки позволяет получать алюмооксидные материалы с более развитой поверхностью. Этот результат является важным при подборе системы темплат-прекурсор для получения материалов темплатным методом.

Приведенные факты позволяют сделать вывод, что изменения функционального состава целлюлозного темплата и природы пропитывающего раствора, оказывают существенное влияние на морфологию темплата и получаемых на его основе материалов.



а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

Рисунок 4.19 – Микрофотографии оксида алюминия, полученного с использованием целлюлозных темплатов и  $AlCl_3$  в качестве прекурсора.



а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

Рисунок 4.20 – Микрофотографии волокон  $Al_2O_3$ , полученных с использованием целлюлозных темплатов и золя оксида алюминия в качестве прекурсора.

Данные по физической сорбции азота для алюмооксидных материалов (табл. 4.3 и 4.4) показывают, что образец оксида алюминия, полученный с применением ЦЭЦ в качестве темплата, имеет наиболее высокие текстурные характеристики. В случае с темплатом КМЦ-Н<sup>+</sup> наблюдается снижение показателей. Размер пор для всех образцов остается сходным, все материалы являются мезопористыми. Уменьшение удельной поверхности и объема пор для образцов темплатированных КМЦ-Н<sup>+</sup> после пропитки  $AlCl_3$  в качестве прекурсора, можно объяснить лучшим проникновением ионов алюминия внутрь волокон и фибрилл целлюлозного материала (в связи с большей ионизацией карбоксильной группы по отношению к

функциональным группам других темплатов) и образованием мостиковых бидентатных связей между алюминием и карбоксильными группами целлюлозы. Это приводит к химической сшивке макромолекул целлюлозы на стадии пропитки и получению плотных непористых керамических волокон после обжига. В случае темплатирования ЦЭЦ, волокна обладают большей удельной поверхностью и объемом пор. Это может быть связано с неспособностью цианогруппы образовывать водородные связи с ОН-группами целлюлозы, что усиливает процессы отталкивания между фибриллами внутри волокон и результирует в увеличенной внутренней поверхности темплата, проявляющейся также и в керамическом материале. Данный вывод подтверждается увеличенным диаметром алюмооксидных волокон (рис. 4.19б)

Образцы, полученные с применением золь Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают значительно более высокими текстурными характеристиками, чем в случае полученных после пропитки AlCl<sub>3</sub>. Это объясняется тем, что наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уже имеют сформированную структуру, и обладают собственной развитой поверхностью. При темплатном синтезе развитая поверхность частиц сохраняется, в т.ч. и благодаря равномерному распределению частиц на целлюлозе (рис. 4.16 и 4.17). Пористость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получаемого обжигом целлюлозных темплатов, пропитанных AlCl<sub>3</sub>, задается в основном самим темплатом и режимом его термической обработки.

Таблица 4.3. Текстурные характеристики алюмооксидных образцов, полученных с использованием хлорида алюминия в качестве прекурсора.

Темплат	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор $d_n$ , нм	Объем пор $V$ , см <sup>3</sup> /г
Исходная целлюлоза	33.0±0.7	3.80±0.08	0.0680±0.0014
ЦЭЦ	62.0±1.3	4.40±0.09	0.0830±0.0017
АЭЦ	60.0±1.3	4.40±0.09	0.0870±0.0017
КМЦ-Н <sup>+</sup>	13.0±0.3	4.20±0.09	0.0090±0.0003

Таблица 4.4. Текстурные характеристики алюмооксидных образцов, полученных с использованием золь оксида алюминия в качестве прекурсора.

Темплат	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор $d_n$ , нм	Объем пор $V$ , см <sup>3</sup> /г
Исходная целлюлоза	77.0±1.5	4.50±0.09	0.1100±0.0023
ЦЭЦ	159.0±3.3	4.40±0.09	0.197±0.004
АЭЦ	128.0±2.6	4.30±0.09	0.1300±0.0026
КМЦ-Н <sup>+</sup>	134.0±2.7	4.30±0.09	0.1350±0.0027

Анализ данных по физической сорбции азота алюмооксидными волокнами, позволяет заключить, что функциональный состав целлюлозных темплатов влияет и на площадь поверхности образцов, и на объем пор. Таким образом, целевая функционализация является одним из рычагов управления текстурными характеристиками темплатных образцов. Другим рычагом является подбор состояния прекурсора оксида металла – наночастицы или молекулы в растворе. Таким образом, характеристики получаемых алюмооксидных волокон, а, следовательно, и область их применения могут быть заданы сочетанием направленной функционализации целлюлозного темплата и природой прекурсора неорганического материала (ионы в растворе или готовые наночастицы).

Для взаимодействия волокнистой целлюлозы с неорганическими наночастицами, может быть предложен механизм, аналогичный исследованному для модельных систем НКЦ-оксиды металлов. На рис. 4.21а изображена схема формирования гибридных и керамических волокон. На стадии I пропитки целлюлозы гидрозолем оксида металла происходит ее взаимодействие с водой, приводящее к набуханию, т.е. увеличению поперечных размеров и значительному увеличению межфибрилярного пространства и образованию двойного электрического слоя у фибрилл, как было упомянуто выше (см. раздел 1.7.1.4). Это приводит к электростатическому взаимодействию неорганических наночастиц, имеющих положительный заряд, с отрицательно-заряженной целлюлозой (стадия II). Электростатическое взаимодействие компонентов позволяет уменьшить расстояние и снизить потенциальный барьер, который может предотвращать образование связей. Сближение компонентов приводит к образованию водородных связей между ними, что способствует прочному закреплению наночастиц на темплате. Стоит отметить, что первая и вторая стадии могут протекать параллельно, т.к. уже на начальных стадиях набухания может происходить взаимодействие целлюлозы с неорганическими наночастицами, а сам процесс набухания может протекать несколько часов до установления равновесия [113]. Как правило, наиболее значительное набухание происходит в начальные моменты процесса. Окончательное формирование гибридных волокон целлюлоза/неорганические наночастицы происходит в результате удаления растворителя (стадия III). Обжиг гибридных волокон приводит к удалению темплата и формированию керамических волокон; образование мезопор объясняется тем, что между наночастицами в результате выгорания целлюлозы формируются пустоты (стадия IV).

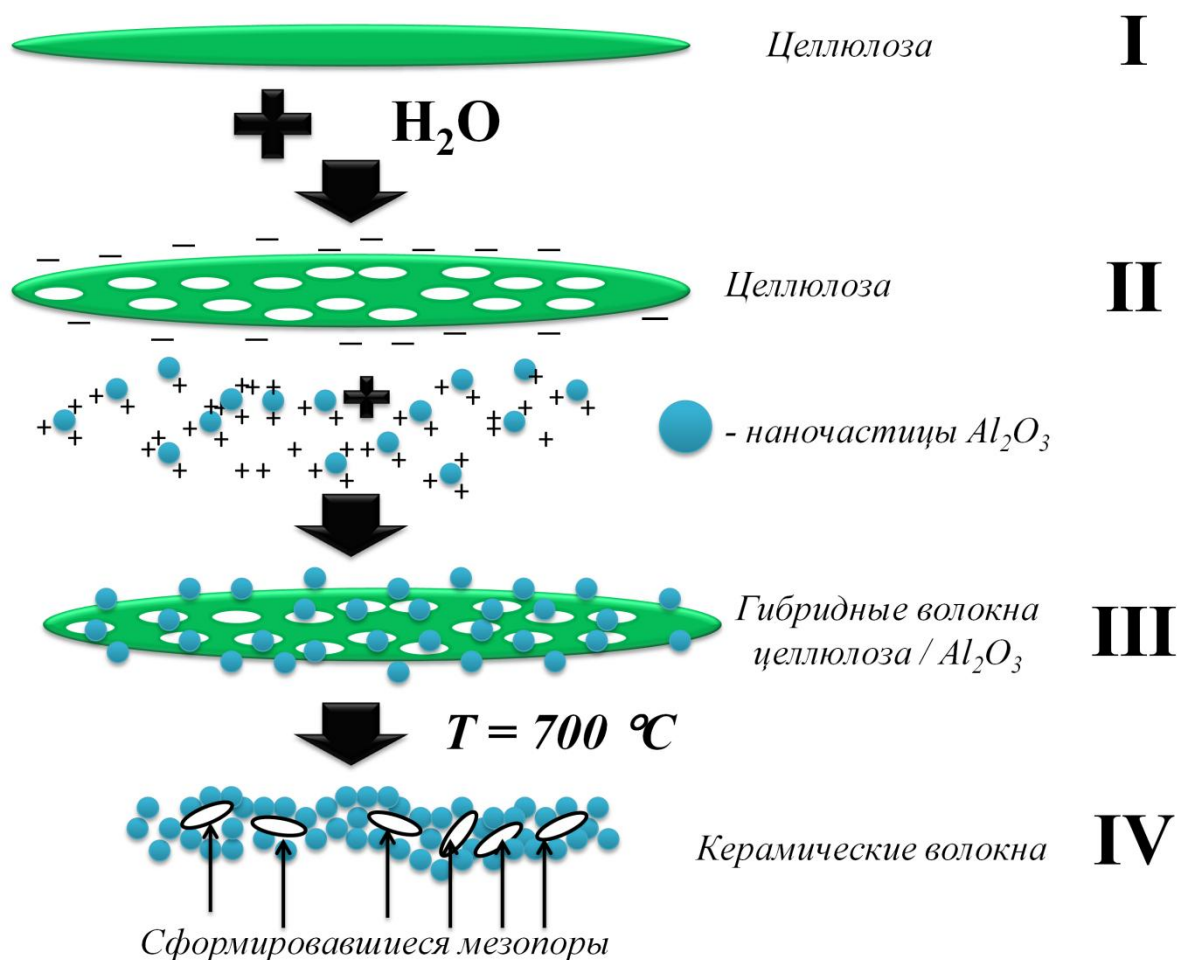


Рисунок 4.21 – Механизм взаимодействия целлюлозы (I, II) с неорганическими наночастицами и формирования гибридных (III) и керамических (IV) волокон.

#### Заключение по главе 4

Таким образом, изученные в главе 3 закономерности взаимодействия целлюлозы с неорганическими прекурсорами, позволили успешно определить принципиально важные условия темплатного синтеза – величины зарядов поверхности, соотношение темплат/прекурсор, природу прекурсора, функциональный состав поверхности темплата. Соотношение компонентов является важным фактором, т.к. от него зависят процессы коагуляции, которая может негативно сказываться на текстурных характеристиках получаемых керамических материалов, вследствие образования уплотненных структур на стадии формирования гибридов. В данной главе показано, что не менее важными являются: надмолекулярное строение темплата, его функциональный состав, вид предшественника оксида металла. Для успешного синтеза необходимо контролировать все вышеперечисленные факторы, поскольку в системе темплат-прекурсор имеется сложное взаимовлияние.



Предлагаемый механизм взаимодействия волокнистых целлюлозных темплатов с неорганическими наночастицами начинается с набухания целлюлозы в растворе и продолжается с образованием двойного электрического слоя на поверхности целлюлозных фибрилл. На следующем этапе происходит электростатическое взаимодействие целлюлозы с прекурсором оксида металла с образованием водородных связей, приводящее к прочному сцеплению темплата с прекурсором.

Такой характер связей способствует формированию керамических материалов с заданной морфологией. Присутствие карбоксильных групп целлюлозе обеспечивает более сильное взаимодействие с наночастицами оксида алюминия – путем образования мостиковых связей. Направленная функционализация темплата позволяет регулировать текстурные характеристики и морфологию получаемых керамических волокон.

## Глава 5. Темплатный синтез волокон $\text{TiO}_2$

Темплатный синтез волокнистого диоксида титана проводили по методике аналогичной получению темплатных волокон на основе оксида алюминия. В качестве прекурсора использовали золь  $\text{TiO}_2$ . Размер и форма частиц золя были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Снимки (рис. 5.1) свидетельствуют о сферической форме частиц и их размеры составляют 5–10 нм.

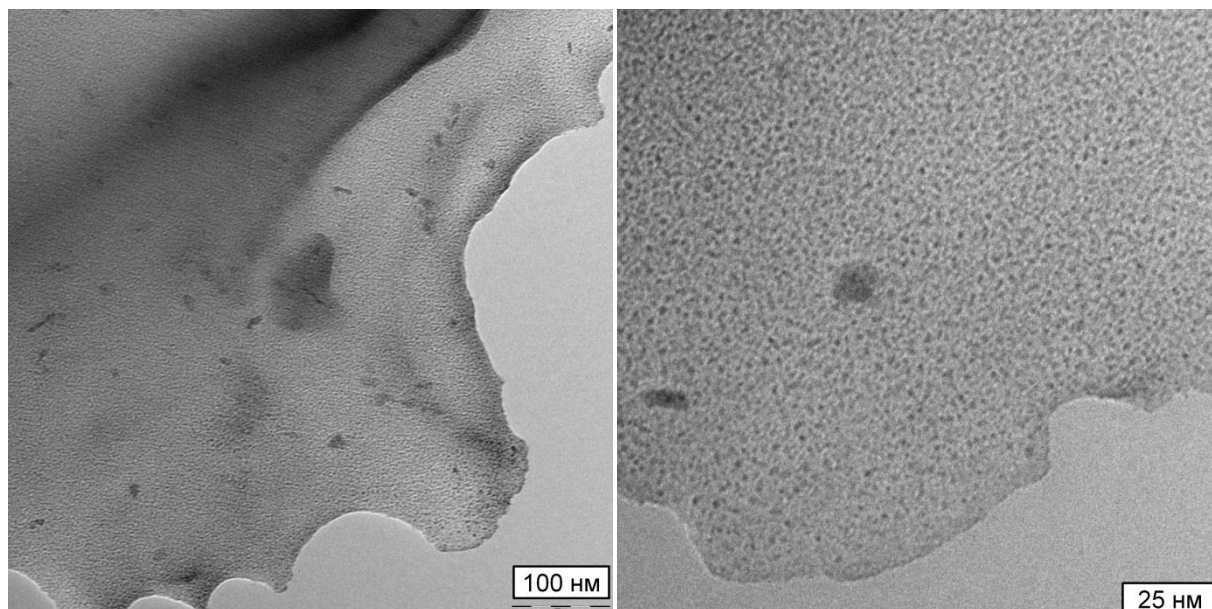
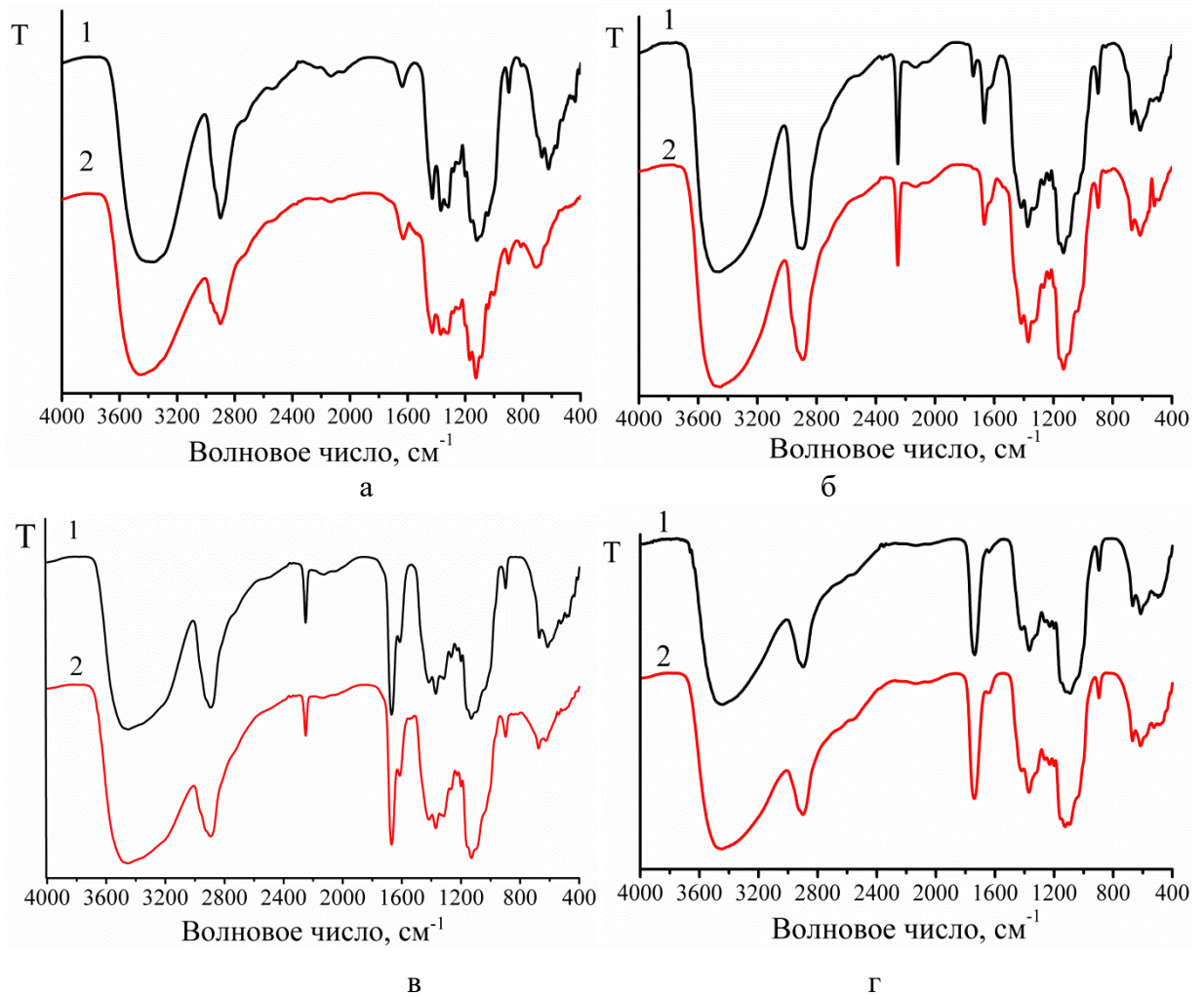


Рисунок 5.1 – Снимки ПЭМ частиц золя  $\text{TiO}_2$  при разных увеличениях.

В результате пропитки целлюлозных темплатов золем, с последующим высушиванием, были получены гибридные материалы целлюлоза- $\text{TiO}_2$ . Такие гибриды были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 5.2). Изменения, происходящие после пропитки целлюлозы, касаются в основном области спектра  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  – происходит его уширение и появление асимметрии. Данные изменения свидетельствуют о перестройке системы водородных связей целлюлозы и закреплении наночастиц  $\text{TiO}_2$  на целлюлозе посредством водородных связей, аналогично системе целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.12).



а – исходная хвойная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

1 – целлюлоза до пропитки; 2 – целлюлоза с частицами TiO<sub>2</sub>

Рисунок 5.2 – ИК-спектры полученных образцов.

При более подробном рассмотрении ИК-спектров, приведенных на рис. 5.2б для непропитанной ЦЭЦ, можно наблюдать присутствие пика при  $1740\text{ см}^{-1}$  (рис 5.3, 1), что соответствует валентным колебаниям карбонильной группы (C=O). Появление данной функциональной группы связано с частичным омылением нитрильных групп под действием гидроксида натрия во время синтеза цианоэтилцеллюлозы. Однако, после пропитки ЦЭЦ золев TiO<sub>2</sub> данный пик исчезает (рис. 5.3, 2), что связано с вовлечением данной группы в водородную связь с диоксидом титана. Выявить изменения пика валентных колебаний карбонильной группы (C=O), присутствующей в образцах АЭЦ и КМЦ, после пропитки золев TiO<sub>2</sub> не представляется возможным. В связи с обилием карбонильных групп, соответствующие пики (рис. 5.2 в, г) достаточно интенсивны и небольшие изменения не проявляются в явной мере; впрочем, наличие водородных связей между карбонильной группой и диоксидом титана для этих образцов вполне вероятно.

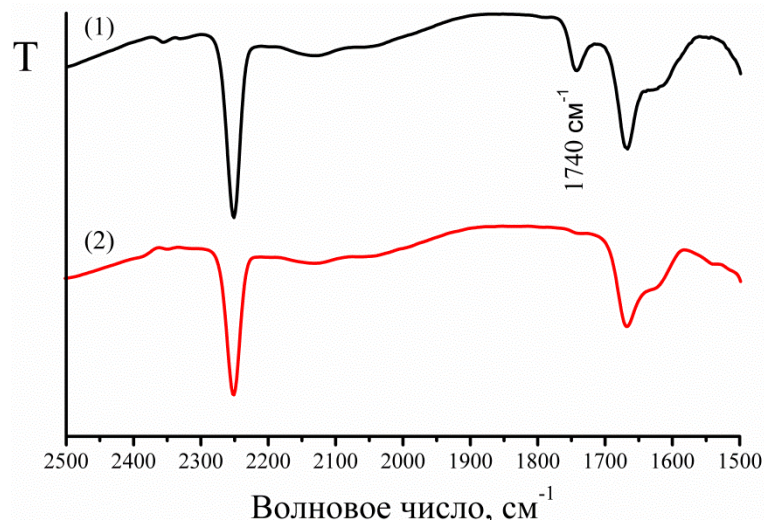


Рисунок 5.3 – ИК-спектры ЦЭЦ до (1) и после пропитки золев TiO<sub>2</sub> (2).

Таблица 5.1. Частота поглощения OH-групп и симметрия этой полосы для темплатов до и после пропитки золев TiO<sub>2</sub>.

Образец	Асимметрия полосы OH <i>a/b</i>	$\nu_{OH}^{max}$ , см <sup>-1</sup>
Исходная целлюлоза	0.79	3381
Исходная целлюлоза + TiO <sub>2</sub>	0.36	3451
ЦЭЦ	0.40	3460
ЦЭЦ + TiO <sub>2</sub>	0.40	3451
АЭЦ	0.40	3453
АЭЦ + TiO <sub>2</sub>	0.31	3453
КМЦ-H <sup>+</sup>	0.35	3443
КМЦ-H <sup>+</sup> + TiO <sub>2</sub>	0.29	3449

Влияние целлюлозы на фазовые переходы TiO<sub>2</sub> при термической обработке было изучено с помощью рентгеновской порошковой дифракции. Чистый золь TiO<sub>2</sub> и целлюлозу с частицами TiO<sub>2</sub> отжигали в интервале температур 200–900 °С с шагом в 100 °С. Показано, что фазовый переход TiO<sub>2</sub>, нанесенного на целлюлозу, из аморфного состояния в фазу анатаза происходит при более низкой температуре – 300 °С (рис. 5.4, а), для чистого золя фазовый переход происходит в интервале температур 400–500 °С (рис. 5.4, б). При обжиге до 600 °С образцы сохраняли фазу анатаза, фаза рутила отсутствовала.

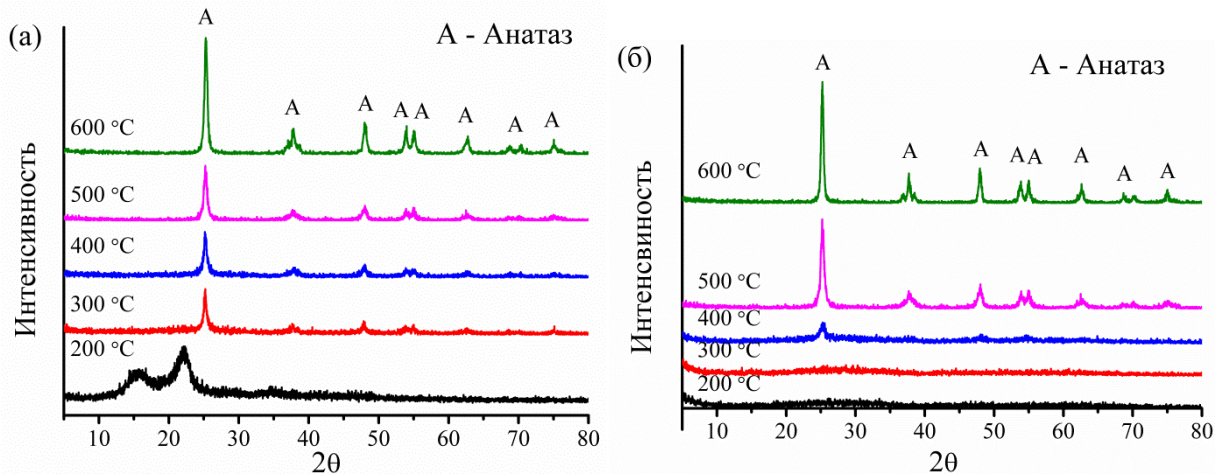


Рисунок 5.4 – Дифрактограммы образцов TiO<sub>2</sub>, полученных темплатным методом (а), и из золя (б), обожженных при температурах 200–600 °С.

Термическая стабильность фазы анатаза в обоих случаях была одинаковой. Фазовый переход из анатаза в рутил начинался в интервале температур 700–800 °С, и полностью завершился при 900 °С (рис. 5.5). TiO<sub>2</sub> с преобладанием рутильной модификации практически не проявляет фотокаталитическую активность в разложении органических соединений. Это необходимо учитывать для применения образцов в каталитических процессах в различных условиях, например, при повышенной температуре.

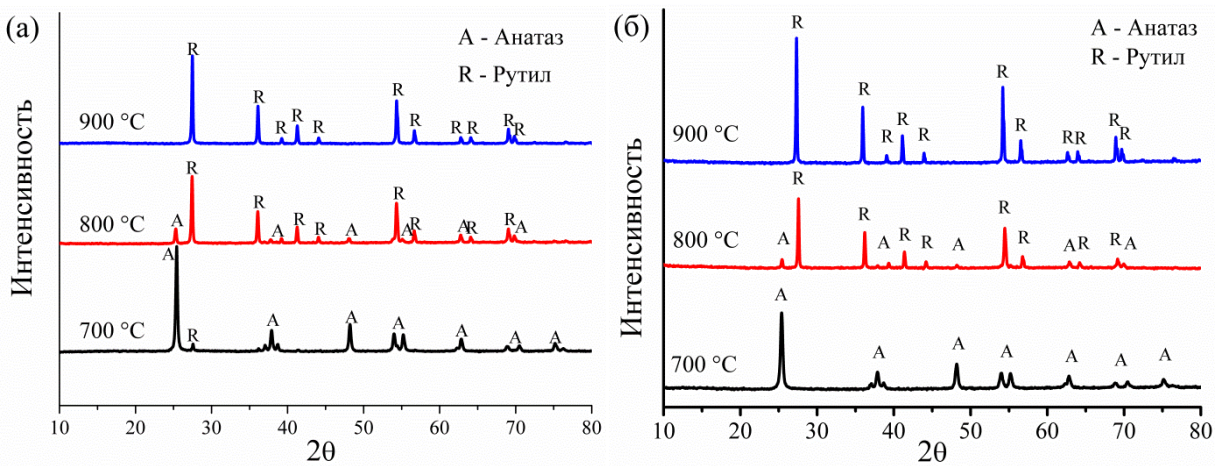


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы образцов TiO<sub>2</sub>, полученных темплатным методом (а), и из золя (б), обожженных при температурах 700–900 °С.

Для установления влияния полисахарида на фазообразование анатаза был получен следующий образец сравнения: целлюлозу предварительно обожгли при 300 °С, затем пропитали золом TiO<sub>2</sub> и снова обожгли до 300 °С. Для полученной системы пиков анатаза на рентгенограмме не наблюдается (рис. 5.6, кривая 1). Более того, на рентгенограмме такого образца имеется гало в области  $2\theta = 22\text{--}23^\circ$ , т.е. в области рефлекса, характерного для

целлюлозы (рис. 5.6, кривая 1). Обжиг исходной целлюлозы, пропитанной золею диоксида титана приводит к полной её аморфизации, на рентгенограмме имеются лишь рефлексы анатаза (рис. 5.6, кривая 2). Это свидетельствует, о том, что в системе целлюлоза–TiO<sub>2</sub> происходит взаимное влияние компонентов друг на друга при термической обработке. Следовательно, понижение температуры фазового перехода диоксида титана из аморфного состояния в фазу анатаза может быть связано с локальным температурным перегревом, на что также указывают авторы работы [261]. Эффект понижения температуры может также быть связан с размерным эффектом, т.к. наночастицы диоксида титана, закрепленные на целлюлозе не агломерируют в процессе сушки и термической обработки, по сравнению с образцом, получаемым без темплата (рис. 5.7 – 5.10).

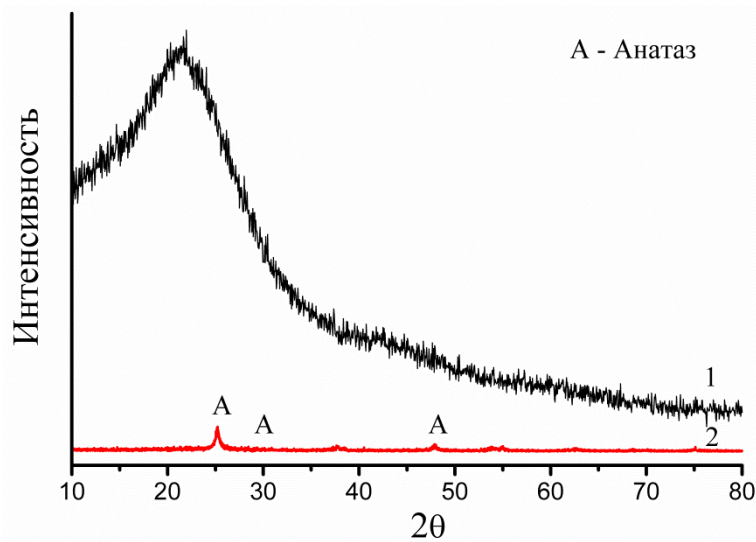
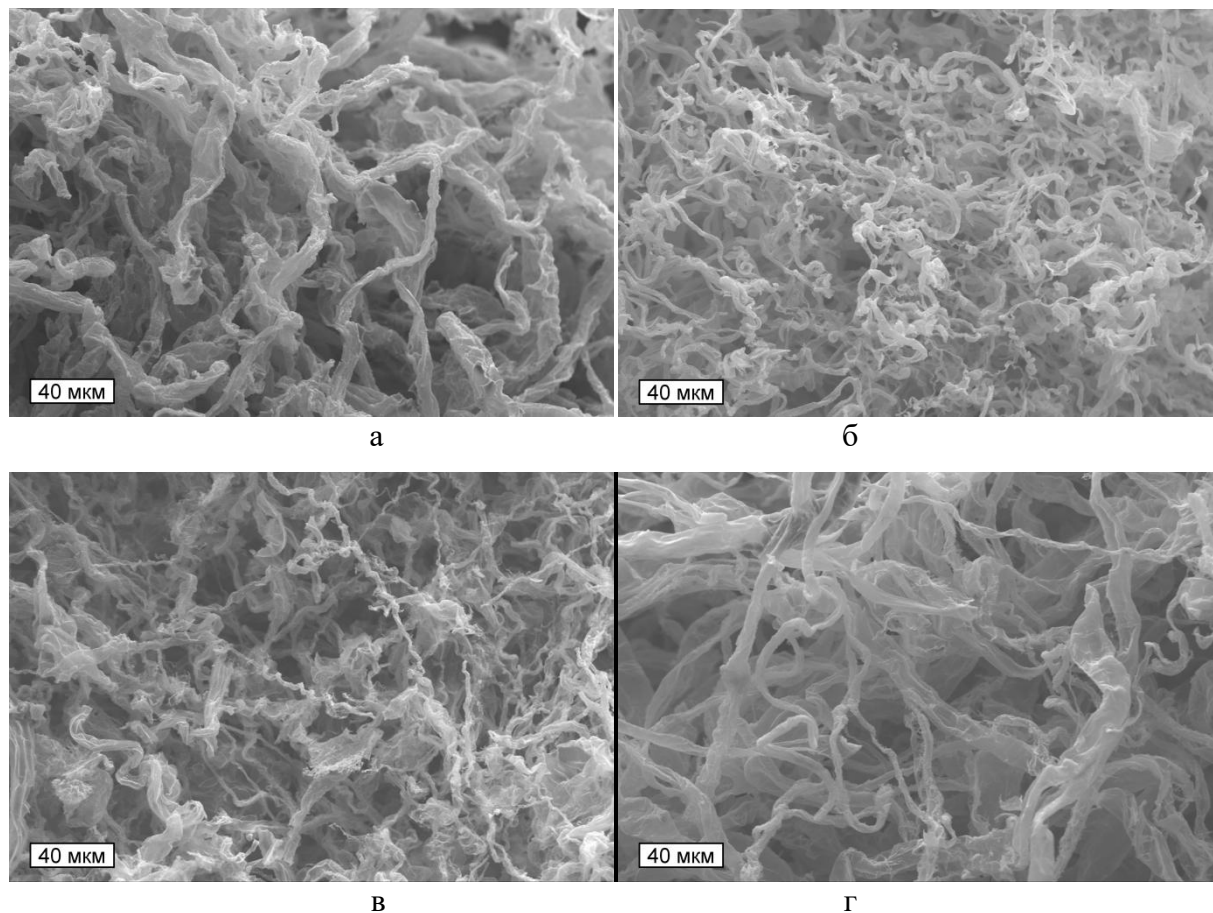


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы образца сравнения (1) и исходной целлюлозы после пропитки золей TiO<sub>2</sub> (2), обожженных до 300 °С.

В результате обжига пропитанных образцов были получены материалы из диоксида титана, морфология которых была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 5.7 приведены микрофотографии TiO<sub>2</sub>, полученного с использованием целлюлозы и её производных в качестве темплатов. Можно отметить, что использование модифицированных целлюлоз приводит к получению волокон с меньшими поперечными размерами, чем при использовании исходной целлюлозы. Как и целлюлоза, все образцы TiO<sub>2</sub> обладают волокнистой морфологией, что говорит о механизме их формирования сходном с оксидом алюминия (см. главу 4). В среднем, волокна диоксида титана, полученные темплатным методом, имеют поперечный размер от 5 до 20 мкм и длину более 200 мкм. Отмечено уменьшение поперечных размеров керамических волокон по сравнению с исходными целлюлозными, что связано с процессами усадки, происходящими во время обжига.



а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ-Н<sup>+</sup>.

Рисунок 5.7 – Микрофотографии диоксида титана, полученного с использованием указанных темплатов.

Приведенные факты позволяют сделать вывод, что изменения функционального состава целлюлозного темплата, оказывают существенное влияние на морфологию темплата и получаемых на его основе материалов. Кроме того, в процессе темплатного синтеза предотвращается агломерация наночастиц  $\text{TiO}_2$  и их спекание, как это происходит в случае с частицами золя диоксида титана (рис. 5.8). Размеры таких агломератов составляют 100 и более микрометров.

Предотвращение агломерации можно объяснить равномерным распределением неорганических наночастиц на поверхности волокон темплата и их прочному закреплению за счет водородных связей (рис. 5.2). В результате обжига темплатов, пропитанных неорганическими прекурсорами, указанные особенности взаимодействия способствуют формированию керамических волокон, копирующих морфологию целлюлозы. Важно, что максимальное количество неорганических частиц, при котором возможно формирование керамических волокон, ограничено, т.к. при определенном соотношении компонентов будет происходить компенсация зарядов целлюлозы (см. главу 3).

Взаимодействие диоксида титана с целлюлозой происходит аналогично системе целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , описанной в главе 4. На стадии пропитки целлюлозы золей оксида металла происходит ее взаимодействие с растворителем, приводящее к набуханию, т.е. увеличению поперечных размеров и значительному увеличению межфибрилярного пространства и образованию двойного электрического слоя у фибрилл, как было упомянуто ранее (см. раздел 1.7.1.4). Затем неорганические наночастицы электростатически взаимодействуют с целлюлозой и образуют водородные связи с ней, что способствует прочному закреплению наночастиц на темплате. Обжиг гибридных волокон приводит к удалению темплата и формированию керамических волокон.

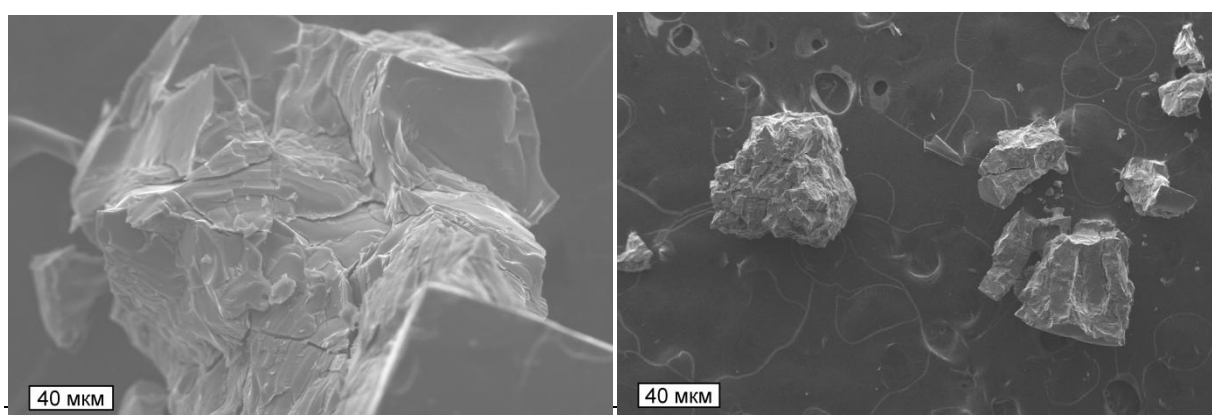


Рисунок 5.8 – Микрофотографии частиц золя  $\text{TiO}_2$ , обожженных при 600 °С.

Образцы  $\text{TiO}_2$ , полученные темплатным методом, и частицы золя, обожженные при 600 °С, исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5.9 и 5.10). Исследование образцов  $\text{TiO}_2$  показало, что волокна диоксид титана, полученные темплатным методом, состоят из отдельных наночастиц (рис. 5.9), имеющих меньший размер (10–20 нм), чем  $\text{TiO}_2$ , полученный обжигом золя, который представлен крупными частицами, размером не менее 40 нм (рис. 5.10).



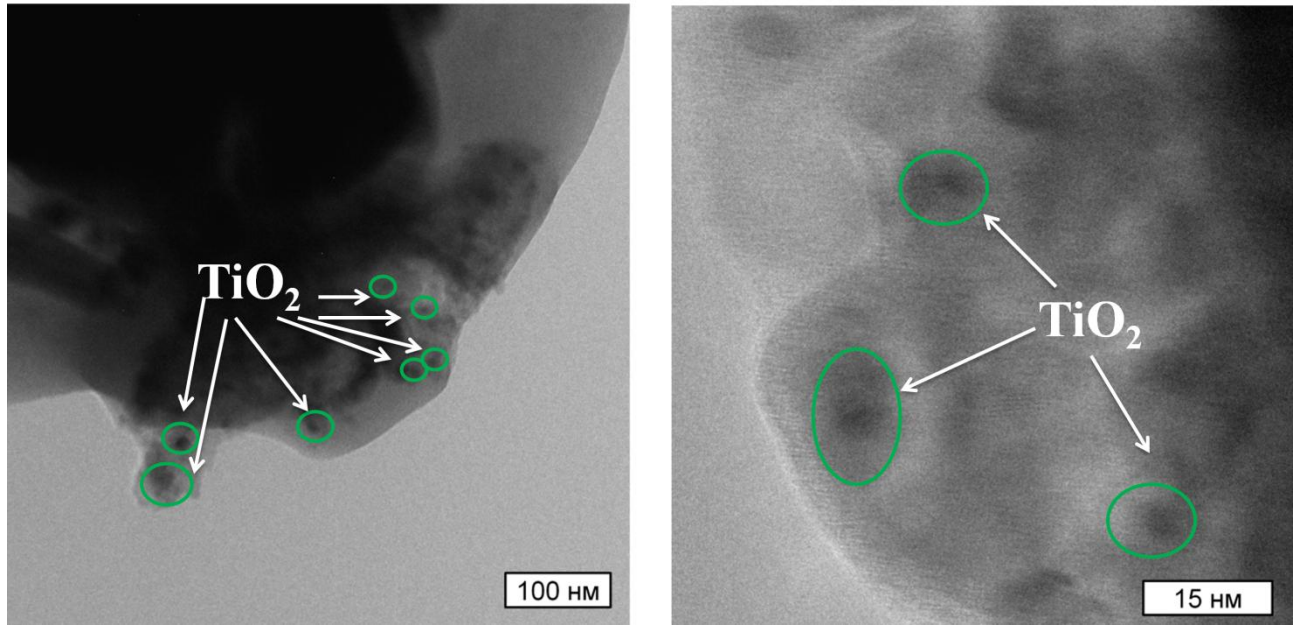


Рисунок 5.9 – Снимки ПЭМ  $\text{TiO}_2$ , полученного темплатным синтезом.

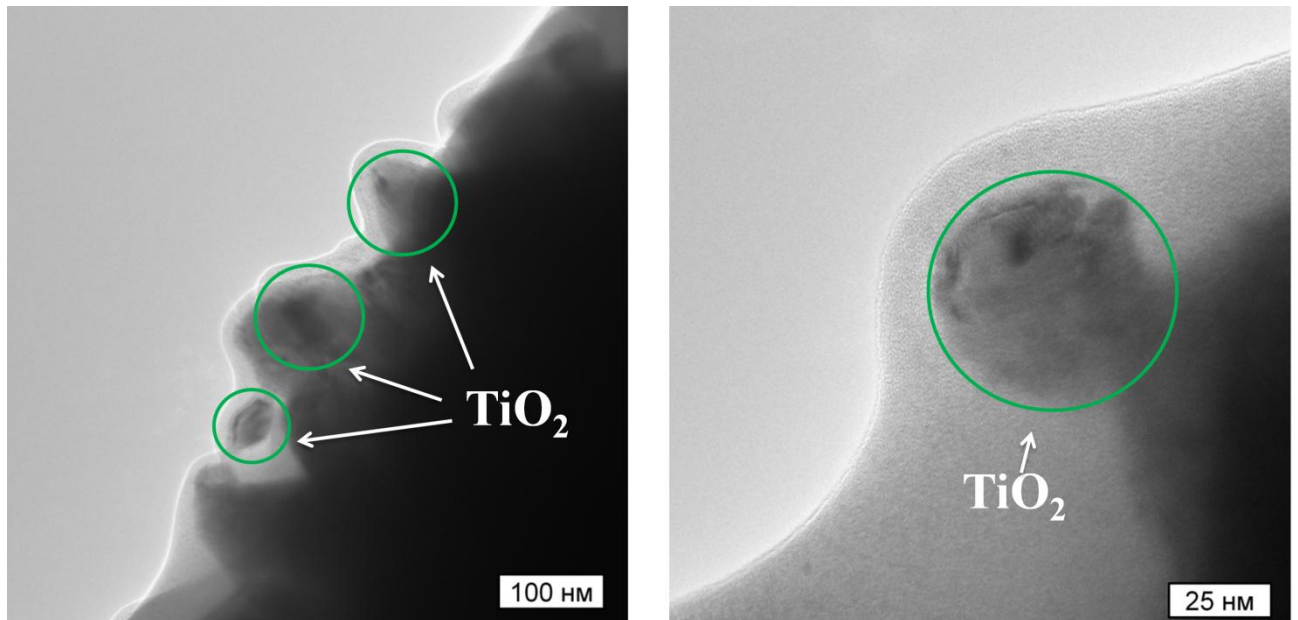


Рисунок 5.10 – Снимки ПЭМ  $\text{TiO}_2$ , полученного обжигом частиц золя.

Среди исследованных образцов, фотокаталитическую активность проявляли все образцы, имеющие кристаллическую структуру анатаза, в т.ч. и содержащие некоторое количество рутила (обожженные при температурах от 300 до 700 °С). Рассматривая полноту разложения родамина Б в зависимости от температуры обработки образцов, было установлено, что максимальная активность характерна для систем, обожженных при 600 °С, что может быть связано с наибольшей окристаллизованностью образцов.

Диоксид титана, полученный темплатным методом, показал большую фотокаталитическую активность в реакции разложения красителя по сравнению с  $\text{TiO}_2$ ,

синтезированным без использования темплата, и несколько меньшую активность относительно образца сравнения (рис. 5.11). Холостой опыт (без катализатора) показал, что разложение Родамина Б под действием УФ-излучения составило менее 1 % за 40 минут.

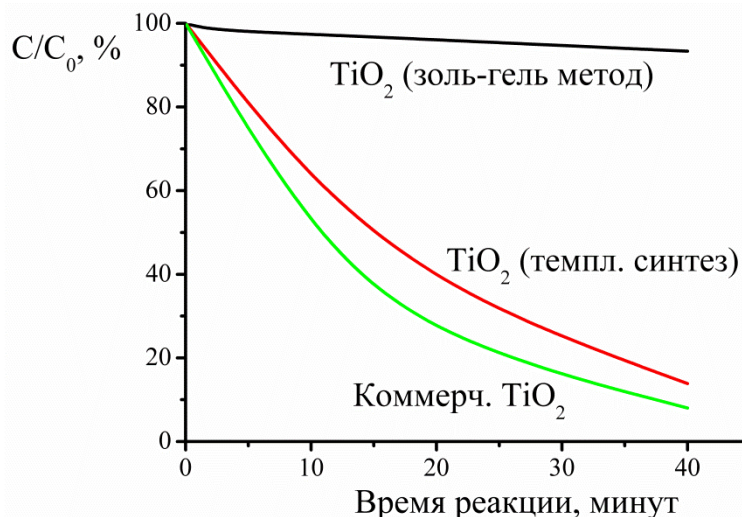


Рисунок 5.11 – Кинетические кривые разложения Родамина Б для различных образцов диоксида титана.

Регенируемость катализатора – одно из важнейших свойств, которое обуславливает его многократное использование. Для регенерации гетерогенных катализаторов необходимо добиться легкого извлечения из реакционной среды.

Для проверки скорости оседания проведен простой тест (рис. 5.12). Заметно, что через 2 минуты после перемешивания, большая часть волокон оседает. Через 20 минут надосадочная жидкость полностью прозрачна, все волокна находятся в осадке. Это позволяет легко выделять фотокатализатор из реакционной смеси простым декантированием. Коммерческий образец оставался во взвешенном состоянии более суток. Это связано с крайне малым размером частиц (несколько десятков нанометров) и образованием двойного электрического слоя на поверхности частиц в водной среде. Итак, волокнистая морфология TiO<sub>2</sub> является значительным технологическим преимуществом перед коммерческими порошковыми аналогами, т.к. она упростит и удешевит регенерацию катализатора при сходной эффективности.



Рисунок 5.12 – Оценка седиментационной устойчивости диоксида титана, полученного темплатным методом (слева), и образца сравнения (справа).

### Заключение по главе 5

Исследования гибридов целлюлоза- $\text{TiO}_2$ , приготовленных методом пропитки, показали, что при их термической обработке переход аморфного диоксида титана в анатазную нанокристаллическую форму происходил при более низкой температуре, чем в случае исходных наночастиц. Причиной этого является влияние целлюлозы на кристаллизацию  $\text{TiO}_2$  за счет создания локального температурного перегрева. Не маловажным является и размерный эффект, который реализуется в результате того, что индивидуальные наночастицы диоксида титана равномерно закрепляются на целлюлозе и не склонны к агломерации по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , полученным без использования темплата. Закреплению и равномерному распределению диоксида титана на темплате способствовало образование водородных связей между ними. В результате термической обработки происходило формирование волокон диоксида титана вне зависимости от химической модификации темплата. Формирование анатаза приводило к появлению фотокаталитической активности, которая была максимальной для образцов, отожженных при температуре более  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Порошок  $\text{TiO}_2$ , полученный обжигом золя, проявлял низкую фотокаталитическую активность. Образцы диоксида титана, полученные темплатным методом, обладают сопоставимой способностью к фоторазложению органических соединений по сравнению с коммерческим образцом. Регенерируемость опытных образцов достигается значительно легче, чем у коммерческого образца, за счет технологически простого выделения фотокатализатора из реакционной смеси.

## Глава 6. Применение керамических волокон для получения макропористой проницаемой керамики

С целью получения прочной макропористой керамики необходимо использование плотных волокон  $Al_2O_3$  с невысокой пористостью. Как показали исследования в главе 4, наиболее подходящими и простыми в получении являются волокна, синтезированные с использованием хлорида алюминия и исходной целлюлозы. В данной главе осуществлён синтез алюмооксидных волокон с использованием целлюлозного темплата, а также исследована возможность получения пористой проницаемой керамики с высокими функциональными характеристиками на их основе.

В результате обжига пропитанных целлюлозных волокон при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  формировались алюмооксидные волокна с поперечными размерами  $5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$ , повторяющие волокнистую морфологию биополимерного темплата (рис. 6.1). В результате спекания происходит усадка волокон  $Al_2O_3$  в  $2\div 4$  раза по сравнению с исходной целлюлозой. Длина керамических волокон варьируется от 200 до 1000  $\mu\text{m}$ .

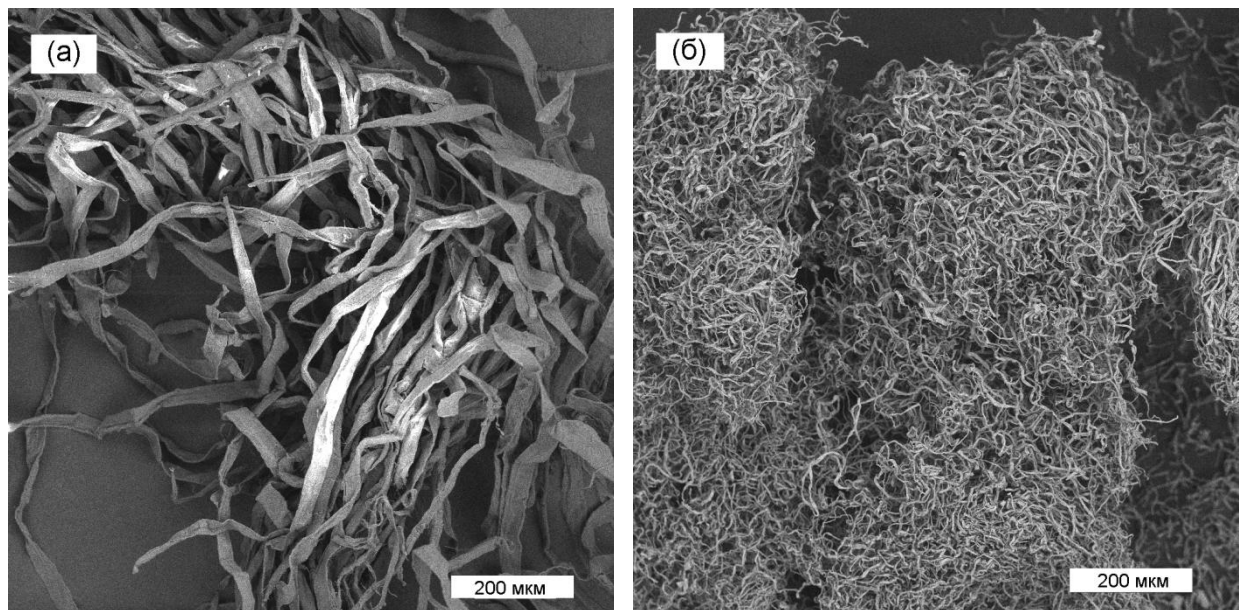


Рисунок 6.1 – Микрофотографии волокон целлюлозы (а) и  $Al_2O_3$ , полученного темплатным методом (б).

Алюмооксидные волокна после обжига до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  переходили в структурную модификацию  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  (рис. 6.3).

Алюмооксидную керамику формовали методом полусухого прессования в круглых пресс-формах при одноосном нагружении. В качестве связующего компонента был использован 5 %-ный водный раствор поливинилового спирта, спекающая добавка – порошок  $MgO$ , не более 1 масс. %. Обжиг спрессованных алюмооксидных волокон до  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к получению

корундовой керамики. По данным СЭМ полученная керамика состоит из спеченных асимметричных зерен без выраженной волокнистой морфологии и обладает большим количеством пор, размеры которых находятся в пределах 0.5–2.0 микрометров (рис. 6.2). Образование пор происходит в связи с тем, что в процессе формования керамики волокна образуют неплотную упаковку, и дальнейшее спекание волокон приводит к формированию структуры с высокой открытой пористостью.

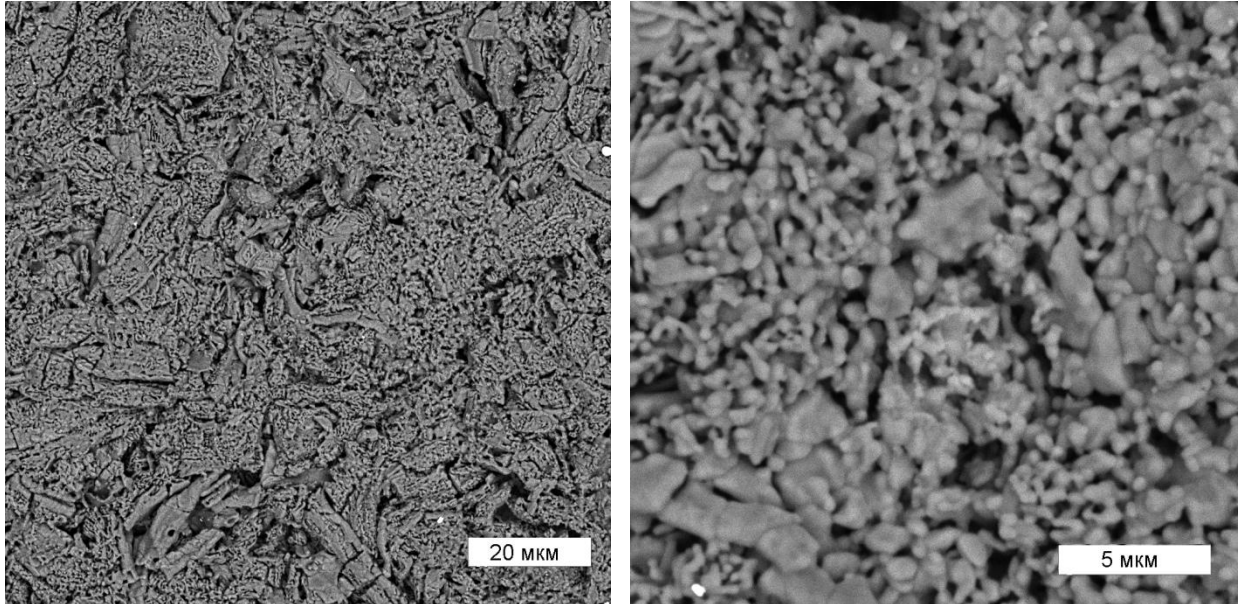


Рисунок 6.2 – Микрофотографии поверхности алюмооксидной керамики.

Рефлексы на дифрактограммах алюмооксидной керамики, свидетельствуют о формировании устойчивой  $\alpha$ -фазы оксида алюминия (рис. 6.3, б) [241]. На дифрактограмме присутствуют рефлексы малой интенсивности, относящиеся к алюмомагниево-шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), содержание которой не превышало 1%.

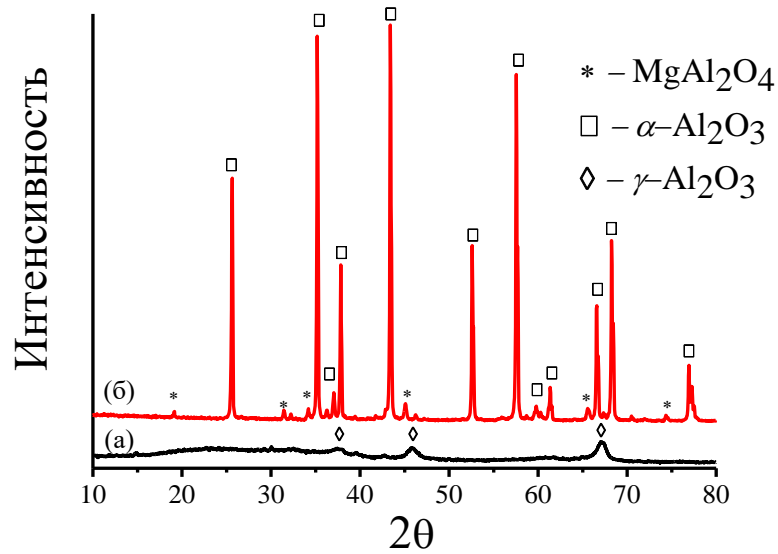


Рисунок 6.3 – Дифрактограммы волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) (а) и образца керамики, полученной на их основе ( $T = 1550\text{ }^\circ\text{C}$ ) (б).

Алюмооксидная керамика, полученная из керамических волокон, по данным ртутной порометрии имеет мономодальное распределение пор по размерам (рис. 6.4). Размеры пор находятся в пределах 0.5–2.0 микрометра, т.е. керамика классифицируется как макропористая и может применяться в процессах микрофльтрации [232]. Перспективные области применения полученной керамики – очистка жидких и газовых сред от механических загрязнений, а также удаление бактерий и их спор из различных сред.

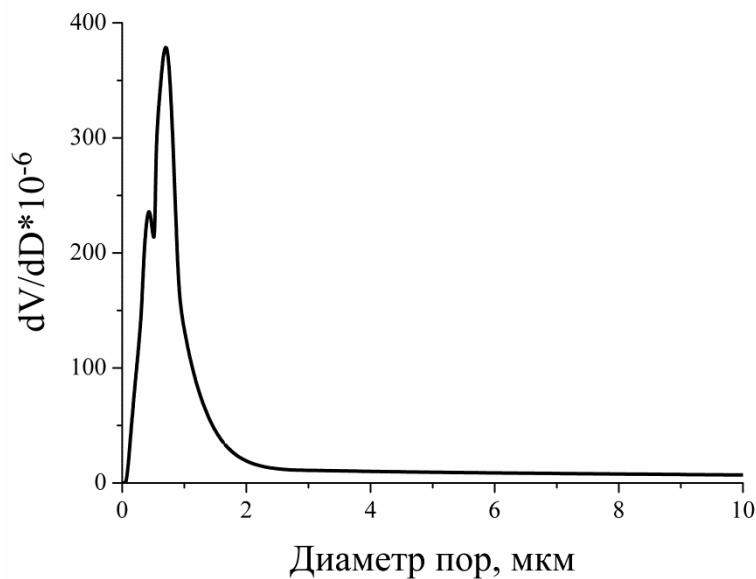


Рисунок 6.4 – Порограмма проницаемой керамики.

В таблице 6.1 приведены данные по определению открытой пористости, водопоглощения и проницаемости по дистиллированной воде для опытного и коммерческого образцов алюмооксидной керамики. Удельная проницаемость по воде опытного образца на 20 % выше, чем коммерческого, при сопоставимых значениях среднего размера пор и пористости. Главным преимуществом керамических фильтров, полученных из волокнистых структурных элементов, при сопоставлении их свойств с порошковыми керамическими, является более высокая проницаемость, что обусловлено возможностью достижения в волокнистой системе значительно меньшей плотности упаковки и большой величины открытой пористости. Прочность полученной керамики является достаточной для ее применения в процессах микрофильтрации.

Таблица 6.1. Характеристики полученной проницаемой керамики.

Характеристика	Значение	
	Опытный образец	Коммерческий образец
Средний диаметр пор, мкм	1	1
Кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup> )	1.70±0.05	1.65±0.06
Водопоглощение (W, %)	33.0±3.0	21.3±2.0
Общая пористость ( $\Pi_t$ , %)	57.0±4.0	58.4±4.3
Открытая пористость ( $\Pi_a$ , %)	56±3	34±4
Закрытая пористость ( $\Pi_r$ , %)	1.0±0.5	24.4±4.0
Удельная проницаемость по дистиллированной воде ( $A$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с·МПа]·10 <sup>3</sup> )	3.40±0.12	2.81±0.13
Коэффициент задержания SiO <sub>2</sub> размером 1 мкм, %	100	100
Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа, не менее	20±3	—

### Заключение по главе 6

Показана возможность использования волокон оксида алюминия, синтезированных темплатным методом, для получения пористой проницаемой керамики. Полученная керамика обладает высокими значениями открытой пористости (более 50 %) с минимальным количеством закрытых пор. Распределение пор по размерам является мономодальным, средние

размеры пор – 0.5–2.0 микрометра. Керамика состоит из оксида алюминия, находящегося в стабильной кристаллической модификации (корунд), что позволяет использовать ее при повышенных температурах и в агрессивных средах. Строение и характеристики полученной керамики позволяют использовать её в качестве фильтров, подложек ультра- и нанофильтрационных мембран для очистки жидких и газовых сред, для удаления механических примесей, в том числе в агрессивных средах, отделения микробиоты от жидкостей, концентрирования жидких молочных продуктов. Регенерация керамики, в случае ее загрязнения органическими компонентами, легко осуществима прокаливанием.



## Заключение

1. Впервые применена целенаправленная функционализация целлюлозных темплатов для получения волокон  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано что химическая модификация и надмолекулярная реорганизация темплатов позволяет регулировать морфологию (варьирование размеров и структуры волокон) и текстурные характеристики керамических материалов. Применение темплатов с замещенной циано-группой позволяет в 1.5-2 раза повысить значения удельной поверхности и объема пор керамических волокон. Термическая обработка карбоксиметилцеллюлозы, пропитанной раствором хлорида алюминия, приводит к получению наименее пористых образцов с малой удельной поверхностью.

2. Впервые применена обобщенная теория ДЛФО для расчета энергии парного взаимодействия частиц нанокристаллическая целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокристаллическая целлюлоза- $\text{TiO}_2$ . Показано, что формирование гибридных частиц начинается с электростатического взаимодействия между целлюлозой и неорганическими наночастицами, и завершается образованием водородных связей между ними.

3. Впервые определены интервалы устойчивости гибридных систем нанокристаллическая целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокристаллическая целлюлоза- $\text{TiO}_2$ , что позволяет моделировать взаимодействие наноразмерных частиц оксидов металлов с поверхностью волокнистых целлюлозных темплатов. Показана возможность получать устойчивые гибридные золи (с отрицательно- и положительно- заряженными частицами), а также агрегаты с нейтральным зарядом. Гибридные золи агрегативно устойчивы при значениях  $\zeta$ -потенциала  $> |25|$  мВ.

4. Использование в темплатном синтезе предварительно сформированных наночастиц оксидов металлов увеличивает значения текстурных характеристик керамических материалов в 2 раза по сравнению с традиционно используемыми для пропитки целлюлозы растворами солей металлов.

5. Макропористый керамический фильтр, состоящий из волокон оксида алюминия, полученных темплатным методом, имеет узкое распределение пор по размерам (0.5 – 2.0 мкм), обладает высокими значениями открытой пористости (более 50 %) и высокой удельной производительностью по дистиллированной воде. Данные показатели позволяют применять полученную керамику в процессах механической очистки и фильтрации.

6. Впервые показано, что темплатный метод синтеза позволяет снизить температуру фазового перехода «аморфный  $\text{TiO}_2$  – анатаз» более чем на 100 °С и получать системы, проявляющие большую фотокаталитическую активность, по сравнению с образцами сравнения.

**Список цитированной литературы**

1. Браутманс, Л. Современные композиционные материалы / Л. Браутманс. – М. : Мир, 1970. – 670 с.
2. Eichhorn, S. Handbook of textile fibre structure: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres / S. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, T. Kikutani – Cambridge : Elsevier, 2009. – 531 p.
3. Афанасов, И. М. Высокотемпературные керамические волокна: учебное пособие / И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк. – М. : Изд-во МГУ, 2010. – 51 с.
4. Krenkel, W. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications / W. Krenkel – Bayreuth : John Wiley & Sons, 2008. – 440 p.
5. Schawaller, D. Ceramic filament fibers—a review / D. Schawaller, B. Clauß, M. R. Buchmeiser // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2012. – V. 297. – № 6. – P. 502–522.
6. Bansal, N. P. Advances in Ceramic Matrix Composites IX / N. P. Bansal, J. P. Singh, W. M. Kriven, H. Schneider. – Westerville : The American Ceramic Society, 2003. – 347 p.
7. Almansour, A. Effect of fiber content on single tow SiC minicomposite mechanical and damage properties using acoustic emission / A. Almansour, E. Maillet, S. Ramasamy, G. N. Morscher // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – № 13. – P 3389–3399.
8. Pyshey, D. J. Strengths of ceramic fibers at elevated temperatures / D. J. Pyshey, K. C. Goretta, R. S. Hodder, R. E. Tressler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – V. 72. – № 2. – P. 284–288.
9. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century / National Research Council. – Washington: The National Academies Press, 1998. – 112 p.
10. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М. : Паладин, 2010. – 288 с.
11. Пахомов, Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н. А. Пахомов. – Новосибирск : НГУ, 2011. – 262 с.
12. Дзисько, В. А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В. А. Дзисько, А. П. Карнаухова, Д. В. Тарасова – Новосибирск : Наука, 1978. – 384 с.
13. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов. / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Д. Шуйт. – М. : Мир, 1981. – 342 с.
14. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Б. Г. Линсен. – М. : Мир, 1973. – 653 с.
15. Levin, I. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences / I. Levin, D. Brandon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – № 8. – P. 1995–2012.
16. Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka : In Tech, 2014. – 350 p.

17. Витязь, П. А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Л. В. Судник, Ю. А. Мазалов, А. В. Берш. – Минск : Белорусская наука, 2010. – 184 с.
18. Liu, Q. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous  $\gamma$ -alumina from boehmite sol / Q Liu, A Wang, X Wang, P Gao, X Wang, T Zhang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 111. – № 1. – P. 323–333.
19. Петрова, Е. В. Наноразмерные гидроксид и оксид алюминия, полученные электрохимическим способом и их использование / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, М. А. Цыганова, Ю. Н. Хакимуллин, Р. И. Зарипов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – № 2. – С. 115–119.
20. Лясникова, А. В. Формирование наноструктурированных биокomпозиционных покрытий электроплазменным напылением в мощном ультразвуковом поле / А. В. Лясникова, С. А. М. Фаиз // *Вестник Саратовского государственного технического университета*. – 2007. – Т. 1. – № 2. – С. 107–112.
21. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology. Vol. 3. Applications of Sol-Gel Technology / S. Sakka. – New York : Kluwer Academic Publishers, 2005. – 1986 p.
22. Mistry, A. S. *In vivo* bone biocompatibility and degradation of porous fumarate-based polymer/alumoxane nanocomposites for bone tissue engineering / A. S. Mistry, Q. P. Pham, C. Schouten, T. Yeh, E. M. Christenson, A. G. Mikos, J. A. Jansen // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. – 2010. – V. 92. – № 2. – P. 451–462.
23. Парникова, А. Г. Влияние наноструктурных оксидов алюминия и магния на закономерности формирования структуры ПМК на основе ПТФЭ / А. Г. Парникова, А. А. Охлопкова // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова*. – 2010. – № 4. – С. 47–52.
24. Ульянова, Т. М. Функциональный нанопористый материал на основе волокнистого оксида алюминия / Т. М. Ульянова, Л. В. Титова // *Перспект. материалы*. – 2005. – № 2. – С. 28-33.
25. Ul'yanova, T. M. A thermostable composite ceramic based on cordierite / T. M. Ul'yanova, N. P. Krut'ko, Y. V. Matrunchik, E. M. Dyatlova, E. S. Paemurd // *Glass and Ceramics*. – 2006. – V. 63. – № 11–12. – P. 411–414.
26. Cheng, H. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles / H. Cheng, Ma J., Zhao Z., Qi L. // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7. – № 4. – P. 663–671.
27. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Mater. Chem*. – 1998. – V. 8. – P. 2073–2076.

28. Zhang, H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – № 15. – P. 3481–3487.
29. Hwu, Y. X-ray absorption of nanocrystal TiO<sub>2</sub> / Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 9. – № 1–8. – P. 355–358.
30. Gribb, A. A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / A. A. Gribb, J. F. Banfield // *Am. Mineral.* – 1997. – V. 82. – № 7–8. – P. 717–728.
31. Li, Y. Influence of acid type and concentration on the synthesis of nanostructured titanium dioxide photocatalysts from titanium-bearing electric arc furnace molten slag / Y. Li, Y. Yang, M. Guo, M. Zhang // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – № 18. – P. 13478–13487.
32. Kominami, H. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media / H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 1151–1156.
33. Kim, D. H. Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> / D. H. Kim, H. W. Ryu, J. H. Moon, J. Kim // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 163. – № 1. – P. 196–200.
34. Бессуднова, Е. В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Бессуднова Елена Владимировна. – Новосибирск, 2014. – 145 с.
35. Артемьев, Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 1999. – 304 с.
36. Ahmed, A. Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO<sub>2</sub> surfaces: anatase versus rutile / A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann // *Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2011. – V. 2. – P. 2461–2465.
37. Nakata, K. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications / K. Nakata, A. Fujishima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* – 2012. – V. 13. – № 3. – P. 169–189.
38. Almquist, C. B. Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO<sub>2</sub> on its photoactivity / C. B. Almquist, P. Biswas // *Journal of Catalysis.* – 2002. – V. 212. – № 2. – P. 145–156.
39. Schneider, J. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann // *Chemical reviews.* – 2014. – V. 114. – № 19. – P. 9919–9986.
40. Kafizas, A. Where Do Photogenerated Holes Go in Anatase: Rutile TiO<sub>2</sub>? A Transient Absorption Spectroscopy Study of Charge Transfer and Lifetime / A. Kafizas, X. Wang, S. R. Pendlebury, P. Barnes, M. Ling, C. Sotelo-Vazquez, J. R. Durrant // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2016. – V. 120. – № 5. – P. 715–723.

41. Su, R. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub> / R. Su, R. Bechstein, L. Sør, R. T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjörnsson, A. Palmqvist, F. Besenbacher // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 49. – P. 24287–24292.
42. Hurum, D. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR / D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – №. 19. – P. 4545–4549.
43. Ohtani, B. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test / B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2010. – V. 216. – № 2. – P. 179–182.
44. Березина, Л. А. Каталитическое превращение метанола с целью получения водорода для топливных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.15 / Березина Людмила Александровна. – М., 2006. – 125 с.
45. Gomez, R. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> sol–gel derived catalysts / R. Gomez, T. Lopez, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sanchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi // *J. Molecul. Catal. A: Chemical*. – 2003. – V. 193. – № 1. – P. 217–226.
46. Yogeswaran, U. A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material / U. Yogeswaran, S. M. Chen // *Sensors*. – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 290–313.
47. Yakovlev, A. V. Sol–Gel Assisted Inkjet Hologram Patterning / A. V. Yakovlev, V. Milichko, V. Vinogradov, A. V. Vinogradov // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – № 47. – P. 7375–7380.
48. Devi, G. S. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-based powders and their gas-sensing properties / G. S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Eganshira // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – V. 87. – № 1. – P. 122–129.
49. Перевалов, Т. В. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью / Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т. 180. – № 6. – С. 587–603.
50. Kurtoglu, M. E. Preventing sodium poisoning of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films on glass by metal doping / M. E. Kurtoglu, T. Longenbach, Y. Gogotsi // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2011. – V. 2. – № 2. – P. 108–116.
51. Watanabe, T. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass / T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto // *Thin solid films*. – 1999. – V. 351. – № 1. – P. 260–263.

52. Sakai, N. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle / N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – № 4. – P. 1028–1035.
53. Yoshimura, M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials / M. Yoshimura // *Journal of materials research*. – 1998. – V. 13. – № 4. – P. 796–802.
54. Shlyakhtin, O. A. Recent progress in cryochemical synthesis of oxide materials / O. A. Shlyakhtin, Y. D. Tretyakov // *Journal of materials chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 19–24.
55. Иванов, В. К. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO<sub>2</sub> / В. К. Иванов, В. Д. Максимов, А. С. Шапорев, А. Е. Баранчиков, Б. Р. Чурагулов, И. А. Зверева, Ю. Д. Третьяков // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 184–189.
56. Мескин, П. Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> при ультразвуковом воздействии / П. Е. Мескин, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Д. Р. Афанасьев, А. И. Гаврилов, Б. Р. Чурагулов, Н. Н. Олейников // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т. 40. – № 10. – С. 1208–1215.
57. Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing* / A. C. Pierre. – Lyon : Springer Science+Business Media, 1998. – 394 p.
58. Lipowitz, J. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers / J. Lipowitz, T. Barnard, D. Bujaski, J. Rabe, G. Zank // *Compos. Sci. Technol.* – 1994. – V. 51. – P. 167–171.
59. Rauch, H. W. *Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials* / H. W. Rauch, W. H. Sutton, L. R. McCreight. – New York : Academic Press, 1968. – 436 p.
60. Brinker, C. J. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – San Diego : Academic press, 1990. – 909 p.
61. Clauß, B. Modern aspects of ceramic fiber development / B. Clauß, D. Schwaller // *Adv Sci Tech.* – 2006. – V. 50. – P. 1–8.
62. Hall, S. R. *Biotemplating: complex structures from natural materials* / S. R. Hall. – Singapore : World Scientific Publishing, 2009. – 216 p.
63. Bäuerlein, E. *Handbook of biomineralization: Biomimetic and bioinspired chemistry* / E. Bäuerlein, P. Behrens. – Darmstadt : Wiley VCH, 2007. – 415 p.
64. Pérez-Page, M. Template-based syntheses for shape controlled nanostructures / M. Pérez-Page, E. Yu, J. Li, M. Rahman, D. M. Dryden, R. Vidu, P. Stroeve // *Advances in colloid and interface science*. – 2016. – V. 234. – P. 51–79.
65. Van Opdenbosch, D. Transparent cellulose sheets as synthesis matrices for inorganic functional particles / D. Van Opdenbosch, P. Maisch, G. Fritz-Popovski, O. Paris, C. Zollfrank // *Carbohydrate polymers*. – 2012. – V. 87. – № 1. – P. 257–264.

66. Defriend, K. A. A flexible route to high strength  $\alpha$ -alumina and aluminate spheres / K. A. Defriend A. R. Barron // *Journal of materials science*. – 2003. – V. 38. – № 12. – P. 2673–2678.
67. Aoki, Y. Electro-conductive nanotubular sheet of indium tin oxide as fabricated from the cellulose template / Y. Aoki, J. Huang, T. Kunitake // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V. 16. – № 3. – P. 292–297.
68. Sun, R. Q. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate / R. Q. Sun, L. B. Sun, Y. Chun, Q. H. Xu, H. Wu // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 111. – № 1. – P. 314–322.
69. Qiu, Y. Synthesis of porous NiO and ZnO submicro-and nanofibers from electrospun polymer fiber templates / Y. Qiu, J. Yu, X. Zhou, C. Tan, J. Yin // *Nanoscale research letters*. – 2008. – V. 4. – № 2. – P. 173–177.
70. Bhusan, B. *Springer handbook of nanotechnology* / B. Bhusan. – Würzburg : Springer-Verlag, 2003. – 1964 p.
71. Bognitzki, M. Nanostructured fibers via electrospinning / M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13. – № 1. – P. 70–72.
72. Yang, F. Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering / F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna // *Biomaterials*. – 2005. – V. 26. – № 15. – P. 2603–2610.
73. Zhang, M. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microtubes: controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity / M. Zhang, C. Shao, P. Zhang, C. Su, X. Zhang, P. Liang, Y. Su, Y. Liu // *Journal of hazardous materials*. – 2012. – V. 225. – P. 155–163.
74. Caruso, R. A. Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers / R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13. – № 20. – P. 1577–1579.
75. Zhan, S. Long TiO<sub>2</sub> hollow fibers with mesoporous walls: sol-gel combined electrospun fabrication and photocatalytic properties / S. Zhan D. Chen, X. Jiao, C. Tao // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – № 23. – P. 11199–11204.
76. Oaki, Y. The hierarchical architecture of nacre and its mimetic material / Y. Oaki, H. Imai // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44. – № 40. – P. 6571–6575.
77. Piechocka, I. K. Structural hierarchy governs fibrin gel mechanics / I. K. Piechocka, R. G. Bacabac, M. Potters, F. C. MacKintosh, G. H. Koenderink // *Biophysical journal*. – 2010. – V. 98. – № 10. – P. 2281–2289.

78. Townsend, T. Natural Fibres and the World Economy / T. Townsend, J. Sette // *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*. – 2016. – V. 12. – P. 381–390.
79. Food and Agricultural organization of the United Nations. 2015. Pulp and paper production capacities. Режим доступа [www.fao.org/forestry/statistics/81757/en/](http://www.fao.org/forestry/statistics/81757/en/)
80. Deng, D. Using collagen fiber as a template to synthesize hierarchical mesoporous alumina fiber / D. Deng, R. Tang, X. Liao, B. Shi // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – № 2. – P. 368–370.
81. Wang, T. Preparation and heat-insulating property of the bio-inspired ZrO<sub>2</sub> fibers based on the silk template / T. Wang, S. Kong, L. Chang, C. Wong // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – № 8. – P. 6783–6788.
82. He, J. A general method for faithful replication of keratin fibers with metal oxides / J. He, Z. W. Liu, W. B. Fan, Z. T. Liu, J. Lu, J. Wang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20. – № 45. – P. 10107–10109.
83. Иванов, В. И. К вопросу об ионном обмене на целлюлозе и ее производных / В. И. Иванов, Н. Я. Леншина // *Изв. АН СССР. ОХН*. – 1956. – № 4. – С. 506–508.
84. Иванов, В. И. К вопросу об ионном обмене на дикарбоксицеллюлозе / В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова // *Изв. АН СССР. ОХН*. – 1957. – № 1. – С. 118–119.
85. Grant, G. T. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model / G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. Smith, D. Thom // *FEBS letters*. – 1973. – V. 32. – № 1. – P. 195–198.
86. Li, J. Effect of electrostatic interaction on phase separation behaviour of chitin crystallite suspensions / J. Li, J. F. Revol, E. Naranjo, R. H. Marchessault // *International journal of biological macromolecules*. – 1996. – V. 18. – № 3. – P. 177–187.
87. Araki, J. Electrostatic or steric?—preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides / J. Araki // *Soft Matter*. – 2013. – V. 9. – № 16. – P. 4125–4141.
88. Rauwel, E. Non-Aqueous Routes to Metal Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition / E. Rauwel, G. Clavel, M. G. Willinger, P. Rauwel, N. Pinna // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47. – № 19. – P. 3592–3595.
89. Rauwel, E. Carboxylic acids as oxygen sources for the atomic layer deposition of high-κ metal oxides / E. Rauwel, M. G. Willinger, F. Ducroquet, P. Rauwel, I. Matko, D. Kiselev, N. Pinna // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – № 33. – P. 12754–12759.
90. Boury, B. Metal oxides and polysaccharides: an efficient hybrid association for materials chemistry / B. Boury, S. Plumejeau // *Green Chemistry*. – 2015. – V. 17. – № 1. – P. 72–88.
91. Максимов, А. И. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб. : Элмор, – 2007. – 255 с.



92. Nelson, K. The shape dependence of core-shell and hollow titania nanoparticles on coating thickness during layer-by-layer and sol-gel synthesis / K. Nelson, Y. L. Deng // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 3219–3225.
93. Okubo, T. Low-temperature preparation of nanostructured zirconia and YSZ by sol-gel processing / T. Okubo, H. Nagamoto // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30. – P. 749–757.
94. Maki, K. Low-temperature sintering of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  thick films derived from stable sol-gel solutions / K. Maki, N. Soyama, K. Nagamine, S. Mori, K. Ogi // *Integrated Ferroelectrics*. – 2001. – V. 41. – № 1–4. – P. 167–174.
95. Turova, N. Y. The chemistry of metal alkoxides / N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya. – Dordrecht : Springer Science & Business Media, 2006. – 568 p.
96. Nakanishi, N. Pore size control of silica gels based on phase separation / N. Nakanishi // *J. Porous Mater.* – 1997. – V. 4. – № 2. – P. 67–112.
97. Kibombo, H. S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in  $\text{TiO}_2$  based mixed oxides / H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R. T. Koodali // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.
98. Kakihana, M. Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes / M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2010. – V. 83. – P. 1285–1308.
99. Krivtsov, I. V. Synthesis of silica–titania composite oxide via “green” aqueous peroxo-route / I. V. Krivtsov, M. V. Ilkaeva, V. D. Samokhina, V. V. Avdin, S. A. Khainakov, D. A. Uchaev, J. R. Garcia // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 67. – P. 665–669.
100. Sakka, S. Glasses from metal alcoholates / S. Sakka, K. Kamiya // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1980. – V. 42. – P. 403–423.
101. Krivoshapkin, P. V. Growth and structure of microscale fibers as precursors of alumina nanofibers / P. V. Krivoshapkin, E. F. Krivoshapkina, B. N. Dudkin // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – V. 74. – № 7. – P. 991–996.
102. Krivoshapkin, P. V. Mesoporous Fe–alumina films prepared via sol-gel route / P. V. Krivoshapkin, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. I. Zaikovskii, M. S. Melgunov, V. V. Stalugin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 204. – P. 276–281.
103. Yamane, M. Thick silicate film by an interfacial polymerization / M. Yamane // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1997. – V. 8. – P. 483–487.
104. Krivoshapkina, E. F. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol-gel method / E. F. Krivoshapkina, A. P. Petrakov, P. V. Krivoshapkin, Y. V. Zubavichus, M. S. Melgunov // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2013. – V. 68. – № 3. – P. 488–494.

105. Monocha, L. M. Processing of carbon fiber reinforced silicon oxycarbide matrix composite through the sol–gel route / L. M. Monocha, E. Yasuda, Y. Tanabe, S. Monocha // *Adv. Comp. Mater.* – 2000. – V. 9. – P. 309–318.
106. Sergeev, A. A. Nanocomposites Based on CdS Quantum Dots for Laser Control Devices / A. A. Sergeev, S. S. Voznesenskiy, A. N. Galkina, Y. V. Kuznetsova, I. D. Popov, A. A. Rempel, I. V. Postnova, Y. A. Shchipunov // *Solid State Phenomena.* – Trans Tech Publications. – 2016. – V. 245. – P. 67–71.
107. Voznesenskiy, S. S. Dynamic laser-induced effects in nanocomposite systems based on the cadmium sulfide quantum dots in a silicate matrix / A. A. Sergeev, I. V. Postnova, A. N. Galkina, Y. A. Shchipunov, Y. N. Kulchin // *Optics express.* – 2015. – V. 23. – № 4. – P. 4415–4420.
108. Bi, S. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin- $Al_{13}$  model / S. Bi, C. Wang, Q. Cao, C. Zhang // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2004. – V. 248. – № 5. – P. 441–455.
109. Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion / B. E. Yoldas // *Journal of applied chemistry and biotechnology.* – 1973. – V. 23. – № 11. – P. 803–809.
110. Виноградов, А. В. Фотоактивные наноструктурированные материалы на основе диоксида титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Виноградов Александр Валентинович. – Иваново, 2010. – 16 с.
111. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб. : Изд-во СПбЛТА, 1999. – 628 с.
112. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М. : Химия, 1972. – 520 с.
113. Klemm, D. *Comprehensive cellulose chemistry; Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods* / D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. – Weinheim : Wiley-VCH, 1998. – 286 p.
114. Kroon-Batenburg, L. J. Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers / L. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon, M. G. Northolt // *Polymer Communications.* – 1986. – V. 27. – № 10. – P. 290–292.
115. Ioelovich, M. *Cellulose: Nanostructured Natural Polymer* / M. Ioelovich. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 100 p.
116. Hearle, J. W. S. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers / J. W. S. Hearle // *Journal of Polymer Science.* – 1958. – V. 28. – № 117. – P. 432–435.
117. Meyer, K. H. Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose II / K. H. Meyer, H. Mark // *Z. physik. Chem. B.* – 1929. – V. 2. – P. 115–145.

118. Meyer, K. H. Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose / K. H. Meyer, L. Misch // *Helvetica Chimica Acta*. – 1937. – V. 20. – № 1. – P. 232–244.
119. Iguchi, M. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts / M. Iguchi, S. Yamanaka, A. Budhiono // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35. – № 2. – P. 261–270.
120. Алешина, Л. А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Л. А. Алешина С. В. Глазкова, Л. А. Луговская, М. В. Подойникова, А. Д. Фофанов, Е. В. Силина // *Химия растительного сырья*. – 2001. – № 1. – С. 5–36.
121. Segal, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer / L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, C. M. Conrad // *Textile Research Journal*. – 1959. – V. 29. – № 10. – P. 786–794.
122. Шевчук, М. О. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей / М. О. Шевчук, М. А. Зильберглейт, Е. П. Шишаков // *Химия растительного сырья*. – 2013. – № 3. – С. 43–47.
123. Lee, C. M. Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH<sub>2</sub>OH conformation and chain orientation / C. M. Lee, A. Mittal, A. L. Barnette, K. Kafle, Y. B. Park, H. Shin, D. K. Johnson, S. Park, S. H. Kim // *Cellulose*. – 2013. – V. 20. – № 3. – P. 991–1000.
124. Fink, H. P. Zur Fibrillarstruktur nativer cellulose / H. P. Fink, D. Hofmann, H. J. Purz // *Acta polymerica*. – 1990. – V. 41. – № 2. – P. 131–137.
125. Fengel, D. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions / D. Fengel, G. Wegener. – Berlin : Walter de Gruyter, 1984. – 613 p.
126. Krassig, H. A. Cellulose, structure, accessibility and reactivity / H. A. Krassig. – Philadelphia : Gordon and Breach Publishers, 1993. – 376 p.
127. Lichtfouse, E. Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 1: Nanotechnology and Health Risk / E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert. – Dordrecht : Springer Science+Business Media B.V., 2012. – 412 p.
128. Freudenberg, U. Charging and swelling of cellulose films / U. Freudenberg, R. Zimmermann, K. Schmidt, S. H. Behrens, C. Werner // *Journal of colloid and interface science*. – 2007. – V. 309. – № 2. – P. 360–365.
129. Uetani, K. Zeta potential time dependence reveals the swelling dynamics of wood cellulose nanofibrils / K. Uetani, H. Yano // *Langmuir*. – 2011. – V. 28. – № 1. – P. 818–827.
130. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.

131. Григоров, О. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, К. П. Тихомолова, Д. А. Фридрихсберг, Ю. М. Чернобережский. – М. : Химия, 1964. – 326 с.
132. Шабиев, Р. О. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие / Р. О. Шабиев, А. С. Смолин. – СПб. : Изд-во СПб ГТУРП, 2012. – 82 с.
133. Sixta, H. Handbook of pulp / H. Sixta. – Weinheim : Wiley-VCH, 2006. – 1352 p.
134. Li, W. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis / W. Li, R. Wang, S. Liu // *BioResources*. – 2011. – V. 6. – № 4. – P. 4271–4281.
135. Imai, M. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment / M. Imai, K. Ikari, I. Suzuki // *Biochemical Engineering Journal*. – 2004. – V. 17. – № 2. – P. 79–83.
136. Wong, S. S. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation / S. S. Wong, S. Kasapis, Y. M. Tan // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – V. 77. – № 2. – P. 280–287.
137. Charlesby, A. The degradation of cellulose by ionizing radiation / A. Charlesby // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – V. 15. – № 79. – P. 263–270.
138. Hermans, P. H. On the recrystallization of amorphous cellulose / P. H. Hermans, A. Weidinger // *Journal of the American Chemical Society*. – 1946. – V. 68. – № 12. – P. 2547–2552.
139. Nair, S. S. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding / S. S. Nair, J. Y. Zhu, Y. Deng, A. J. Ragauskas // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16. – № 4. – P. 1–10.
140. Marx-Figini, M. Studies on the ultrasonic degradation of cellulose macromolecular properties / M. Marx-Figini // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1997. – V. 250. – № 1. – P. 85–92.
141. Pintiaux, T. Hydrophobic Cellulose-based Materials Obtained by Uniaxial High Pressure Compression: In-situ Esterification with Fatty Acids and Fatty Anhydrides / T. Pintiaux, F. Laourine, G. Vacamedina, A. Rouilly, J. Peydecastaing // *BioResources*. – 2015. – V. 10. – № 3. – P. 4626–4640.
142. Dumitriu, S. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility / S. Dumitriu. – New York : Marcel Dekker – CRC press, 2004. – 1224 p.
143. Kondo T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives / T. Kondo // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1997. – V. 35. – № 4. – P. 717–723.
144. Карливан, В. П. Перспективы использования древесины в качестве органического сырья / В. П. Карливан. – Рига : Зинатне, 1981. – 257 с.
145. Петропавловский, Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г. А. Петропавловский. – Л. : Наука, 1988. – 298 с.

146. Sefain, M. Z. Kinetics of heterogeneous cyanoethylation of cellulose / M. Z. Sefain, M. H. Fadl, N. A. Elwakil, M. M. Naoum // *Polymer international*. – 1993. – V. 32. – № 3. – P. 251–255.
147. Klemm, D. *Comprehensive cellulose chemistry; Volume 2: Fundamentals and Analytical Methods* / D. Klemm B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W Wagenknecht. – Weinheim : Wiley-VCH, 1998. – 389 p.
148. Negishi, M. Cross-Linking of Partially Cyanoethylated Cotton: Part I: Carbamoylethylation and Formaldehyde-Curing / M. Negishi, N. Aida // *Textile Research Journal*. – 1959. – V. 28. – P. 982–986.
149. Heinze, T. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – a review // *Химия растительного сырья*. – 2005. – № 3. С. 13–29.
150. Lin, N. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect / N. Lin, A. Dufresne // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 59. – P. 302–325.
151. Salas, C. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces / C. Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, C. Carrillo, O. J. Rojas // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2014. – V. 19. – № 5. – P. 383–396.
152. Mandal, A. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization / A. Mandal, D. Chakrabarty // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 86. – P. 1291–1299.
153. Li, S. Fabrication of nanocrystalline cellulose with phosphoric acid and its full application in a modified polyurethane foam / S. Li, C. Li, C. Li, M. Yan, Y. Wu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – V. 98. – P. 1940–1944.
154. Sadeghifar, H. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface / H. Sadeghifar, I. Filpponen, S. Clarke, D. Brougham, D. S. Argyropoulos // *Journal of materials science*. – 2011. – V. 46. – № 22. – P. 7344–7355.
155. Filson, P. B. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp / P. B. Filson, B. E. Dawson-Andoh, D. Schwegler-Berry // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – № 11. – P. 1808–1814.
156. Tang, L. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose / L. Tang, B. Huang, W. Ou, X. Chen, Y. Chen // *Bioresource technology*. – 2011. – V. 102. – P. 10973–10977.
157. Kuzina, S. I. Influence of radiolysis on the yield of nanocellulose from plant biomass / S. I. Kuzina, I. A. Shilova, V. F. Ivanov, S. N. Nikol'skii, A. N. Shcherban', A. I. Mikhailov // *High energy chemistry*. – 2013. – V. 47. – № 4. – P. 192–197.

158. Stana-Kleinschek, K. Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres / K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strnad // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2001. – V. 195. – P. 275–284.
159. Fu, G. Fabrication of hollow silica nanorods using nanocrystalline cellulose as templates / G. Fu, A. He, Y. Jin, Q. Cheng, J. Song // *BioResources.* – 2012. – V. 7. – № 2. – P. 2319–2329.
160. Ivanova, A. Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose / A. Ivanova, D. Fattakhova-Rohlfing, B. E. Kayaalp, J. Rathouský, T. Bein // *Journal of the American Chemical Society.* – 2014. – V. 136. – № 16. – P. 5930–5937.
161. Shin, Y. Template synthesis of porous titania using cellulose nanocrystals / Y. Shin, G. J. Exarhos // *Materials Letters.* – 2007. – V. 61. – № 11. – P. 2594–2597.
162. Kelly, J. A. Large, Crack-Free Freestanding Films with Chiral Nematic Structures / J. A. Kelly, M. Yu, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Advanced Optical Materials.* – 2013. – V. 1. – № 4. – P. 295–299.
163. Shopsowitz, K. E. Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures / K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Nature.* – 2010. – V. 468. – № 7322. – P. 422–425.
164. Shopsowitz, K. E. Hard templating of nanocrystalline titanium dioxide with chiral nematic ordering / K. E. Shopsowitz, A. Stahl, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2012. – V. 51. – № 28. – P. 6886–6890.
165. Huang, J. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides / J. Huang, T. Kunitake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 11834–11835.
166. Huang, J. A facile route to a highly stabilized hierarchical hybrid of titania nanotube and gold nanoparticle / J. Huang, T. Kunitake, S. Onoue // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 8. – P. 1008–1009.
167. Huang, J. Nanotubular SnO<sub>2</sub> templated by cellulose fibers: synthesis and gas sensing / J. Huang, N. Matsunaga, K. Shimanoe, N. Yamazoe, T. Kunitake // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 3513–3518.
168. Caruso, R. A. Micrometer-to-Nanometer Replication of Hierarchical Structures by Using a Surface Sol–Gel Process / R. A. Caruso // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2746–2748.
169. Ghadiri, E. Enhanced electron collection efficiency in dye-sensitized solar cells based on nanostructured TiO<sub>2</sub> hollow fibers / E. Ghadiri, N. Taghavinia, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. E. Moser // *Nano letters.* – 2010. – V. 10. – № 5. – P. 1632–1638.
170. Ермоленко, И. Н. Волокнистые высокотемпературные материалы / И. Н. Ермоленко, Т. М. Ульянова, П. А. Витязь, И. Л. Федорова. – Минск : Наука и техника, 1991. – 255 с.
171. Heymann, E. The acid nature of cellulose. I. Equilibria between cellulose and salts / E. Heymann, G. Rabinov // *J. Phys. Chem.* – 1941. – V. 5. – № 8. – P. 1152–1166.

172. Ермоленко, И. Н. Изучение катионообмена на окисленных целлюлозах методом инфракрасной спектроскопии / И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков // Журнал физической химии. – 1959. – Т. 3. – № 6. – С. 1191–1197.
173. Ермоленко, И. Н. О сорбции железа целлюлозными материалами / И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 3. – № 5. – С. 202–204.
174. Ogiwara, Y. Adsorbing reaction of ferric ion on cellulose derivatives / Y. Ogiwara, H. Kubota // Journal of the Textile Machinery Society of Japan. – 1974. – V. 30. – № 5–6. – P. 109–113.
175. Terada, S. Adsorption of metal-ions by cellulosic derivatives / S. Terada, N. Ueda, K. Kondo, K. Takemoto // Kobunshi kagaku. 1972. – V. 29. – № 327. – P. 500–504.
176. Fisel, S. Some considerations on the sorption mechanism of  $Al^{3+}$  on cellulose phosphate / S. Fisel, D. Bilba // Rev. Roum. Chim. – 1980. – V. 25. – № 9–10. – P. 1405–1410.
177. Скурихина, Г. М. Изучение обменно-адсорбционных свойств монокарбоксилцеллюлозы / Г. М. Скурихина, В. И. Юрьев // Журнал прикладной химии. – 1958. – Т. 31. – № 5. – С. 931–937.
178. Onabe, F. Ion Exchange Equilibrium of Wood Pulp Dispersed in Electrolyte Solution / F. Onabe, J. Nakano // J. Jap. Techn. Assoc. Pulp. and Pap. Ind. – 1970. – V. 24. – № 9. – P. 461–466.
179. Энтин, В. И. Взаимодействие соединений алюминия с целлюлозой / В. И. Энтин, С. А. Пузырев, К. А. Бурков // Бумажная промышленность. – 1972. – № 10. – С. 89.
180. Еременко, И. Л. Взаимодействие 3d-элементов с лиофильной поверхностью полимерных мембран / И. Л. Еременко, Н. Н. Кулов, В. М. Новоторцев, Т. П. Садчикова, С. В. Фомичев, О. Г. Эллерт // Теор. основы хим. технол. – 1990. – Т. 24. – № 4. – С. 462–465.
181. Чижов, Г. И. Исследование механизма взаимодействия соединений алюминия с целлюлозными волокнами / Г. И. Чижов, В. М. Бодрова // Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги. – 1974. – № 2. – С. 30–34.
182. Виноградова, Л. Г. Сорбционные свойства различных видов древесной целлюлозы по отношению к золю гидроокиси алюминия / Л. Г. Виноградова В. И. Юрьев // Химия и технол. целлюлозы. – 1977. – № 4. – С. 112–115.
183. Jacopian, V. Untersuchungen zur kationenbindung an hydrolytisch abgebauten cellulosepulvern / V. Jacopian, B. Philipp, H. Mehnert, J. Schulse, H. Dantzenberg // Faserforsch. und Textiltechn. – 1975. – V. 26. – № 4. – P. 153–158.
184. Гончаров, А. В. О механизме сорбции соединений железа целлюлозой / А. В. Гончаров, Г. П. Сутоцкий // Теплоэнергетика. – 1968. – № 12. – С. 47–51.
185. Ant-Wuorinen, O. The retention of iron by cellulose / O. Ant-Wuorinen, A. Visapaa // Paperi ja puu. – 1965. – V. 47. – № 9. – P. 477–497.

186. Ермоленко, И. Н. О сорбции железа целлюлозными материалами / И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков // Докл. АН БССР. – 1959. – Т. 3. – № 5. – С. 202–204.
187. Грунин, Ю. Б. Исследование состояния системы целлюлоза – водный раствор электролита / Ю. Б. Грунин, В. Л. Иванова // Бумажная промышленность. – 1984. – № 11. – С. 14–15.
188. Грунин, Ю. Б. Изучение роли карбоксильных групп целлюлозы в процессах адсорбции / Ю. Б. Грунин, Р. И. Куклина, Г. И. Потапова. – Минск, 1983 – 10 с. Деп. в ВИНТИ 29.09.83, № 4747–83.
189. Грунин, Ю. Б. Характер взаимодействия в системе «целлюлоза – водный раствор электролита» / Ю. Б. Грунин, В. Л. Иванова // Бумажная промышленность. – 1985. – № 2. – С. 10–11.
190. Багровская, Н. А. Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов / Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – № 8. – С. 1460–1464.
191. Muzzarelli, R. A. A. Rates of adsorption of zinc and cobalt ions on natural and substituted celluloses / R. A. A. Muzzarelli G. Marcotrigiano, C.-S. Liu, A. Freche // *Analyt. Chem.* 1967. – V. 39. – № 14. – P. 1762–1766.
192. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М. : Школа бумаги, 2006. – 696 с.
193. Marsh, D. H. Sorption of inorganic nanoparticles in woven cellulose fabrics / D. H. Marsh, D. J. Riley, D. York, A. Graydon // *Particuology*. – 2009. – V. 7. – № 2. – P. 121–128.
194. Wijesena, R. N. Slightly carbomethylated cotton supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles as self-cleaning fabrics / R. N. Wijesena, N. D. Tissera, R. Perera, K. N. de Silva, G. A. Amaratunga // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – V. 398. – P. 107–114.
195. Khan, R. Nanocrystalline bioactive TiO<sub>2</sub>-chitosan impedimetric immunosensor for ochratoxin-A / R. Khan, M. Dhayal // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10. – P. 492–495.
196. Li, S. M. Microwave-assisted method for the synthesis of cellulose-based composites and their thermal transformation to Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / S. M. Li, Y. L. Wang, M. G. Ma, J. F. Zhu, R. C. Sun, F. Xu // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – V. 43. – P. 751–756.
197. Bashmakov, I. A. Synthesis and thermal solid-phase transformations of cellulose-iron (II, III) oxide composite / I. A. Bashmakov, T. F. Tikhonova, L. V. Solov'eva, K. A. Selevich, F. N. Kaputskii // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – V. 81. – № 11. – P. 1997–2001.
198. Sun, B. Biomorphic synthesis of SnO<sub>2</sub> microtubules on cotton fibers / B. Sun, T. Fan, J. Xu, D. Zhang // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – № 18. – P. 2325–2328.
199. Fan, T. Biomorphic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers synthesized using cotton as bio-templates / T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang, L. W. Lau // *Scripta materialia*. – 2005. – V. 53. – № 8. – P. 893–897.



200. Delbrücke, T. Sintering of porous alumina obtained by biotemplate fibers for low thermal conductivity applications / T. Delbrücke, R. A. Gouvêa, M. L. Moreira, C. W. Raubach, J. A. Varela, E. Longo, M. R. F. Concalves, S. Cava // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – № 6. – P. 1087–1092.
201. Zhang, T. Fabrication of biomorphic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics with hierarchical architectures by templating of cotton fibers / T. Zhang, Y. Zhou, X. Bu, Y. Wang, M. Zhang, J. Hu // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 8. – P. 13703–13707.
202. Postnova, I. Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity / I. Postnova, E. Kozlova, S. Cherepanova, S. Tsybulya, A. Rempel, Y. Shchipunov // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 12. – P. 8544–8551.
203. Lu, Y. Fabrication, characterization and photocatalytic properties of millimeter-long  $\text{TiO}_2$  fiber with nanostructures using cellulose fiber as a template / Y. Lu, Q. Sun, T. Liu, D. Yang, Y. Liu, J. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 577. – P. 569–574.
204. Song, P. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic  $\text{LaFeO}_3$  hollow fibers templated from cotton / P. Song, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Yang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 147. – № 1. – P. 248–254.
205. Song, P. Biomorphic synthesis of  $\text{ZnSnO}_3$  hollow fibers for gas sensing application / P. Song, Q. Wang, Z. Yang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 156. – № 2. – P. 983–989.
206. Shao, Z. Low temperature synthesis of perovskite oxide using the adsorption properties of cellulose / Z. Shao, G. Xiong, Y. Ren, Y. Cong, W. Yang // *Journal of materials science*. – 2000. – V. 35. – № 22. – P. 5639–5644.
207. Luo, J. A facile approach for the preparation of biomorphic  $\text{CuO-ZrO}_2$  catalyst for catalytic combustion of methane / J. Luo, H. Xu, Y. Liu, W. Chu, C. Jiang, X. Zhao // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 423. – P. 121–129.
208. Berger-Karin, C. Cellulose-templated materials for partial oxidation of methane: effect of template and calcination parameters on catalytic performance / C. Berger-Karin, E. V. Kondratenko // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. – V. 175. – P. 635–638.
209. Sung, J. H. Sensing characteristics of tin dioxide/gold sensor prepared by coprecipitation method / J. H. Sung, Y. S. Lee, J. W. Lim, Y. H. Hong, D. D. Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – V. 66. – № 1. – P. 149–152.
210. Dos Santos, O. CO gas-sensing characteristics of  $\text{SnO}_2$  ceramics obtained by chemical precipitation and freeze-drying / O. Dos Santos, M. L. Weiller, D. Q. Junior, A. N. Medina // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – V. 75. – № 1. – P. 83–87.

211. Xie, L. J. Preparation and characterization of biomorphic nickel oxide microtubes templated from cotton / L. J. Xie, W. Chu, Y. Y. Huang, D. G. Tong // *Materials letters*. – 2011. – V. 65. – № 2. – P. 153–156.
212. Zeng, C. Preparation of magnetic nickel hollow fibers with a trilobe structure using cellulose acetate fibers as templates / C. Zeng, P. Li, L. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 266. – P. 214–218.
213. Ashkarran, A. A. TiO<sub>2</sub> nanofibre-assisted photodecomposition of Rhodamine B from aqueous solution / A. A. Ashkarran, E. Mahmoudi, S. Saviz // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2013. – V. 8. – № 6. – P. 842–851.
214. Rouhani, P. Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol–gel and cellulose templating techniques / P. Rouhani, E. Salahinejad, R. Kaul, D. Vashae, L. Tayebi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 568. – P. 102–105.
215. Zhang, Y. Hierarchical nanofibrous silicon as replica of natural cellulose substance / Y. Zhang, J. Huang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – № 20. – P. 7161–7165.
216. Guo, H. Hollow nanotubular SiO<sub>x</sub> templated by cellulose fibers for lithium ion batteries / H. Guo, R. Mao, X. Yang, J. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 74. – P. 271–274.
217. Shigapov, A. N. The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach / A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, H. K. Plummer // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 210. – № 1. – P. 287–300.
218. Ulyanova, T. M. Fibrous filler-matrix interaction in oxide composites / T. M. Ulyanova, I. I. Basalyga, E. S. Paemurd, N. P. Krut'ko // *Mechanics of composite materials*. – 2002. – V. 38. – № 2. – P. 163–168.
219. Mallick, P. K. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design* / P. K. Mallick. – New York : CRC press, 2007. – 638 p.
220. Rogers J. J., Erickson J. L., Sanocki S. M. Flexible nonwoven mat. Патент США № 5380580. Заявл. 03.01.1994 Оpubл. 10.01.1995.
221. Kakimoto, K. Fabrication of fibrous BaTiO<sub>3</sub>-reinforced PVDF composite sheet for transducer application / K. Kakimoto, K. Fukata, H. Ogawa // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – V. 200. – P. 21–25.
222. Fong H., Zhang L., Zhao Y., Zhu Zh. Mechanically Resilient Titanium Carbide (TiC) Nano-Fibrous Felts Consisting of Continuous Nanofibers or Nano-Ribbons with TiC Crystallites Embedded in Carbon Matrix Prepared via Electrospinning Followed by Carbothermal Reduction : заяв. Патент США № US8932513 B2. Заявл. 29.05.2012. Оpubл. 13.01.2015
223. Chatterjee, M. Sol-gel alumina fibre mats for high-temperature applications / M. Chatterjee, M. K. Naskar, P. K. Chakrabarty, D. Ganguli // *Materials Letters*. – 2002. – V. 57. – № 1. – P. 87–93.

224. Tuler, F. E. Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts / F. E. Tuler, E. D. Banús, M. A. Zanuttini, E. E. Miró, V. G. Milt // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 246. – P. 287–298.
225. Ma, G. Synthesis and catalytic properties of mesoporous alumina supported aluminium chloride with controllable morphology, structure and component / G. Ma, Z. Ma, Z. Zhang, Z. Yang, Z. Lei // *Journal of Porous Materials*. – 2012. – V. 19. – № 5. – P. 597–604.
226. Fan, T. Synthesis of biomorphic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  based on natural plant templates and assembly of Ag nanoparticles controlled within the nanopores / T. Fan, X. Li, J. Ding, D. Zhang, Q. Guo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 108. – № 1. – P. 204–212.
227. Cooke, T. F. Inorganic fibers—a literature review / T. F. Cooke // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – V. 74. – № 12. – P. 2959–2978.
228. Marshall, D. B. Integral textile ceramic structures / D. B. Marshall, B. N. Cox // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2008. – V. 38. – P. 425–443.
229. Andrade Jr., T. E. Hollow biomorphic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers produced from sisal / T. E. Andrade Jr., C. R. Rambo, H. Sieber, A. E. Martinelli, D. M. A. Melo // *Journal of materials science*. – 2007. – V. 42. – № 14. – P. 5426–5430.
230. Zuo, C. Manufacture of biomorphic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics using filter paper as template / C. Y. Zuo, Q. S. Li, G. R. Peng, G. Z. Xing // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V. 21. – № 6. – P. 455–459.
231. Caruso, R. A. Cellulose acetate templates for porous inorganic network fabrication / R. A. Caruso, J. H. Schattka // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12. – № 24. – P. 1921–1923.
232. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. – М. : Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строит. материалам, 1959. – 186 с.
233. Deville, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues / S. Deville // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – V. 10. – P. 155–169.
234. Hammel, E. C. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review / E. C. Hammel, O. L. R. Ighodaro, O. I. Okoli // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 15351–15370.
235. Scheffler, M. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications / M. Scheffler, P. Colombo – Grunstadt : John Wiley & Sons, 2006. – 670 p.
236. Naga, S. M. Porous fibrous mullite bodies / S. M. Naga, A. El-Maghraby, A. M. El-Rafei, P. Greil, T. Khalifa, N. A. Ibrahim // *American Ceramic Society Bulletin*. – 2006. – V. 85. – P. 21–24.
237. Fan, T. X. Biomorphic mineralization: from biology to materials / T. X. Fan, S. K. Chow, D. Zhang // *Progress in Materials Science*. – 2009. – V. 54. – P. 542–659.

238. Liebert, T. Cellulose solvents: for analysis, shaping, and chemical modification / T. Liebert, T. Heinze, K. J. Edgar. – Washington : American Chemical Society, 2009. – 407 p.
239. Базарнова, Н. Г. Химия древесины и ее основных компонентов / Н. Г. Базарнова. – Барнаул : Азбука, 2002. – 50 с.
240. Yoldas, B. E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters / B. E. Yoldas // *Journal of Materials Science*. – 1986. – V. 21. – № 3. – P. 1087–1092.
241. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>
242. Nelson, M. L. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose / M. L. Nelson, R. T. O'Connor // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1964. – V. 8 – P. 1311–1324.
243. ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М. : Издательство стандартов, 2002. – 8 с.
244. Hogg, R. Mutual coagulation of colloidal dispersions / R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Furstenau // *Trans. Faraday Soc.* – 1966. – V. 62. – P.1638–1651.
245. Голикова, Е. В. Исследование агрегативной устойчивости зольей SiO<sub>2</sub>, FeOOH, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах SiO<sub>2</sub>–FeOOH, SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–ПА в растворах KCl / Е. В. Голикова, Н. М. Бурдина, Н. А. Высоковская // *Коллоид. журн.* – 2002. – Т. 64. – № 2. – С. 163–169.
246. Elimelech, M. Particle Deposition and Aggregation Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. – Woburn : Butterworth-Heinemann, 1995. – 443 p.
247. Lu, S. Interfacial Separation of Particles / S. Lu, R. J. Pugh, E. Forssberg. – Amsterdam : Elsevier, 2005. – 694 p.
248. Baturenko, D. Yu. Effect of pH on the Aggregation Stability of Microcrystalline Cellulose Dispersions in Aqueous 0.1 M NaCl Solutions / D. Yu. Baturenko, Yu. M. Chernoberezhskii, A. V. Lorentsson, A. N. Zhukov // *Colloid Journal*. – 2003. – V. 65. – № 6. – P. 666–671.
249. Cerbelaud, M. Heteroaggregation between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicrometer Particles and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Experiment and Simulation / A. Videoq, P. Abelard, C. Pagnoux, F. Rossignol, R. Ferrando // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 3001–3008.
250. Nogi, K. Nanoparticle technology handbook / K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama. – Amsterdam : Elsevier, 2012. – 644 p.
251. Zhibankov, R. G. Infrared spectra of cellulose and its derivatives / R. G. Zhibankov. – Amsterdam : Science+Business Media, 1966. – 333 p.

252. Zhbakov, R. G. Hydrogen bonds and structure of carbohydrates / R. G. Zhbakov // *Journal of molecular structure*. – 1992. – V. 270. – P. 523–539.
253. Levdik, I. Y. IR study of analytical and structural characteristics of low-substituted methylcellulose films / I. Y. Levdik V. N. Nikitin, G. A. Petropavlovskii, G. S. Vasil'eva // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1965. – V. 3. – № 4. – P. 269–272.
254. Khoshkava, V. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. / V. Khoshkava, M. R. Kamal // *Powder Technology*. – 2014. – V. 261. – P. 288–298.
255. Han, J. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge / J. Han, C. Zhou, Y. Wu, F. Liu, Q. Wu // *Biomacromolecules*. – 2013. – V. 14. – № 5. – P. 1529–1540.
256. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлоз / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
257. Кленкова, Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы / Н. И. Кленкова. – Л. : Наука, 1976. – 368 с.
258. De Salvi, D. T. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films / D. T. De Salvi, H. S. Barud, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq S. J. Ribeiro // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2012. – V. 63. – № 2. – P. 211–218.
259. He, M. Moisture and solvent responsive cellulose/SiO<sub>2</sub> nanocomposite materials / M. He, B. Duan, D. Xu, L. Zhang // *Cellulose*. – 2015. – V. 22. – № 1. – P. 553–563.
260. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. / Н. Байклз, Л. Сегал; пер. с англ. З. А. Роговина. – М. : Мир, 1974. – 501 с.
261. Plumejeau, S. Hybrid metal oxide@ biopolymer materials precursors of metal oxides and metal oxide-carbon composites / S. Plumejeau, J. G. Alauzun, B. Boury // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2015. – V. 123. – № 1441. – P. 695–708.