

Получение керамических волокон оксида алюминия биомиметическим методом с ультразвуковой интенсификацией пропитки целлюлозных темплатов

М. Ф. Бутман¹, Н. Е. Кочкина^{2†}, В. В. Макаров¹, А. В. Кнотко³

[†]kochkinane@mail.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметьевский 7, 153000, Иваново, Россия

²ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова, РАН, ул. Академическая 1, 153045, Иваново, Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1-3, 119991, Москва, Россия

Предложен биотемплатный способ получения мезопористого волокнистого оксида алюминия с применением интенсифицирующего ультразвукового воздействия на пропитку целлюлозных волокнистых матриц раствором соли-прекурсора. В качестве матриц использовали целлюлозу древесной массы в виде листового материала и хлопка в виде ткани, в качестве прекурсора — сульфат алюминия. По завершении пропитки образцы отжимали на центрифуге, высушивали и обжигали при температурах 900—1200 °С. Процесс получения волокон оксида алюминия, а также его структуру и свойства оценивали методами ДСК/ТГ, рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии, адсорбции/десорбции азота. Показано, что интенсификация пропитки с помощью ультразвука способствует более высокой степени заполнения капиллярно-порового объема исходной волокнистой матрицы, а также значительно сокращает время пропитки. Установлено, что вне зависимости от способа пропитки биотемплата керамические волокна, полученные при температуре 900 °С, представляют собой оксид алюминия в γ — фазе. Повышение температуры обжига до 1200 °С приводит к трансформации образцов в α -корунд. Сформованные керамические волокнистые системы являются пористыми телами, состоящими из агрегированных частиц. Фибриллярная морфология волокон оксида алюминия повторяет таковую у исходных биотемплатов. Показатели по удельной поверхности и объему пор керамических волокон, полученных с применением ультразвука, имеют более высокие значения по сравнению с волокнами оксида алюминия, сформованными методом иммерсионного смачивания. Кроме того, использование ультразвука на стадии пропитки биотемплата способствует сужению распределения пор по размерам в образцах оксида алюминия.

Ключевые слова: биомиметический метод, оксид алюминия, ультразвук, керамические волокна

Biomimetic preparation of ceramic alumina fibers by ultrasound-assisted impregnation of cellulose templates

M.F. Butman¹, N.E. Kochkina^{2†}, V.V. Makarov¹, A.V. Knotko³

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky Prospect 7, 153000, Ivanovo, Russia

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st. 1, 153045, Ivanovo, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskiye Gory, 1-3, 119991, Moscow, Russia

The biotemplate technique of obtaining the mesoporous alumina fibers by ultrasound-assisted precursor solution impregnation of cellulose fibrous templates has been advanced. Wood pulp cellulose sheets and cotton cloth were used as templates; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution was used as a precursor. The impregnation was followed by centrifugation, drying and calcination at 900 – 1200 °C. The formation, structure and properties of Al_2O_3 fibers were studied by DSC/TG, XRD, light microscopy, SEM, N_2 adsorption/desorption. It is shown that the application of ultrasound upon impregnation resulted in superior filling of a capillary pore volume of fibrous templates as well as in reduction of impregnation time. Regardless of an impregnation technique the ceramic fibers obtained at 900 °C are characterized as a gamma – alumina. The increasing of the calcination temperature up to 1200 °C results in transformation of the samples into alpha – alumina. The ceramic fibers formed possess a sponge texture and consist of aggregated particles. Fibrillary morphology of alumina fibers in a certain degree repeated that of the biotemplate. The ceramic fibers obtained via ultrasound-assisted impregnation manifested greater values of specific surface area and porosity with a narrower pore size distribution than those obtained by a conventional impregnation.

Keywords: biomimetic method, alumina, ultrasound, ceramic fibers

1. Введение

Один из современных способов получения наноструктурированных керамических волокон из тугоплавких оксидов связан с использованием биомиметических технологий [1]. Его суть заключается в пропитывании волокнистых биополимеров (темплатов) растворами солей металлов (прекурсоров) с последующим их прокаливанием для удаления органической матрицы. После выгорания органического компонента, архитектура неорганического вещества повторяет внутреннюю структуру пор и капилляров исходного волокна. Полученные данным способом объекты имеют чрезвычайно развитую поверхность и характеризуются как микро- и наноматериалы [2], обладающие высокой химической и термической стойкостью.

В качестве исходных волокнистых матриц используются различные биологические материалы. Например, волокна тугоплавких оксидов получены на основе волокон: джута [3], сизаля [4], фильтровальной бумаги [5], хлопка [6]. Опыт этих исследований показывает, что большое значение для формирования оксидных волокон имеет качество пропитывания исходных биотемплатов, определяемое степенью заполнения всего порового объема растворами соответствующих солей.

Среди прочих темплатов целлюлозные волокна, имеющие сложную иерархическую организацию с комплексной системой микро-, мезо- и макропор [7], считаются наиболее перспективными. Однако, их пропитка растворами солей металлов, нацеленная на достижение как можно более полного проникновения жидкости в капиллярно-пористое пространство материала, представляет собой длительный процесс, который сложно качественно реализовать без наложения физических воздействий (например, нагрева [8]). В настоящей работе для улучшения и ускорения заполнения волокнистой матрицы растворами прекурсоров нами использованы ультразвуковые колебания, которые, как известно, позволяют интенсифицировать различные процессы в жидких и гетерогенных средах, а именно, пропитку, фильтрацию, диспергирование и т. д. [9].

Целью данного исследования являлась оценка влияния ультразвуковых воздействий на пропитку целлюлозных материалов растворами сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и свойства формируемого биотемплантного способом волокнистого оксида алюминия (Al_2O_3).

2. Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для получения оксидных наноструктурных волокон нами использовалась целлюлоза древесной массы в виде листового материала, а также целлюлоза хлопковых волокон в виде ткани. Пропитку волокнистых материалов осуществляли в растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (ОАО «Химмед») путем традиционного иммерсионного смачивания, а также интенсифицированного с помощью ультразвука. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ был выбран ввиду его широкого спектра применения в промышленности, доступности и относительно низкой стоимости.

Удельная масса листовой целлюлозы составляла 630 г/м^2 , ткани — 240 г/м^2 , зольность 0.1% и 0.09% соответственно. Зольность и удельную массу целлюлозы оценивали стандартными методами [10,11]. Вязкость растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ определяли с помощью вибрационного вискозиметра SV-10 (AND, Япония). Ультразвуковую обработку волокнистых материалов осуществляли на установке УЗДН-2Т с частотой 22 кГц. Длительность пропитывания образцов при иммерсионном смачивании варьировали от 0.25 до 60 минут; при обработке с интенсифицирующим воздействием — от 0.1 до 2 минут. По истечении времени пропитки образцы вынимали из раствора соли, подвергали центрифугированию с окружной скоростью 1500 м/мин, затем высушивали в сушильном шкафу при температуре $95 \pm 5^\circ \text{C}$ до постоянного веса. Степень заполнения капиллярно-пористой структуры оценивали методом сухого привеса [12] по изменению массы образцов ($\pm 0.001 \text{ г}$) после пропитки, отжима и сушки.

Высушенные образцы волокнистых материалов подвергали термообработке, которую осуществляли в лабораторной электропечи при температурах 800—1200 $^\circ \text{C}$. Термические превращения пропитанных солями волокон оценивали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в среде аргона при скорости нагрева 10°C/мин . Микроскопическое исследование поверхности полученных оксидов проводили на микроскопе «Микромед-1» (Россия), оснащенный видеоокуляром «TourCam» (9 Мр), а также сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 50 VP (ZEISS, Германия). Рентгенофазовый анализ прокаленных образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия). Порометрию оксидных волокон проводили на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Ltd., США).

3. Результаты и обсуждение

Результаты пропитывания иммерсионным смачиванием, как листовой целлюлозы, так и ткани, показали, что заполнение порового объема пропитывающим раствором в обычных условиях представляет собой длительный процесс (рис.1).

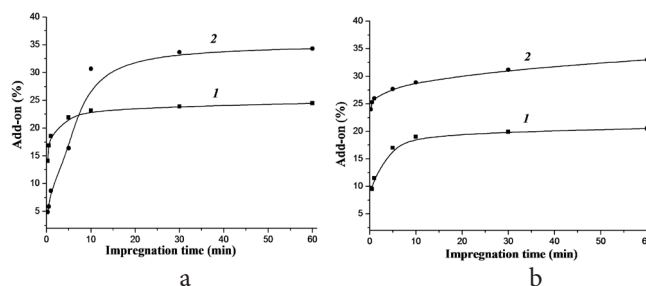


Рис. 1. Влияние концентрации раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 – 0.5 М, 2 – 1 М) на приращение массы целлюлозного темплата ((a) – листовая целлюлоза, (b) – ткань) после иммерсионного смачивания.
Fig. 1. Add-on for the cellulose template (a) – wood pulp cellulose sheet, (b) – cotton cloth) impregnated with (1) 0.5 M and (2) 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution by a conventional technique.

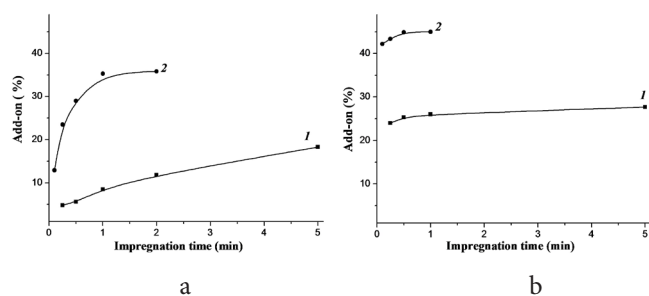


Рис. 2. Влияние способа пропитки (1 – обычное иммерсионное смачивание 1 М раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 – то же с ультразвуковым воздействием) на приращение массы целлюлозного темплата: (а) листовая целлюлоза, (б) ткань.

Fig. 2. Add-on for the cellulose template ((a): wood pulp cellulose sheet, (b): cotton cloth) impregnated with 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution by the (1) conventional and (2) ultrasound-assisted techniques.

Скорость заполнения порового объема волокнистых матриц, как и ожидалось, зависит от плотности волокнистого материала и вязкости пропитывающей жидкости. В более концентрированном растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (вязкость 23.4 мПа·с) заполнение пор листовой целлюлозы запаздывает по сравнению с пропиткой в менее концентрированном 0.5 М растворе (4.3 мПа·с) (рис.1а). Различия в скоростях заполнения пор в менее плотной хлопчатобумажной ткани в зависимости от вязкости пропитывающего раствора не так заметно (рис.1б). Во всех случаях насыщение наступает по истечении одного часа смачивания.

Результаты пропитки в 1М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образцов листовой целлюлозы и ткани с использованием ультразвука в сравнении с иммерсионным смачиванием приведены на рис.2.

В этом случае прирост массы образцов значительно выше, чем при иммерсионном смачивании; причем, эффект от применения ультразвука достигается с первых секунд обработки. Полученные результаты показывают, что ультразвук способствует не только более высокой степени заполнения капиллярно-порового объема исходного волокнистого материала, но и значительно сокращает время пропитки. Следует отметить, что процесс пропитывания под действием ультразвука сопровождался интенсивной дегазацией, т.е. происходило активное удаление заземленного воздуха из мезо- и микропор, который являлся существенным препятствием

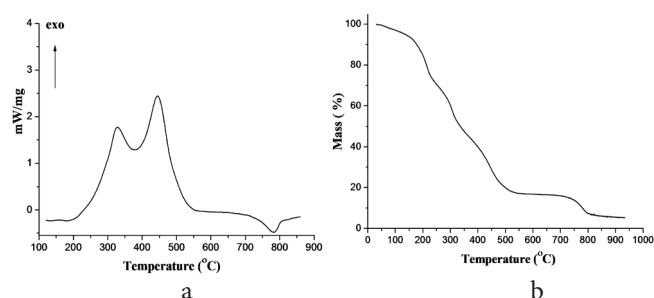


Рис. 3. Термограммы (а – ДСК, б – ТГ) для темплата из листовой целлюлозы, пропитанного 1 М раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fig. 3. TG (b)-DSC(a) analysis of the wood pulp cellulose sheet impregnated with 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution.

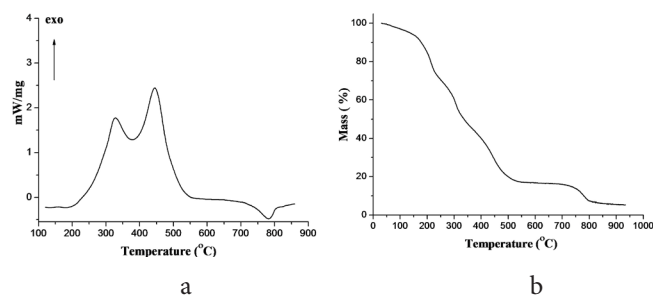


Рис. 3. Термограммы (а – ДСК, б – ТГ) для темплата из листовой целлюлозы, пропитанного 1 М раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Fig. 3. TG-DSC analysis of the wood pulp cellulose sheet impregnated with 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution.

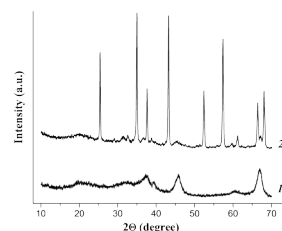


Рис. 4. Рентгенограммы волокнистых образцов Al_2O_3 после обжига при температурах 900 °C (1) и 1200 °C (2).

Fig. 4. XRD patterns of the Al_2O_3 fibers obtained at the temperatures of (1) 900 °C and (2) 1200 °C.

для проникновения жидкости в капиллярно-пористую структуру волокнистого материала при его погружении в обрабатывающую жидкость [13].

Согласно результатам термического анализа при нагревании образцов листовой целлюлозы, пропитанной раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, наблюдались два эндотермических эффекта и один экзоэффект (рис.3а).

На экзоэффект, связанный с окислением органической матрицы в интервале температур 200—540 °C, накладывается первый эндоэффект, обусловленный потерей адсорбированной и химически связанной воды в кристаллогидрате сульфата алюминия. В этом температурном интервале наблюдалась наибольшая скорость потери массы образцов (рис.3б). Второй эндоэффект, вызванный разложением безводного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с образованием Al_2O_3 , наблюдался при температуре 780 °C [14].

Образующийся в интервале температур 800—900 °C Al_2O_3 , как показал рентгенофазовый анализ, кристаллизуется в γ -фазе независимо от вида исходного темплата и спо-

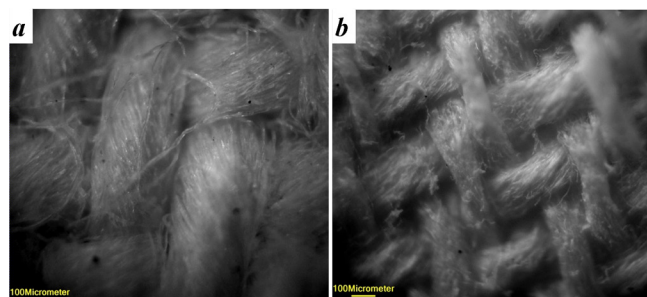


Рис. 5. Микрофотографии ткани (а) и волокнистого образца Al_2O_3 (б).

Fig. 5. Optical images of the cotton cloth (a) and the Al_2O_3 fibers (b).

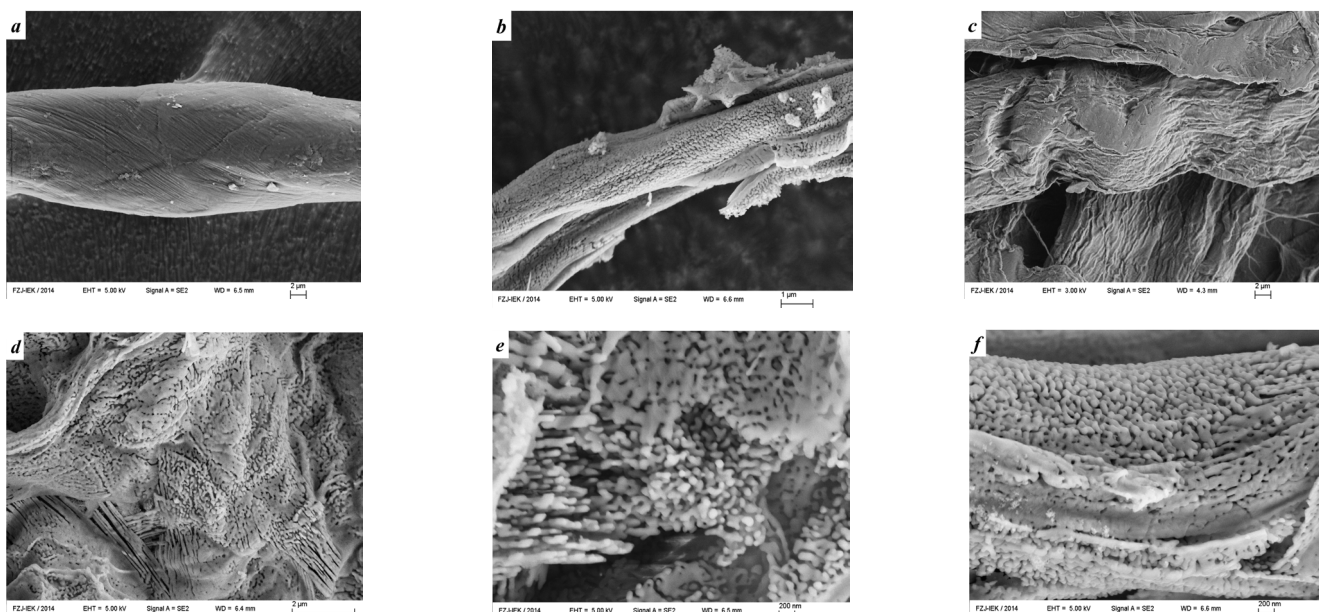


Рис. 6. СЭМ изображения целлюлозных темплатов (a – ткань, c – листовая целлюлоза) и волокнистых образцов Al_2O_3 , полученных обжигом при температуре 1200 °C с помощью ткани (b, f) и листовой целлюлозы (d, e).

Fig. 6. SEM images of the cellulose template (a – cotton cloth, c – wood pulp cellulose sheet) and the Al_2O_3 fibers obtained at the temperature of 1200 °C by biotemplating of cotton cloth (b, f) and wood pulp cellulose sheet (d, e).

соба обработки. С повышением температуры нагревания до 1200 °C образец трансформируется в α -корунд (рис.4).

На рис.5 показан внешний вид исходной (пропитанной) ткани и волокон Al_2O_3 , полученных с помощью данного темплата термообработкой при температуре 1200 °C. Несмотря на значительную усадку (при обжиге пропитанных солями темплатов удаляется более 90% первоначальной массы), как видно из рисунка, волокнистая структура образцов, формируемых в результате прокаливания, сохраняется.

Морфология исходных целлюлозных матриц и волокон Al_2O_3 представлены на рис.6.

Хорошо видно, что фибриллярная организация темплатов в определенной степени наследуется керамическими волокнистыми материалами. Полученные после прокаливании образцы имеют губчатую текстуру и состоят из агрегированных частиц, которые и формируют

вытянутую структуру волокон, подобную исходному биотемплату. Неорганические материалы, полученные из разных целлюлозных матриц, повторяют структурные особенности последних. Можно отметить более плотную упаковку фибриллярных образований в волокнистых образцах Al_2O_3 из листовой целлюлозы в сравнении с таковой у волокон, полученных из ткани. Микрофотографии неорганических волокон, сформованных как с помощью, так и без интенсифицирующего воздействия на стадии пропитки биотемплатов демонстрировали сходство, и по результатам СЭМ было сложно судить о размерах и особенностях пор в образцах.

На рис.7 приведены изотермы адсорбции/десорции азота образцами, полученными из обоих темплатов.

Согласно классификации ИЮПАК [15], все сформованные волокнистые неорганические материалы характеризовались изотермами IV типа с петлей гистерезиса

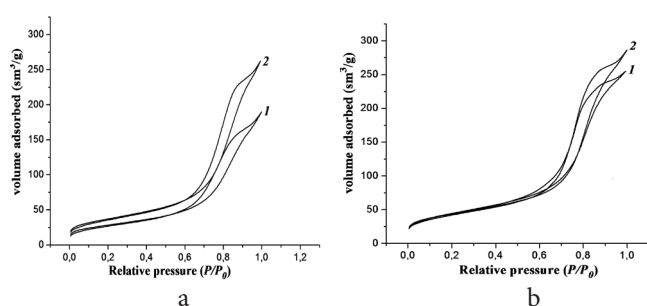


Рис. 7. Изотермы адсорбции/десорбции азота волокнистыми образцами Al_2O_3 , полученными с помощью листовой целлюлозы (a) и ткани (b): 1 – обычное иммерсионное смачивание, 2 – иммерсионное смачивание с ультразвуком.

Fig. 7. N_2 adsorption-desorption isotherms of the Al_2O_3 fibers obtained via the (1) conventional and (2) ultrasound-assisted impregnation of (a) wood pulp cellulose sheet and (b) cotton cloth.

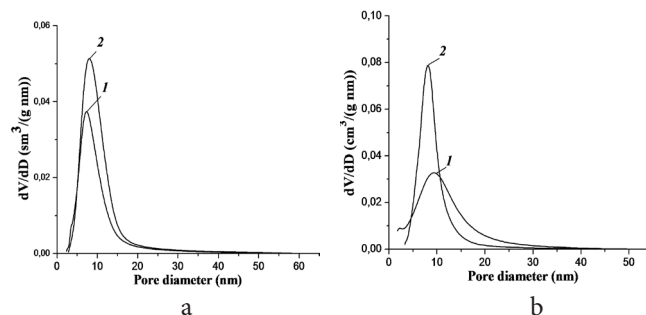


Рис. 8. Распределение пор по размерам в волокнистых образцах Al_2O_3 , полученных с помощью листовой целлюлозы (a) и ткани (b): 1 – обычное иммерсионное смачивание, 2 – иммерсионное смачивание с ультразвуком.

Fig. 8. Pore size distributions of the Al_2O_3 fibers obtained via the (1) conventional and (2) ultrasound-assisted impregnation of (a) wood pulp cellulose sheet and (b) cotton cloth.

Таблица 1. Данные порометрии волокнистых образцов Al_2O_3

Table 1. Textural data of the Al_2O_3 fibers

Тип темплата, вид обработки		Общий объем пор, cm^3/g	Объем микропор, cm^3/g	Объем мезопор, cm^3/g	Удельная площадь поверхности, m^2/g
Type template, type of treatment		The total pore volume, cm^3/g	Micropore volume, cm^3/g	The volume of mesopores cm^3/g	Specific surface area, m^2/g
Листовая целлюлоза. Иммерсионное смачивание	Sheet cellulose, Immersion wetting	0.29	0.0025	0.29	97.8
Листовая целлюлоза. Иммерсионное смачивание с ультразвуком	Sheet cellulose, Immersion wetting with ultrasound	0.42	0.0034	0.42	128.3
Ткань. Иммерсионное смачивание	Cotton cloth, Immersion wetting	0.39	0.0034	0.39	148.1
Ткань. Иммерсионное смачивание с ультразвуком	Cotton cloth. Immersion wetting with ultrasound	0.44	0.0068	0.44	153.9

типа H1, присущей системам с однородной пористой структурой. Влияние способа обработки волокнистых матриц на текстурные свойства полученных керамических волокон видно из данных, представленных в табл.1.

В частности, в результате ультразвукового воздействия на целлюлозные матрицы наблюдается увеличение общего объема пор, объема микро- и мезопор волокнистого Al_2O_3 в сравнении с образцами, сформованными путем простого иммерсионного смачивания. Удельная площадь поверхности неорганических волокон, полученных из обеих матриц, обработанных с помощью ультразвука, также демонстрирует более высокие значения по сравнению с оксидами, сформованными после иммерсионного смачивания темплатов. Распределение пор по размерам в полученных керамических волокнах приведено на рис.8.

Результаты наглядно демонстрируют увеличенный размер пор в образцах после ультразвуковой обработки темплатов. Кроме этого, интенсификация пропитки ткани способствует получению волокон Al_2O_3 с более узким распределением пор по сравнению с образцом, сформованным после иммерсионного смачивания биотемплата. Модальные значения на распределении для образцов, сформованных из ткани с помощью ультразвука и без него, составляют 8 и 10 нм соответственно. Волокнистые неорганические материалы, сформованные из листовой целлюлозы, имеют схожее распределение пор по размерам с модой около 8 нм.

4. Заключение

Биомиметическим методом получены мезопористые керамические волокна Al_2O_3 с использованием в качестве матриц целлюлозы древесной массы в виде листового материала и хлопка в виде ткани. Полученные после прокалывания образцы α -корунда губчатой текстуры,

состоящие из агрегированных частиц, сохраняют вытянутую структуру волокон, подобную исходному биотемплату.

Интенсификация пропитывания природных волокнистых материалов ультразвуковыми воздействиями существенно ускоряет процесс и способствует повышению степени заполнения капиллярно-порового объема исходной матрицы. Эффект от использования ультразвука достигается практически сразу, с первых секунд обработки, что значительно сокращает время пропитки.

Алюмооксидные волокнистые системы, полученные с применением интенсифицирующего воздействия на темплат — целлюлозу из древесной массы и целлюлозу хлопка — имеют более высокие показатели по удельной поверхности и объему пор по сравнению с волокнами оксида алюминия, полученными методом иммерсионного смачивания.

Благодарность. Рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Acknowledgements. X-ray diffraction analysis was performed on the equipment center for collective use "Upper Volga Regional Center of Physical and Chemical Research."

Литература / References

1. C. Zollfrank, P. Cromme, H. Scheel, M.H. Kostova, K. Gutbrod, S. Gruber, D. Van Opdenbosch. Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials. **1** (1), 13—25 (2012). DOI: 10.1680/bbn.11.00002
2. T.M. Ul'yanova, N.P. Krut'ko, L.V. Titova, E.S. Paemurd, S.V. Medichenko, O.Yu. Kalmychkova. Fibre Chemistry. **37** (5), 332—337 (2005). (in Russian) [Т.М. Ульянова,

- Н.П. Крутько, Л.В. Титова, Е.С. Паэмурд, С. В Медиченко, О.Ю. Калмычкова. *Хим. волокна*. **37** (5), 16—20 (2005).] DOI: 10.1007/s10692-006-0004-5
3. M. Patel, B.K. Padhi. *J. Mater. Sci.* **25** (2), 1335—1343 (1990). DOI: 10.1007/BF00585446
4. M. Benitez-Guerrero, L. A. Perez-Maqueda, P.E. Sanchez-Jimenez, J. Pascual-Cosp. *Microporous Mesoporous Mater.* **185** (1), 167—178 (2014). DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.11.012
5. A.N. Shigapov, G.W. Graham, R.W. McCabe, Jr H.K. Plummer. *Appl. Catal. A* **210** (1–2), 287—300 (2001). DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00820—6
6. T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang, L.W. M. Lau. *Scripta Mater.* **53** (7), 893—897 (2005). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.06.036
7. К. Е. Перепелкин. *Structura i svoistva volokon. M. Chimiya.* (1985) 208 p. (in Russian) [К. Е. Перепелкин. Структура и свойства волокон. М. Химия. (1985) 208 с.]
8. F.L. Alter Pesockii. *Fhyzicheskiye metody intensivifikacii krashenia i otdelki tekstilnykh materialov. M. Legkaya industriya.* (1979) 71 p. (in Russian) [Ф.Л. Альтер Песоцкий. Физические методы интенсификации процессов крашения и отделки текстильных материалов. М. Легкая индустрия. (1979) 71 с.]
9. T.J. Mason, J.P. Lorimer. *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing.* Wiley-VCH. (2002) 303 p.
10. GOST 27015—86. Paper and board. Methods for determining thickness, density and specific volume. (in Russian) [ГОСТ 27015—86. Бумага и картон. Методы определения толщины, плотности и удельного объема.]
11. GOST 7629—93. Paper and board. Method for determination of ash. (in Russian) [ГОСТ 7629—93. Бумага и картон. Метод определения золы.]
12. A. Majumdar, B.S. Butola, A. Srivastava. *Materials and Design.* **54**, 295—300 (2014). DOI: 10.1016/j.matdes.2013.07.086
13. A. N. Braslavskii, V.V. Darvin, E.S. Roskin, S.N. Ivanova. *Russ J Appl Chem.* **43** (8), 1803—1810 (1970). (in Russian) [А. Н. Браславский, В.В. Дарвин, Е.С. Роскин, С.Н. Иванова. ЖПХ. **43** (8), 1803—1810 (1970).]
14. T.J. Truex, R.H. Hammerle, R.A. Armstrong. *Thermochimica Acta.* **19** (3), 301—304 (1977). DOI: 10.1016/0040—6031(77)80005—1
15. K.S. W. Sing, D.H. Everett, R.A. W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, et al. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603—619 (1985). DOI: 10.1351/pac198557040603