

УДК 676.16+535.399+535.375.5

СИЛИКАТИРОВАНИЕ ФОРМОУСТОЙЧИВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2020 г. О. Н. Хлебников¹, И. В. Постнова¹, Li-Jen Chen², Ю. А. Щипунов¹, *

¹Институт химии ДВО РАН

проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

²Department of Chemical Engineering, National Taiwan University
Taipei, 106-17 Taiwan

*e-mail: yas@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

Формоустойчивые аэрогели, сохраняющие форму и геометрические размеры в растворах, сформированы из целлюлозы, подвергнутой интенсивной механической обработке в сочетании с замораживанием/размораживанием. Она привела к частичному выделению многочисленных микро/наноразмерных фибрилл, окружающих остатки волокон. Их переплетение способствовало увеличению механической прочности и устойчивости аэрогелей в растворах. Силикатирование (минерализация) проведено методом золь–гель химии в разбавленных растворах прекурсора – тетраэтоксисилана, максимальная концентрация которого составила 1 мас. %. При этом получены тонкие силикатные покрытия на микро/нанофибриллах, формирование которых показано с помощью ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Исследование механических свойств в режиме сдвигания выявило существенное возрастание механической прочности и снижение упругости аэрогелей в результате их минерализации. Так, модуль Юнга после обработки в 1%-ном растворе прекурсора вырос на порядок величины, а протяженность линейного участка зависимости напряжения от деформации уменьшилась. В то же время наличие тонкого силикатного покрытия на микро/нанофибриллах не сказывалось на механических свойствах аэрогелей, помещенных в водный раствор. Это может объясняться пластифицирующей ролью воды, абсорбируемой гидрофильной целлюлозой.

DOI: 10.31857/S0023291220040047

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели были впервые изготовлены и охарактеризованы Kistler в 1931 г., который наряду с неорганическими материалами взял также ряд биополимеров, включая целлюлозу. Если из первых они были успешно сформированы, и метод получил широкое признание, то попытка использовать вторые оказалась безуспешной [1]. В частности, целлюлозные аэрогели были недостаточно механически прочными, отсутствовала эластичность, и они не держали форму. Главный недостаток, однако, выявился при изучении воздействия воды. Смачивание приводило к дальнейшему ухудшению механических свойств и полной потере формоустойчивости, а при высушивании аэрогели сжимались до пленки или жесткой бесформенной массы.

Создание устойчивых целлюлозных аэрогелей стало возможным после работ Turbak с соавт., взявших несколько патентов и опубликовавших статью в материалах конференции в 1983 г. [2, 3].

Они пропустили целлюлозу через промышленный молочный гомогенизатор, в котором на выходе создавался перепад давления порядка 550 атм, что обусловило гидродинамическое фрагментирование волокон. В результате интенсивной и многократно повторенной механической обработки образовалась гелеобразная масса из микро/наноразмерных целлюлозных волокон, не оседающих в воде. Из нее удается изготовить гомогенные аэрогели с улучшенными механическими характеристиками. В нашей работе [4] упрощен подход Turbak с соавт. Менее интенсивная механическая обработка, проводимая с помощью лабораторного диспергатора, сочеталась с замораживанием/размораживанием системы. В этом случае также отделились микро/наноразмерные фибриллы в количестве, необходимом для формирования довольно устойчивой дисперсии целлюлозы в воде. Из нее затем были изготовлены формоустойчивые аэрогели. Хотя они сохраняли форму в воде и после высушивания, смачивание приводило к рез-

кому понижению механической прочности. Однако аэрогели все еще оставались достаточно механически прочными для того, чтобы их можно было обрабатывать методами растворной химии. Это было показано в следующей нашей работе, в которой синтез полиуретана был осуществлен *in situ* на фибриллах целлюлозы, что привело к увеличению механической прочности аэрогелей более чем на два порядка согласно измеренному модулю Юнга [5].

Один из перспективных методов улучшения механических свойств целлюлозных аэрогелей и создания новых гибридных материалов, которые относятся к числу нанобиокомпозитов [6], является минерализация. Она заключается в нанесении неорганических покрытий на волокна и фибриллы [7, 8]. В живой природе подобные материалы встречаются повсеместно. В качестве примера можно привести костную ткань, ракушки моллюсков, диатомовые водоросли, рисовую шелуху [9–14]. Наряду с другими уникальными свойствами они характеризуются высокой механической прочностью. Силикат¹ является одним из основных минерализующих компонентов. При этом в живой природе в результате биоминерализации каждый год синтезируется порядка 7×10^9 тонн силиката, а мировое промышленное производство составляет только 10^6 тонн [15]. Формирование нанобиокомпозитов минерализацией биополимеров является распространенным подходом. Он используется также и в случае целлюлозы, включая аэрогели. Минерализация позволяет решить самые разные задачи, начиная от наиболее очевидных — улучшения тех или иных свойств, например механических, — до создания новых функциональных материалов, что приводит к расширению областей применения этого полисахарида [7, 8].

В настоящей работе сформированы целлюлозные аэрогели, сохраняющие форму и геометрические размеры в водных растворах, и затем проведена их минерализация силикатом (силикатирование) методом золь–гель химии. Варьированием условий в ходе процесса достигнута его оптимизация на разных стадиях. Он начинался с гидролиза прекурсора, инициируемого добавлением кислоты, в то время как последующие реакции конденсации проводились в нейтральной или щелочной области, смещение в которую осуществлялось сдвигом pH. При этом реакционная смесь нагревалась, что обусловило более глубокое

протекание процесса с образованием большего числа силоксановых связей Si–O–Si.

Подкисление/подщелачивание, нагрев до 80–90°C и формирование силикатного покрытия не привели к потере формы и распаду целлюлозных аэрогелей, сформированных в настоящей работе. Установлено, что минерализация значительно улучшила их механические свойства. Предложенный метод может найти применение для формирования механически прочных высокопористых нанобиокомпозитов с плотностью менее 0.1 г/см³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве источника целлюлозы была взята вата, которая не подвергалась отбеливанию и не содержала добавок, придающих белизну. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) и мочевины были приобретены в компании Sigma-Aldrich. Соляная кислота имела квалификацию “х. ч.”. Все реактивы использовали без проведения дополнительной очистки. Деионизованная вода подготовлена на установке Rios-Di Clinical (Millipore).

Изготовление аэрогелей из микро/нанофибриллярной целлюлозы

Вату предварительно очистили от возможных жировых загрязнений промывкой в ацетоне. Волокна нарезали на кусочки длиной 5–7 мм. Они были подвергнуты интенсивной механической обработке по модифицированной методике, предложенной ранее [4]. Ее проводили на высокоскоростной роторной мельнице Laboratory High-Speed Rotor Mill/Grinder CIT-FW100 (Coll-Ibt Tech, США). Из-за сильного разогрева время обработки было ограничено одной минутой. В этом случае температура не превышала 60°C. Диспергируемую массу сразу заливали жидким азотом и оставляли на воздухе для оттаивания. Чередование интенсивной механической обработки с замораживанием/оттаиванием приводило к частичному отделению микро/наноразмерных фибрилл от волокон целлюлозы, содержание которых оказывалось достаточным после минимальных пяти циклов. Полученную массу заливали водой, помещали в ультразвуковую баню на 30 мин, а затем обрабатывали в высокоскоростном гомогенизаторе Yellowline DI 25 Basic Homogenizer (IKA-Werke, Германия) в течение 5 мин. Подготовленную таким образом дисперсию обработанной целлюлозы замораживали и помещали в лиофильную сушку Laboratory Freeze Dryer Stellar (Millrock Technology, США). Полное удаление воды достигалось за 3–4 дня.

¹ Под силикатом подразумевается диоксид кремния, содержащий какое-то количество связанной и адсорбированной воды, состав которого можно изобразить формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой продукт частичной дегидратации поликремниевых кислот, получаемых в ходе золь–гель синтеза. Этот термин используется преимущественно в англоязычной литературе, но все чаще встречается также и в российских публикациях. По смыслу он аналогичен “сيليкагелю”.

Минерализация аэрогелей

ТЭОС в концентрации 0.25, 0.5 или 1.0 мас. % растворяли в воде в присутствии 3 мас. % мочевины, а затем добавляли соляную кислоту. Значение pH смеси находилось между 2 и 3. Аэрогели помещали в приготовленную реакционную смесь на 20 мин, после чего ее выдерживали в вакуумном шкафу 30 мин. После вакуумирования реакционную систему оставляли при комнатной температуре на сутки, а затем помещали в сушильный шкаф с температурой 80°C на 24 ч. Реакционную смесь сливали, а аэрогели промывали три раза деионизованной водой перед сушкой в сушильном шкафу при 40°C. После всех указанных обработок и полного высушивания форма аэрогелей не изменялась, а уменьшение геометрических размеров составляло менее 10%. При обработке в растворах с разной концентрацией прекурсора во всех случаях выдерживалось одинаковое соотношение между количествами раствора и аэрогеля.

Определение плотности

Плотность образцов определяли по результатам взвешивания на аналитических весах и измерения объема. В последнем случае использовали прибор Envelope Density Analyzer GeoPyc 1360 (Micromeritics, США). Определение объема проводили в камере, заполненной легкотекучим псевдожидким составом, который состоял из гидрофобных полимерных частиц диаметром ~1 мм. Они не слипались, имели незначительное трение и легко перемещались по отношению друг к другу, без пустот заполняя камеру при постепенном сдавливании до достижения определенного давления, величина которого регулировалась в приборе. Объем аэрогеля оценивали из разницы, полученной из измерений до и после внесения образца в камеру. Образец мог быть любой формы и геометрии, так как полимерные частицы легко заполняли все пустоты размером более 1 мм. Значение объема получали как среднее из трех измерений при минимальном сдавливании, при котором аэрогель деформировался в минимальной степени.

Механические измерения

Измерения проводили в режиме сдавливания на реометре Нааке Mars III (Thermo Scientific, Германия). Ячейка включала две параллельные пластины диаметром 30 мм с рифленой поверхностью. Определение зазора между ними осуществлялось с точностью 0.01 мм. Скорость сдавливания составляла 0.05 мм/с.

Сканирующая электронная микроскопия

Изображения были получены на автоэмиссионном микроскопе JSM-6700 (JEOL, Япония) и микроскопе Hitachi S-5500 (Япония). Образцы для съемки готовили, как описано в [16].

ИК-спектроскопия

Съемку спектров проводили на ИК-спектрометре IRTTracer-100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне волновых чисел 350–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ при комнатной температуре. Каждый спектр получен усреднением 64 сканирований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Формоустойчивые аэрогели

Частичное выделение микро/наноразмерных фибрилл из волокон целлюлозы способом, описанным в методической части, позволило получить устойчивую дисперсию целлюлозы в воде, из которой затем лиофилизацией были изготовлены аэрогели. На рис. 1а представлена фотография одного из полученных образцов. Он изогнут для демонстрации отсутствия хрупкости. Более подробно механические свойства аэрогелей рассматриваются ниже. О сохранении аэрогелем формы после погружения в воду свидетельствует рис. 1б. Пластина несколько изогнулась, поскольку вес ее после абсорбции воды значительно увеличился, но геометрические размеры остались практически неизменными.

Для сравнения на рис. 1в показан образец аэрогеля, изготовленного из ваты, которая не подвергалась механической обработке. Видно, что пластина обвисла, потеряв форму. При высушивании происходило сжатие образца до жесткого комка. Погружение в воду не приводило к восстановлению исходного состояния, т.е. аэрогель из ваты терял форму необратимо. Это находится в полном согласии с результатами первых экспериментов с аэрогелями целлюлозы [1].

Причина отличий выявляется при изучении структуры аэрогелей с помощью электронной микроскопии. Соответствующие изображения приведены на рис. 2. Исходные волокна целлюлозы не имеют разветвлений и ответвлений (рис. 2а), и их поверхность гладкая (рис. 2б). Благодаря такой структуре число контактов и зацеплений волокон ограничено (рис. 2а), и они могут легко перемещаться по отношению друг к другу. Поэтому аэрогели легко деформируются и разрушаются даже при небольшом механическом воздействии (рис. 1в).

Механическая обработка, проведенная таким образом, что фибриллы, которые составляют во-

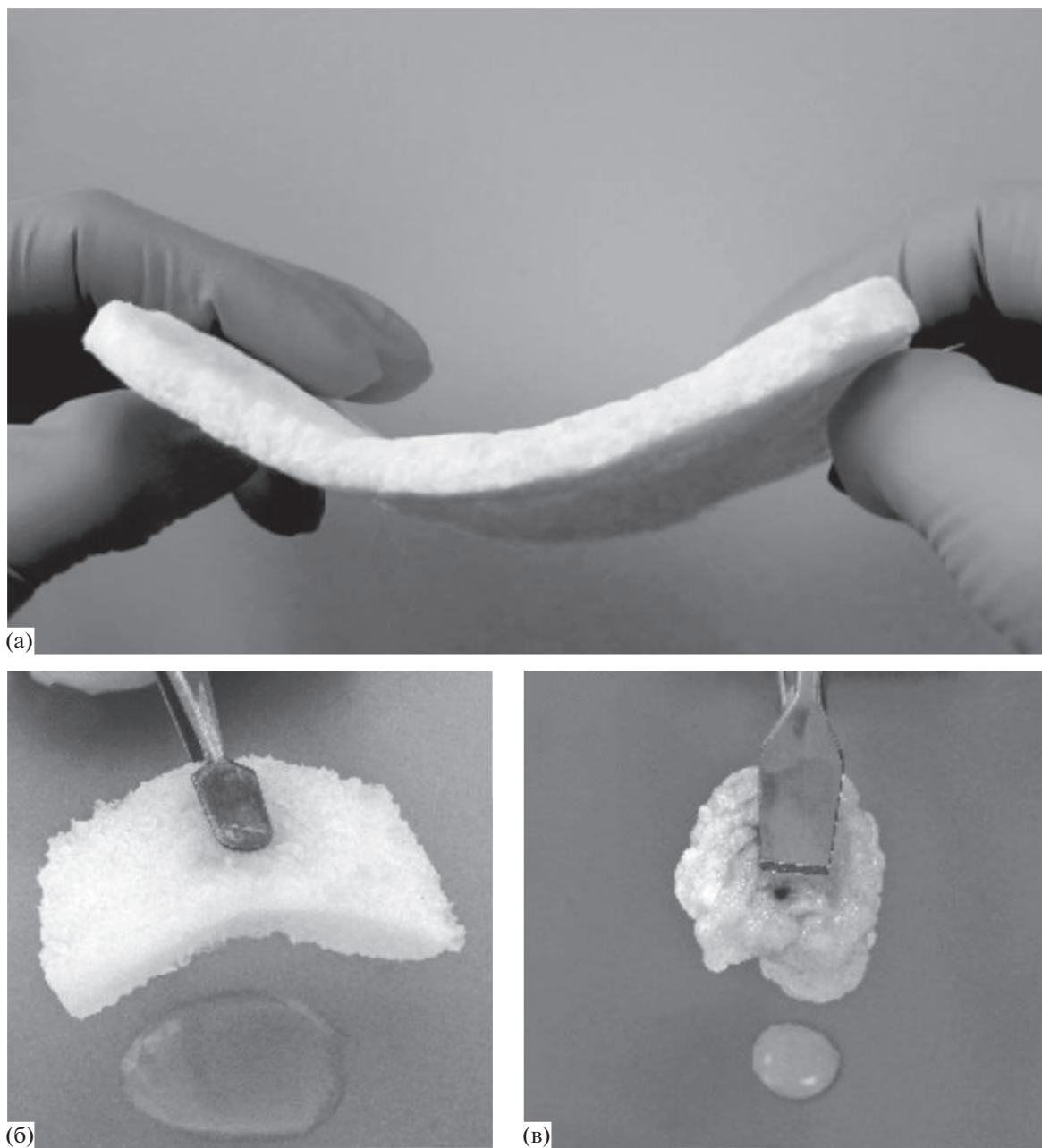


Рис. 1. (а) Пластина аэрогеля, сформированная из микро/нанопибриллярной целлюлозы. Она показана в изогнутом состоянии для демонстрации отсутствия хрупкости. (б) Часть пластины аэрогеля, вынутая из воды, капли которой видны внизу. (в) Образец аэрогеля из ваты, также вынутый из воды.

локна (рис. 2в), отделяются частично, сопровождается формированием структуры из остатков волокон, окруженных связанными с ними многочисленными микро- и нанопибриллами (рис. 2д, 2е). Их переплетение и зацепления (рис. 2г) ограничивают перемещения, что приводит к существенному возрастанию механической прочности [4] и, как результат, к сохранению аэрогелями формы (рис. 1а, 1б).

2. Минерализация аэрогелей

Формоустойчивость аэрогелей, изготовленных из микро/нанопибриллярной целлюлозы, предоставляет возможность для их обработки методами растворной химии [4, 5, 8, 17]. Большие перспективы имеются у минерализации, поскольку сочетание целлюлозы с оксидами металлов позволяет создать нанобиокомпозиты с улуч-

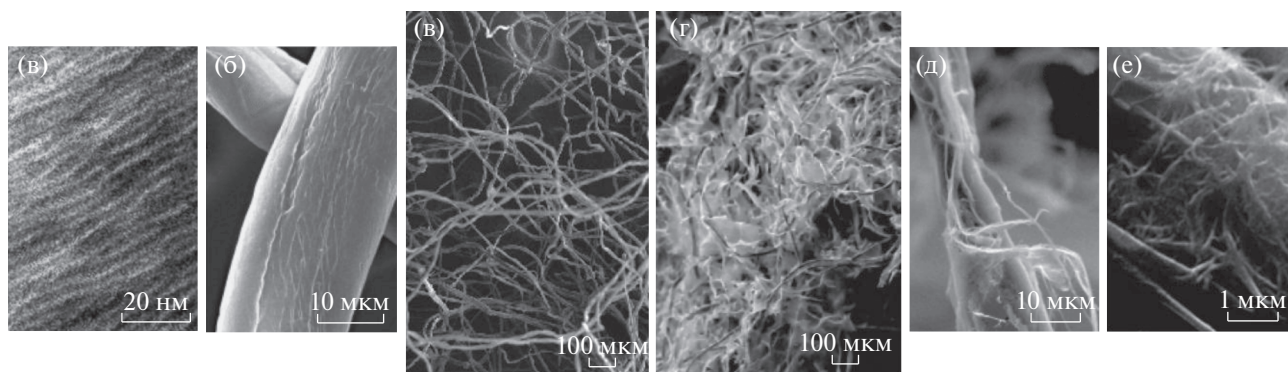
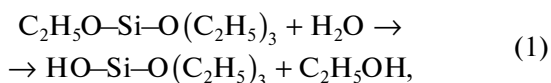


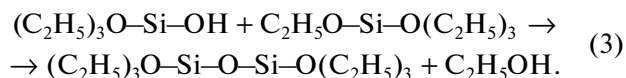
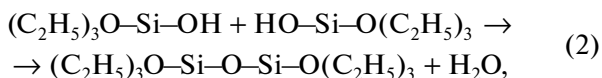
Рис. 2. Изображения исходных волокон хлопка до (а) и после механической обработки (г) по методу, использованному в работе, а также отдельных волокон (б, в) и фибрилл (д, е), полученные при большем увеличении.

шенными и новыми свойствами и функциональностью, которые отсутствуют у самой целлюлозы [8]. Соответственно расширяются области ее применения. В настоящей работе на микро/нано-фибриллы нанесено силикатное покрытие. Силикат $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется целым рядом достоинств — химической инертностью, устойчивостью к кислотам, низкими электро- и теплопроводностью, небольшим коэффициентом термического расширения, достаточно высокой механической прочностью [18–21]. Поэтому он часто используется для нанесения на поверхности самых разных материалов. Покрытия часто получают золь–гель методом, который применен также в настоящей работе.

Золь–гель процесс включает три основные реакции: реакцию гидролиза, которую в случае ТЭОС можно описать уравнением [19, 21–23]



и реакции конденсации

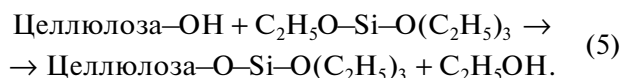
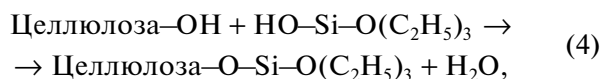


Важной особенностью указанных реакций, которую необходимо учитывать при проведении золь–гель процесса, является разное влияние на них pH раствора. Оптимальной для реакции гидролиза (1) оказывается кислая среда, а для реакций конденсации (2) и (3) — нейтральная. Если прекурсор добавляется в нейтральный раствор, то формирование силиката может потребовать от нескольких дней до нескольких недель [19, 24]. Поэтому процесс запускается добавлением кислоты, а затем pH сдвигается в нейтральную область. Кроме того, число силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ возрастает, и соответственно улучшают-

ся механические свойства силиката, если на завершающей стадии pH сдвигается в щелочную сторону и проводится нагрев реакционной смеси [19, 21, 23, 25, 26].

Все отмеченные факторы, благоприятствующие формированию $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, были приняты во внимание при проведении минерализации формоустойчивых аэрогелей, полученных в настоящей работе. Их помещали в раствор, подкисленный соляной кислотой, с ТЭОС и мочевиной. После выдерживания в нем некоторое время, достаточное для завершения гидролиза, реакционную смесь переносили в сушильный шкаф, нагретый до 80°C . При этой температуре происходил распад мочевины на аммиак и углекислый газ, что приводило к смещению pH в щелочную сторону. Таким способом получено достаточно прочное силикатное покрытие на целлюлозе, которое способствовало, как показано ниже, сохранению формы и улучшению механических свойств аэрогелей.

Следует отметить достоинство целлюлозы как субстрата для силиката. Оно заключается в наличии многочисленных гидроксильных групп, которые могут вовлекаться в реакции конденсации в соответствии с уравнениями [8, 17, 27]



При этом образуется ковалентная связь $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$, которая обуславливает хорошую адгезию силикатного покрытия к целлюлозным волокнам и фибриллам [8].

Важен тот факт, что проведенная минерализация не сказалась существенным образом на форме и геометрических размерах образцов аэрогелей. В качестве подтверждения могут служить данные по плотности. Они приведены в виде диаграммы на

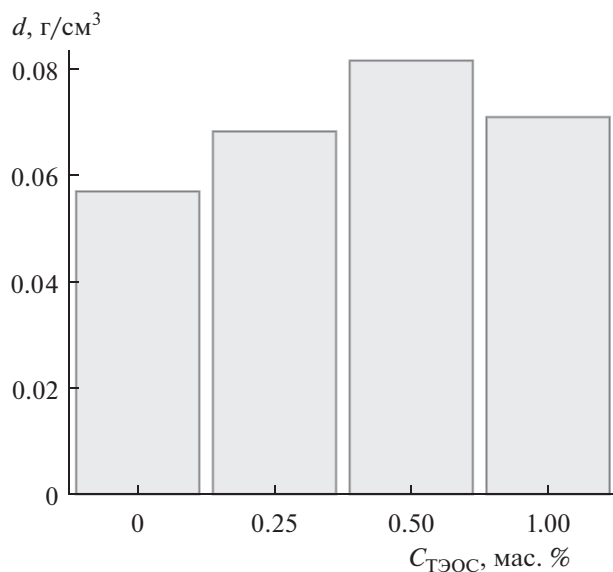


Рис. 3. Плотность аэрогелей после минерализации в растворах с различной концентрацией прекурсора (ТЭОС).

рис. 3. Видно, что по мере увеличения содержания ТЭОС в исследованном диапазоне концентраций плотность аэрогелей несколько возросла. Наибольшее увеличение, с 0.057 до 0.081 г/см³, произошло в случае образца, минерализация которого проведена в растворе с 0.5 мас. % ТЭОС. В остальных двух случаях плотность выросла только до 0.068 и 0.071 г/см³. Это означает, что аэрогель сохранился, хотя до проведения измерений он претерпел ряд обработок, включающих вакуумирование, погружение в кислую среду, изменение pH, нагрев в растворе и высушивание, и подтверждает возможность использования методов растворной химии для его модификации в достаточно жестких условиях проведения эксперимента. Отмеченные небольшие изменения плотности объясняются двумя причинами: 1) формированием на микро/нанопибриллах силиката, имеющего большую плотность, чем целлюлоза, и 2) сжатием аэрогеля, которое, видимо, оказывается незначительным по величине с учетом первого фактора.

Следует отметить, что зависимость плотности от концентрации прекурсора проходит через максимум (рис. 3), хотя можно было бы ожидать постоянного увеличения плотности. Возможное объяснение заключается в хрупкости силиката. С возрастанием концентрации прекурсора на микро/нанопибриллах формируется все более толстое покрытие из $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При достижении критической толщины оно оказывается недостаточно устойчивым. Даже небольшое механическое воздействие приводит к появлению силиката в виде порошка, осыпавшегося с микро/нано-

фибрилл. Он выявляется визуально. Небольшие количества порошка начинают появляться на аэрогеле, обработанном в растворе, содержащем 1.0–1.5 мас. % ТЭОС. Поэтому результаты, приведенные в статье, ограничены 1%-ным раствором прекурсора, в случае которого получается еще достаточно устойчивое тонкое силикатное покрытие.

Визуализация микро/нанопибрилл с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердила наличие на них силикатного покрытия. На рис. 4 приведены две фотографии одного и того же образца, сделанные при разном увеличении. Минерализация аэрогеля была проведена в растворе с 0.25 мас. % ТЭОС. Как видно, уже в разбавленном растворе прекурсора формируется хорошо различимое однородное сплошное покрытие. На левом снимке выявляется ряд частиц силиката, прикрепленных к фибриллам. Их число и размеры возрастают при увеличении содержания ТЭОС в растворе. По всей видимости, они могут отделяться при механическом воздействии, что приводит к появлению порошка $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, осыпавшегося с микро/нанопибрилл, и соответственно к понижению плотности при больших количествах нанесенного силиката (рис. 3).

Дополнительное подтверждение формирования силикатного покрытия на целлюлозных микро/нанопибриллах получено с помощью ИК-спектроскопии. Три спектра приведены на рис. 5. Один (кривая 1) относится к $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированному в отсутствие целлюлозы, другой — к микро/нанопибриллярной целлюлозе до проведения минерализации (кривая 2), третий — к минерализованному нанобиокompозиту, включающему как силикат, так и целлюлозу (кривая 3). Спектр целлюлозы (кривая 2) в согласии с литературными данными [28–30] содержит характерную полосу при 3339 см⁻¹, отвечающую валентным колебаниям связей ОН гидроксильной группы, и полосы при 1432 и 1315 см⁻¹, обусловленные соответственно ножничными и деформационными колебаниями связей групп CH_2 , CH и $\text{C}-\text{O}$. Пик при 1158 см⁻¹ относится к маятниковым деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, а при 1024 см⁻¹ — к деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в глюкозидном кольце целлюлозы. Группа полос в диапазоне 700–400 см⁻¹ приписывается деформационным колебаниям в глюкозидном кольце димерных связей $\text{C}-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ и ряду других, указанных на спектре (рис. 5), а также крутильным колебаниям ($\text{C}-\text{O}$) [28].

Спектр силиката (кривая 1) включает несколько характерных полос, отнесение которых проведено в соответствии с работами [31, 32]. Пики при 1056 и 805 см⁻¹ обусловлены соответственно деформационными и валентными колебаниями связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а при 965 см⁻¹ — связи $\text{Si}-\text{OH}$. По-

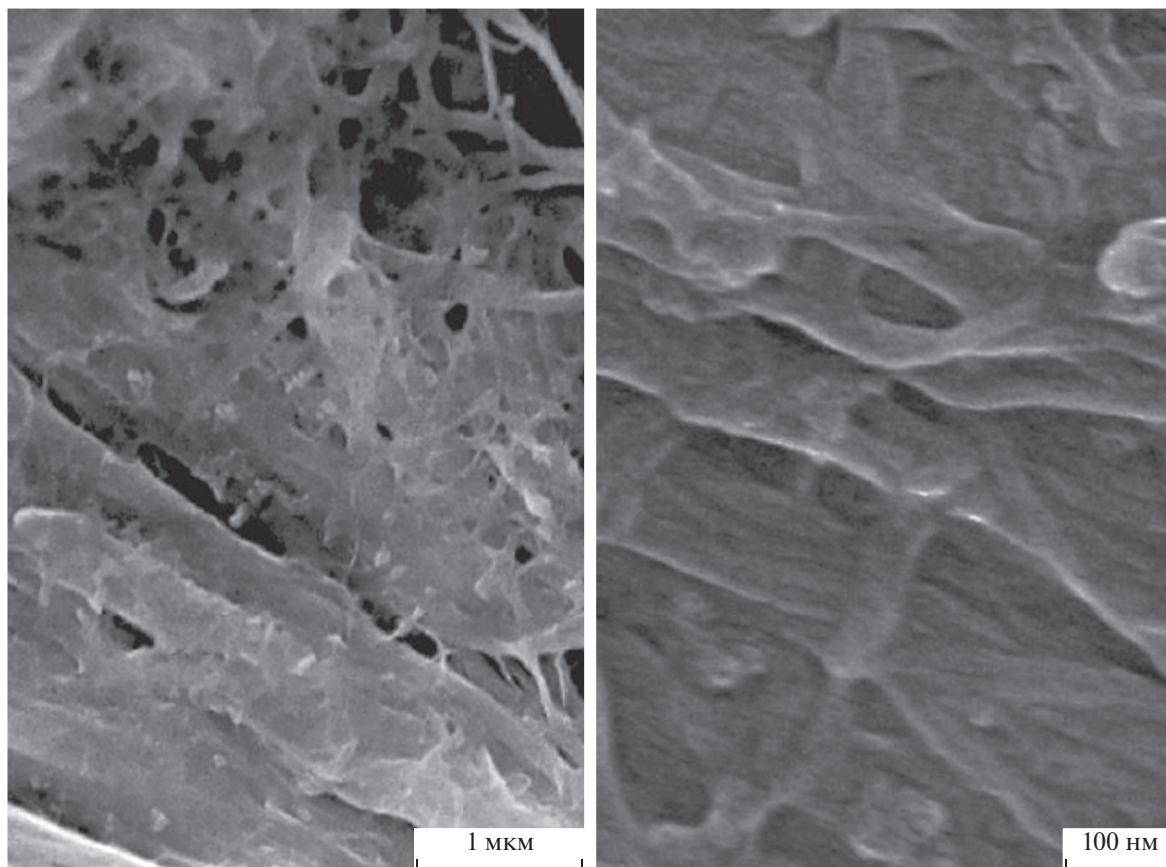


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микро/нанопибрилл, покрытых силикатом. Минерализация проведена в растворе ТЭОС концентрации 0.25 мас. %.

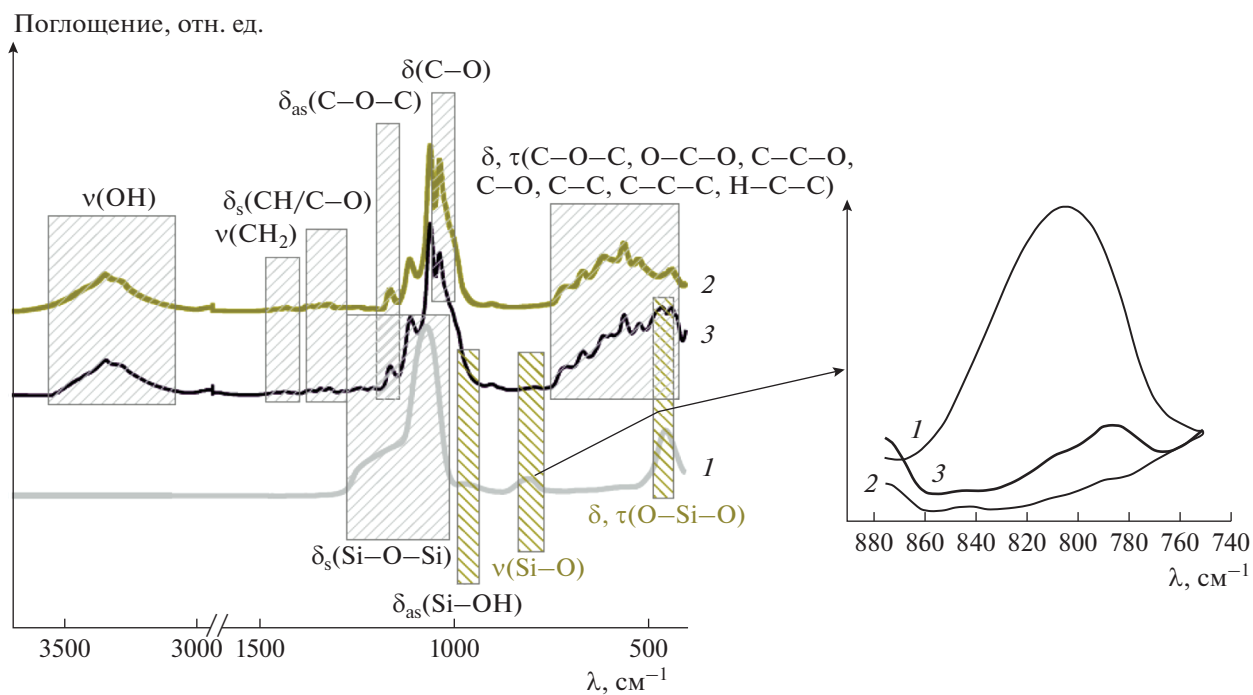


Рис. 5. ИК-спектры $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), целлюлозы (2) и нанобиокмозита целлюлозы с силикатом (3). С правой стороны показана увеличенная часть спектра в диапазоне 890–740 cm^{-1} .

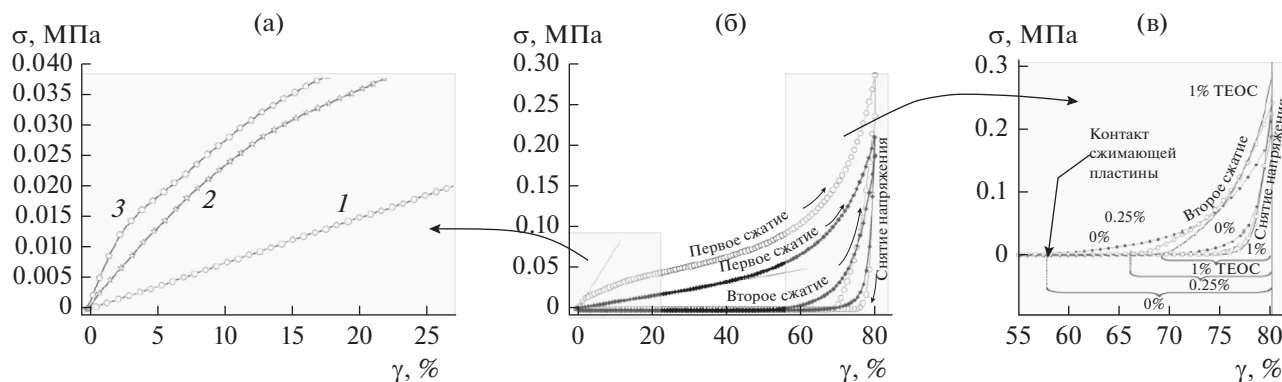


Рис. 6. Зависимость сжимающего напряжения от деформации. (а) Кривые первого сжатия, снятия нагрузки и второго сжатия для исходного аэрогеля (закрашенные точки) и для аэрогеля, обработанного в 1%-ном растворе ТЭОС (пустые точки). Показаны касательные линии к начальным участкам кривых, использованные для определения модуля Юнга по тангенсу угла наклона. (б) Начальные участки кривых первого сжатия для исходного аэрогеля (1) и обработанного в растворе с 0.25 (2) и 1.0 мас. % ТЭОС (3). (в) Конечные участки кривых повторного сжатия тех же трех образцов, для которых приведены данные на рис. 6б. Построения показывают ширину участков с момента касания до завершения сжатия, что использовалось для определения степени восстановления образцов после первого сжатия.

глошение в области 450 см^{-1} относят как к деформационным [31], так и к крутильным колебаниям связей $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ [32]. Следует отметить отсутствие выраженных полос в высокочастотной области. Оно обусловлено подготовкой образца, который был тщательно прогрет при 500°C для избавления от остатков органических соединений, что привело также к эффективному удалению и воды. Это также свидетельствует об ограниченном количестве силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$, что косвенно указывает на высокую степень полимеризации силиката [33].

Спектр нанобиокompозита целлюлозы с силикатом представлен кривой 3 (рис. 5). Вклад целлюлозы в нем оказывается доминирующим. Все ее полосы, отмеченные выше, имеют высокую интенсивность и хорошо выявляются. Что касается силиката, то с наибольшей очевидностью проявляются полосы деформационных колебаний связей $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ при 450 см^{-1} и валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Увеличенная часть спектра в диапазоне $890-740\text{ см}^{-1}$ показана на вставке с правой стороны. На ней хорошо выражены полосы при 810 и 787 см^{-1} на спектре нанобиокompозита, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Вклад $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в спектре в области $900-1300\text{ см}^{-1}$ практически не проявляется из-за большей интенсивности полос, относящихся к целлюлозе. Это может объясняться малой толщиной покрытия из силиката, количество которого оказывается незначительным. Тем не менее, наличие полос $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 810 , 787 и 450 см^{-1} служит дополнительным подтверждением его присутствия в нанобиокompозите, но анализ форм и характера связей на основании полученного спектра оказывается затруднительным.

3. Механические свойства

Зависимость сжимающего напряжения σ от деформации γ показана на рис. 6а для двух образцов: исходного аэрогеля и обработанного в 1%-ном растворе ТЭОС. Деформация выражена в виде $\gamma = [(h_0 - h)/h_0] \times 100\%$, где h_0 — толщина исходного образца, h — толщина сжатого образца. Каждый образец охарактеризован тремя кривыми. Одна соответствует первому сжатию, вторая — снятию нагрузки с такой же скоростью, третья — второму сжатию, которое проводилось через 5 мин после первого цикла. Максимальная деформация образцов составляла 80%. Разрушение аэрогелей не происходило, но и полного их восстановления после снятия нагрузки не наблюдалось. Сохранение структуры целлюлозными аэрогелями после механического воздействия объясняется большим объемом пор и гибкостью фибрилл. Это является одним из основных преимуществ таких аэрогелей перед неорганическими аналогами, которые разрушаются при значениях деформации, равных нескольким или даже долям процента [1, 32].

Аэрогель целлюлозы до минерализации по характеру зависимости σ от γ (закрашенные точки на рис. 6а) можно отнести к эластичным материалам [5]. Вслед за начальным линейным участком следует экспоненциальный рост σ . Как показано в нашей работе [5], экспериментальная зависимость достаточно удовлетворительно описывается уравнением BST (Blatz, Sharda, and Tschoegl) [34]:

$$\sigma = (2E/3n)(\gamma^n - \gamma^{-2n}), \quad (6)$$

где E — модуль Юнга, n — параметр эластичности. Blatz с соавт. получили его при рассмотрении поведения резин при больших механических деформациях, которым подвергались и исследуемые в настоящей работе аэрогели.

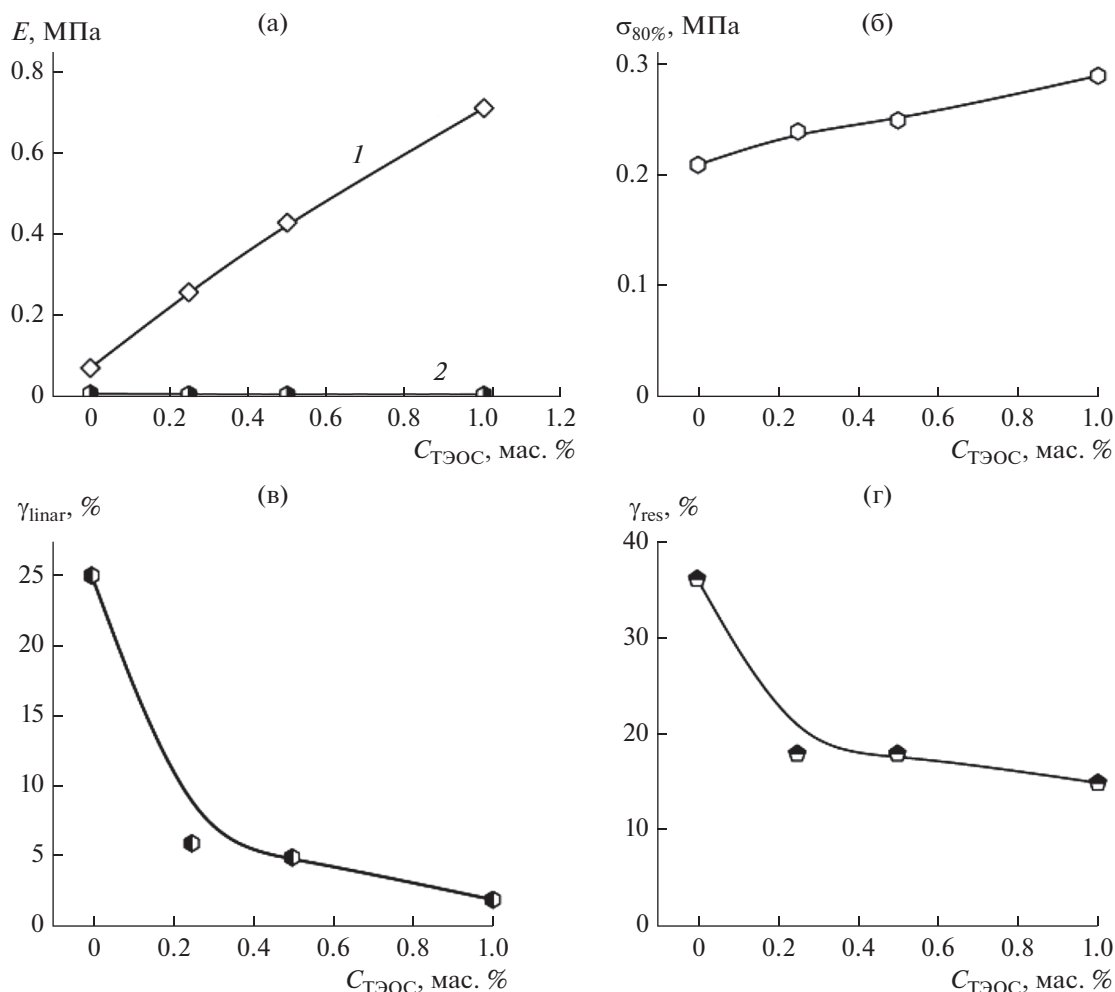


Рис. 7. Зависимости модуля Юнга (а), напряжения сдвливания при 80%-ной деформации (б), протяженности линейного участка выполнения закона Гука (в) и восстановления после первого сдвливания до 80%-ной деформации (г) целлюлозных аэрогелей от концентрации ТЭОС в растворе, в котором проводилось их силикатирование. Пояснения в тексте.

Минерализация приводит к существенному изменению характера зависимости σ от γ . Начальный линейный участок, отвечающий упругой деформации, переходит в нелинейный, на котором сначала наклон кривой резко уменьшается, а затем постепенное его возрастание переходит в экспоненциальный рост. Такое поведение характерно для пластичных материалов, для которых начальная упругая деформация сменяется пластической. Зависимость уже не описывается уравнением (6). При этом видно, что наклон начальных участков кривых на рис. 6б возрастает по мере увеличения степени минерализации (концентрации ТЭОС в растворе), усиливая отклонения от зависимости, описываемой уравнением (6).

Влияние минерализации на механические свойства аэрогелей было охарактеризовано количественно рядом параметров. В частности, из тангенса угла наклона начальных линейных участков,

как показано на рис. 6а, был определен модуль Юнга E в соответствии с хорошо известным уравнением Гука

$$\sigma = E\gamma. \quad (7)$$

Полученные значения E приведены на рис. 7а в зависимости от концентрации прекурсора в реакционной смеси (кривая 1). Видно, что минерализация силикатом привела к значительному возрастанию модуля Юнга аэрогеля, который увеличился практически на порядок величины после обработки в растворе, содержащем 1 мас. % ТЭОС.

Другим параметром, используемым в качестве характеристики механической прочности материалов, является напряжение сдвливания, которое достигается при максимальной деформации (в наших экспериментах равной 80%). Из сопоставления кривых на рис. 6а следует, что оно также возрастает после минерализации. Зависимость

этого напряжения сдвливания, обозначенного как $\sigma_{80\%}$, от концентрации ТЭОС в растворе приведена на рис. 7б. Видно, что $\sigma_{80\%}$ увеличилось, но не так значительно, как модуль Юнга (рис. 7а). Меньшее возрастание параметра $\sigma_{80\%}$ по сравнению с E указывает на ослабление воздействия минерализации на механические свойства аэрогелей при больших деформациях. Эти свойства в большей степени определяются самой целлюлозой. По всей видимости, силикатное покрытие на микро/нанопибриллах, которое является хрупким, растрескивается и, возможно, частично осыпается на начальных стадиях деформации.

Модуль Юнга довольно часто называют также модулем упругости, что объясняется выполнением закона Гука. Он характеризует эластичность материалов, которая выявляется из линейной зависимости σ от γ (уравнение (6)). Протяженность линейного начального участка этой зависимости также иногда используют для оценки упругих свойств. Как видно на рис. 6а, такая линейность в случае целлюлозного аэрогеля выполняется до значений деформации, достигающих $\gamma_{\text{linear}} = 40\%$. Это позволяет рассматривать его в качестве достаточно упругого материала. Минерализация резко ухудшает эластичные свойства аэрогеля. Такой вывод следует из сопоставления кривых на рис. 6б. Так, после обработки аэрогеля в разбавленном растворе прекурсора, содержащем 0.25 мас. % ТЭОС, линейность зависимости σ от γ сохраняется только до $\gamma_{\text{linear}} \approx 6\%$ (кривая 2). Увеличение концентрации раствора прекурсора до 1 мас. % при проведении минерализации приводит к дальнейшему сокращению протяженности линейного участка (кривая 3, рис. 6б). Зависимость γ_{linear} от содержания ТЭОС в растворе представлена на рис. 7в. Из результатов, приведенных на рис. 7а и 7в, следует, что силикатное покрытие на микро/нанопибриллах значительно повышает механическую прочность целлюлозных аэрогелей, но одновременно резко ухудшается их эластичность.

Практически важным параметром, характеризующим механические свойства материалов, является их восстановление после снятия нагрузки. Оно выявляется после ее постепенного снятия и повторного действия сжимающего напряжения. В наших экспериментах первое и второе тестирования на сжатие начинались при одной и той же исходной позиции сжимающей пластины. Толщина не восстановленной части образца определялась по достижении контакта, что позволило затем рассчитать степень его восстановления после первого сжатия. На рис. 6в показаны поясняющие построения. Каждый из трех образцов аэрогелей охарактеризован двумя кривыми: одна представляет изменение σ при снятии нагрузки после первого сжатия, а другая — при втором сжа-

тии (подписаны на рис. 6а и 6в). Из графиков определена степень восстановления, выраженная в процентах и обозначенная как γ_{res} , и отложена в зависимости от содержания ТЭОС в растворе на рис. 7г. Степень восстановления аэрогеля до минерализации составила 35–37%, а после ее проведения упала почти в два раза (рис. 7г). Результат коррелирует с изменением упругости (рис. 7в). Минерализация в обоих случаях (рис. 7г и 7в) обуславливает резкое уменьшение степени восстановления (рис. 7г) и упругости (рис. 7в).

Упругие свойства целлюлозы и материалов на ее основе (рис. 1а) объясняются их пористостью и гибкостью волокон и фибрилл, которые при сдвливании уплотняются, что объясняет большие деформации (до 80%, рис. 6а, 6в) без разрушения материала. Формирование на волокнах и фибриллах жесткого неорганического покрытия из $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, препятствующего изгибу, приводит к наблюдаемому ухудшению эластичности аэрогелей, хотя они сохраняют способность к большим деформациям. Это находится в полном согласии с литературными данными (см., например, [35]).

Результаты воздействия воды на механические свойства целлюлозных аэрогелей (тех же, которые были изучены до погружения в H_2O) представлены кривой 2 на рис. 7а. Вода достаточно быстро впитывается благодаря гидрофильности как целлюлозы, так и силиката. Из приведенного графика видно, что модуль Юнга не возрастает с увеличением содержания ТЭОС, а остается приблизительно на уровне, соответствующем исходному аэрогелю, который не подвергался минерализации. Отсутствие выраженного воздействия силикатного покрытия на механические свойства аэрогеля может объясняться пластифицирующим эффектом воды. При абсорбции она ослабляет взаимодействия между волокнами и фибриллами [36, 37]. Это, кроме того, косвенно свидетельствует о формировании тонкого покрытия и, возможно, не сплошного.

Представляет интерес сопоставить механические свойства аэрогелей, изготовленных в работе, с литературными данными. Они сведены в табл. 1. Для сравнения приведены значения E для аэрогелей, сформированных из волокон, микро/нанопибрилл, наноцеллюлозы и регенерированной целлюлозы. В рассмотренном ряду модуль Юнга варьирует в широких пределах — от 0.002 до 50 МПа. Наименьшие значения получены для наноразмерной целлюлозы, наибольшие — для регенерированной, дополнительно окисленной серной кислотой. В табл. 1 приведены также значения плотности d аэрогелей. Можно отметить наличие корреляция между E и d . Аэрогели с большей плотностью имеют большие значения модуля Юнга. В этой связи представляется важным отметить образцы из волокон целлюлозы и регенериро-

Таблица 1. Плотность d и модуль Юнга E для разных аэрогелей целлюлозы до и после минерализации

Тип целлюлозы	Метод изготовления аэрогеля	d , г/см ³		E , МПа		Комментарии	Ссылка
		без SiO ₂	с SiO ₂	без SiO ₂	с SiO ₂		
Целлюлоза регенерированная, дополнительно окисленная H ₂ SO ₄ (2 M, 20 мин)	Аэрогель сформирован из гидрогеля, приготовленного растворением целлюлозы в растворе LiOH с добавлением мочевины	0.218	0.212 (10% SiO ₂)	50	166	Для минерализации использован метасиликат натрия, подкислением раствора которого получен SiO ₂ · <i>n</i> H ₂ O	[38]
Целлюлоза регенерированная	Аэрогель сформирован из гидрогеля, приготовленного растворением целлюлозы в растворе LiOH с добавлением мочевины	0.14	0.34	12.0	7.9	Минерализация проведена до формирования аэрогеля заменой воды на метанол и затем введением ТЭОС	[39]
Целлюлоза регенерированная	Целлюлозу растворили в смеси ионной жидкости с диметилсульфоксидом, а затем их заменили на этанол. В ходе замены сформировался алкогель, из которого приготовили аэрогель	0.125	0.225	2.8	11.5	Наночастицы силиката импрегнированы в алкогель, а затем сшиты золь–гель методом. Нанобиокомполиты разрушались при $\gamma \approx 60\%$	[40]
Волокна целлюлозы	Выделены пальмовые волокна и затем отбелены хлоритом натрия	0.04	—	0.013	—	Минерализация не проводилась	[41]
Целлюлоза регенерированная	Аэрогель сформирован из гидрогеля, приготовленного растворением целлюлозы в растворе NaOH с добавлением мочевины	0.04	—	0.011	—	Проведена гидрофобизация	[42]
Промышленная наноцеллюлоза	Диаметр наночастиц 20–50 нм	0.0058	—	0.002	—	Минерализация не проводилась	[43]
Микро/наночастицы целлюлозы	Механическая фибриллизация в сочетании с замораживанием/размораживанием	0.056	0.071	0.075	0.71	Минерализация проведена золь–гель методом с помощью ТЭОС	Наши данные

ванной целлюлозы с одинаковой плотностью, исследованные разными авторами. Их аэрогели также имеют близкие механические свойства. Отсюда следует важный вывод, что эти свойства определяются в первую очередь плотностью аэрогеля, а тип использованной целлюлозы имеет вторичное значение.

Корреляция между E и d показана в работе [44] на примере силикатных аэрогелей, авторы которой установили, что $E \sim d^3$. С учетом выявленной ими зависимости значения модуля Юнга для разных аэрогелей, приведенных в табл. 1, получают одного порядка. Это относится и к образцам, изготовленным в настоящей работе.

В табл. 1 приведены также данные для ряда силикатированных аэрогелей. Сопоставление E и d с аналогичными параметрами до минерализации не выявляет какой-либо однозначной корреляции. В большинстве случаев обработка приводила к увеличению механической прочности аэрогелей, однако в работе [39] установлено ее снижение, хотя плотность выросла в 2.4 раза. Liu с соавт. не обнаружили существенного изменения d , но значения E выросли с 50 до 166 МПа [38]. В нашем случае рост плотности составил 27%, а модуль Юнга увеличился больше, чем в других работах, — на порядок величины. Отсутствие корреляции между результатами разных авторов может объясняться различиями как в методах минерализации, так и в структуре образующихся нанобиокмпозитов. Высказанное предположение нуждается, однако, в дополнительном экспериментальном подтверждении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящей работы являлось получение бионанокмпозитов целлюлозы, которые в последнее время привлекают значительное внимание в связи с перспективами их широкого применения в различных областях. В качестве основы были взяты аэрогели. Они изготовлены из целлюлозы, подвергнутой интенсивной механической обработке, сочетающей замораживание/оттаивание. В ее ходе из волокон отделились полностью или частично микро/наноразмерные фибриллы, из устойчивой дисперсии которых в воде лиофилизацией получены формоустойчивые аэрогели. Они сохраняли свою форму и геометрические размеры в водных растворах, что позволило провести минерализацию золь—гель методом с помощью тетраэтоксисилана в качестве прекурсора. Микро/нанофибриллы в ходе этого процесса были покрыты тонким слоем силиката, формирование которого подтверждено с помощью ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что плотность после минерализации увеличилась незначительно (на 27%), но ме-

ханическая прочность, оцененная по модулю Юнга и напряжению при 80%-ном сдавливании, выросла почти на порядок величины. Наличие силикатного покрытия сказалось также на упругости, ухудшив ее заметным образом, что объясняется хрупкостью силиката. Показано, что его воздействие на механические свойства мало заметно, когда аэрогели помещаются в воду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-53-52016-МНТ_а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kistler S.S. // J. Phys. Chem. 1931. V. 36. P. 52.
2. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. Pat. 4374702 USA. 1983.
3. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. // J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1983. V. 37. P. 815.
4. Khlebnikov O.N., Silantev V.E., Shchipunov Y.A. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 214.
5. Verdolotti L., Stanzione M., Khlebnikov O., Silant'ev V., Postnova I., Lavorgna M., Shchipunov Y. // Macromol. Chem. Phys. 2019. V. 220. P. 1800372.
6. Shchipunov Y. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 2579.
7. Boury B., Plumejeau S. // Green Chem. 2015. V. 17. P. 72.
8. Shchipunov Y., Postnova I. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 26. №. 1705042.
9. Mann S. // Nature. 1993. V. 365. P. 499.
10. Addadi L., Weiner S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1992. V. 31. P. 153.
11. Bauerlein E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 614.
12. Currie H.A., Perry C.C. // Ann. Botany. 2007. V. 100. P. 1383.
13. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // Bio-inorganic hybrid nanomaterials / Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 1.
14. Bhushan B. Biomimetics. Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology. Berlin: Springer, 2016.
15. Patwardhan S.V. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 7567.
16. Шипунов Ю.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 654.
17. Postnova I., Khlebnikov O., Silant'ev V., Shchipunov Y. // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. P. 1755.
18. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surfaces Properties, and Biochemistry. New York: Wiley, 1979.
19. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston: Academic Press, 1990.

20. *Hench L.L.* Sol-Gel Silica. Properties, Processing and Technology Transfer. Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1998.
21. *Pierre A.C.* Introduction to Sol-Gel Processing. Boston: Kluwer, 1998.
22. *Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шулова О.А.* Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2007.
23. *Shchipunov Y.A.* // Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials / Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008. P. 75.
24. *Luo Y., Xiao L., Zhang X.* // J. Cult. Herit. 2015. V. 16. P. 470.
25. *Hench L.L., West J.K.* // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 33.
26. *Husing N., Schubert U.* // Functional Hybrid Materials / Ed. by Gomez-Romero P., Sanchez C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. P. 86.
27. *Postnova I.V., Krekoten A.V., Kozlova E.A., Tsybulya S.V., Rempel A.A., Shchipunov Y.A.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 976.
28. *Mathlouthi M., Koenig J.L.* // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1986. V. 44. P. 7.
29. *Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.* Comprehensive Cellulose Chemistry. Fundamentals and Analytical Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
30. *Poletto M., Pistor V., Zattera A.J.* // Cellulose – Fundamental Aspects / Ed. by Van de Ven T., Godbout L. Rijeka: InTech, 2013. P. 45.
31. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester: Wiley, 2016.
32. *Aguiar H., Serra J., Gonzalez P., Leon B.* // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 475.
33. *Zanini M., Lavoratti A., Lazzari L.K., Galiotto D., Pagnocelli M., Baldasso C., Zattera A.J.* // Cellulose. 2017. V. 24. P. 769.
34. *Maleki H., Duraes L., Portugal A.* // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 385. P. 55.
35. *Hubbe M.A.* // Bioresources. 2006. V. 1. P. 281.
36. *Hirn U., Schennach R.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. 10503.
37. *Alaoui A.H., Woignier T., Scherer G.W., Phalippou J.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 4556.
38. *Cai J., Liu S.L., Feng J., Kimura S., Wada M., Kuga S., Zhang L.N.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 2076.
39. *Liu S., Yu T., Hu N., Liu R., Liu X.* // Colloids Surf. A. 2013. V. 439. P. 159.
40. *Demilecamps A., Beauger C., Hildenbrand C., Rigacci A., Budtova T.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 122. P. 293.
41. *Seantier B., Bendahou D., Bendahou A., Grohens Y., Kaddami H.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 138. P. 335.
42. *Nguyen S.T., Feng J.D., Ng S.K., Wong J.P.W., Tan V.B.C., Duong H.M.* // Colloids Surf. A. 2014. V. 445. P. 128.
43. *Guo L.M., Chen Z.L., Lyu S.Y., Fu F., Wang S.Q.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 179. P. 333.
44. *Alaoui A. H., Woignier T., Scherer G.W., Phalippou J.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 4556.