

УДК 541.64:547.458.82

СВЕРХМАЛОПЛОТНЫЕ МИКРОЯЧЕЙСТЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2003 г. В. Г. Пименов*, В. С. Дрожжин**, А. М. Сахаров*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

**Российский федеральный ядерный центр
“Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики”
607190 Саров, пр. Мира, 37

Поступила в редакцию 06.03.2002 г.
Принята в печать 16.09.2002 г.

Методом термостимулированного гелеобразования/кристаллизации в системе ацетат целлюлозы-хлороформ/метанол получены низкоконцентрированные гели и из них с помощью сверхкритической сушки прочные сверхмалоплотные аэрогели с плотностью 1.5–9 мг/см³ и средним размером пор 2.3–19.7 мкм. Разработан метод получения ацетата целлюлозы с уникальными гелеобразующими свойствами.

В начале 80-х годов появился новый класс малоплотных микроячеистых пеноматериалов, сочетающих небольшую плотность (20–100 мг/см³) и однородную изотропную ячеистую микроструктуру с размерами пор не более 30–35 мкм [1, 2]. При получении таких пен применяют новый подход, основанный на использовании контролируемого фазового разделения в полимерных растворах. Для этого в системе введением нерастворителя, изменением температуры или проведением химической реакции [3, 4] инициируют фазовый распад с формированием непрерывного однородного низкоконцентрированного геля. Если из такого геля удалить растворитель с помощью сушки в сверхкритических условиях, полимерную матрицу можно изолировать в виде малоплотной микроячеистой пены (аэрогеля). Требования к подобным пенам постоянно ужесточаются и в настоящее время стоит задача по получению сверхмалоплотных (плотность 1–10 мг/см³) пен со средним размером пор не более 1 мкм [5]. На сегодня самыми перспективными представителями сверхмалоплотных пен являются триметилолпропантиакрилатные (ТМПТА) пены [6–8] с плотностями до 1–2 мг/см³. При всех преимуществах эти пены имеют существенный недостаток – неудовлетворительные механические свойства, что предопределяет их использование только в оболочках. Радикально

улучшить механические свойства пен позволяет подход, заключающийся в создании композиционных пен. При этом сначала формируется достаточно прочная широкопористая матрица, поры в которой заполняются менее прочной и более тонкой пеной. Самый известный представитель такого рода пен – полистироло-резорцино-формальдегидная (ПС-РФ) пена [9, 10] – имеет, к сожалению, слишком большую плотность, так как до настоящего времени не удалось радикально понизить плотность ни ПС-, ни РФ-матриц. Сейчас, когда методика получения ТМПТА-аэрогелей отработана очень хорошо, появилась реальная возможность вернуться к созданию сверхмалоплотных композиционных пен. Необходимо только решить вопрос о получении качественной сверхмалоплотной основы – достаточно жесткого носителя для деликатного ТМПТА-аэрогеля.

Помимо ТМПТА-пен, из исследованных на сегодня аэрогелей в разряд сверхмалоплотных попадают пены из агарозы (0.7 мг/см³), метилцеллюлозы (7 мг/см³), поликарболовой кислоты (6 мг/см³) и гуар гума (3 мг/см³) [3, 4, 11]. Из приведенного перечня видно, что большей частью – это водорастворимые природные полисахариды. Основное затруднение при работе с ними – их гидрофильная природа. Такие пены недостаточно стабильны на воздухе и для своего обращения требуют особых условий. Проблематично, что эти полисахариды можно модифицировать с признаком им гидро-

E-mail: pimenovv@mail.ioe.ac.ru (Пименов Владимир Григорьевич).

фобности и полным сохранением всех гелеобразующих свойств [12]. Более перспективно обратиться к уже известному производному, обладающему свойствами застудневать в растворе. По-видимому, здесь вне конкуренции ацетат целлюлозы (АЦ). Гелеобразующие свойства АЦ хорошо известны и их в свое время интенсивно исследовали [13–15]. Что касается АЦ-пен и аэрогелей, то известно, что АЦ одним из первых использовали для получения лазерных малоплотных микроячеистых пен (инверсионный метод Rinde [16]) еще в 1975 г. Впоследствии были сделаны попытки получить качественные АЦ-пены методом термостимулированного фазового распада растворов АЦ в бензиловом спирте [17], но, по-видимому, дальнейшего развития они не получили, поскольку понизить их плотность менее 28 мг/см³ не удалось. Причины неудачи авторы [17] не рассматривали, хотя макромолекулы АЦ являются жесткоцепными и в растворе должны иметь очень низкий порог прекрывания с формированием низкоконцентрированных гелей (до ~0.2 мг/мл).

На наш взгляд, дело заключается в следующем. АЦ является одним из немногих полимеров, растворимость которого резко изменяется в зависимости от степени замещения. Если при работе не учитывать этого обстоятельства и использовать готовый промышленный продукт с усредненной степенью замещения, нет уверенности, что весь потенциал гелеобразования АЦ в данном растворителе будет выявлен. Иначе говоря, при получении гелей АЦ с минимальными концентрациями необходимо очень точное соответствие используемого растворителя степени замещения применяемого АЦ. Мы решили проверить это предположение, ацетилируя целлюлозу и исследуя ее способность образовывать низкоконцентрированные гели с конечной целью получить аэрогель с минимальной плотностью.

Известно, что по мере ацетилирования образующийся АЦ начинает растворяться в ацетилирующей смеси по достижении содержания ацетильных групп 40% и выше [13]. Затем АЦ начинает растворяться в смеси хлороформа и спирта и, наконец, когда степень ацетилирования приближается к триацетату, он становится растворимым в чистом хлороформе. Таким образом, доведя степень замещения при ацетилировании до промежуточной, т.е. такой, когда АЦ уже в значительной мере потерял растворимость в смеси хлоро-

форм–спирт, но еще с трудом растворяется в чистом хлороформе, можно получить АЦ, растворы которого будут очень чувствительны в отношении фазового распада при изменении как температуры, так и качества растворителя. Интуитивно можно ожидать, что растворы такого АЦ, возможно, будут способны образовывать низкоконцентрированные гели. Руководствуясь такими соображениями, было решено получать АЦ с разной степенью замещения в процессе прямого ацетилирования целлюлозы, проверяя гелеобразующие свойства полученных образцов в простом тесте – поведение раствора в хлороформе при введении в него равного объема метанола (нерасторовителя). Для получения АЦ был использован метод, аналогичный приведенному в работе [18]: ацетилирование целлюлозы уксусным ангидридом в уксусной кислоте при катализе концентрированной серной кислотой. АЦ с разным временем ацетилирования растворяли в горячем хлороформе. После добавления равного объема метанола (конечная концентрация раствора 30–40 мг/мл) пробирку оставляли охлаждаться на воздухе. Формирование геля идентифицировали по поведению мениска. Последний при наклоне пробирки или неподвижен (прочные гели), или несколько запаздывает (слабые). Было установлено, что по достижении определенного времени ацетилирования наступает период, когда растворы при охлаждении начинают образовывать прочные голубоватые (концентрация более 20 мг/мл) или совершенно прозрачные (менее 10–15 мг/мл) гели, причем застудневают даже очень разбавленные растворы (1–2 мг/см³); застудневание термообратимо. При концентрациях 30–40 мг/мл температура застудневания соответствовала комнатной (22–25°C), при более низких концентрациях (1–2 мг/мл) растворы приходилось охлаждать до 0°C. Время достижения оптимальных гелеобразующих свойств зависит от условий проведения реакции (методики активирования целлюлозы, порядка введения реагентов, количества катализатора, температуры реакции и т.д.). В работе в качестве источника целлюлозы использовали вату хлопковую медицинскую нестерильную, уксусную кислоту ледянную (х. ч.), уксусный ангидрид (ч.) и серную кислоту (х. ч.). Для определения точной концентрации (так называемый сухой остаток) полученного раствора АЦ использовали метод сублимационной сушки замороженного геля с досушкой при 35–45°C.

Характеристики полученных АЦ-аэрогелей

Концентрация раствора, мг/мл	Отношение CH ₃ OH : CHCl ₃ в растворе	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, мкм
8.80	1.30	125.9	3.61
8.02	1.25	223.2	2.34
7.04	1.30	131.2	4.33
6.42	1.25	189.0	3.30
6.03	1.0	160.4	4.14
5.06	1.80	148.2	5.33
5.0	1.60	280.3	2.85
4.89	1.70	250.9	3.26
4.81	1.25	223.1	3.73
4.02	1.0	155.3	6.41
3.21	1.25	181.0	6.88
1.76	1.32	142.8	15.92
1.44	1.27	141.2	19.67

Для получения образцов из навески АЦ готовили горячий раствор в смеси хлороформ–метанол с требуемой концентрацией полимера (от 1 до 10 мг/мл). При охлаждении раствора формировался гель, жидкую фазу из которого удаляли стандартным методом сверхкритической сушки с использованием жидкой углекислоты [19]. Аэрогели имели белый цвет и были прозрачны в тонких (1–3 мм) слоях. Пены были достаточно прочны даже при плотности 2 мг/см³. Удельную поверхность полученных аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции криптона [20]. Плотность аэрогеля оценивали по загрузке, т.е. исходя из концентрации исходного раствора. Средний диаметр пор рассчитывали из плотности аэрогеля и его удельной поверхности [21].

Общепризнано, что застудневание растворов АЦ связано с локальной кристаллизацией макромолекул. Этот механизм достаточно подробно изложен в монографиях Папкова [14, 15]. В соответствии с ним главное – это наличие в макромолекулах небольшой последовательности регулярно расположенных звеньев. Считается, что достаточно иметь подряд 10–12 таких элементарных звеньев,

чтобы раствор приобрел способность локально кристаллизоваться. При этом вероятность флуктуационного образования зародышей кристаллов и скорость их разрастания малы, что ведет к малой скорости установления равновесия и соответственно к малой вероятности механического разделения фаз. В результате образуется сплошная сетка макромолекул, взаимосвязанных локальными кристаллитами. ММ и полимолекулярность, как правило, не сказываются на форме и положении кристаллитов вовлекаются цепи независимо от их длины. В растворе, где макромолекулярные клубки перекрываются, предпочтительнее образование геля. При отсутствии достаточных контактов между макромолекулами (сверхнизкие концентрации) может произойти образование трехмерных агрегатов или сшивание макромолекул по типу “на себя” с формированием тонкой дисперсии гель-частиц.

Длительное время исследователи решали задачу предотвращения застудневания реакционных сиропов триацетата целлюлозы [15]. Было установлено, что застудневание можно замедлить путем частичного омыления триацетата: в результате нарушения стереорегулярности в строении полимера уменьшается взаимодействие между молекулами и, как следствие, локальная кристаллизация затрудняется или становится невозможной. Противоположная задача – получение полимера с разориентированной последовательностью звеньев, при которой локальная кристаллизация возможна только в минимальной степени, по-видимому, решена впервые. Судя по полученным данным (таблица), предложенная методика как формирования геля, так и получения “особого” (в смысле способности к гелеобразованию) АЦ вполне себя оправдала. Вероятно, на сегодня – это единственный из несшитых полимеров, образующий неводные гели с такой низкой концентрацией [4, 5]. Можно добавить, что полученный АЦ не является диацетатом, поскольку не растворяется в ацетоне. Скорее всего по степени замещения он представляет собой некую промежуточную форму между триацетатом и диацетатом. Интересно, что его растворы в бензиловом спирте не застудневают. С другой стороны, стандартные промышленные АЦ и триацетат целлюлозы в смеси хлороформ–метанол гели не образуют, и системы распадаются с полным разделением фаз.

Таким образом, предложенный метод управления гелеобразующими свойствами АЦ не только полностью оправдался, но и позволил более чем на порядок уменьшить концентрацию формируемых гелей. Несомненно, эти результаты придется учитывать при оценке нижней концентрации гелеобразования, по крайней мере для полимеров с сильным меж- и внутримолекулярным взаимодействием. Надо полагать, что разработанный подход может быть распространен на ряд других кристаллизующихся полимеров; это позволит в будущем получать малоплотные микроячейистые аэрогели с любыми заданными физико-механическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank T.G., Pendergrass J.H., Cook D.L., Pitts J.H. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1381.
2. Young A.T., Moreno D.K., Marsters R. G. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. № 4. P. 1094.
3. Young A.T. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. № 3. P. 1128.
4. Young A.T. // J. Cell. Plastics. 1987. V. 23. № 1. P. 55.
5. Nazarov W. // Microspheres-Microcapsules and Laser Targets Technology Specialists Workshop. Fundamentals and Applications. Moscow, 1997. P. 50.
6. Nazarov W. // J. Moscow Phys. Soc. 1998. V. 8. № 3. P. 251.
7. Falconer J.W., Nazarov W., Horsfield C.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 1941.
8. Falconer J.W., Nazarov W., Horsfield C.J., Sutton D.W., Rothman S.D., Freeman N.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. № 5. P. 2798.
9. Fung-Ming Kong // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 2. P. 258.
10. Nyitray A.M., Williams J.M. // J. Cell. Plastics. 1989. V. 25. № 5. P. 217.
11. Борисенко Н.Г. Дис. ... канд. физ-мат. наук. М.: Физический ин-т им. Н.П. Лебедева РАН, 1997.
12. Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives / Ed. by Whistler R.L., BeMiller J.N. New York: Acad. Press, 1973.
13. Крюгер Д. Ацетилцеллюлоза и другие органические эфиры целлюлозы. М.: ГОНТИ НКТП, 1938.
14. Панков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
15. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
16. Rinde J.A. Pat. 4,012,265 USA. 1977.
17. Haendler B.L. // Laser Program Annual Report 87, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. UCRL-50021-87. 1988. P. 4.
18. Methods in Carbohydrate Chemistry / Ed. by Whistler R.L., BeMiller J.N. New York: Acad. Press, 1963. V. 3.
19. Laudise R.A., Johnson D.W., Jr. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 79. № 1. P. 155.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: МГУ, 1990.
21. Экспериментальные методы исследования катализа / Под ред. Андерсона Р. М.: Мир, 1972.

Ultra-Low-Density Microcellular Aerogels Based on Cellulose Acetate

V. G. Pimenov*, V. S. Drozhzhin**, and A. M. Sakharov*

*Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

**All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Russian Federal Nuclear Center,
pr. Mira 37, Sarov, 607190 Russia

Abstract—Using thermally stimulated gelation and crystallization in the cellulose acetate–chloroform/methanol system, low-concentration gels are produced; strong ultra-low-density aerogels with a density of 1.5–9 mg/cm³ and average pore size 2.3–19.7 μm are obtained from these gels by way of supercritical drying. A method of producing cellulose acetate with unique gelling properties is elaborated.