

UHLÍKATÉ AEROGELY NA BÁZI CELULÓZY

Štefelová Jana¹, Václav Slovák

¹Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03, Ostrava, +420 721 355 222,
S.Jeanne@seznam.cz

Abstrakt

Uhlíkaté aerogely na bázi celulózy byly připraveny rozpouštěním celulózy nebo acetátu celulózy ve vhodném médiu s následnou polykondenzací za vzniku hydrogelů. Po regeneraci byly sušeny mrazovou sublimací nebo na vzduchu při okolních podmínkách. Různé způsoby přípravy těchto materiálů byly zkoušeny a byl zjištěn vliv odlišných parametrů přípravy na finální vlastnosti aerogelů. Výsledné suché aerogely byly zkoumány metodou TG k zjištění hmotnostních úbytků, dále byly zpyrolyzovány v peci a pomocí adsorpce/desorpce dusíku byly zjištěny hodnoty měrného povrchu, které se pohybovaly v rozmezí jednotek až stovek m²/g.

Klíčová slova: Uhlíkaté aerogely, celulóza, mrazová sublimace, měrný povrch

Úvod

Celulóza je hlavní a obnovitelný zdroj biomasy, je to nejhojnější biomakromolekula, má velmi dobré vlastnosti, mezi které patří biodegradabilita, biorozložitelnost, termická a chemická stabilita [1]. První celulózové aerogely byly připraveny již v 30. letech 20. stol. S. Kistlerem [2] a jejich příprava zahrnuje rozpouštění celulózy ve vhodném médiu, které je schopno rozbít mezimolekulární vodíkové vazby a zároveň ponechat polymerní strukturu celulózy nepoškozenou. Mezi taková rozpouštědla patří např. N-metylmorfolin-N-oxid, 1-butyl-3-metylimidazolium chlorid nebo vodný thiokyanatan vápenatý [3]. Celulózový hydrogel je následně vytvořen pomocí kondenzace malých polymerních částic. Agregace těchto malých částic probíhá procesem sol – gel syntézy, kde jsou nejprve koloidní částice dispergovány v kapalině (sol) a při následné gelaci vzniká houbovitá, trojrozměrná, pevná síť, ve které jsou póry naplněny kapalinou (gel) [4]. Výsledný hydrogel je sušen buď superkriticky [3] nebo mrazovou sublimací [5]. Superkritické sušení je založeno na náhradě rozpouštědla v gelu (nejčastěji etanolu, izopropanolu nebo acetonu) za kapalnou CO₂. Sušení je realizováno zvýšením tlaku a teploty nad kritické hodnoty CO₂ (31°C, 73,8 bar) a pomalým vylučováním superkritické tekutiny z autoklávu [6]. Oproti tomu, mrazová sublimace je dehydratační technika, která je založena na zmrazení materiálu, snížení tlaku a teploty na takové hodnoty, aby voda ze vzorků přímo sublimovala do plynné fáze [5]. Ultralehké a vysoce porézní celulózové aerogely jsou slibné materiály, nabízející široké rozmezí potenciálních aplikací od biomedicíny, kosmetiky až po izolační využití a pokud jsou zpyrolyzovány, tak i využití elektrochemické [7].

Cílem této práce bylo ověřit vliv mrazového sušení a sušení při okolních podmínkách na výslednou porézní strukturu těchto materiálů a také využití síťovadla jako vytvrzovacího média, díky kterému by, i při obyčejném sušení, vnitřní struktura aerogelů zůstala zachována.

Materiál a metody

Pro experimenty byla použita mikrokrystalická celulóza pro sloupcovou chromatografii (Lachema n.p. Brno) nebo acetát celulózy (Sigma Aldrich). Dále byl použit thiokyanatan vápenatý (Sigma Aldrich), oxid vápenatý (Lachema n.p. Brno), thiokyanatan amonný (Lach-Ner), poly[(fenyl izokyanát) co - formaldehyd] (PMDI), DABCO (Sigma Aldrich), aceton, methanol a ethanol p.a čistoty a destilovaná voda.

První sada vzorků byla připravena buď přímo z $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo smícháním 5,6 g CaO, 15,2 g NH_4SCN a 14,4 g H_2O . Směs byla zahřívána na 110°C za úniku amoniaku a poté byl přidán 1 g celulózy. Kalná suspenze byla míchána a držena při teplotě $110 - 120^\circ\text{C}$ po dobu 5 – 10 minut, dokud nebyla veškerá celulóza rozpuštěna. Následně byla směs za horka nalita do skleněných trubiček, překryta ethanolem a při pokojové teplotě probíhala gelace po dobu 30 – 40 minut. Získané gely byly nařezány na tablety a vneseny do koagulačních lázní k regeneraci celulózy. Vzorky louhované v alkoholu byly tímž médiem soxhletovány po dobu 8 hodin a poté vneseny do destilované vody. Voda byla měněna za čerstvou tak dlouho, dokud vodivost roztoku nebyla zanedbatelně nízká a poté byly vzorky podrobeny sušení mrazovou sublimací nebo byly sušeny volně na vzduchu.

Druhá sada vzorků byla připravena rozpouštěním 5 g acetátu celulózy v 35 g acetonu po dobu 24 hodin, kdy směs byla míchána na magnetické míchače. 1 g PMDI byl rozpuštěn v 5 g acetonu a 0,0125 g katalyzátoru DABCO bylo taktéž rozpuštěno v 5 g acetonu. Oba roztoky byly za neustálého míchání přidány k rozpuštěnému acetátu. Výsledná směs byla ponechána při pokojové teplotě po dobu 7 dní, výsledné gely byly sušeny mrazovou sublimací nebo volně na vzduchu.

U obou typů vzorků byla provedena pyrolýza, metodou BET byly stanoveny hodnoty měrného povrchu a termickou analýzou byl sledován hmotnostní úbytek.

Výsledky a diskuse

Vzorky první sady vyráběny z oxidu a thiokyanatanu se lišily způsobem přípravy, množstvím a typem výchozích chemikálií, koagulačním médiem a použitým sušením, veškeré změny jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Chemikálie, koagulační médium, úpravy a typ použitého sušení u vzorku typu 1.

Vzorek	Použité chemikálie	Koagulační médium	Dodatečné úpravy před sušením	Typ sušení
1A	5,6 g CaO, 15,2 g NH_4SCN , 14,4 g H_2O , 1 g celulózy	Ethanol	Louhování v destilované H_2O	Mrazová sublimace
1B 1BN	5,6 g CaO, 15,2 g NH_4SCN , 14,4 g H_2O , 1 g celulózy	Ethanol	Louhování v destilované H_2O	Mrazová sublimace Sušení na vzduchu
1C	11,2 g CaO, 30,4 g NH_4SCN , 28,8 g H_2O , 1 g celulózy	Ethanol	Louhování v destilované H_2O	Mrazová sublimace
1D	5,6 g CaO, 15,2 g NH_4SCN , 14,4 g H_2O , 1 g celulózy	Dest. H_2O		Mrazová sublimace
1E 1F	14,8 g $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10,2 g H_2O , 0,5 g celulózy	Methanol	Louhování v destilované H_2O Louhování v t - butanolu	Mrazová sublimace
1G 1H	10,8 g $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 7,5 g H_2O , 0,55 g celulózy	Methanol	Louhování v destilované H_2O Louhování v destilované H_2O , louhování v t - butanolu	Mrazová sublimace

Většina vzorků typu 1 byla sušena mrazovou sublimací. Sublimační sušení bylo provedeno v aparatuře skládající se ze dvou baněk, které byly vzduchotěsně propojeny. V levé bance byly

prudce zmražené hydrogely drženy při teplotě -20°C – -10°C , zatímco pravá baňka byla chlazená na teplotu -78°C , kde kondenzovala vysublimovaná voda z hydrogelů. Na systém baněk byl napojen rtuťový barometr a olejová vývěva, celá aparatura byla evakuována a tlak byl udržován v rozmezí od 1 do 3 mm Hg sloupce. Vzorky první sady byly sušeny 40 - 60 hodin, vzorky druhé sady 30 hodin.

Aerogely vyráběné z acetátu celulózy byly připravovány tak, jak je uvedeno v sekci 2 - Materiál a metody, vzorky 2A a 2B kondenzovaly ve skleněných trubičkách, zatímco 2C a 2D v autoklávu. U obou typů bylo použito jak sušení mrazovou sublimací (2A, 2C), tak sušení na vzduchu (2B, 2D).

U obou typů aerogelů byla provedena pyrolýza v proudu dusíku (150 – 200 ml/min). Vysušené celulózkové materiály byly zahřívány v peci nejdříve na 100°C , při této teplotě byly drženy půl hodiny, poté byla teplota zvyšována na 500°C rychlostí $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a při této teplotě byly aerogely drženy 1 hodinu. Dále byla provedena termická analýza, kdy byly vzorky 1A – 1D lineárně zahřívány z 30°C až na 1000°C opět s rychlostí ohřevu $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ v proudu dusíku (100ml/min). Vzorky 1E – 1H a vzorky 2A – 2D byly zahřívány s izotermickým krokem, kdy byly nejprve drženy půl hodiny na 30°C a poté byly stejnou rychlostí lineárně zahřívány až na 1000°C taktéž v proudu dusíku. Na analýzu byly použity korundové kelímky a počáteční navážky byly v rozmezí 5 – 10 mg. Z obou metod byly vyhodnoceny hmotnostní úbytky, které shrnuje tabulka 2. Ke zjištění porézních vlastností byly zpyrolyzované uhlíkaté materiály podrobeny adsorpci/desorpci dusíku, kdy ze softwarem zaznamenaného desorpčního píku byla vypočtena hodnota měrného povrchu daného vzorku. Získané hodnoty S_{BET} jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2. Hodnoty hmotnostních úbytků a měrných povrchů vzorků typu 1 a 2.

Vzorek	Hm. úbytek - pyrolýza [%]	Hm. úbytek - termická analýza [%]	S_{BET} [m^2/g]	Vzorek	Hm. úbytek - pyrolýza [%]	Hm. úbytek - termická analýza [%]	S_{BET} [m^2/g]
1A	77,7	88,1	35 - 111	1G	93,5	95,6	77
1B	75,3	86,0	58	1H	94,3	97,8	7
1BN	65,9	73,7	23	2A	79,7	82,0	761
1C	92,6	89,1	2,5	2B	76,6	81,7	641
1D	75,1	86,2	27	2C	82,6	79,4	752
1E	95,2	98,0	94	2D	76,3	80,3	786
1F	92,2	94,7	464				

Ze získaných údajů bylo zjištěno, že izotermický krok nemá prakticky žádný vliv na výslednou ztrátu hmotnosti. Hodnoty získané z termické analýzy jsou vyšší, neboť vzorky byly zahřívány až na 1000°C , zatímco u pyrolýzy v peci byly aerogely zahřívány jen na 500°C . Hodnoty měrných povrchů byly získány se směrodatnou odchylkou $\pm 15\%$ a zhruba odpovídají údajům uvedených v literatuře. Neporézní povrchy mají vzorky 1BN, jehož struktura zkolabovala, a 1C, jelikož sušení mrazovou sublimací bylo nedokonalé. Nízkou hodnotu měrného povrchu vykazuje i vzorek 1H, nejspíše z důvodu velmi nízké navážky. Velmi vysoké hodnoty měrných povrchů ale vykazují všechny 4 vzorky vyráběné z acetátu celulózy, bez ohledu na to, zda byly sušeny mrazovou sublimací nebo volně na vzduchu. Jedno z možných vysvětlení je, že použitý katalyzátor a síťovadlo PMDI dostatečně vytvrzují strukturu, která je stabilní a vlivem kapilárních sil při sušení za běžných podmínek nekolabuje.

Závěr

Byly připraveny 2 sady uhlíkatých aerogelů. Hydrogely byly sušeny buď volně na vzduchu, nebo mrazovou sublimací, přičemž bylo zjištěno, že materiály schnoucí při okolních podmínkách vykazují zanedbatelné hodnoty měrného povrchu vlivem zborcení jejich vnitřní struktury. Mrazová sublimace je proto jeden z možných typů sušení těchto materiálů, díky kterému si zachovávají svůj tvar a porézní vnitřní strukturu. Nicméně při použití síťovadla (PMDI) lze během sušení na vzduchu uchovat vnitřní strukturu nezkolabovanou, a takto připravované materiály po pyrolýze vykazují vysoké hodnoty měrného povrchu (nad 500 m²/g). Zlepšením této metody přípravy aerogelů by se mohlo používat sušení při okolních podmínkách a předejít tak používání časově a technicky náročného mrazového či superkritického sušení.

Poděkování

Děkujeme Ing. Rudolfovi Peterovi za jeho postřehy a zapůjčení technického vybavení.

Literatura

- [1] DENG, M., ZHOU, Q., DU, A., VAN KASTEREN, J., WANG, Y. *Preparation of nanoporous cellulose foams from cellulose - ionic liquid solutions*. Materials Letters, 2009, roč. 63, s. 1851-1854.
- [2] INNERLOHINGER, J., WEBER, H.K., KRAFT, G. *Aerocellulose: Aerogels and Aerogel-like Materials made from Cellulose*. Macromol. Symp., 2006, roč. 244, s. 126 – 135.
- [3] AALTONEN, O., JAUHAINEN, O. *The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions*. Carbohydrate Polymers, 2009, roč. 75, s. 125-129.
- [4] HÜSING, N., SCHUBERT, U. *Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties*. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, roč. 37, s. 22 - 45.
- [5] SURAPOLCHAI, W., SCHIRALDI, D.A. *The effects of physical and chemical interactions in the formation of cellulose aerogels*. Polym. Bull., 2010, roč. 65, č. 9, s. 951-960.
- [6] HOEPFNER, S., RATKE, L., MILOW, B. *Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels*. Cellulose, 2008, roč. 15, s. 121-129.
- [7] SESCOUSSE, R., GAVILLON, R., BUDTOVA, T. *Aerocellulose from cellulose - ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose - NaOH and cellulose - NMMO routes*. Carbohydrate Polymers, 2011, roč. 83, s. 1766-1774.

Abstract

Carbon aerogels based on cellulose were prepared by dissolution of cellulose or cellulose acetate in suitable solvent followed by polycondensation to obtain hydrogel. After regeneration, samples were dried by freeze – drying or dried under ambient condition. Different ways of preparation these materials were tested and influence of these parameters were investigated. Final dry aerogels were pyrolysed in the furnace and studied by TG to determine the weight loss. Values of surface areas were measured by method adsorption/ desorption of N₂, which were in range units to hundreds of m²/g.