

В.В. Гончарук<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>, Л.В. Дубровіна<sup>1</sup>, Д.Д. Кучерук<sup>1</sup>,  
О.В. Набока<sup>2</sup>, І.В. Дубровін<sup>3</sup>

## Вуглець-кремнеземні композити з ацетату целюлози, поліізоціанату та купрум хлориду

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, просп.Академіка Вернадського 42,  
03680, Київ-142, Україна, E-mail: [dubrovina@ua.fm](mailto:dubrovina@ua.fm)

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп.Академіка Палладіна 32/34,  
03680, Київ-142, Україна. E-mail: [vladimir.ogenko@gmail.com](mailto:vladimir.ogenko@gmail.com)

<sup>3</sup>Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ-154,  
Україна, E-mail: [div\\_@ua.fm](mailto:div_@ua.fm)

Карбонізовано сополімер ацетату целюлози с поліізоціанатом, який було синтезовано при одночасному формуванні тривимірних структур як самого сополімеру, так і матриці з пірогенного силіцій діоксиду. Для стимулювання утворення наноструктурного вуглецю в реакційну суміш вводили додатково розчин купрум хлориду. Склад і структуру одержаного вуглець-кремнеземного композиту досліджували методами СЕМ, ЕДРС та РФА. Показано, що в карбонізованому композиті вуглець знаходиться у вигляді покриття на частинках SiO<sub>2</sub> і складається з графіту, графену та аморфного неструктурованого вуглецю. Cu<sup>2+</sup> відновлюється продуктами піролізу органічних складових композиту до кристалів металевого Купруму розміром до декількох мкм.

**Ключові слова:** вуглець-кремнеземні нанокмполімери, поліізоціанат, ацетат целюлози, пірогенний кремнезем, купрум хлорид, карбонізація.

Стаття постуила до редакції 20.03.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Для одержання стійких до впливу середовища сорбентів і мембран з високою селективністю широко використовується модифікація пористих неорганічних матеріалів продуктами піролізу деяких вуглеводнів (метан, пропілен, бензол тощо) або карбонізацією різних, в основному, високомолекулярних сполук. Вуглець, який утворюється на поверхні матриці, формує структури, які визначаються будовою полімерного прекурсору карбонізації та умовами синтезу, а це дозволяє варіювати структурні характеристики кінцевих матеріалів. На результат піролізу впливає не тільки склад прекурсору карбонізації, а і домішки сполук металів, які після відновлення продуктами термолізу до металевих частинок можуть каталізувати структурні перетворення піровуглецю та залишаються у складі одержаного матеріалу. З'єднання неорганічної матриці з нанесеним вуглецевим шаром дозволяє отримати пористі матеріали, які відрізняються високими експлуатаційними властивостями (термо- і хімічна

стійкість, анізотропія теплових, електричних і оптичних властивостей, висока механічна міцність та ін.) [1-4].

Особливе місце серед пористих матеріалів займає силікагель, закономірності формування структури якого докладно вивчені. Золь-гель метод його синтезу з силіцій алкоксидів дозволяє використання як допантів низько- та високомолекулярних органічних модифікаторів. У таких гібридних орґано-кремнеземних матеріалах на молекулярному рівні комбінуються фрагменти SiO<sub>2</sub>, що формують просторову решітку, з фрагментами органічних речовин, які певним чином розподіляються всередині матеріалів [5-6]. Ми використовували для одержання пористих матриць з силіцій діоксиду інший підхід - метод «нанотектоніки», що полягає в отриманні впорядкованої структури з дисперсією сферичних наночастинок. В якості структуроутворюючих компонентів слугували частинки непористого аморфного силіцій діоксиду [7-8].

На відміну від сировини, яку використовують для виробництва різних органічних і полімерних сполук (природний газ, нафта, кам'яне вугілля) і яка,

незважаючи на великі запаси, поступово витрачається, в "інтересах сталого розвитку (sustainable development)" доцільно використовувати сировину з відновлювальних джерел, наприклад, деревину, але вона має склад, що залежить від породи дерева. Використання целюлози ускладнюється її поганою розчинністю у звичайних розчинниках, тому найбільш цікаві з практичної точки зору є її ефіри та естери [9-10].

Раніше ми в матриці з силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду отримали наноструктури вуглецю карбонізацією карбоксиметилцелюлози (КМЦ), а із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом отримали вуглецеві нанотрубки [11-12].

В цій роботі ми продовжили дослідження утворення наноструктур вуглецю із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із пірогенного силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду.

## I. Експериментальна частина

Початковими компонентами слугували промислової ацетат целюлози (АЦ) ( $M_v = 30$  тис., вміст зв'язаної оцтової кислоти 53,1 %), поліізоціанат (ПЦ) марки IsoPMDI92140 (фірма "Elastogran", Німеччина), якій є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату з високофункційними олігомерами та ізомерами (концентрація NCO-груп складає 31 %, середня функціональність  $\sim 2,7$ ), та купрум хлорид  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (хч). Для формування матриць використовували пірогенний кремнезем (силіцій діоксид) А-300 ( $S_{\text{пл.}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (м.Калуш, Україна), який прожарювали при  $600^\circ\text{C}$ . АЦ та  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  розчиняли в ацетоні, використовували розчини АЦ з концентрацією 5 г/дл.

Для утворення сополімеру АЦ з ПЦ в матриці з силіцій діоксиду одночасно змішували розчин АЦ, ПЦ (співвідношення АЦ:ПЦ=1:2 по масі), розчин купрум хлориду та пірогенний кремнезем, який додавали до одержання однорідного гелю. Концентрація  $Cu^{2+}$  по відношенню до АЦ в складала 2 мас.%. Суміш перемішували 15 хв на ультразвуковій бані. Всі зразки висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси, а потім карбонізували при  $750^\circ\text{C}$  в потоці азоту.

Мікрофотографії СЕМ одержано на електронних мікроскопах Philips FEG SEM-XL30 та Leo Ultra 55 FEG SEM (Zeiss). Для проведення дослідження зразки наносили на двосторонню електропровідну липку стрічку. Прискорююча напруга складала 1,5-2,0 кВ. Топографію зразків вивчали в режимі вторинних електронів за допомогою детектору розсіяних електронів с низкою енергією EsB (фільтруючий потенціал 1,3-1,5 кВ).

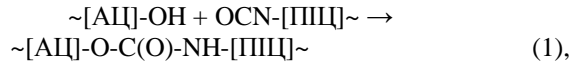
Елементний склад зразків досліджували з застосуванням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за допомогою EDX Oxford Inca System на 10 кВ.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) вуглець-кремнеземних композитів проводили за допомогою

автоматичного дифрактометра ДРОН-3М.

## II. Результати та обговорення

Утворення сополімеру АЦ з ПЦ схематично можна представити наступним чином [13]:



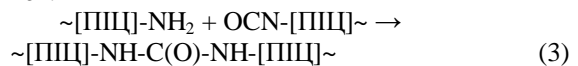
гідроксильні групи в макромолекулах АЦ реагують з ізоціанатними групами ПЦ з утворенням уретанових зшивок між молекулами компонентів.

Оскільки розчинники не висушували перед використанням, вода, яка там присутня, а також вода з кристалогідрату купрум хлориду реагує з NCO-групами ПЦ з утворенням  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_2$ -груп:

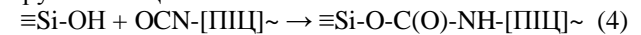


Достатньо велика концентрація молекул  $\text{H}_2\text{O}$  може призвести до утворення значної кількості  $\text{CO}_2$ , який внаслідок високої в'язкості реакційної суміші обумовлює макропористість в гелях, яка потім зберігається в ксерогелях.

Між  $\text{NH}_2$ -групами і NCO-групами ПЦ відбувається реакція з утворенням сечовинних зшивок:



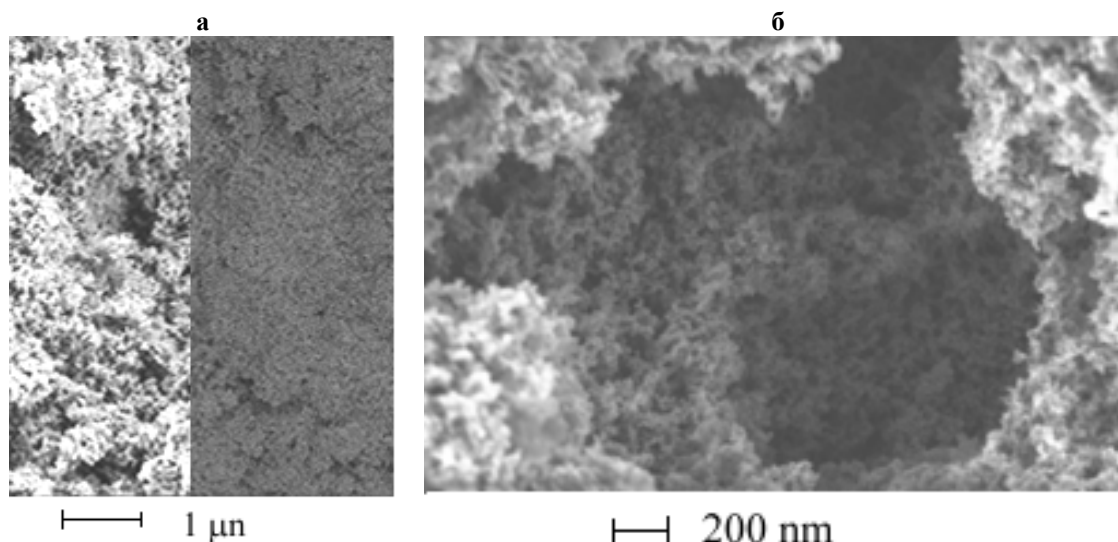
На поверхні частинок пірогенного кремнезему присутні гідроксильні групи, які реагують з NCO-групами ПЦ:



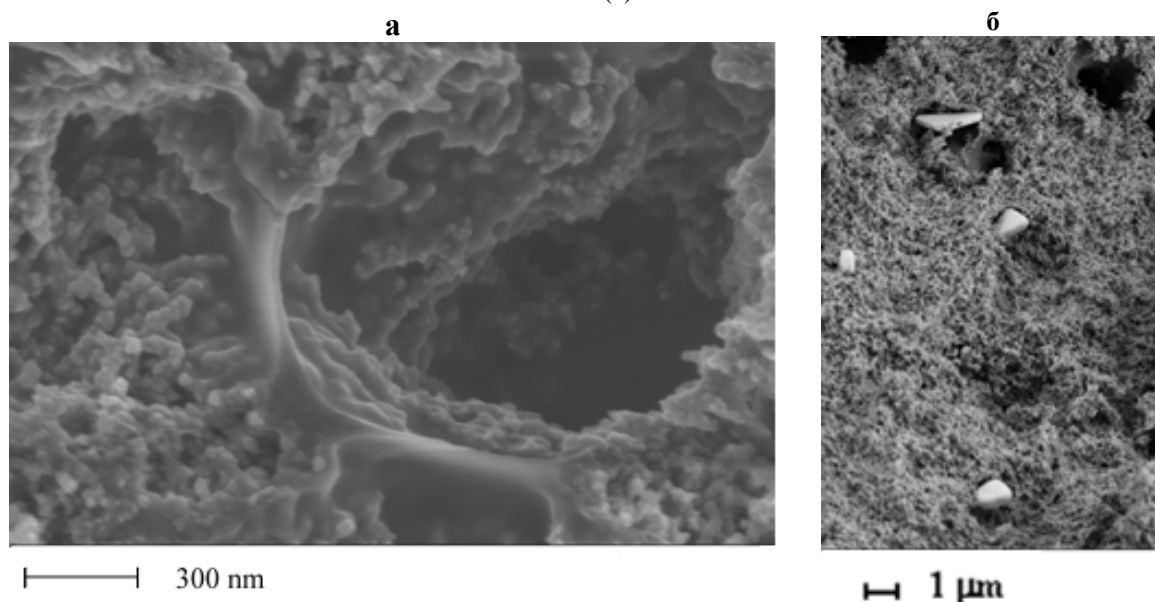
Внаслідок реакцій (1-3) в системі утворюється трьохвимірний сополімер, який є поліуретансечовиною, а в присутності пірогенного кремнезему додатково, внаслідок реакції (4), зв'язан з його поверхнею [6].

За рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) формування сополімеру і матриці із силіцій діоксиду відбуваються одночасно і супроводжуються адсорбуванням вихідних компонентів і продуктів реакцій між німі на поверхні частинок кремнезему. При нагріванні одержаного після висушування ксерогелю йде піроліз з утворенням різноманітних форм вуглецю і низькомолекулярних газоподібних сполук. Після карбонізації зразки набувають чорне забарвлення.

Структуроутворюючим елементом композитів був пірогенний силіцій діоксид (аеросил), який є непористим аморфним  $\text{SiO}_2$  і являє собою сферичні частинки розміром біля 5 нм. Ці первинні частинки утворюють досить стабільні агрегати в 100 – 500 нм, значна частина яких руйнується при ультразвуковій обробці суспензій [5]. Навколо частинок та агрегатів з А-300 формується сополімер АЦ з ПЦ, тобто формується полімер-неорганічний композит, який після карбонізації представляє собою просторову структуру з практично сферичних часток діоксиду кремнію, що покрити шаром нанодисперсного вуглецю і їх розмір складає біля 10 нм (рис. 1). З мікрофотографії, яку зроблено за допомогою детектору розсіяних електронів с низкою енергією EsB (рис. 1,а) також видно, що композит має досить однорідний фазовий склад.



**Fig.1.** SEM images of carbonaceous composite obtained by carbonization of cellulose acetate and polyisocyanate copolymer in silica template: in secondary electron mode (a, b) and with low-loss backscattered electron detector EsB (a).



**Fig. 2.** SEM images of carbonaceous composite obtained by carbonization of cellulose acetate and polyisocyanate copolymer in silica template in the presence of copper chloride.

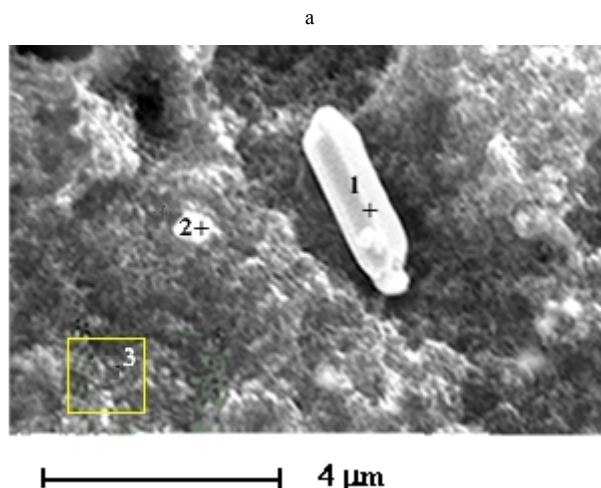
З рис. 2, на якому приведено мікрофотографії пористих композитів, одержаних при карбонізації сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці із силіцій діоксиду в присутності купрум хлориду видно, що на поверхні часток кремнезему утворилось вуглецеве покриття (рис. 2,а), розмір часток кремнезему зріс до 40 нм, але інших вуглецевих структур нема. Крім того, в масі композиту присутні досить великі кристалічні утворення різноманітних форм и розмірів (рис. 2,б).

Дослідження методом ЕДРС (рис. 3) показало, що композит складається із Карбону, Силіцію та Оксигену, співвідношення двох останніх відповідає формулі  $\text{SiO}_2$ , а маса Карбону практично рівна масі  $\text{SiO}_2$  (зображення 3 на рис. 3,а). Кристали належать майже до чистого Купруму (зображення 1 на

рис. 3,а), але на поверхні  $\text{Cu}$  є і Карбон, можливо, це графен. Якщо кристал знаходиться частково в масі композиту, то у зразку спостерігаються всі чотири елемента (зображення 2 на рис. 3,а).

З дифрактограми карбонізованого композиту (рис. 4), який було одержано в присутності купрум хлориду, видно, що в композиті присутня мідь, яка знаходиться у вигляді металевого Купруму, суміш піровуглецю різного складу, включаючи графіт, графени та неструктурований аморфний вуглець (суміщені рефлекси в районі  $2\theta = 22-27$  град,  $42 - 44, 52$  та  $54$  град) і, можливо, фулерени.

Карбон може приймати різні структурні форми, такі як алмаз, графіт (3D), графен (2D), нанотрубки (1D) або фулерени (0D). За винятком алмазу, всі ці



б

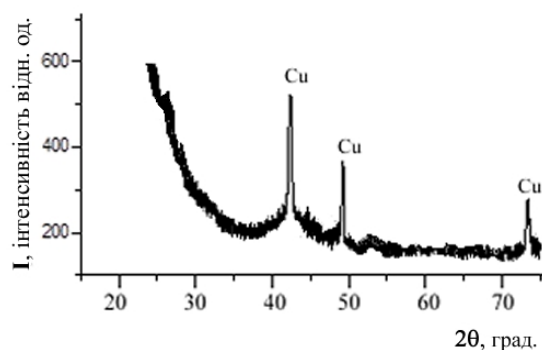
Spectrum processing (spectrum 3): No peaks omitted			Spectrum processing (spectrum 2): No peaks omitted			Spectrum processing (spectrum 1): No peaks omitted		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weigh %	Atomic%
C K	48,54	65,28	C K	8,29	28,13	C K	0,44	2,28
O K	11,80	11,91	O K	2,85	7,27	O K	0,09	0,34
Si K	39,66	22,81	Si K	9,38	13,61	Si K	0,10	0,23
			Cu K	79,48	50,99	Cu K	99,37	97,14
Totals	100,00		Totals	100,00		Totals	100,00	

**Fig. 3.** Results of EDS for carbonaceous composite obtained by carbonization of cellulose acetate and polyisocyanate copolymer in silica template in the presence of copper chloride.

структури є аморфними і базуються на структурі графену. Графен являє собою один лист з гексагональним розташуванням  $sp^2$ -гібридизованих атомів Карбону товщиною в один атом і ця структура дозволяє описати інші алотропні форми Карбону. Графіт складається із стопок графенових листів, нанотрубки утворюються із згорнутого листа, а фулерени утворюються з листа графену, що складається з п'ятикутників і шестикутників [14-16].

Метод хімічного осадження з парової фази (CVD) широко використовується для синтезу графенів на металевих підкладках з міді або ніколу. Купрум є кращим каталізатором, оскільки дозволяє контролювати ріст графену через надзвичайно низьку об'ємну розчинність Карбону в Купрум. У результаті на поверхні Cu може утворитися тільки один шар графену на відміну від Ni, де через сегрегацію та осадження вуглецю утворюється більше, ніж один графеновий шар. Важливу роль в процесі росту графену грає текстура поверхні мідної підкладки і її склад, які можуть дуже відрізнятися в залежності від виробників цих матеріалів. Тому, що поверхневі властивості мідної підкладки сильно впливають на процес росту графену, синтез графенів не відтворюється при використанні різних партій мідної фольги [14-16].

При карбонізації одержаного нами сополімеру АЦ з ПІЦ у присутності купрум хлориду Купрум відновлюється в процесі карбонізації продуктами піролізу, тому її склад не залежить від виробників



**Fig. 4.** XRD of carbonaceous composite obtained by carbonization of cellulose acetate and polyisocyanate copolymer in silica template in the presence of copper chloride .

солі купрум хлориду, а характеристики одержаних кристалів можна контролювати, якщо змінювати умови синтезу сополімеру або процесу карбонізації. В кінцевому результаті одержаний нами вуглець-кремнеземний композит включає в себе всі алотропні форми вуглецю, крім алмазу та закапсульовані в порах кристали Купруму, тому вони не піддаються окисненню.

## Висновки

Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози і поліізоціанату в матрицях з пірогенного кремнезему в присутності купрум хлориду синтезовано вуглецьвмісні композити, що містять в своєму складі металеві частинки Купруму.  $\text{Cu}^{2+}$  під впливом проміжних продуктів пролізу сополімеру відновлюється до частинок металевого Купруму.

Купрум хлорид у концентрації, що була використана в експерименті, не сприяє утворенню різноманітних просторових наноструктур піровуглецю, а графіт та графен у суміші з аморфним вуглецем розташувались біля структурних елементів матриці.

*Автори висловлюють подяку П. Енокссону (Chalmers University of Technology, Гетеборг, Швеція) за підтримку в проведенні досліджень методом СЕМ та ЕДРС.*

**Гончарук В.В.** - Академік НАНУ, директор ІКХХВ НАНУ;

**Огенко В.М.** - Член-кор. НАНУ, провідний науковий співробітник;

**Дубровіна Л.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Кучерук Д.Д.** – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник

**Набока О.В.** - кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

**Дубровін І.В.** - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] V.S. Komarov, Adsorbenty: voprosy teorii, sinteza i struktury (Belaruskaja navuka, Minsk, 1997).
- [2] Yu.S. Nechaev, O.K. Alekseeva, Russ. Chem. Rev. 73(12), 1211 (2004).
- [3] Ju.D. Tret'jakov, E.A. Gudilin, Uspehi himii. 78(9), 867 (2009).
- [4] Ju.D. Tret'jakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, Uspehi himii. 73(9), 974 (2004).
- [5] R. Ajler, Himija kremnezema (Mir, Moskva, 1982).
- [6] A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, Ju.M. Tairov, O.A. Shilova, Osnovy zol'-gel' tehnologii nanokompozitov (Jelmor, Sankt-Peterburg, 2008).
- [7] V.I. Roldugin, Uspehi himii, 73(2), 123 (2004).
- [8] V.M.Ogenko, L.V.Dubrovina, S.V.Volkov, Zhurn.prikl.himii 72(2), 204 (2005).
- [9] B. N. Kuznecov, S. A. Kuznecova, V. E. Taraban'mo, Ros.Him.Zhurn. 48(3), 4 (2004).
- [10] D. Fengel, G. Vegener, Drevesina. Himija. Ul'trastruktura. Reakcii. (Lesnaja promyshlennost', Moskva, 1988).
- [11] O. Naboka, R. Campesi, F.Dolci, A. Sanz-Velasco, L. Dubrovina, V. Ogenko, M. Bielewski, P. Moretto, P. Gatenholm, P.Enoksson, 15th European Conference on composite materials (ECCM15) (Venice, Italy, 2012), Article ID 1052, 1.
- [12] L. Dubrovina, O.Naboka, V. Ogenko, P. Gatenholm, P. Enoksson, J. Mater.Sci. 49(3), 1144 (2014).
- [13] Dzh. Saunders, K. Frish, Himija poliuretanov ( Mir, Moskva, 1968).
- [14] A. Cortes, C. Celedon, R. Zarate, J.Chil.Chem.Soc. 60(2), 2911 (2015).
- [15] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Accounts of Chemical Research. 46(10), 2329 (2013).
- [16] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S.S. Sabri, J. Guillemette, H.S. Skalason, T. Szkopek, M. Siaj, Carbon, 49, 4204 (2011).

V.V.Goncharuk<sup>1</sup>, V.M.Ogenko<sup>2</sup>, L.V.Dubrovina<sup>1</sup>, D.D.Kucheruk<sup>1</sup>,  
O.V.Naboka<sup>2</sup>, I.V.Dubrovin<sup>3</sup>

## Carbon-Silica Composites with Cellulose Acetate, Polyisocyanate and Copper Chloride

<sup>1</sup>Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
prosp.Akademik Vernadsky 42, 03680, Kyiv-142 Ukraine

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
prosp.Akademik Palladin 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
General Naumov str. 17, 03680, Kyiv, Ukraine

Cellulose acetate and polyisocyanate copolymer synthesized by simultaneous mixing of cellulose acetate and polyisocyanate with acetone solution of Copper chloride and fumed silicon dioxide was carbonized in a silicon dioxide template. The composite structure and composition was studied with SEM, EDS and XRD. It was shown that the porous carbonaceous nanomaterial was synthesized where formed carbon was represented by coating on silicon dioxide and consisted of graphite, graphene and amorphous nonstructured carbon. Crystals of metallic copper with the size up to few  $\mu\text{m}$  were formed from Copper chloride after reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  with products of organic compounds pyrolysis.

**Key words:** carbon-silica nanomaterials, polyisocyanate, cellulose acetate, fumed silica, copper chloride, carbonization.