

УДК 546.824-31

## **Obtaining of Hollow Fibers of Titanium Dioxide by Interaction of Titanium Tetrachloride with Cotton Cellulose**

**Valery E. Tarabanko\***,

**Marina A. Smirnova and Yulia V. Chelbina**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB of RAS*

*50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 22.10.2014, received in revised form 07.12.2014, accepted 20.12.2014

---

*The interaction of  $TiCl_4$  and cotton cellulose has been studied. Titanium oxichlorides grains are precipitated on the cellulose surface at room temperature, and solid film of titanium oxichlorides is formed on the cotton fiber surface at 100 °C. Heating of such fibers in air up to 600 °C produces titania hollow fibers. The acid pretreatment of cellulose before titanium oxichlorides precipitation allows the long solid hollow fibers of titania to be obtained. The obtained mesoporous material is characterized by surface area of 36 m<sup>2</sup>/g and average pore width of 12 nm.*

*Keywords: cellulose, cotton, titanium chloride, titania, hollow fiber.*

---

## **Получение полых волокон диоксида титана взаимодействием тетрахлорида титана с хлопковой целлюлозой**

**В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова, Ю.В. Челбина**

*Институт химии и химической технологии СО РАН*

*Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

---

*Изучен процесс взаимодействия тетрахлорида титана с целлюлозой мерсеризованного хлопкового волокна. При комнатной температуре оксихлориды титана осаждаются на поверхности целлюлозы в форме гранул, а при 100 °C покрывают волокно растрескивающейся сплошной коркой. Показано, что обработка  $TiCl_4$  предварительно гидролизованной целлюлозы*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

*с последующим ее отжигом позволяет получать длинные полые волокна диоксида титана диаметром около 10 мкм и толщиной стенок 1–2 мкм. Полученный материал характеризуется удельной поверхностью 36 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 12 нм.*

*Ключевые слова: целлюлоза, хлопок, хлорид титана, диоксид титана, полое волокно.*

---

## Введение

Темплатный синтез неорганических волокнистых материалов на поверхности целлюлозы – давно и активно исследуемая область [1].

Большое количество работ посвящено обработке волокон растворами алкоголятов и других соединений титана, включая золь-гель-методы [2]. Среди недостатков методов получения таких волокон нанесением на целлюлозу отмечены сложность процедур и проблема разрушения трубок в процессах их приготовления. Весьма трудоемкие процессы получения полых волокон диоксида титана, включающие последовательное нанесение до девяти слоев золь-гель-методом, описаны в [3]. Обработка целлюлозы тетраизопропилортотитанатом для получения волокон TiO<sub>2</sub> проводится в течение нескольких суток [4]. Более простой способ получения волокон реализован с использованием водного раствора тетрафторида титана, в процессе гидролиза которого образуется пересыщенный раствор оксидных соединений титана, осаждающихся на поверхности волокна [5].

Более привлекательны методы нанесения соединений титана на поверхность целлюлозы за счет их химического взаимодействия. В одной из первых работ, посвященных механизму сорбции тетрахлорида титана из бензольного раствора поверхностью целлюлозы [6], постулировано образование валентных и ван-дер-ваальсовых связей Cl<sub>3</sub>Ti-O. Показано, что гомогенный раствор этилцеллюлозы взаимодействует с TiCl<sub>4</sub>, образуя соединение со стехиометрией Ti : глюкозное звено = 1 : 1,5–2. Степень сорбции титана волокнистой целлюлозой определяется природой процесса ее сушки, набухания и растет с увеличением ее влажности, достигая 1–2 ммоль титана на грамм целлюлозы [6].

В качестве одной из проблем рассматриваемых процессов отмечается гидролиз целлюлозы, приводящий к деструкции волокна вплоть до полного его разрушения [7]. Как часть и фундаментальную основу таких исследований можно выделить изучение реакций взаимодействия целлюлозы с кислотами Льюиса, хлоридами титана, алюминия и др. [8]. В работе [9] предполагалось образование титансодержащих эфиров целлюлозы при взаимодействии последней с растворами тетрахлорида титана и его алкоксипроизводных, но возможность их гидролиза сорбированной водой не обсуждалась. При обработке пентаацетата глюкозы бензольным раствором TiCl<sub>4</sub> образуется тетраацетат глюкопиранозилхлорида [10]. Эфирная связь триацетата левоглюкозана рвется под действием TiBr<sub>4</sub> с образованием соответствующего глюкозилбромида [10]. Деструкция целлюлозы протекает и в растворах кислот Льюиса в неводных апротонных средах (растворы хлоридов титана, олова и сурьмы) [8, 10, 11]. Предложенный механизм деструкции цепи целлюлозы заканчивался образованием ионных связей между глюкозидными звеньями целлюлозы вместо ковалентных [11], несмотря на известные возможности образования глюкозилхлоридов в аналогичных реакциях моноуглеводов. Образование ионных связей

вполне возможно на уровне интермедиатов, но маловероятно в качестве конечных стабильных продуктов расщепления ковалентной глюкозидной связи.

Цель настоящей работы заключается в поиске условий, позволяющих получить длинные полые волокна диоксида титана с применением простейшей системы, тетрахлорида титана без растворителей и дополнительных реагентов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали товарную мерсеризованную хлопковую нить и тетрахлорид титана квалификации «ЧДА».

Хлопковую нить вносили в избыток хлорида титана (IV), выдерживали в закрытом сосуде при комнатной температуре или нагревали на водяной бане при 100 °С. Затем образцы высушивали в эксикаторе над щелочью. Отжиг целлюлозы проводили путем нагревания образцов в муфельной печи от комнатной температуры до 600 °С в течение 4 ч.

Структура образцов исследована на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Сорбционные характеристики образцов измеряли на приборе Micromeritics ASAP 2020 (ЦКП КНЦ СО РАН) по сорбции азота при 77 К.

Для изучения природы расщепления гликозидных связей высушенные и размолотые углеводы (фруктоза, глюкоза, сахароза) смешивали с избытком хлорида титана, выдерживали в закрытом сосуде необходимое время при комнатной температуре или нагревали на масляной бане. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия).

### Результаты и обсуждение

**Влияние температуры на взаимодействие тетрахлорида титана с целлюлозой.** При обработке целлюлозы  $TiCl_4$  при 20 °С на поверхности волокон образуются гранулы размером около 600–700 нм (рис. 1). Результаты элементного анализа полученных оксихлоридных систем титана (IV) представлены в табл. 1. Атомные соотношения Cl : Ti находятся в интервале (0,25–0,57) : 1, причем в гранулах это отношение больше, чем на поверхности. Кроме титана и хлора регистрируются элементы, содержащиеся в золе исходной целлюлозы: железо, кремний и др. Отношение Ti : Fe на поверхности гранул значительно выше по сравнению с этим отношением на поверхности волокна, т.е. элементный анализ регистрирует железо зольных компонентов на поверхности волокна. Судя по низкому отношению Ti : Fe (около 2 : 1) на поверхности волокна, сплошная пленка оксихлоридов титана на поверхности целлюлозы при ее обработке при 20 °С практически не образуется.

Обработка целлюлозы  $TiCl_4$  при 100 °С в течение 1 ч приводит к формированию растрескивающейся корки и гранул размером около 1000 нм на поверхности волокна (рис. 1). Согласно данным элементного анализа (табл. 2) корка и гранулы имеют близкие атомные соотношения Cl : Ti = (0,5 – 0,8) : 1.

Определена зольность обоих образцов (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что при 20 °С титан осаждается на поверхности целлюлозных волокон в основном в виде гранул (рис. 1). Отношение содержаний титана и железа на поверхности целлюлозы вплоть до 5 раз меньше по сравнению с таковым в гранулах. Это показывает, что на большей части поверхности целлюлозы титан почти не осаждается и эле-

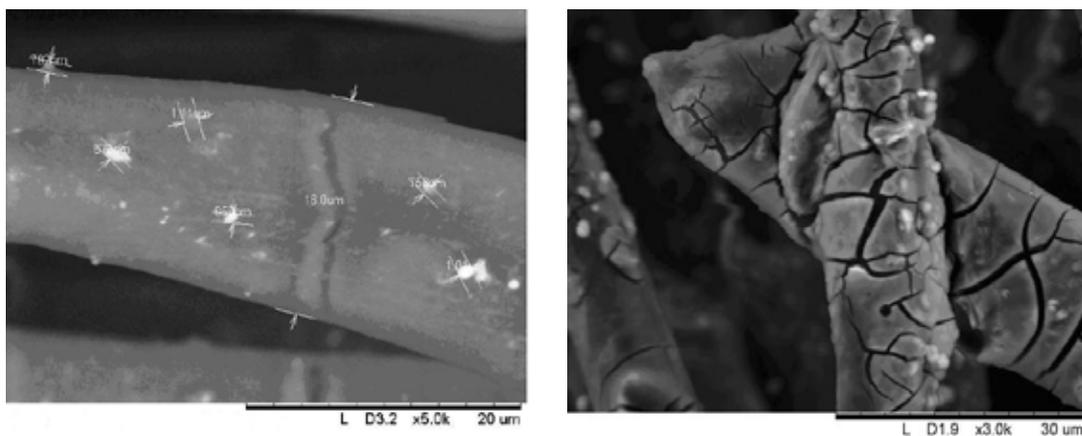


Рис. 1. РЭМ изображения образцов хлопковой целлюлозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  при 20 °С (слева) и при 100 °С (справа)

Таблица 1. Содержание элементов (атомных %) в образце целлюлозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  при 20 °С

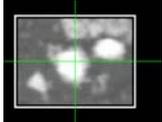
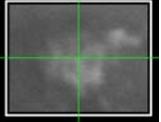
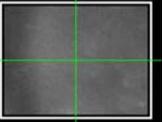
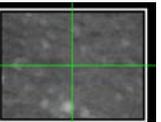
Элементы (по вертикали) и точка анализа (по горизонтали)				
Ti	72	66,3	36,2	53,8
Cl	14,6	12,2	15,2	13,5
Si	3	6	12,8	9,6
S	1,2	3,9	11	-
Fe	9,2	11,6	24,8	23,1
Cl/Ti	0,27	0,25	0,57	0,34
Ti/Fe	7,8	5,7	1,5	2,4

Таблица 2. Относительные массовые содержания элементов (атомных %) в образце целлюлозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  нагреванием при 100 °С в течение 1 ч

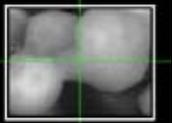
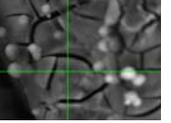
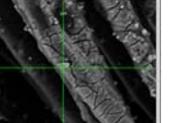
Элементы (по вертикали) и точка анализа (по горизонтали)				
Ti	61,5	61,1	68,8	59,6
Cl	35	36	26,5	34,6
Al	3,4	2,9	4,7	4
K	-	-	-	0,9
Ca	-	-	-	1
Cl/Ti, атом/атом	0,77	0,80	0,52	0,78

Таблица 3. Содержание золы в образцах целлюлозы, обработанной тетрахлоридом титана в течение 1 ч

Образец	Содержание золы, %
Исходная нить	4,8
Нить, обработанная $\text{TiCl}_4$ при 20 °С	10,9
Нить, обработанная $\text{TiCl}_4$ при 100 °С	11,2

ментный анализ регистрирует в основном зольные компоненты целлюлозы. Количество осажденного титана в расчете на целлюлозу около 6 мас. % в пересчете на диоксид титана, атомное отношение  $\text{Cl/Ti}$  в гранулах оксихлоридов около 0,3.

При 100 °С титан осаждается на поверхности целлюлозы в виде потрескавшейся пленки и гранул (рис. 1). Количество осажденного титана в расчете на целлюлозу около 6 мас. % в пересчете на диоксид титана, атомное отношение  $\text{Cl/Ti}$  около 0,8, что в 2–3 раза больше по сравнению с показателем в процессе при 20 °С.

Сопоставление полученных данных выявило, что при высокой температуре (100 °С) титан осаждается на поверхности волокон целлюлозы в форме растрескивающейся пленки, а при низкой (20 °С) – в основном в виде гранул.

**Влияние процесса предварительного гидролиза хлопковой нити на последующее взаимодействие целлюлозы с тетрахлоридом титана.** Установлено, что на поверхности волокна, предварительно гидролизованного раствором соляной кислоты, формируется сплошная, однородная, без трещин, оксидно-титановая пленка (рис. 2).

С увеличением продолжительности взаимодействия целлюлозы с  $\text{TiCl}_4$  значительно, более чем в 10 раз, возрастает атомное отношение  $\text{Cl/Ti}$  от 0,2 до 3,4 в получаемых оксихлоридных системах титана(IV) (табл. 4). Это означает, что первые молекулы хлорида титана взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы, образуя примерно четыре связи  $\text{Ti-O}$ , вы-

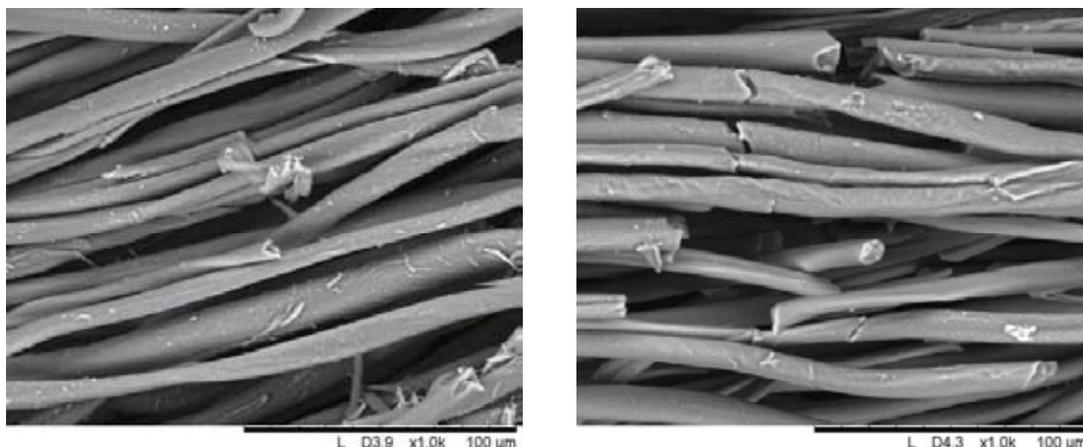
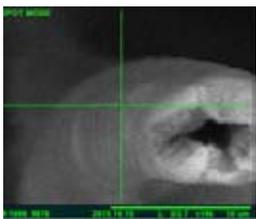
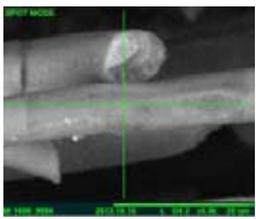
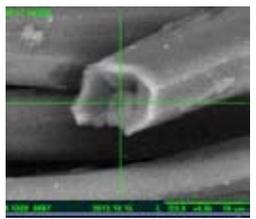


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов гидролизованной хлопковой целлюлозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  при 100 °С (слева – 10 мин, справа – 50 мин)

Таблица 4. Содержание элементов (атомных %) в образцах гидролизованной целлюлозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  при 100 °С в течение 1 ч

Элементы (по вертикали) и точка анализа (по горизонтали)			
Продолжительность обработки $\text{TiCl}_4$ , мин	10	50	50
Ti	86,1	28,5	19,5
Cl	11,9	71,5	40,3
Al	1,9	-	-
Fe	-	-	12,2
Si	-	-	9,0
Cl/Ti	0,19	3,4	2,8

деляя хлористый водород. Последующие порции  $\text{TiCl}_4$  реагируют с поверхностными кислородными соединениями титана, образуя смешанные оксихлориды с возрастающим отношением Cl/Ti [6].

На срезе волокон, сделанном после обработки хлоридом титана, содержание оксихлоридов титана падает (последний столбец табл. 4) на фоне роста концентрации зольных компонентов до 40 %. Это подтверждает вывод о поверхностной природе взаимодействия целлюлозы волокна с  $\text{TiCl}_4$ .

При озолении этих образцов (рис. 2) получены полые трубки из диоксида титана (рис. 3).

Тонкостенные трубки из диоксида титана, полученные кратковременной обработкой, менее подвержены растрескиванию по сравнению с трубками, полученными более длительной обработкой тетрахлоридом титана (50 мин). Очевидно, растрескивание толстостенных трубок, полученных длительной обработкой тетрахлоридом титана, обусловлено высоким давлением газов, образующихся при пиролизе целлюлозы. Газы пиролиза, а также кислород через тонкостенные трубки, образующиеся при кратковременной обработке  $\text{TiCl}_4$ , диффундируют, по видимому, без существенных затруднений.

Найдены условия предварительного гидролиза целлюлозы, ее последующей обработки тетрахлоридом титана и отжига при 500 °С, позволяющие получать длинные сплошные трубки из диоксида титана (рис. 4). Полученный материал (анатаз согласно данным РФА) характеризуется удельной поверхностью 36 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 12 нм. При нагревании до 1000 °С фаза анатаза переходит в рутил с сокращением удельной поверхности до 5 м<sup>2</sup>/г.

Результаты показывают, что разработанные методики позволяют получать длинные (близкие по длине к исходным волокнам целлюлозы) полые волокна из диоксида титана диаметром около 10 мкм и толщиной стенок 1–2 мкм. Аналогичные результаты известны, но получены

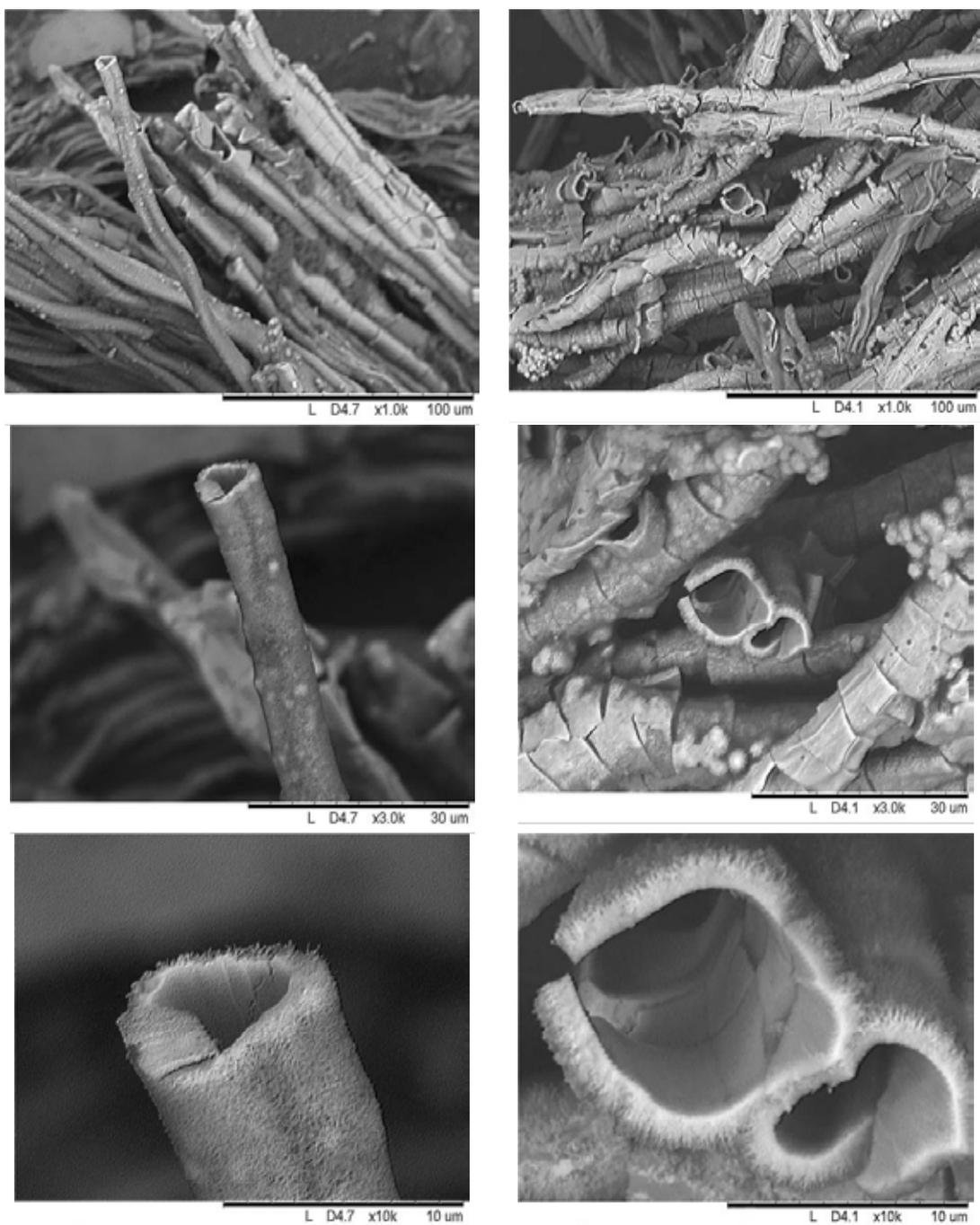


Рис. 3. РЭМ-изображения трубок диоксида титана, полученных отжигом целлюлозы, обработанной  $TiCl_4$  при 100 °С (слева – 10 мин, справа – 50 мин)

более сложными методами в [4] (раствор для пропитки готовили из тетраизопропилортотитаната в течение нескольких суток), а также в [5] (обработка растворами на основе тетрафторида титана в течение 1–48 ч).

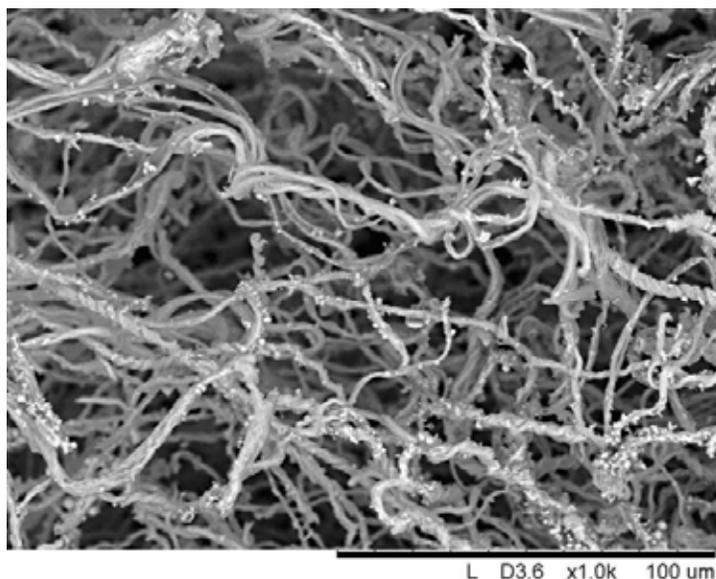
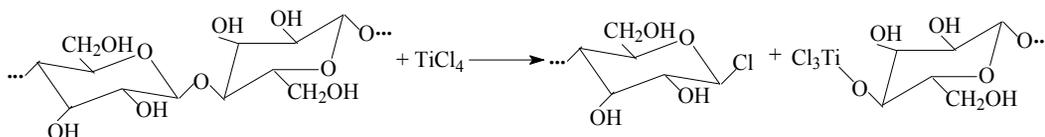


Рис. 4. РЭМ-изображения трубок из диоксида титана, полученных отжигом предварительно гидролизованной целлюлозы

**Природа процессов деструкции целлюлозы кислотами Льюиса.** Хорошо известно, что целлюлоза под действием кислот Льюиса, в том числе тетрахлорида титана, подвергается деструкции, приводящей к образованию регистрируемых микроскопически каверн в волокнах и снижению молекулярной массы полимера [8, 10]. Механизм этого процесса в литературе практически не обсуждается. Предполагалось, что гликозидная связь расщепляется с образованием ионной пары  $[\text{TiOCl}_n \cdots \text{C}^+]$  [11]. Нами сформулировано предположение о разрыве гликозидной связи с образованием неустойчивой полуацетальной группы O-C-Cl:



Зарегистрировать такую связь при деструкции целлюлозы сложно по двум причинам: во-первых, мала доля разрываемых связей, во-вторых, образующаяся связь C-Cl неустойчивой полуацетальной группы может превращаться в карбонильную группу с отщеплением молекулы хлористого водорода.

По этим причинам мы изучили процесс расщепления гликозидной связи на простейшей модели – сахарозе. Контрольные эксперименты проведены с фруктозой и глюкозой, которые не имеют гликозидных связей в своих структурах.

В ИК-спектре сахарозы, обработанной  $\text{TiCl}_4$  (рис. 5), зарегистрирована полоса поглощения, характерная для связи C-Cl ( $750 \text{ см}^{-1}$ ), образующейся при разрыве гликозидной связи. В ИК-спектрах фруктозы и глюкозы в присутствии тетрахлорида титана такой связи не обнаружено. После удаления  $\text{TiCl}_4$  из продуктов деструкции сахарозы связь C-Cl не регистрируется.

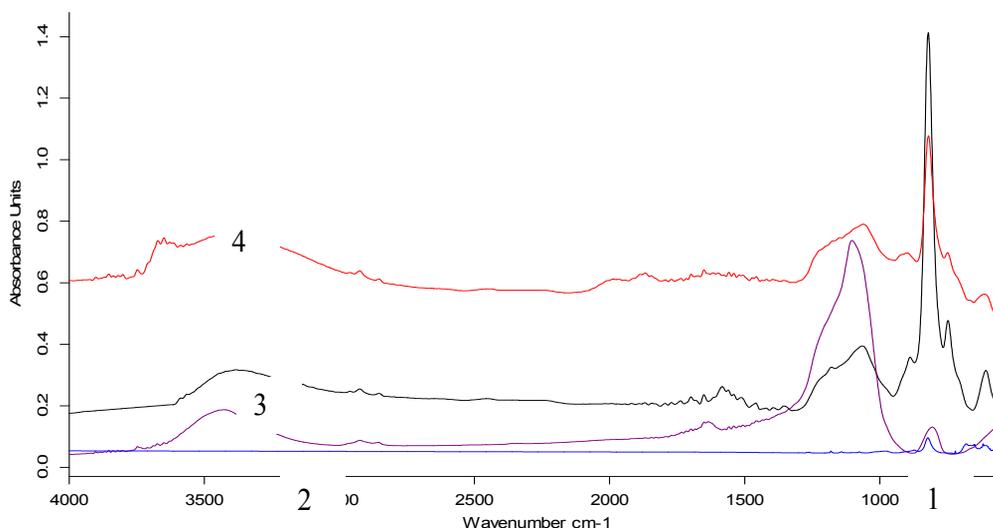


Рис. 5. ИК-спектр сахарозы, обработанной хлоридом титана (IV): 1 –  $\text{TiCl}_4$ ; 2 –  $\text{TiCl}_4$ +сахароза, выдержка 24 ч; 3 –  $\text{TiCl}_4$  + сахароза без выдержки; 4 –  $\text{TiCl}_4$  + сахароза, нагрев при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч

Таким образом, впервые показано, что гликозидная связь в молекуле целлюлозы под действием тетрахлорида титана может расщепляться с образованием C–Cl-связи неустойчивой полуацетальной группы.

Разработанные относительно простые методы получения полых волокон из диоксида титана могут быть полезны для развития теории и практики процессов получения неорганических волокнистых сорбентов и конструкционных материалов.

*Авторы признательны канд. техн. наук Е.В. Мазуровой и В.Ф. Каргину за проведение электрон-микроскопических исследований, канд. хим. наук Н.И. Павленко и канд. техн. наук И.П. Иванову за помощь в исследовании методом ИКС и измерении сорбционных характеристик образцов.*

#### Список литературы

1. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. 2005. Т.74. Вып.7. С. 651–685.
2. Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application // Separation and Purification Technology. 2007. V.58. P. 179–191.
3. Rahman M., Tajabadi F., Shooshtari L., Taghavinia N. Nanoparticulate hollow  $\text{TiO}_2$  fibers as light scatterers in dye-sensitized solar cells: layer-by-layer self-assembly parameters and mechanism // ChemPhysChem. 2011. Iss.12. P. 966–973.
4. Animian M. Kh., Taghavinia N., Irajizad A., Mahdavi S.M., Chavoshi M., Ahmadian S. Highly porous  $\text{TiO}_2$  nanofibers with a fractal structure // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 520–525.

5. Imai H., Matsuta M., Shimizu K., Hirashima H., Negishi N. Morphology transcription with TiO<sub>2</sub> using chemical solution growth and its application for photocatalysts // *Solid State Ionics*. 2002. V.151. Iss.1-4. P. 183–187.
6. Hider S., Marchessault R.H. Studies on Alcohol-Modified Transition Metal Polymerization Catalysts. II. Interaction of TiCl<sub>4</sub> with Cellulose and Model Compounds // *J. Polym. Science: Part C*. 1965. № 11. P. 97–105.
7. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М., 1981.
8. Фролова С.В., Демин В.А. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып.1. С. 152–156.
9. Предводителев Д.А., Бакшеева М.С. Получение титансодержащих эфиров целлюлозы // *Журнал прикладной химии*. 1972. Т. 45. № 4. С. 857–861.
10. Сарыбаева Р.И., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Применение кислот Льюиса в химии углеводов // *Успехи химии*. 1977. Т. 26. № 8. С. 1395–1410.
11. Afanasev V.A., Sarybaeva R.I., Sultankulova A.S. Cellulose sorbents obtained by the action of Lewis acids // *Pure and Appl. Chem*. 1989. V. 61. Iss.11. P. 1993–1996.