

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Михайлова А.Е., Овчинников Н.Л., Кнотко А.В. Получение волокон оксида алюминия биотемплатным методом при контролируемом гидролизе солевого прекурсора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 47-53.

For citation:

Butman M.F., Kochkina N.E., Mikhaylova A.E., Ovchinnikov N.L., Knotko A.V. Biotemplated synthesis of alumina fibres by controlled hydrolysis of salt precursor. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 47-53.

УДК 661.862.22:539.216.1

М.Ф. Бутман, Н.Е. Кочкина, А.Е. Михайлова, Н.Л. Овчинников, А.В. Кнотко

Михаил Федорович Бутман, Анастасия Евгеньевна Михайлова, Николай Львович Овчинников (✉)

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru (✉)

Наталья Евгеньевна Кочкина (✉)

Лаборатория Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Академическая ул., 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: nek@isc-ras.ru (✉)

Александр Валерьевич Кнотко

Кафедра неорганической химии, Московский государственный университет им. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119991
E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ БИОТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ
ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ГИДРОЛИЗЕ СОЛЕВОГО ПРЕКУРСОРА**

Получены волокна оксида алюминия путем пропитки биотемплата – целлюлозы – растворами прекурсоров, в которых варьируется гидролизное соотношение $[OH^-]/[Al^{3+}]$ и содержатся различные гидролитические формы алюминия. Биотемплаты и волокна оксида алюминия изучены методами рентгенофазового и термического анализа, ИК-спектроскопии, электрофоретического рассеяния света, порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Насыщение биотемплата гидроксокомплексами не изменяет его кристаллической структуры. Контролируемый гидролиз позволяет регулировать размер, удельную поверхность и суммарный объем пор получаемых керамических волокон.

Ключевые слова: гидроксокомплексы алюминия, биотемплатный синтез, волокна оксида алюминия

Mikhail F. Butman, Anastasiya E. Mikhailylova, Nikolai L. Ovchinnikov (✉)

Department of Ceramics and Nanomaterials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru (✉)

Nataliya E. Kochkina (✉)

Laboratory of Chemistry of Carbohydrate Coordination Compounds and Supramolecular Systems, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: nek@isc-ras.ru (✉)

Alexander V. Knotko

Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991, Russia

E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

BIOTEMPLATED SYNTHESIS OF ALUMINA FIBRES BY CONTROLLED HYDROLYSIS OF SALT PRECURSOR

Alumina fibres were obtained by impregnation of the cellulose biotemplate with precursor solutions in which the hydrolysis ratio $[OH^-]/[Al^{3+}]$ is varied and in which different aluminium oligo- and polycations content. The biotemplates and alumina fibres were studied by X-ray, TG/DSC, electrophoretic light scattering, SEM, and N_2 adsorption/desorption. It was shown that the infiltration with the precursor did not affect the cellulose structure. The possibility to vary the surface area, pore size and pore volume of the ceramic fibres by controlled hydrolysis of aluminum was demonstrated.

Key words: aluminium oligo- and polycations, biotemplated synthesis, alumina fibres

В настоящее время волокна Al_2O_3 находят все более широкое применение при создании композитов и материалов с улучшенными сорбционными и каталитическими свойствами, коррозионной и износостойкостью [1, 2]. Одним из эффективных методов получения дискретных волокон с развитой системой пор и высокой удельной поверхностью является «биокопирование» различных природных волокнистых материалов, в частности, целлюлозы [3-6]. Биотемплатный способ формирования керамических волокон предполагает насыщение капиллярно-пористой структуры целлюлозы раствором или зольем прекурсора и дальнейшее ее удаление путем термической обработки. При этом структура и свойства получаемого волокнистого Al_2O_3 во многом определяются, с одной стороны, состоянием и составом прекурсорной системы, с другой стороны, особенностями ее взаимодействия с природной матрицей [3].

При растворении солей алюминия в воде протекают гидролитические процессы, приводящие к образованию ряда гидратированных форм (гидроксокомплексов) алюминия с различными

зарядами и размерами [7-9]. Состав гидроксокомплексов можно контролировать путем изменения соотношения ОН-групп и катионов алюминия с помощью щелочного реагента [9]. В работе [10] показано, что применение контролируемого гидролиза соли (втор-бутоксид) алюминия на стадии получения прекурсора является эффективным приемом в ходе синтеза мезопористого Al_2O_3 , позволяющим задавать его текстурные характеристики без использования темплата или какого-либо формирующего структуру агента. В случае темплатного синтеза существенное влияние на текстуру керамических волокон оказывает количество алюминия, удерживаемого целлюлозным материалом [11].

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы являлась оценка влияния контролируемого гидролиза хлорида алюминия ($AlCl_3$) как наиболее доступного и широко используемого в промышленности реагента, на степень насыщения целлюлозной матрицы раствором прекурсора и текстурные свойства получаемых волокон Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве биотемплата для получения волокон Al_2O_3 использовали древесную целлюлозу в виде листового материала (удельная масса – 630 г/м^2 , зольность – $0,1\%$, средний диаметр пор – $5,2 \text{ нм}$). Растворы прекурсоров готовили [12] при комнатной температуре и $\text{pH} = 4,3-4,5$ путем гидролиза $0,2 \text{ М}$ раствора $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Fluka») $0,2 \text{ М}$ раствором NaOH («Sigma-Aldrich») при гидролизном соотношении h ($h = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$): $0; 0,5; 1; 1,5; 2$. Растворы условно обозначены соответственно P-h0, P-h0,5, P-h1, P-h1,5, P-h2. Далее растворы подвергались старению в течение 24 ч при $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пропитку образцов биотемплата (размер $8 \times 2 \text{ см}$) растворами прекурсоров осуществляли путем иммерсионного смачивания в течение $0,25-60 \text{ мин}$. Пропитанные разными прекурсорами биотемплаты обозначены соответственно как БТ-h0, БТ-h0,5, БТ-h1, БТ-h1,5, БТ-h2. По истечении времени пропитки образцы вынимали из раствора прекурсора, подвергали центрифугированию с окружной скоростью 1500 м/мин , затем высушивали в сушильном шкафу при температуре $95 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Степень заполнения капиллярно-пористой структуры оценивали методом сухого привеса [13] по изменению массы образцов ($\pm 0,001 \text{ г}$) после пропитки, отжима и сушки.

Высушенные образцы волокнистых материалов подвергали термообработке в лабораторной электропечи при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Термические превращения пропитанных образцов биотемплата оценивали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) на воздухе и в среде аргона при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Дзета-потенциал образцов методом электрофоретического рассеяния света изучали на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектры НПВО целлюлозы измеряли при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP в диапазоне волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и усреднением 64 сканирования. Микроскопическое исследование поверхности полученных волокон Al_2O_3 проводили на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 50 VP (ZEISS, Германия). Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия). Порометрию волокон Al_2O_3 проводили на анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200 («Quantachrome», США).

На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие изменение привеса целлюлозного темплата с течением времени пропитки исследо-

ванными растворами прекурсоров керамического волокна. Прежде всего, необходимо отметить довольно высокую скорость пропитки, которая практически не зависит от h : для всех растворов прекурсоров насыщение наступает по истечении 1 мин смачивания. В то же время представленные данные свидетельствуют, что увеличение массы биотемплата после пропитки зависит от величины h . Наименьший привес после иммерсионного смачивания демонстрирует образец, обработанный раствором P-h0. С увеличением h от 0 до 1 наблюдается рост привеса до максимального значения. Однако, дальнейшее повышение h приводит к снижению привеса.

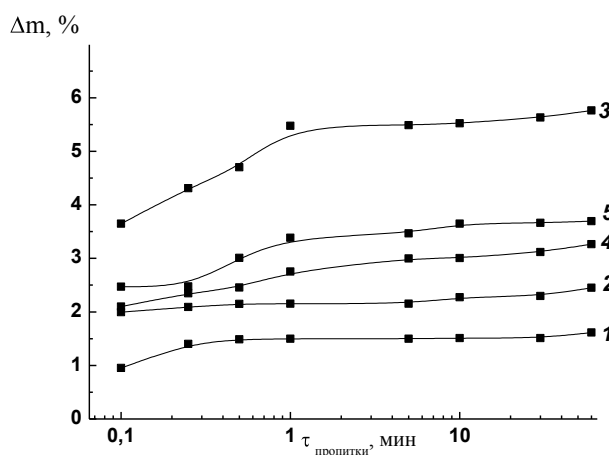


Рис. 1. Привес целлюлозного темплата после иммерсионного смачивания растворами-прекурсорами с h ($h = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) равным 0 (1), $0,5$ (2), 1 (3), $1,5$ (4), 2 (5)

Fig. 1. Overweight of the cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ of 0 (1), $0,5$ (2), 1 (3), $1,5$ (4), 2 (5)

Для объяснения наблюдаемой разницы следует проанализировать состав гидролитических комплексов в пропиточных растворах, а также особенности строения целлюлозного материала и его взаимодействия с изучаемыми неорганическими системами.

Как известно, продуктами гидролиза алюминия в исследованных условиях являются различные мономерные формы типа $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, димерные $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ и другие [7, 8] олигомерные формы, а также полиядерные комплексы $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [9, 14]. Ранее методом ^{27}Al ЯМР показано, что с увеличением h концентрация мономеров в растворах гидроксокомплексов монотонно убывает, количество олигомеров достигает максимума при $h=1$, содержание полимерных форм увеличивается, начиная с $h=1$ [9]. Таким образом, можно предположить, что именно олигомерные комплексы алюминия играют ключевую роль в процессе насыщения биотемплата.

Существует мнение, что механизмами удержания соединений алюминия волокнами целлюлозы в изученных условиях являются фильтрационный эффект, связанный с проникновением раствора соли во внутреннюю капиллярно-пористую структуру целлюлозного волокна, а также адсорбция, как обменная с ионами водорода кислотных функциональных групп целлюлозы, так и специфическая, обусловленная способностью ОН-групп полисахарида внедряться во внутреннюю координационную сферу гидроксокомплексов алюминия [15, 16]. Очевидно, что в случае протекания адсорбционных явлений в рассматриваемой системе на одном сорбционном центре удержится большее количество алюминия, когда он поглощается из раствора в виде олигомерных и полимерных комплексов, а не мономеров. Вместе с тем, для полиядерных комплексов, доминирующих в растворе прекурсора при $h=1,5 - 2$, можно предполагать стерические затруднения при заполнении микропор и капилляров целлюлозного волокна. Вполне вероятно, что полигидроксокомплексы, сорбируясь в первую очередь у краев пор, препятствуют дальнейшему проникновению прекурсора к внутренней поверхности биотемплата. Для доказательства этого предположения нами был получен раствор, содержащий поликатионы $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ [12]. В результате пропитки данным прекурсором целлюлозного темплата установлено, что привес последнего оказался наименьшим из всех исследованных образцов и составил 0,55 % после 10 мин иммерсионного смачивания.

Для оценки характера взаимодействий в системе “целлюлоза – прекурсор керамического волокна” был выполнен ИК-спектроскопический анализ изученных образцов. Все полученные спектры имели одинаковый набор характерных для целлюлозы полос поглощения, интегральная интенсивность которых при переходе от исходного биотемплата к пропитанным образцам сохранялась. Это говорит о неизменности степени кристалличности целлюлозы после пропитки, а также отсутствии ранее упомянутых вероятных взаимодействий между биотемплатом и прекурсором. По-видимому, в рассматриваемом случае имеет место физическая адсорбция, обусловленная электростатическими силами, а не хемосорбция.

В дополнение к результатам ИК спектроскопии были выполнены рентгенофазовые исследования кристаллической структуры биотемплатов. Установлено, что обработка целлюлозы растворами прекурсоров не влияла на общий вид картины дифракции. Положения основных рефлексов 200 и 004, характеризующих соответ-

ственно поперечную и продольную организацию кристаллитов целлюлозы (относительно оси волокон), при углах дифракции $2\theta = 22,5^\circ$ и $34,7^\circ$ после пропитки сохранялась. Таким образом, результаты РФА подтверждают данные ИК-спектроскопии об отсутствии влияния исследованных в работе прекурсорных систем на кристаллическую структуру целлюлозы.

Факт удержания соединений алюминия на целлюлозном волокне может быть подтвержден путем измерения ζ -потенциала биотемплата до и после процесса пропитки. Значения ζ -потенциала составили -5,0; 2,2; 2,5; 2,3; 2,3 и 2,6 мВ для исходного биотемплата, БТ-h0, БТ-h0,5, БТ-h1, БТ-h1,5 и БТ-h2 соответственно. Таким образом, после насыщения растворами прекурсоров целлюлоза, изначально заряженная отрицательно, приобретает положительный заряд как результат адсорбции катионов алюминия.

На рис. 2 представлены результаты ТГ/ДТГ/ДСК анализа изученных систем в среде аргона и на воздухе. На всех ДСК-термограммах, полученных в воздушной среде, присутствует широкий эндотермический пик в диапазоне температур 70-250 °С, который значительно отличается для БТ-h0 и БТ-h1. Наличие такого пика связывают с разрушением очень развитой системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, существующей в надмолекулярной структуре полисахаридов [17]. Меньшая площадь этого пика для БТ-h1 свидетельствует о сниженном количестве таких связей в этом образце в сравнении с образцом БТ-h0.

Основной этап термодеструкции целлюлозы, а именно разрушение гликозидных связей в ее макромолекулах, протекает в диапазоне температур 270-310 °С. При прокаливании в азоте температура максимальной скорости деструкции образцов (T_{max}), сдвигается в сторону меньших значений в при переходе от БТ-h0 к БТ-h1. Полученные результаты вполне закономерны, поскольку известно, что хлориды металлов, подверженные гидролизу с выделением свободной кислоты, способны катализировать разрушение гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов [18].

При отжиге образцов на воздухе процессы термодеструкции и окисления целлюлозы, протекающие в диапазоне температур 270-350 °С, практически накладываются друг на друга. Экзотермический эффект, наблюдаемый на ДСК и ДТГ-термограммах выше 400 °С, обусловлен окислением углеродистого остатка [19]. Образец БТ-h1 в процессе отжига демонстрирует повышенные значения T_{max} . Кроме того, для данной системы характерно наличие дополнительного экзотермиче-

ского пика с максимумом при температурах 384-386 °С, который, как правило, связывают с окислительной деструкцией низкомолекулярных продуктов горения целлюлозы [20]. В целом полученные результаты свидетельствуют, что варьирование состава растворов гидроксокомплексов алюминия, используемых для пропитки целлюлозного волокна, находит отражение и в данных термического анализа насыщенных биотемплатов.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов керамических волокон, полученных в результате прокаливания биотемплатов при 1200 °С. Сопоставление данных указывает на наличие определенно выраженных тенденций. Повышение величины h пропиточного раствора сопровождается изменением состава полиморфной смеси Al_2O_3 от преимущественно α -формы (БТ-h0) к смеси α и переходных модификаций: γ , δ , κ , β (БТ-h1 и БТ-h2). Тот факт, что формирование α - Al_2O_3

при температуре 1200°С запаздывает в случае БТ-h1 и БТ-h2, связан с более медленным разложением целлюлозного биотемплата в соответствии с вышеизложенными результатами. Хорошо известно, что углеродистый материал биотемплата осложняет нуклеацию и рост Al_2O_3 , а формирование α - Al_2O_3 окончательно завершается только после полного удаления углерода из рассматриваемой композиционной системы [3, 21].

Экспериментальные данные исследования керамических волокон методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота представлены на рис. 4 и в таблице. Очевидно, что значения параметров, характеризующих пористость волокнистого Al_2O_3 , коррелируют с результатами по привесу биотемплата (рис. 1). Наименьшие диаметры пор (D_p), их суммарный объем (V_p) и удельную площадь поверхности ($S_{вет}$) демонстрируют образцы, полученные с помощью раствора Р-h1.

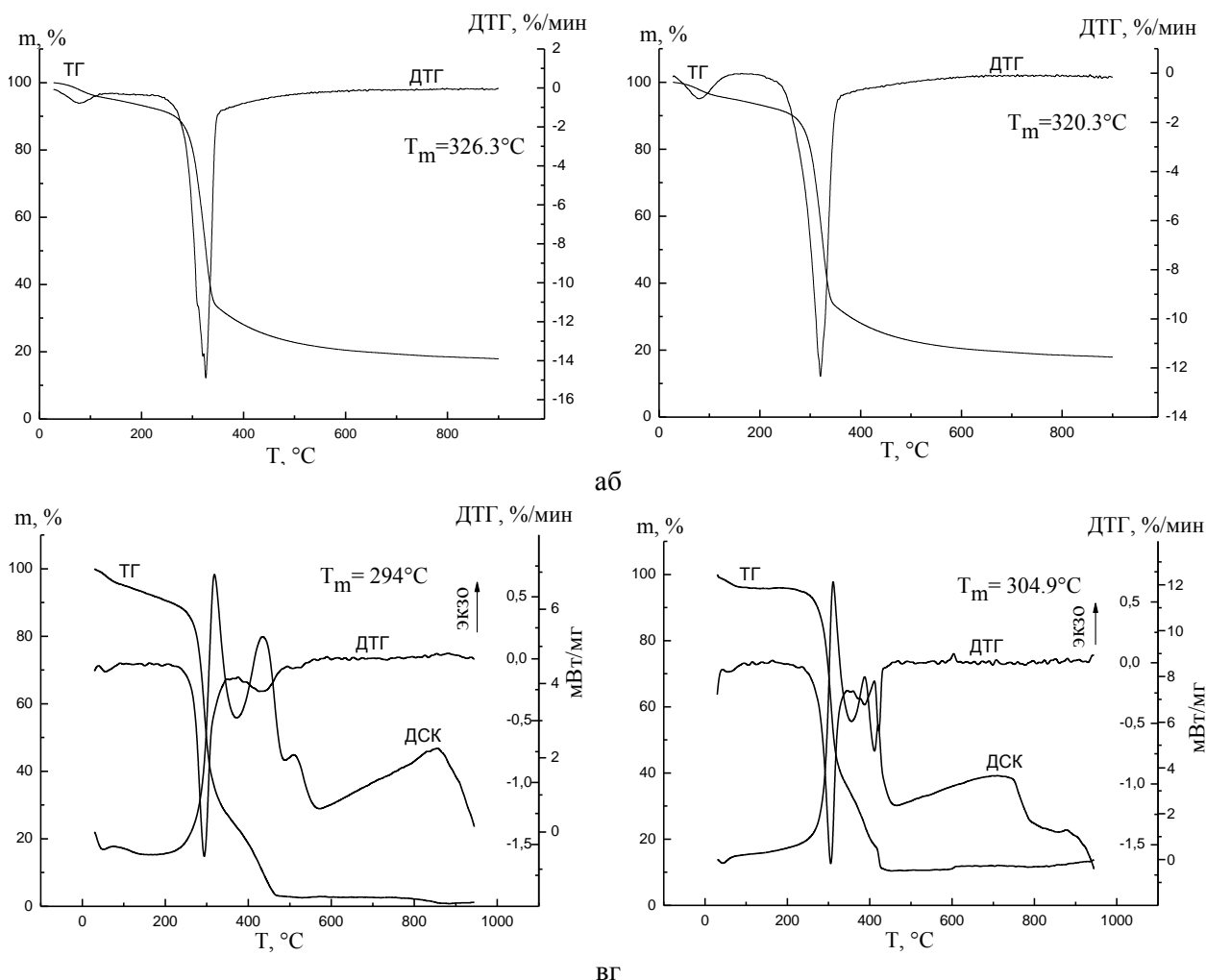


Рис. 2. ТГ/ДТГ/ДСК термограммы образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсорами с h ($h=[OH^{-1}]/[Al^{3+}]$) равным 0 (а, б), 1 (б, г). Исследования в атмосфере азота (а, б) и на воздухе (в, г)

Fig. 2. TG-DSC analysis of the cellulose samples impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[OH^{-1}]/[Al^{3+}]$ of 0 (а, в), 1 (б, г) under nitrogen (а, б) and air (в, г)

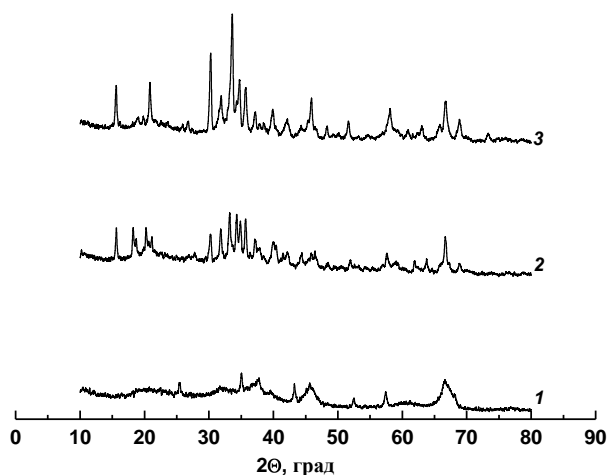


Рис. 3. Рентгенограммы волокон Al_2O_3 , полученных обжигом при температуре 1200°C из образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсоров с h ($h=[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) равным 0 (1); 1 (2); 2 (3)

Fig. 3. XRD patterns of the Al_2O_3 fibers formed at the temperatures of 1200°C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ of 0 (1); 1 (2); 2 (3)

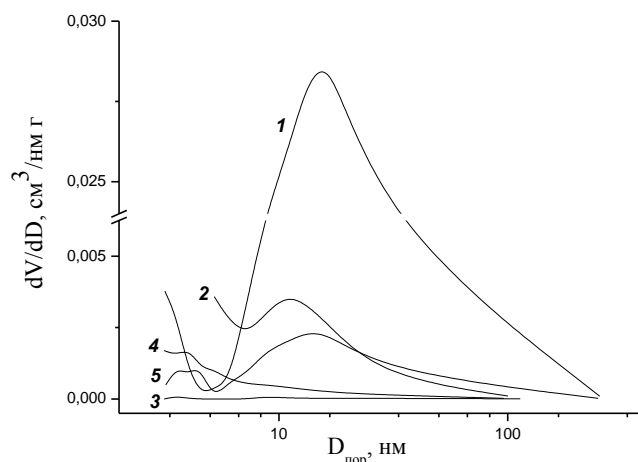


Рис. 4. Распределение пор по размерам в волокнах Al_2O_3 , полученных обжигом при температуре 1200°C из образцов целлюлозы после пропитки растворами-прекурсоров с h ($h=[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) равным 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 1,5 (4); 2 (5)

Fig. 4. Pore size distribution of the Al_2O_3 fibers formed at the temperatures of 1200°C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ of 0 (1), 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5)

Изображение СЭМ волокнистого Al_2O_3 приведено на рис. 5. Как видно, керамические волокна состоят из агрегированных частиц Al_2O_3 и имеют губчатую текстуру. Анализ фото всех исследованных образцов показал, что наименьшими

поперечными размерами обладали волокна, полученные из биотемплата БТ-h1, что согласуется с вышеизложенными результатами.

Таблица

Данные порометрии волокнистых образцов Al_2O_3
Table. Textural data of Al_2O_3 fiber samples

Тип целлюлозно-го биотемплата	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_p , $\text{см}^3/\text{г}$	D_p , нм
БТ-h0	69,4	0,504	15,9
БТ-h0,5	7,39	0,082	3,2
БТ-h1	0,6	0,002	3,15
БТ-h1,5	9	0,014	4,06
БТ-h2	15	0,052	15,4

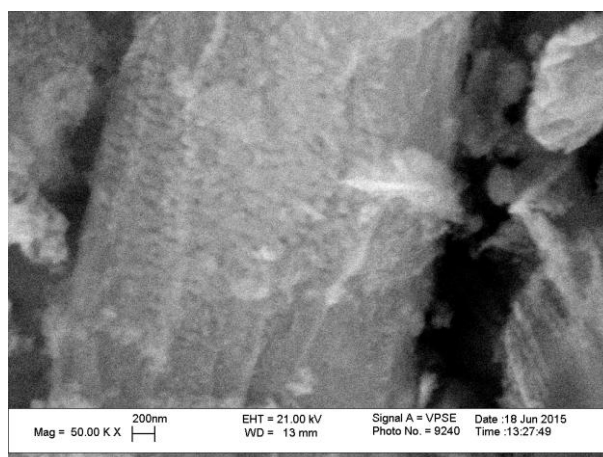


Рис. 5. СЭМ изображение волокон Al_2O_3 , полученных обжигом при температуре 1200°C из образца целлюлозы после пропитки раствором-прекурсора с h ($h=[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) равным 1
Fig. 5. SEM image of the Al_2O_3 fibers formed at the temperature of 1200°C using cellulose template impregnated with precursor solutions obtained at hydrolysis ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ equals to 1

ВЫВОДЫ

Контролируемый гидролиз AlCl_3 , приводящий к изменению состава гидроксокомплексов алюминия, позволяет регулировать степень насыщения целлюлозного темплата и, как следствие, размер, пористость и удельную поверхность получаемых волокон Al_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01016_а). Экспериментальные исследования выполнены с использованием оборудования центров коллективного пользования ИГХТУ и "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ЛИТЕРАТУРА

- Гращенко Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32-35.
- Bunsell A.R., Berger M.H. // J. Eur. Cer. Soc. 2000. V. 20. N 13. P. 2249 - 2260.

REFERENCES

- Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V. // Glass and Ceramics. 2012. V. 69. N 3. P. 130 - 133.
- Bunsell A.R., Berger M.H. // J. Eur. Cer. Soc. 2000. V. 20. N 13. P. 2249 - 2260.

3. Benítez-Guerrero M., Pérez-Maqueda L.A., Sánchez-Jiménez P.E., Pascual-Cosp J. // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 185. P. 167-178.
4. Zuo Ch., Li Q., Peng G., Xing G. // Prog. Nat. Sci. 2011. V. 21. N 6. P. 455 - 459.
5. Delbrücke T., Gouvêa R.A., Moreira M.L., Raubach C.W., Varela J.A., Longo E., Gonçalves M.R. // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. N 6. P. 1087 - 1092.
6. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника. 1991. 255 с.
7. Frink C.B. // J. Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 3. P. 473 - 478.
8. Gasey W.H., Phillips B.L., Furrer G. // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 44. N 1. P. 167 - 190.
9. Akitt J.W., Elders J.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N. 5. P. 1347 - 1355.
10. Huang B., Bartholomew C.H., Woodfield B.F. // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 183. P. 37. - 47.
11. Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Макаров В.В., Кнот'ко А.В. // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 1. С. 61-66.
12. Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л. // Российск. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9-10 С. 36 - 41.
13. Majumdar A., Butola B.S., Srivastava A. // Materials and Design. 2014. V. 54. P. 295 - 300.
14. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 68-73.
15. Kato M., Isogai A., Onabe F. // J. Wood Sci. 2000. V. 46. N 4. P. 310 - 316.
16. Фокина Л.Ю., Дубовый В.К., Чижов Г.И. // Изв. вузов. Лесной журнал. 2002. № 3. С. 78 - 81.
17. Жорин В.А., Киселев М.Р., Зеленецкий А.Н., Аكوпова Т.А. // ВМС. Сер. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1444 - 1450.
18. Zhao D., Daib Ya, Chena K., Sun Yu., Yang F., Chen K. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 102. P. 114 - 123.
19. Maschio L.J., Pereira P.H., Da Silva M.L. // Carbohydr Polym. 2012. V. 89. N 3. P. 992 - 996.
20. Dyakonov A.J., Grider D.A., Ihrig A.M. // Journal of Fire Sciences. 1999. V. 17. N 6. P. 438 - 458.
21. Barzegar-Bafrooei H., Ebadzadeh T. // Adv. Powder Technol. 2011. V. 22. N 3. P. 366 - 369.
3. Benítez-Guerrero M., Pérez-Maqueda L.A., Sánchez-Jiménez P.E., Pascual-Cosp J. // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 185. P. 167-178.
4. Zuo Ch., Li Q., Peng G., Xing G. // Prog. Nat. Sci. 2011. V. 21. N 6. P. 455 - 459.
5. Delbrücke T., Gouvêa R.A., Moreira M.L., Raubach C.W., Varela J.A., Longo E., Gonçalves M.R. // J. Eur. Cer. Soc. 2013. V. 33. N 6. P. 1087 - 1092.
6. Ermolenko I.N., Ul'anova T.M., Bityaz P.A., Fyodorova I.L. Fibrous refractory ceramic materials. Minsk: Nauka i tekhnika. 1991. 255 p (in Russian).
7. Frink C.B. // J. Inorg. Chem. 1963. V. 2. N 3. P. 473 - 478.
8. Gasey W.H., Phillips B.L., Furrer G. // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 44. N 1. P. 167 - 190.
9. Akitt J.W., Elders J.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N. 5. P. 1347 - 1355.
10. Huang B., Bartholomew C.H., Woodfield B.F. // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 183. P. 37. - 47.
11. Butman M.F., Kochkina N.E., Makarov V.V., Knot'ko A.V. // Pis'ma o materialakh. 2015. V. 5. N 1. P. 61-66 (in Russian).
12. Butman M.F., Belozеров A.G., Karasev N.S., Kochkina N.E., Khodov I.A., Ovchinnikov N.L. // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 9-10. P. 706 - 712.
13. Majumdar A., Butola B.S., Srivastava A. // Materials and Design. 2014. V. 54. P. 295 - 300.
14. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 12. С. 68-73 (in Russian).
15. Kato M., Isogai A., Onabe F. // J. Wood Sci. 2000. V. 46. N 4. P. 310 - 316.
16. Fokina L.Yu. Dubovyi V.K., Chizhov G.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Lesnoiy Zhurnal. 2002. N 3. P. 78 - 81 (in Russian).
17. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Zelenetskiy A.N., Akopova T.A. // Polymer Science. Series A. 2010. V. 52. N 8. P. 835 - 841.
18. Zhao D., Daib Ya, Chena K., Sun Yu., Yang F., Chen K. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2013. V. 102. P. 114 - 123.
19. Maschio L.J., Pereira P.H., Da Silva M.L. // Carbohydr Polym. 2012. V. 89. N 3. P. 992 - 996.
20. Dyakonov A.J., Grider D.A., Ihrig A.M. // J. Fire Sciences. 1999. V. 17. N 6. P. 438 - 458.
21. Barzegar-Bafrooei H., Ebadzadeh T. // Adv. Powder Technol. 2011. V. 22. N 3. P. 366 - 369.

*Поступила в редакцию 09.03.2016
Принята к опубликованию 10.05.2016*

*Received 09.03.2016
Accepted 10.05.2016*