Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

На правах рукописи

Шевелева Елена Евгеньевна

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛФОРМАЛЬДЕГИДОВ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Сахаров А.М.

Москва - 2021

оглавление

1	.4.4 Управление свойствами аэрогеля, полученного на основе	
ф	лороглюцино-формальдегидного полимера	. 48
15	C	50
1.5	Сверхкритическая сушка	. 50
1	.5.1 Методика проведения сверхкритической сушки	. 53
1	.5.2 Обоснование технологических параметров проведения	
C	верхкритической сушки	. 54
1.6	Использование диана для получения аэрогелей	. 56
1.7	Заключение	. 59
гп	ΑΡΑ 2 ΈΓΩΠΕΡΗΜΕΗΤΑ ΠΙΗΑ Ο ΠΑΩΤΙ	61
1 J17	ADA 2 ЭКСПЕГИМЕНТАЛННАЛ ЧАСТЬ	. 01
2.1	Получение раствора диано-формальдегидной смолы и изучение	
ee c	остава	. 61
2.2	Получение диано-формальдегидного золя	. 63
2.3	Получение диано-формальдегидного геля	. 64
2.4	Определение рН растворов	. 64
2.5	Проведение сверхкритической сушки	. 64
2.6	Расчет усадки	. 65
2.7	Динамическое и статическое рассеяние света	. 65
2.8	Изучение пористой структуры аэрогеля	. 66
2.9	Электронная микроскопия	. 67
2.10) ИК - и ЯМР - спектроскопия	. 68
ΓЛА	АВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	. 69
3.1	Получение раствора дианоформальдегидной смолы	. 69
3.2	Термостимулированное гелеобразование в концентрированном	
pact	гворе диано-формальдегидной смолы	. 73
3.3	Получение геля из разбавленной диано-формальдегидной смолы	. 75
3.4	Получение диано-формальдегидного аэрогеля низкой плотности,	
изуч	чение состава, внутренней структуры и свойств	. 86
3	.4.1 Элементный состав аэрогелей	. 88
3	.4.2 Изучение структуры аэрогелей	. 92

3.5 Изучение механизма структурирования разбавленного раствора	
диано-формальдегидной смолы при термическом отверждении 10	0
 3.5.1 Построение диаграммы золь-гель перехода	1
ВЫВОДЫ	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ11	7
БЛАГОДАРНОСТИ 11	8
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 11	9

введение

Актуальность темы Полимерные органические аэрогели это высокоэффективные пористые материалы, которые в настоящее время широко используются во многих отраслях науки и техники. Область применения зависит от параметров внутренней структуры аэрогеля: размера пор, площади поверхности, плотности, которые определяются условиями получения.

Одно из перспективных направлений в современных технологиях, где востребованы аэрогели низкой плотности – это физические эксперименты по получению и изучению плазмы посредством воздействия на вещество лазерного излучения. При изготовлении лазерных мишеней существуют специальные требования к пористым материалам по плотности и размеру пор: аэрогеля 20-100 мг/см³, размер пор – порядка микрометра, плотность а в перспективе – получение аэрогелей сверхнизкой плотности 10 мг/см³. В настоящее время, из тех материалов, которые прошли испытания, наиболее требованиям отвечают аэрогели, приготовленные полно ЭТИМ на основе резорцино-формальдегидных (РФ) и флороглюцино-формальдегидных (ФлФ) полимеров: минимальная плотность РФ и ФлФ аэрогелей составляет 20 мг/см³ и 13 мг/см³ соответственно.

В основе получения аэрогелей с использованием полимеров фенолоформальдегидного типа лежит золь-гель технология, а выделение сшитой структуры в реакционном объеме в виде геля происходит при поликонденсации мономеров. Удаление растворителя из геля с использованием сверхкритической (СК) сушки сопровождается формированием полимерного каркаса в газовой фазе во всем объеме системы - аэрогеля. Проблема получения аэрогелей низкой и сверхнизкой быть обусловлена плотности может как кинетическими и термодинамическими ограничениями, связанными с невозможностью приготовления прекурсора – геля из раствора мономеров низкой концентрации,

так и со структурными особенностями полимерной фазы, проявляющимися в усадке материала, как на стадии получения геля, так и аэрогеля.

Известно, что для снижения плотности конечного аэрогеля необходимо, чтобы фазовое разделение при формировании пространственной структуры протекало с образованием как можно большего числа мелких и плотных частиц, способных к эффективному взаимодействию, что определяется подбором условий проведения поликонденсации. Число сшивок полимерной сетки определяет ее устойчивость по отношению к усадке при сушке: чем сшивок больше, тем меньше включенного растворителя и выше механическая прочность по отношению к усадочным напряжениям.

Для устранения препятствий при получении гелей из низкоконцентрированных растворов и уменьшения усадки на всех стадиях приготовления аэрогеля в нашей работе предложено использовать в качестве соединения диан (бисфенол А или 2,2-бис-[4,4'исходного дигидроксидифенил]пропан). Преимуществом диана является наличие в его молекуле четырех активных для электрофильного замещения положений, а симметричность молекулы делает эти положения равнозначными. Эти особенности структуры мономера могут способствовать получению более регулярной и прочной сшивки полимерной сетки, что при подборе условий проведения реакции позволит получить большее количество более плотных частиц для построения сетки и, таким образом, снизить плотность получаемого аэрогеля.

<u>Цель исследования</u> – разработка метода получения дианоформальдегидного (ДФ) аэрогеля низкой плотности на основе прекурсора – диано-формальдегидного геля. Для реализации цели необходимо определить оптимальные условия формирования геля и аэрогеля для получения прочного аэрогеля с минимальной плотностью.

Для этого поставлены следующие <u>задачи исследования</u>:

- 1. Изучить особенности приготовления раствора диано-формальдегидной смолы, его состав и физико-химических характеристики;
- определить температурно-временные интервалы гелеобразования раствора ДФ смолы в зависимости от степени разбавления;
- изучить механизм структурирования разбавленного раствора ДФ смолы на стадии формирования золя и геля, выявить его роль в образовании геля и, соответственно, аэрогеля определенного строения;
- 4. определить основные структурные, физико-химические и механические характеристики полученных гелей и аэрогелей в зависимости от условий проведения поликонденсации (концентрация, температура, содержание и соотношение мономеров) и найти оптимальные условия получения прочных аэрогелей низкой плотности;
- 5. разработать методики подготовки образцов и проведения сверхкритической сушки ДФ гелей на лабораторной установке, характеризующиеся минимальными изменениями размеров и структуры для получения аэрогелей низкой плотности.

Продемонстрированная в данной работе возможность получения геля из низкоконцентрированного раствора теоретически значимой, является обнаруженные закономерности формирования аэрогеля поскольку низкой плотности могут быть характерными не только для диано-формальдегидных аэрогелей, но также и для всего класса аэрогелей, получаемых из фенолов и формальдегида. Размер макропор таких аэрогелей напрямую зависит от механизма формирования золей в исходных растворах мономеров, и связан так же, как и в неорганических гелях, с их фрактальной природой. При этом размеры макропор в полученной структуре определяются размерами фрактальных частиц, выросших к моменту гелеобразования.

Научную новизну исследования представляют следующие положения:

- 1. Впервые показана возможность получения аэрогеля низкой плотности на основе диана и формальдегида, при этом достигнутая минимальная плотность 11 мг/см³ приближается к показателям, характеризующим аэрогели сверхнизкой плотности, и является наилучшим показателем для арилформальдегидных полимеров.
- Найден концентрационный предел (1 мг/мл) формирования коллоидного геля при термическом отверждении раствора диано-формальдегидной смолы, а также определены температурно-временные условия получения геля в зависимости от концентрации раствора смолы.
- 3. Исследован механизм зарождения и агрегации частиц методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), динамического и статического рассеяния света (ДРС-СРС), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Показано, что фиксируемый приборами рост размера частиц связан с их агрегацией по диффузионно лимитированной кластер-кластерной агрегации.
- Для геля на основе арилформальдегидного полимера впервые получены прямые свидетельства формирования структуры в результате диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации.
- 5. Выявлена роль дополнительно вводимого перед отверждением формальдегида как реакционной компонента смеси, влияющего гидроксиметилирования и дегидроксиметилирования на реакции бензольных колец, регулятора рН среды всей системы, а также реагента, способствующего образовании дополнительным сшивкам при пространственной структуры полимера.

Выявлена связь структуры аэрогеля с условиями синтеза: при уменьшении концентрации исходного раствора в интервале от 14 мг/мл до 6 мг/мл размер пор увеличивается, а плотность уменьшается с 18 до 11 г/см³, найдены оптимальные

условия отверждения раствора смолы и сушки прекурсора для получения аэрогеля минимальной плотности.

Практическая значимость работы:

При исследовании закономерностей синтеза диано-формальдегидных гелей найдены и аэрогелей (концентрация мономеров, оптимальные условия постадийное введение формальдегида) для минимизации усадки на стадии гелеобразования и сушки, что позволило получить аэрогели низкой плотности с управляемой структурой. В частности, впервые получен аэрогель с наиболее низкой плотностью (до 11 мг/см³) из всех известных на сегодняшний день арилформальдегидных аэрогелей. По плотности и структуре пор полученные аэрогели отвечают требованиям, предъявляемым к материалам для физических экспериментов по получению и изучению плазмы с помощью лазеров. Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания лазерных мишеней, а также для создания материалов для суперконденсаторов и носителей катализаторов. В ходе работы апробирована сконструированная установка сверхкритической сушки.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Нижний концентрационный предел формирования коллоидного геля при термическом отверждении раствора диано-формальдегидной смолы при двухстадийном методе синтеза составляет 1 мг/мл.
- Минимальная концентрация раствора ДФ смолы, необходимая для получения аэрогеля низкой плотности составляет 6 мг/мл.
- Механизм образования золя и геля представляет собой диффузионнолимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию формирующихся в ходе поликонденсации наночастиц золя.
- Оптимизация метода получения геля и аэрогеля низкой плотности включает в себя дополнительное введение формальдегида в виде формалина перед проведением отверждения.

- Полученные аэрогели низкой плотности представляют собой иерархические структуры, содержащих как микро- и мезопоры, так и макро- и гига-поры.
- Минимальная достигнутая плотность аэрогелей 11 мг/см³ приближается к показателям, характеризующим аэрогели сверхнизкой плотности, и является наилучшим показателем для арилформальдегидных полимеров.

Личный вклад автора:

Автор лично участвовал в постановке задач, рассматриваемых в диссертационной работе, разрабатывал методику получения низкоплотных диано-формальдегидных гелей и аэрогелей, занимался подготовкой материалов, анализом и интерпретацией результатов на всех этапах экспериментальной части работы. Осуществлял подготовку статей и тезисов для публикации, участвовал в конференциях.

<u>Степень достоверности и апробация работы:</u>

Основные результаты представлены на XI Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006); на IV, V, VI Всероссийских Каргинских конференциях (Москва 2007, 2010 и 2014); 3rd Moscow Workshop on TARGETS & APPLICATION (Moscow 2007); на XIV и XX Международных конференциях Харитоновские «Мощная тематические научные чтения импульсная электрофизика» и «Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергии» (Саров, 2012, 2018); Symposium «Polycondansation 2016». (Moscow – St.Petersburg, 2016); 34th European Conference on laser interaction with matter ECLIM (Moscow, 2016), на I Коршаковской Всероссийской конференции с международным участием «Поликонденсационные (Москва, 2019); на Всероссийской процессы и полимеры» конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 2019).

<u>Публикации</u>

По теме работы опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей, из них 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 2 статьи в сборнике трудов международной конференции, 1 патент на изобретение, 10 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей, списка литературы. Работа изложена на 135 страницах текста, включает 14 таблиц, 18 рисунков, 12 схем. Библиография насчитывает 163 литературных источника.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: НИЗКОПЛОТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ МИШЕНЕЙ

Диано-формальдегидные полимеры относятся к классу арилформальдегидных полимеров, получаемых на основе поликонденсации 2,2-бис-[4,4'-дигидроксидифенил]пропана (диана бисфенола A) или и формальдегида. Развитие науки и наукоемких отраслей производства в течение последних десятилетий привело к появлению как новых материалов, так и методов синтеза и исследования свойств. Получили распространение пористые материалы на основе органических и неорганических полимеров. Исследование наноразмерных объектов, появление и развитие нанотехнологий способствовали внедрению в научные и производственные проекты [1, 2] аэрогелей или пен, структурно представляющих собой связанные в трехмерные сети наночастицы [3]. Современные методы создания органических полимерных аэрогелей непосредственно связаны с тенденциями и ключевыми задачами, которые стоят перед органической химией в целом. На первый план выдвигаются требования по осуществлению синтеза молекул с атомной точностью, с регулированием архитектуры молекулярных систем [4]. Образование аэрогеля заключается в формировании определенной иерархической структуры макромолекул или их агрегатов. Она представляет собой упорядоченную систему нанопор, в организованную структуру мезопор. С этой точки встроенную зрения полимерные материалы могут соответствовать определению гибридного материала, хотя их химический состав может быть в различной степени однородным [5].

Интерес к пористым органическим полимерным материалам возник в процессе развития работ над лазерными мишенями для управляемого лазерного термоядерного синтеза (ЛТС) [6]. Впервые идея реализации ЛТС была сформулирована в открытой печати в 1964 году советскими учеными Н.Г. Басовым и О.Н. Крохиным [7]. Это направление физики, решающее задачу создания неограниченных и экологически чистых источников энергии, остается одним из приоритетных в мире. Исследования в этой области [8, 9] привели к появлению нового класса полимерных пеноматериалов - органических аэрогелей или весьма специфических пен [10]. К настоящему моменту эти материалы наряду с неорганическими полимерными пенами (аэрогелями) очень востребованы в физических экспериментах по получению плазмы с помощью лазеров. Интерес представляют органические аэрогели переменной, малой и сверхмалой плотности, о чем свидетельствуют публикации последних лет [11, 12, 13]. Использование мишеней низкой плотности особенно важно, поскольку в экспериментах с лазерным облучением пористые материалы низкой плотности дают контролируемую плазму низкой плотности. В этом случае лазерное излучение, проникая сквозь всю мишень, вызывает объемный нагрев мишени, формирующий почти равномерную плотность плазмы [14].

В практике получения низкоплотных аэрогелей для производства мишеней наиболее успешно были использованы полиакрилаты, поли(3-метил-1-пентен) (PMP), триацетатцеллюлоза и резорцино-формальдегидные (RF) полимеры. Рисунок 1 [13] позволяет получить представление о месте, которое занимают органические аэрогели, и резорцино-формальдегидные аэрогели, в частности, среди низкоплотных аэрогелей как органической, так и неорганической природы.

От качества лазерной мишени во многом зависит успех и результат физического эксперимента, поэтому в обзоре будут рассмотрены общие требования, которым должны удовлетворять мишени. Для получения низкоплотных аэрогелей в настоящее время используется золь-гель технология. Установлено, что свойства образующегося аэрогеля определяются как свойствами его предшественника – геля, так и способом удаления из него растворителя: то есть, химическим составом исходной смеси, механизмом формирования протяженной полимерной фазы и методом изолирования ее в пространстве. В обзоре особое внимание уделено описанию способов получения и особенностям структуры аэрогелей на основе арилформальдегидных полимеров, первыми

из которых явились резорцино-формальдегидные полимеры. В имеющейся обширной литературе на эту тему подробно разобрано влияние условий проведения поликонденсации резорцина и формальдегида на получаемую наноструктуру и свойства (РФ) аэрогелей. Эта информация является базовой для понимания процессов, происходящих при синтезе гелей на основе фенолов другого типа.



Рисунок 1. Место резорцино-формальдегидных (RF) аэрогелей среди других пористых материалов

В обзоре также кратко дается представление об использовании в настоящее время диана для получения аэрогелей, чтобы подчеркнуть новизну и значение проделанной работы.

1.1 ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К НИЗКОПЛОТНЫМ АЭРОГЕЛЯМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ В КАЧЕСТВЕ ЛАЗЕРНЫХ МИШЕНЕЙ

Сложившаяся практика проведения экспериментов в области УЛТС выработала определенные критерии для низкоплотных органических материалов, используемых в этих исследованиях. Плотность материала 20-100 мг/см³ должна сочетаться с размером пор (менее 20 мкм) [13]) и узким распределением пор по размерам [1, 15].

По классификации пористых тел, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [16], пористые тела различают по размеру пор: микро-, мезо-, и макропористые. Каждый интервал значений соответствует характерным адсорбционным свойствам пористых тел, что находит свое выражение в изотермах адсорбции. К макропористым относят материалы с диаметром пор более 50 нм, мезопористые обладают порами, диаметр которых соответствует диапазону 2-50 нм, микропористые имеют диаметр пор менее 2 нм [17]. Требования к лазерным мишеням постоянно ужесточаются. В настоящее время стало актуальным получение сверхнизкоплотных аэрогелей с плотностью от 10 до 1-2 мг/см³ и средним размером пор не более нескольких По классификации рассматриваемые микрометров [18]. пористых тел низкоплотные органические аэрогели следует отнести к макропористым материалам.

Решение задачи получения низкоплотного аэрогеля представляется непростым, поскольку речь идет о создании однородных трехмерных сеток с минимальным содержанием полимерной фазы (пористость более 99 %), без трещин и разрывов, с плотностью, соответствующей скорее газовой фазе, чем твердому телу. Например, плотность азота N₂ составляет 1,251 мг/см³ (у.н.) [19]. Помимо указанных выше значений плотности материала и размера пор, к аэрогелям, используемых в качестве мишеней, могут предъявляться также следующие требования:

- химическая структура аэрогеля не должна содержать атомов элементов с зарядом ядра Z > 9 [15, 20, 21, 22];
- изделия из данного материала должны длительное время сохранять стабильные размеры [20], в нем должны отсутствовать повреждения структуры [21];
- 3. технология производства изделий из аэрогелей должна предусматривать машинную обработку с высокой степенью точности [20, 21, 23, 24];
- технология получения должна обеспечивать возможность наполнения материала кластерами металлов [25, 26];
- аэрогель должен иметь полную изотропность или определенную анизотропность в выбранном направлении [21, 27];
- степень однородности материала по плотности должна соответствовать определенным предельным показателям [22, 28];
- материал должен иметь достаточную механическую прочность в пропитанном жидкостью состоянии [22, 29];
- 8. материал должен сохранять свои свойства в криогенных условиях [29].

Помимо плотности и исходного химического состава внимание исследователей все больше привлекают характеристики макро- и наноструктуры образцов аэрогелей, поскольку она влияет на свойства получаемой плазмы [30]. Выдвинутые требования к материалу мишени были выработаны в процессе и совершенствования лазерных технологий, они развития сохраняют актуальность, и необходимость им следовать аргументирована в недавнем обзоре по созданию и использованию низкоплотных лазерных мишеней [13].

Для приблизительной оценки размеров структурных элементов аэрогеля можно предложить следующий расчет. Средний диаметр пор $Ø_{nop}$ в мкм, удельная поверхность S_{yd} в м²/г и кажущаяся плотность пористого тела $\rho_{каж}$ в г/см³ в модели однородных капилляров связаны соотношением [31].

$$\mathcal{O}_{\text{nop}} = 4/\rho_{\kappa a \varkappa} S_{y \partial} \tag{1}$$

Удельная поверхность высокодисперсного тела, состоящего из частиц с диаметром d_{vacm} в мкм с истинной плотностью ρ_{ucm} в г/см³, определяется выражением [32].

$$S_{y\partial} = 6/\rho_{ucm} d_{ucm}$$
(2)

Подставив (2) в (1) и, переписав, получаем соотношение, позволяющее оценивать диаметр частиц гипотетического аэрогеля в зависимости от кажущейся плотности и заданного диаметра пор:

 $d_{uacm} = (6/4) \left(\rho_{\kappa a \varkappa} / \rho_{ucm} \right) \mathcal{O}_{\Pi op} \tag{3}$

Для аэрогеля с плотностью 10 мг/см³ со средним размером пор 5 мкм диаметр частиц составит 50 нм (при $\rho_{ucm} = 1,5$ г/см³), для аэрогеля 2 мг/см³ диаметр частиц ~ 10 нм.

Однако, имеющиеся литературные данные указывают, что зависимость плотности аэрогеля любой природы от размера составляющих структурных элементов не столь однозначны, поскольку реальная структура аэрогеля многоуровневая. Исследования показали, что с уменьшением плотности аэрогеля увеличивается количество больших пор, а число малых пор практически не изменяется. Так, для аэрогеля двуокиси кремния [33] со средней плотностью, находящейся в интервале 0,11-0,33 г/см³, удельный объем пор радиуса 1-2 нм составляет примерно 0,2 см³/г. Для пор радиуса до 10 нм - находится в интервале 0,6-0,8 см³/г, для пор радиуса до 30 нм - в интервале 1,2-1,8 см³/г. Полный удельный объем пор, который определяется порами большего радиуса (в данном примере – мезопорами), составляет для данных образцов 3-9 см³/г, и обратно пропорционален средней плотности аэрогеля. При этом во влажном воздухе, когда аэрогель адсорбирует пары воды, оказываются занятыми поры большого размера.

1.2 ФАЗОВЫЙ РАСПАД РАСТВОРА ПОЛИМЕРА КАК ОСНОВА ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОПЛОТНОГО АЭРОГЕЛЯ

Для получения материалов, сочетающих низкую плотность с малым размером пор, были разработаны специальные методы получения: репликация пористой структуры [20, 34] полимеризация микроэмульсий [22, 35, 36], полимеризация в плазме [37], а также методы, основанные на фазовом распаде раствора полимера [15, 27, 34, 38, 39]. Методы фазового распада в различных вариантах в настоящее время получили наибольшее распространение, и нашли свое воплощение в золь-гель технологии получения материалов с заданными и физико-химическими свойствами. Установление химическими фазового равновесия в растворе полимера в зависимости от условий его осуществления, может приводить к выпадению осадка или формированию протяженного каркаса новой фазы, то есть гелеобразованию. Формирование в полимерном растворе геля это промежуточная стадия получения аэрогеля, который в дальнейшем образуется при изолировании полимерной сети. Параметры полимерной сети, а значит, и свойства аэрогеля будут определяться условиями протекания золь-гель процесса в растворе.

1.2.1 Золь-гель технология. Методы проведения фазового распада полимерного раствора

На основе анализа имеющихся в литературе определений понятия «гель» авторы публикации [40] выделили минимальное и достаточное число общих признаков, присущих любым гелям и позволяющих отличать их от каких-либо иных систем: «Гель – это твердое эластическое тело (материал), состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует трехмерную сетку физических или химических связей, находящуюся в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как

минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля (хотя может в десятки и сотни раз превосходить количество полимерного компонента).»

Bce существующие полимерные гели подразделяют на два класса: термонеобратимые («химические») и термообратимые («физические») [41, 42, 43, 44] гели. Гели первого типа – это пространственно сшитые ковалентными связями полимеры, набухшие в большом количестве растворителя. Они могут быть получены либо путем набухания предварительно сшитого полимера при сшивке в растворе полимера бифункциональным сшивателем [45], либо в процессе трехмерной полимеризации или поликонденсации [20], а также сшиванием олигомеров по концевым реакционноспособным группам в среде растворителя [46]. К гелям второго типа относятся структуры, образованные в результате формирования сети физических зацеплений макромолекулами между (см. Таблицу 1).

В самом общем виде получение органического аэрогеля с использованием золь-гель технологии включает в себя следующие стадии [47]:

- Формирование химического состава коллоидного раствора (золя). Состав продукта задается химическими формулами исходных веществ и их соотношением в процессе фазового разделения в растворе готового полимера или при осуществлении полимеризации (поликонденсации) в растворе исходных низкомолекулярных веществ.
- 2. Создание условий ДЛЯ появления коагуляционных контактов между частицами: системы, добавлении при изменении температуры нерастворителя, либо при осуществлении химической реакции, приводящей к образованию условий частиц; то есть создание структурирования с формированием геля в виде равномерной однородной полимерной сетки (матрицы), занимающей весь объем системы.
- 3. Удаление растворителя тем или иным способом, гарантирующим сохранение пористого каркаса сетки без изменения объема.

Таблица 1. Аэрогели на основе физических гелей, получаемых при фазовом разделении полимерного раствора

Способ	Химическая структура системы	Характеристики аэрогеля		Ссылка
фазового распада при формировании геля	полимер/растворитель	плотность аэрогеля ρ, мг/см3	диаметр пор Ø _{пор} , мкм	
Термо-	Поли-4-метил-пентен-	50	6	[23]
стимулируемое гелеобразование (кристаллизация)	1/диизопропилбензол Поли-4-метил-пентен- 1/дурол	50	10	[38, 48]
	Поли-4-метил-пентен- 1/дифенилметан	20-60	10-30	[48, 49]
Термо-	Поли-4-метил-пентен- 1/диизопропилбензол	50	6	[21]
гелеобразование (кристаллизация)	Поли-4-метил-пентен- 1/дурол	50	10	[38, 48]
(кристаллизация)	Поли-4-метил-пентен- 1/дифенилметан	20-60	10-30	[48, 49]
	Полиэтилен (М≈3млн)/тетралин	30-50	30	[38, 48, 50]
Термо- стимулированный спинодальный	Декстран (М=70000) 5% / H ₂ O 57%, диоксан 38%	30-50	1-2	[23, 37, 38, 48, 51]
распад	Аммониевая соль карбоксиметилцеллюлозы	16-50	2-10	[38, 48]
	Метилцеллюлоза	7	40	[48]
	Полиакриловая кислота	6-4.5	10-20	[38, 48, 52]
	Сахароза/ H ₂ O-диоксан	2.5	10	[53]
	Натрий полистирол сульфонат	50	1	[24]
	Полистирол/циклогек- сан	200-20 35	0,5-100 3-30	[24, 27, 48, 54]
	Поливинилформаль/1,2- лихлорэтан	Более 15	Менее 0.3	[53]
	Поливинилацетат/диоксан	Более 15	Менее 0,3	[38, 48]
Фазовый распад при введении нерастворителя	Ацетат целлюлозы/ацетон/вода	600-65	0,3-2	[55, 56, 57]

В ранних монографиях [43, 58] приведена общая классификации систем полимер-растворитель и разновидностей фазового распада, приводящих к получению гелей, как первого, так и второго типа. По мнению автора обзоров, [38, 48] в химии малоплотных аэрогелей наиболее часто используют следующие виды фазового распада:

- 1. термоиндуцированный спинодальный распад;
- 2. термоиндуцированная кристаллизация с гелеобразованием;
- 3. фазовый распад, инициированный введением нерастворителя;
- 4. фазовый распад, инициированный протеканием химической реакции.

Первые три вида фазового распада полимерного раствора характерны при формировании физических гелей - гелей второго типа. В Таблице 1 приведены некоторые примеры получения низкоплотных аэрогелей из органических полимеров различной природы, которые осуществляются через фазовое разделение готового полимерного раствора.

Меняя условия проведения фазового распада системы полимер/растворитель, можно достаточно широко варьировать морфологию получающихся аэрогелей. При формировании аэрогеля из геля II типа помимо массы полимера большое влияние оказывает используемый растворитель (на примере поли-4-метил-пентена-1), а также скорость замораживания, особенно при получении прекурсора через спинодальный распад полимерного раствора (на примере системы полистирол/циклогексан).

В целом, аэрогели, получаемые из растворов полимеров, имеют плотность удовлетворяющую критерию малоплотной или даже сверхмалоплотной пены. Отличительной чертой аэрогелей, образующихся на основе физических гелей, приготовленных из низкоконцентрированных растворов, является наличие широких пор. Гель может быть сформирован из раствора с концентрацией около 2,5 мг/см³, однако полученная при этом структура имеет размер поры примерно 20 мкм и более - а это слишком большая величина для большинства применений в лазерных исследованиях [13]. Кроме большинство того, аэрогелей,

приготовленных на основе физических гелей (например, из природных полисахаридов), не карбонизуются. Эти некоторые особенности могут служить ограничением для использования аэрогелей, полученных из растворов готовых полимеров, в качестве низкоплотного материала для лазерных мишеней.

1.2.2 Фазовый распад, инициированный протеканием химической реакции

В настоящее время известно, что именно в ходе химически индуцированного фазового были распада получены не только низкоплотные аэрогели, но и обладающие самым малым диаметром пор: несколько микрометров и меньше [13, 18]. Это связано с возможностью оказывать влияние на структуру формирующегося геля, следовательно, и аэрогеля, варьируя концентрацию раствора исходных мономеров, тип и количество катализатора, то есть имеются дополнительные возможности для регулирования структуры еще до подведения системы к фазовому распаду.

Среди арилформальдегидных аэрогелей первыми были получены резорциноформальдегидные аэрогели [59]. Эти материалы настолько активно экспериментах и были использовались в лазерных подвергнуты такому всестоороннему изучению свойств, внутренней структуры и факторам на них влияющим, что именно этот тип аэрогелей стал для многих исследователей на некоторый период времени синонимом органических аэрогелей [13]. Впоследствии в этом классе аэрогелей стали доступны не только материалы на основе арилформальдегидных полимеров (феноло-формальдегидных, резорцино-формальдегидных, крезоло-формальдегидных, фенолфурфуролоформальдегидных, флороглюцино-формальдегидных и др.), но также на основе полиакрилонитрилов, полиимидов, полиакриламидов, полиакрилатов, полистирола, полиуретанов и других. В настоящее время полученные аэрогели демонстрируют широкий диапазон свойств по значениям плотности, размеру пор, необходимым удельной поверхности и другим параметрам, для целей

конкретного использования, в том числе не связанным с лазерными экспериментами. [10, 13].

Темы представленной работы и обзора литературы не позволяют подробно описывать разнообразие свойств всех упомянутых выше органических аэрогелей. В Таблице 2 приведены примеры только низкоплотных аэрогелей на основе арилформальдегидных полимеров, полученных в растворе при поликонденсации соответствующего фенола с формальдегидом. Арилформальдегидные аэрогели характеризуются иерархической структурой пор главным образом макропористого и мезопористого диапазона, поэтому по Таблице 2 особенность строения низкоплотного аэрогеля можно косвенно оценить по величине его удельной поверхности: чем выше удельная поверхность материала, тем больше вклад пор, относящихся к мезопористому диапазону.

Более детально структура этих аэрогелей и ее зависимость от условий получения (концентрации исходного раствора, типа и количества катализатора) будет обсуждена ниже.

Таблица 2. Условия получения и свойства аэрогелей на основе некоторых фенолов и формальдегида

No	Фенол,	Состав реакционной		Плотность	Удельная	Ссылка
л/п	катализатор,	смеси		аэрогеля ρ ,	поверхность	
	растворитель	конц.	мольное	мг/см ³	<i>Sy∂</i> , м²/г	
		раствора	соотношение			
		С, %	фенол/кат			
1	Фенол,	15-40	8.5-50	222-374	522	[60]
	NaOH					
	вода					
2	Крезол	-	-	60-150	410-508	[61, 62,
	NaOH			60-370	230-627	63]
	вода					
3	Резорцин,	2-5	25-70	100-200	700-900	[59, 64,
	Na_2CO_3		200-500	35	300-500	65]
	вода					
4	Резорцин,	48	465-13200	370-420	-	[66]
	$(NH_4)_2CO_3$					
	вода					
5	Резорцин,	15	50	700	620	[67]
	Na_2CO_3					
	ацетон					
6	Резорцин	10		130-200	-	[68]
	Na_2CO_3					
	Этанол					
	пропанол					
7	Резорцин,	22-46	0.6-22	220-410		[69]
	HC1					
	вода					
8	Резорцин,	4.5	50	170	450	[70]
	$HClO_4$		200	160	380	
	ацетон					
9	Метил-	-	16-31	365		[71]
	резорцин				350	
	I стадия		60-95	140-210		[72]
	Na_2CO_3					
	II стадия					
	CH ₃ COOH					
	вода					

1.2.3 Механизмы фазового распада: нуклеационный и спинодальный

Различают нуклеационный (зародышеобразование) и спинодальный. механизмы разделения полимерного раствора на фазы. Фазовое разделение полимерных растворов, обусловленное изменением температуры или концентрации компонентов, рассмотрим на примере образования физических гелей (гелей II типа). Диаграмма состояния двухкомпонентной системы полимер – растворитель изображена на Рисунке 2 [43].



Рисунок 2. Диаграмма состояния полимер-растворитель в координатах температура/состав, характеризующаяся наличием ВКТС 1 - бинодаль, 2 – спинодаль; Р – растворитель, П- полимер

Равновесный состав сосуществующих фаз определяется равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах. Химический потенциал растворителя одинаков в обеих фазах, то же можно сказать о полимере

 $\mu_{1pля} = \mu_{2pля}, \qquad \qquad \mu_{1полим} = \mu_{2полим}.$

На фазовой диаграмме в координатах температура/состав, точки, в которых выполняется равенство химических потенциалов, образуют граничную кривую равновесия фаз - бинодаль. Наиболее общая форма бинодали – это замкнутая кривая: овал. Чаще всего существует лишь часть овала. В отдельных случаях

низкотемпературная область не может быть полностью реализована из-за кристаллизации растворителя, верхняя из-за его испарения. То есть, бинодаль может быть ограничена сверху и снизу температурами фазовых переходов растворителя. Существование верхней критической температуры смешения (ВКТС) связано с увеличением энтропии смешения ΔSc, а нижней критической температуры смешения (НКТС) – с ее уменьшением. Таким образом, бинодаль – линия, ограничивающая область существования раствора полимера ЭТО в низкомолекулярном растворителе, которая отделяет область полного смешения компонентов (устойчивое состояние) от области ограниченного смешения, где полимерный раствор расслаивается равновесные фазы на две (метастабильное состояние).

При фазовом разделении раствора новые фазы зарождаются в виде малых областей (гетерофазных флуктуаций), которые при определенном значении температур и концентраций термодинамически местабильны. Кривые, разделяющие области местабильных состояний (гетерофазных флуктуаций) и абсолютно нестабильных составов, называются спинодалями. Предложенный рисунок демонстрирует разделение на фазы полимерного раствора состава X, который охлаждают от температуры T_1 до T_2 . При этом раствор переходит в местабильное состояние и расслаивается на две фазы составов X^{*I*}, обогащенный низкомолекулярным растворителем, и X^{*II*}, обогащенный полимером.

«Механизм фазового разделения полимерного раствора определяется соотношением времени Δt , в течение которого происходит переход (обычно оно определяется временем приближения к бинодали при охлаждении), и времени структурной релаксации τ . При $\Delta t > \tau$ гетерофазные флуктуации со временеи увеличиваются в размере, но остаются неизменного состава, то есть, система в любой момент времени двухфазна» [73]. Такой механизм разделения фаз называется нуклеационным, он осуществляется в области температур и концентраций между бинодалью и спинодалью.

«При $\Delta t < \tau$ вследствие, например, высокой вязкости или низкой теплопроводности системы, нуклеационный механизм не реализуется, и система

расслаивается по спинодальному механизму, который осуществляется в области температур и концентраций под спинодалью. При спинодальном механизме на ранних стадиях разделения в системе существуют области со всеми концентрациями от минимальной до максимальной, устойчиво распределенные в объеме. Со временем увеличиваются не размеры этих областей, а разность значений экстремальных концентраций. Важнейшая особенность структур, полученных при спинодальном механизме, - пространственная связанность каждой фазы» [73].

При образовании новой фазы в ходе химической реакции, (при получении гелей І типа) тип механизма, то есть попадание системы в область между спинодалью и бинодалью (нуклеация) или в область под спинодалью, будет определяться условиями осуществления реакции. Отличие состоит в том, что при химически индуцируемом образовании новой фазы неравновесная система, распадающаяся на фазы, постоянно меняет свой состав в соответствии с ходом химического превращения реагентов, поэтому механизм спинодальный или нуклеакционный задается условиями протекания реакций, что будет продемонстрировано на примере реакции резорцина с формальдегидом.

1.3 ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Поликонденсация любого фенола с формальдегидом представляет собой электрофильного совокупность основных процессов: реакции замещения в бензольном кольце с получением гидроксиметильных производных исходного фенола и реакции конденсации по функциональным группам этих производных с образованием метиленовых или метиленэфирных мостиков между бензольными кольцами, сопровождающиеся ростом полимерной цепи. Опуская за рамки механизм первой стадии процесса, в химии фенольных смол принято реакцию гидроксиметилирования фенолов называть реакцией присоединения, а взаимодействие гидроксиметилфенолов между собой или молекулой фенола

или олигомером, приводящее к образованию мостика, реакцией конденсации [74].

На характер протекания реакции поликонденсации, строение и свойства конечного продукта влияют функциональность и реакционная способность исходных фенолов, тип катализатора, мольное соотношение фенол/формальдегид, продолжительность и температура реакции, pH реакционной среды [75].

1.3.1 Влияние строения молекулы фенола на реакционную способность

Строение фенольного молекулы соединения определяет его образования функциональность и вероятность изомеров промежуточного гидроксиметильного производного. Скорости замещения по разным положениям бензольного кольца могут существенно различаться вследствие стерических затруднений из-за возможного наличия других заместителей. Как известно, в результате электронодонорного действия гидроксильной группы на бензольное кольцо в молекуле фенола повышается электронная плотность в орто- и параположениях. Число таких свободных реакционноспособных положений определяет функциональность фенола, его гомологов или производных. [75]. Так, например, фенол, *м*-крезол, и 3,5-ксиленол являются трифункциональными фенолами, о-крезол, n-крезол, 3,4- ксиленол, 2,5-ксиленол дифункциональными фенолами, а 2,6-ксиленол и 2,4-ксиленол – монофункциональными.

C аналогичной позиции можно рассмотреть функциональность многоатомных фенолов: резорцина, гидрохинона, флороглюцина, пирогаллола. На Схеме функциональность фенолов обозначена 1 звездочками у соответствующих положений ароматического кольца. Реакционная способность выделенных положений неравнозначна. Это подтверждают, например, данные по сравнительной реакционной способности одноатомных фенолов в их реакции с формальдегидом в процессе поликонденсации в щелочной среде.



Схема 1. Функциональность фенолов

На Схеме 2 реакционная способность фенола принята за единицу [76].

Как полагают авторы указанного исследования, именно различие в реакционной способности доступных для химических превращений положений является основной причиной разнообразия протекающих далее реакций.



Схема 2. Сравнительная реакционная способность фенолов при гидроксиметилировании

1.3.2 Реакции присоединения и конденсации на примере взаимодействия фенола и формальдегида

Реакции, протекающие при участии фенола и формальдегида, представлены на Схеме 3. На первой стадии взаимодействия образуются моно-, а затем и полифенолоспирты, если функциональность фенольного соединения больше единицы. Фенолоспирты, в свою очередь, вступают в реакции самоконденсации или взаимодействуют со свободным фенолом [74, 77].





(1) – получение фенолоспирта – гидроксиметильного производного фенола

- (2) получение диоксидифенилметана
- (3) получение диоксидибензилового эфира
- (4) –самоконденсация диоксидибензидилового эфира
- (5) конденсация диоксидибензидилового эфира с фенолом

Дальнейшие разнообразных превращения приводят к получению промежуточных продуктов [78]. В литературе подробно обсуждена кинетика [79] и термодинамика [80, 81] протекающих процессов, как в кислой [82], реакций взаимодействия так и в щелочной [83] средах, для фенола с формальдегидом [80, 84, 85] или резорцина с формальдегидом [80]. Описано влияние катиона металла на кинетику реакции конденсации [86]. Подробно обсуждены реакции самоконденсации метилолфенолов в щелочной среде Было показано, что в отсутствие формальдегида. в этом случае более реакционноспособными являются ароматические кольца, уже содержащие гидроксиметиленовые группы [87].

Термодинамические характеристики исходных продуктов поликонденсации фенола и формальдегида были определены с помощью приближенных методов расчета [81]: $\Delta Z^0_{\ \ m}$ – стандартный изобарный потенциал образования вещества, - ΔH_{cr} – теплота сгорания вещества в жидком состоянии, - $\Delta H^0_{\ \ m}$ – стандартная теплота образования вещества в жидком состоянии. В Таблице 3 представлены результаты для *пара*-замещенных фенолов. Полагают, что *орто*-замещенные изомеры могут быть дополнительно стабилизированы за счет образования внутримолекулярной водородной связи см. Схему 4. [74]



Схема 4. Возникновение внутримолекулярной водородной связи в орто-замещенных изомерах фенолоспиртов

Продукт реакции	$\Delta Z^{0}_{\ \mathcal{H}},$	$-\Delta H_{c}$	
	KKdJI/ WOJID,	KKdJI/ WOJIB	KKdJI/ WOJIB
Метилолфенол	48,6	846,6	85,0
Диоксидифенилметан	16,6	1563,0	69,5
Диоксидибензиловый эфир	39,0	1686,7	108,2

Таблица 3. Термодинамические характеристики начальных продуктов конденсации фенола и формальдегида [81]

Константы равновесия и термодинамические характеристики реакций присоединения и конденсации (1) - (5) (см. Схему 3), также определены с помощью приближенных методов расчета [81]. Значения $\delta H^0_{\ \pi}$ – изменение стандартной теплоты образования, $\delta Z^0_{\ \pi}$ – изменение стандартного изобарного потенциала реакции и константы равновесия представлены в Таблице 4.

Как видно из Таблицы 4, термодинамические характеристики реакций (1)-(3) существенно отличаются друг от друга. Константа равновесия при 25°C для реакции гилроксиметилирования фенола довольно велика ($K = 8*10^3$), для реакции образования метиленовой связи между бензольными кольцами эта величина на 4 порядка больше, эти реакции практически необратимы. В то же время равновесие, описываемое реакцией (3), значительно сдвинуто в сторону гидролиза диметилэфирной связи ($K = 8*10^{-2}$). Необратимыми являются химические превращения дигидроксибензиловых эфиров, описываемые реакциями (4) и (5).

Таким образом, на примере простейшего фенола показано, какое разнообразие реакций сопровождает его взаимодействие с формальдегидом, начиная с самых ранних стадий процесса. По этой причине реакционная смесь содержит целый ряд различных продуктов, что исключает однозначность протекания дальнейших превращений и является причиной нерегулярности цепей и сеток феноло-формальдегидных полимеров.

В ряде работ приводятся результаты, показывающие, что если возможно направлять процесс протекания промежуточных реакций, то можно регулировать свойства образующихся резольных смол. Неоднородность их состава приводит к возникновению в отвержденном полимере структурных дефектов пространственной сетки, и именно они вызывают ухудшение механических свойств полимера.

Таблица 4. Термодинамические характеристики основных реакций поликонденсации фенола и формальдегида

N⁰	Название реакции	$\delta H^0_{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$\delta Z^0_{\ \text{\tiny W}},$	Константа равновесия	
		ккал/моль	ккал/моль	K [81]	
				25°C	100°C
(1)	Образование	-12,9	-5,3	8×10^3	10^{2}
~ /	гидроксиметилфенолов				
(2)	Образование	-16,6	-12,4	10^{9}	3×10^{6}
	метиленовой связи между				
	бензольными кольцами				
(3)	Образование	-6,5	1,5	8×10 ⁻²	9×10 ⁻²
	диметиленэфирной связи				
	между бензольными				
	кольцами				
(4)	Переход	2,8	-8,6	2×10^{6}	5×10^{6}
	диметиленэфирной связи				
	в метиленовую				
	с отщеплением				
	формальдегида				
(5)	Фенолиз соединений,	-10,1	-13,9	2×10^{10}	5×10 ⁸
(-)	содержащих				
	диметиленэфирную связь				

Показано [92], что резит, имеющий регулярную структуру с максимальной частотой расположения химических узлов, обладает повышенной деформационной устойчивостью.

Было изучена [93] зависимость числа резольных изомеров от строения основной цепи и содержания метилольных групп и предложены формулы, позволяющие рассчитать изомеров фенолочисло для продуктов формальдегидной резольной поликонденсации. По данным проведенных исследований наиболее однородными по составу должны быть резольные смолы, полученные на основе новолачных полимеров регулярной структуры [94]. Этого достигают подбором катализатора, направляющего замещение в бензольном кольце преимущественно только в *орто-* или *пара*-положения [95].

Если сравнивать реакционную способность диана с вышеприведенными фенолами, то очевидно, любой многоатомный фенол будет более активен в реакции электрофильного ароматического замещения (S_{Ear}), чем диан и любой другой из одноатомных фенолов. Достоверно известно, что диан обладает более выраженными кислотными свойствами, чем сам фенол и алкилфенолы, что подтверждено потенциометрическим титрованием [96, 97]. С точки зрения успеха в получении равномерной полимерной сети, важным критерием является не столько относительная активность диана или одноатомного незамещенного фенола в реакциях S_{Ear} , сколько особенность строения молекулы диана:



Во-первых, диан – четырехфункциональный мономер, во-вторых, в отличие от фенола, в молекуле диана присутствуют четыре равноценных активных в реакциях S_{Ear} орто- положения, что обеспечивает равнозначность протекающих Последнее обстоятельство по ним замещений. благоприятно сказывается на увеличение частоты сшивки и регулярности полимерной сетки, что по мнению автора работы [74] приводит к усилению механических свойств образующегося полимера. Конечно, и в случае диана одновременное существование в растворе различных гидроксиметильных производных неизбежно, поскольку реакционная способность орто- положения бензольного кольца зависит от того, является ли оно единственно свободным в данный момент или гидроксиметильная группа уже присутствует в кольце. Вероятно, что скорости вхождения первой и второй гидроксиметильных групп в бензольное кольцо диана тоже будут различаться, хотя и в меньшей степени, чем скорости замещения по орто- и пара-положениям в феноле. Такой анализ структуры и реакционной способности диана позволяет предположить, что создание низкоплотного материала на основе диана возможно, хотя в литературе таких данных нет.

1.4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ РЕЗОРЦИНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА НА МОРФОЛОГИЮ РЕЗОРЦИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ И ФЛОРОГЛЮЦИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

Резорцин участвует в типичных для фенола реакциях с формальдегидом в условиях щелочного или кислотного катализа [98, 99]. Так же, как и фенол, резорцин трифункциональным является мономером. Благодаря сильному активирующему действию трех ОН-групп, реакция с формальдегидом протекает при комнатной температуре, приводя к получению вязкого раствора и снижению рН реакционной системы до нейтрального значения или перехода в «кислую» область значений pH. На первом этапе синтеза резорцин реагирует с формальдегидом с получением гидроксиметильных производных, на втором – гидроксиметильные производные резорцина конденсируются с образованием сверхразветвленных олигомеров, которые называют нанокластерами, и которые затем объединяются в гель посредством взаимодействия поверхностных -CH₂OH групп.

Классификация фенольных смол на «резолы» и «новолаки» основана на наличии метиленэфирного (–CH₂OCH₂–) или метиленового (–CH₂-) мостика между ароматическими фрагментами, соответственно. Однако реакция резорцина и формальдегида приводит преимущественно к образованию метиленовых мостиков, связывающих две молекулы резорцина. Причина кроется в более высокой реакционной способности резорцина по сравнению с фенолом и обсуждается ниже.

В случае основного катализа, реакцию проводят в водной среде в присутствии карбоната натрия или аналогичного основного катализатора. Гелеобразование требует нагрева при повышенных температурах в течение длительного времени. В случае кислотного катализа, мономеры смешивают с катализатором (соляная кислота, уксусная кислота или хлорная кислота) либо
в неводной, либо в водные среде, и гелеобразование может происходить даже при комнатной температуре и, как правило, быстрее.

1.4.1 Поликонденсация резорцина и формальдегида, приводящая к гелеобразованию и катализируемая основанием

В условиях основного катализа резорцин депротонирован с образованием резорцин-аниона. Как показано звездочками (*) на Схеме 5, электронная плотность в молекуле резорцина за счет резонанса увеличена в положениях 2, 4 и 6. В результате донорного предоставления электронной пары частично положительному атому углерода карбонильной группы формальдегида происходит гидроксиметилирование этих положений: введение –CH₂OH группы. В свою очередь гидроксиметильные группы активируют другие положения, и избыток формальдегида может привести к <u>ди</u>гидроксиметилированию [97].

Депротонирование гидроксо-группы, примыкающей к кольцу, в условиях основного катализа приводит к образованию очень реакционноспособного и неустойчивого промежуточного соединения о-хинометида (метида ортохинона) (Схема 5, реакция (8)). Этот интермедиат реагирует далее с другой молекулой резорцина, образуя метиленовый мостик (реакция (9)). Именно образование о-хинометида и повышенная электронная плотность в 2-, 4-, и 6положениях ароматического кольца являются причинами более высокой реакционной способности резорцина по сравнению с фенолом. Кроме того, наблюдается тенденция для непрерывной конденсации до тех пор, пока остаются свободными активные центры в молекулах резорцина или резорциноформальдегидных кластеров.



Схема 5. Механизм основного катализа в реакции резорцина с формальдегидом [98]

Формирующаяся в условиях основного катализа трехмерная полимерная сеть содержит преимущественно метиленовые соединительные мостики между молекулами мономера [100, 101]. Реакция (10) на Схеме 5 суммирует общий механизм образования разветвленных и сшитых продуктов в присутствии катализатора основного типа.

При использования катализатора основного типа в стандартной процедуре необходимое количество резорцина растворяли в воде вместе с карбонатом натрия или подобным основным катализатором. Формальдегид добавляли в автоклав и выдерживали при температуре до 80-90°C от нескольких дней до нескольких недель для гелеобразования.

После этого гель выгружали из формы и промывали разбавленной кислотой (как правило, 0.1% трифторуксусной) для того чтобы увеличить плотность сшивки. Затем проводили процедуру смены растворителя, заменяя несколько раз метанол или ацетон в емкостях с гелями на свежий. Гели с порами, заполненными органическим растворителем, помещали в автоклав. После этого заполняющий поры растворитель замещали ни жидкий CO₂, осуществляя несколько промывок при низкой температуре (~15 °C) и давлении 6.2 МПа). Как только органический растворитель замещался в порах на жидкую углекислоту, температуру и давление в автоклаве поднимали (31°C, 7.6 МПа), переводя CO₂ в сверхкритическое состояние, и сбрасывали в атмосферу [59]. Описанная последовательность технологических стадий проведения сверхкритической сушки с использованием CO_2 (CK-CO₂) является стандартной.

1.4.2 Поликонденсация резорцина и формальдегида, приводящая к гелеобразованию и катализируемая кислотой

В отличие от катализа основаниями, который заключается в активации ароматического кольца в *орто*-положениях относительно гидроксильных групп, действие катализатора кислотного типа основано на ускорении реакции путем усиления электрофильности формальдегида.

Как показано на Схеме 6, за протонированием формальдегида (реакция (11)) следует нуклеофильная атака на π-систему резорцина, ведущая к его гидроксиметилированию (реакция (12)).



Схема 6. Механизм кислотного катализа в реакции резорцина с формальдегидом. [98]

В кислой среде протонирование гидроксиметильных групп приводит к образованию группы -OH₂⁺ (реакция (13)), которая как хорошая уходящая группа, далее отщепляется с образованием такого же, как и при катализе

промежуточного о-хинометида (14).Молекулы основанием, продукта о-хинометида могут привести к конденсации посредством реакции (9) при катализе основанием (см. Схему 5) или к конденсации с π-системой другой молекулы резорцина, атакуя протонированные гидроксиметильные группы при катализе кислотой (реакция (15)). В результате такой атаки формируются мостики. Эти одновременно метиленовые протекающие реакции «присоединения» и конденсации также приводят к формированию сшитой структуры РФ аэрогелей (реакция (16)).

Описанные механизмы взаимодействия резорцина и формальдегида позволяют лучше понять суть и последовательность технологических операций, получении РФ аэрогеля. Изменение типа катализатора проводимых при не оказывает влияния на состав образующегося полимера. И в том, и в другом полимерные цепи состоят из мономерных звеньев, случае соединенных метиленовыми мостиками.

Гидроксиметильные производные резорцина, образованные в основно- или кислотнокатализируемом растворе не накапливаются своей из-за нестабильности. Пара-гидроксиметильная группа подвергается быстрому преобразованию в карбокатион или метид о-хинона. Этим и объясняется идентичность продуктов конденсации при кислотном или основном катализе. [99].

Сообщали о твердотельных спектрах ЯМР ¹³С для резорциноформальдегидных аэрогелей, приготовленных в условиях основного катализа при различных соотношения R/C [100, 101], а также аэрогелей, полученных с использованием HCl в качестве катализатора при мольным соотношении резорцин:формальдегид = 1:2 [102]. При сравнении этих ЯМР-спектров обнаружено, что они идентичны у аэрогелей, полученных с использованием кислотного катализатора в течение нескольких минут, и аэрогелей, полученных с помощью катализаторов основного типа в течение нескольких дней.

1.4.3 Влияние условий проведения гелеобразования на морфологию резорцино-формальдегидных аэрогелей. Методы изучения внутренней структуры

Исследования показали, что наноморфология образцов аэрогеля, свойства, определяющая его зависит от параметров золь-гель процесса: температуры, рН системы, концентрации реагентов. Наиболее изученными являются. Резорцино-формальдегидные аэрогели, так как они оказались первыми чисто органическими аэрогелями, нашедшими применение в качестве материала лазерных мишеней. РФ аэрогели обладают высокой пористостью (>80%), высокой удельной площадью поверхности $S_{\nu\partial} = 400-900 \text{ м}^2/\text{г}$. Типичная плотность РФ аэрогелей составляет 100-200 мг/см³, что позволило толщину лазерных мишеней довести до 30-60 мкм. Получен РФ аэрогель более низкой плотности ~ 30 мг/см³, однако автор этой публикации [59] отмечал невозможность получения РФ аэрогелей с плотностью менее 20 мг/ см³.

Для выяснения структуры гелей и аэрогелей использованы методы, позволяющие определить строение химическое полимерных молекул, зафиксировать образующихся частиц-макромолекул, наличие при поликонденсации размер и форму мономеров, оценить этих частиц, охарактеризовать параметры аэрогеля.

В первых работах Пекала с соавторами [39, 59] описаны РФ аэрогели, PΦ полученные катализа. с использованием основного аэрогели охарактеризованы ИК-спектрами. Методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) с использованием низкотемпературной адсорбции N₂ измерена их удельная поверхность. В работах содержатся первые данные по морфологии РФ аэрогелей, и просвечивающей полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Эти самые ранние исследования показали, что РФ аэрогели обладают открыто-пористой структурой с протяженной пористостью, а размер пор меньше 100 нм.

Помимо уже указанных работ Пекала, исследованию ЯМР-спектров РФ аэрогелей посвящены отдельные работы [100, 101, 103]. Для выяснения характера химических связей внутри макромолекул и между отдельными кластерами, составляющими структуру аэрогеля, проведено исследование ¹³С ЯМР с введением в разные промежутки времени после начала поликонденсации формальдегида, меченого атомами ¹³С. Эксперимент показал, что введенный на поздних стадиях поликонденсации формальдегид, участвует в образовании поверхностных гидроксиметильных группы, способных к сшивке, что и приводит к образованию кластеров [103].

по РФ аэрогелям Большинство работ описывает их получение с использованием основного катализа [70]. Факторами, влияющим на плотность, площадь удельной поверхности, размер пор, пористость и механические свойства аэрогелей являются мольное отношение резорцин/катализатор (Р/Кат), рН раствора, концентрация мономера [104]. Показано, что от этих параметров осуществление спинодального нуклеационного зависит ИЛИ механизма формирования новой фазы при росте молекулы полимера. Мольное отношение резорцина и катализатора (Р/Кат) имеет приоритетное значение для свойств образующегося аэрогеля [64].

Для влияния этих факторов на структуру РФ аэрогелей выяснения использовали электронную микроскопию (СЭМ и ПЭМ) [39, 59, 67, 70], а также метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР). Этот метод позволяет измерять интенсивность рассеяния рентгеновского излучения на углы 0.1-5 градусов и чувствителен при исследовании объектов с морфологическими особенностями наноразмерного диапазона 1-100 нм. Было показано, ЧТО РФ аэрогель состоит из взаимосвязанных частиц диаметром 3-20 нм [64], обнаружена микро- и мезопористость материала (диаметр пор 5-20 нм) [70, 105, 106]. С помощью МУРР обнаружена фрактальная размерность в построении структуры РФ аэрогеля [67, 70, 106]. В работе [105] с помощью спектрофотометра SPEX DM 1В измерена интенсивность флуоресценции РФ гелей, полученных с разным количеством основного катализатора. Показано, что в зависимости

образовываться Р/Кат от соотношения могут гели «коллоидного» или Для исследования структуры «полимерного типа. полимерных сеток использованы методы статического и динамического рассеяния света (ДРС-СРС) [67, 105]. Обобщая литературные данные [39, 59, 65, 67, 70, 98, 104 - 107], в Таблице 5 представлена качественная зависимость параметров структуры от условий проведения химической реакции.

Таблица 5. Характеристика свойств резоцино-формальдегидных гелей и аэрогелей в зависимости типа катализатора и от мольного соотношения резорцин/основный катализатор (Р/Кат)

Характеристика	Катализатор ос	Катализатор		
процесса или	P/KaT ≤ 50	P/KaT ≥ 200	кислотного	
качество	(много катализатора)	(мало катализатора)	типа	
аэрогеля				
Впемя	Несколько дне	ей или недель	Несколько	
гелеобразования			часов	
Преобладающий	Спинодальный	Нуклеационный	Нуклеационный	
механизм				
гелеобразования				
Vanakten	«Полимерный» гель	«Коллоидный» гель ·	- частицы плотно	
соелицения	– частицы полимера	а прилегают друг к другу, как бусин		
частиц	соединены между	в нитке жемчуга (pearlnecklace)		
пистиц	собой длинными		,	
	линейными			
	фрагментами			
	полимера			
Размер	3-5	11-14	-	
первичных				
частиц, нм				
Преоблалаюший	Малый объем пор	Большой объем пор	Большой объем	
объема пор*			пор	
Преоблалаюший	микропоры	мезопоры	мезопоры	
размер пор				
Удельная	$\sim 800 \text{ м}^2/\Gamma$	$\sim 400 \; \mathrm{m^2/r}$	$\sim 300 \text{ м}^2/\Gamma$	
поверхность				

Особенность морфологии	Фрактальная структура. Фрактальная размерность**			
аэрогеля	$D_f = 2.4$	$D_f = 1.8$	$D_f = 2.5$	
Относительные механические свойства аэрогеля	Высокий модуль сжатия	Низкий модуль сжатия (боле слабые механические свойства)	-	
Усадка при СК сушке	Значительная	Малая	Малая	
Сравнительная плотность при прочих равных условиях	Б <u>о</u> льшая	Меньшая	-	
* - методы исследования СЭМ, ПЭМ, МУРР [39, 59, 67, 70, 104-106] **- методы исследования ДРС, МУРР [67,70, 106]				

Как видно из таблицы, аэрогели, приготовленные с использованием высокого основного катализатора (Р/Кат 50/4), содержания \equiv состоят из частиц 3-5 нм в диаметре, соединеннных вместе большими перешейками. Такие аэрогели имеют волокнистый вид, их называют «полимерными» аэрогелями. Аэрогели, приготовленные с низким содержанием катализатора (Р/Кат > 100) в реакционной смеси, состоят из частиц 11-14 нм в диаметре, они соединены как бусины в нитке жемчуга, их называют «коллоидными» аэрогелями. «Полимерные» аэрогели подвергаются значительной усадке в процессе СК сушки, они характеризуются большой площадью поверхности и высоким модулем сжатия. В отличие от них, «коллоидные» аэрогели РФ подвергаются меньшей усадке при СК сушке, и более слабыми но характеризуются меньшей удельной поверхностью механическими свойствами.

PΦ аэрогели, приготовленные с одинаковым соотношением мольным но разным резорцин/формальдегид, мономеров количеством катализатора (P/Kat = 50, 100, 150, 200 и 300), имеют разную плотность, вследствие усадки: наибольшей плотностью обладает аэрогель с наименьшим соотношением P/Kat = 50/4 [107]. Однако, при эквивалентной плотности «полимерные» аэрогели

с P/Kat = 50/4, примерно в 3 раза жестче, чем «коллоидные», приготовленные с P/Kat = 200/4. Это различие в механических свойствах связывают с длиной «перешейков» между частицами.

Выявлено, что от типа катализатора, а также от соотношения Р/Кат в случае основного катализа, зависят размер и число частиц. участвующих в гелеобразовании. Большие концентрации основного катализатора (низкие коэффициенты Р/Кат) приводят к образованию более мелких частиц, в этом случае обнаруживается даже микропористость получаемого РФ аэрогеля. Низкие (высокие концентрации коэффициенты основного катализатора Р/Кат) способствуют образованию более крупных частица, что приводит к развитию мезопористости структуры.

Было показано, что для фиксированной концентрации резорцина в водном растворе максимальное значение размера пор на кривой распределения пор по размерам увеличивается с увеличением коэффициентов Р/Кат, то есть с уменьшением количества катализатора [104].

Тип используемого катализатора определяет значение рН реакционной многих работ в целом. Авторы изучали влияние рН раствора системы на конечные физические свойства органических аэрогелей. Общее понимание этого вопроса заключается в том, что с ростом рН происходит увеличение площади поверхности [64, 108-111]. Исследователи отмечают, что чем выше рН раствора, тем меньше размер формирующихся в процессе синтеза частиц, тем больше оказывается удельная поверхность аэрогеля, чем значение pH меньше, тем частицы крупнее, что ведет к меньшей удельной поверхности аэрогеля. Такое образующегося изменение в свойствах материала связано с механизмом химических реакций. Чем выше значение рН, тем больше в растворе депротонированных молекул резорцина, следовательно, тем выше будет концентрация гидрокиметильных производных. Это в свою очередь означает, что в системе будут образовываться более разветвленные кластеры, что является причиной меньшей устойчивости к спинодальному распаду. Пекала [64] в исследованиях о влиянии количества основного катализатора на морфологию

РФ аэрогелей отмечал, что при Р/Кат < 50, вероятнее всего, фазовый распад протекает по спинодальному механизму.

Чем значение рН меньше (катализатор кислотного типа или при использовании малого количества основного катализатора Р/Кат > 200), тем резорцина, следовательно, медленнее образуются меньше анионов гидроксиметильные производные, а формирующиеся кластеры будут менее разветвленные. В совокупности это приводит к тому, что система дольше сохраняется в режиме нуклеации, а это в свою очередь способствует получению более крупных частиц.

РФ аэрогели демонстрируют два типа пор: свободные пространства между полимерными частицами, соответствующие мезо- и макропорам, и пустоты внутри частиц, соответствующие микропорам. Размер мезопор также зависит от рН среды. С уменьшением рН увеличивается не только размер частиц, но и пространство между ними, как следствие - мезопоры становятся шире, достигая макропористой области (диаметр больше 50 нм). При этом менее разветвленные кластеры формируют структуру обедненную микропорами. Таким образом, понижение pH, использование кислотного катализатора приводит к образованию аэрогеля с меньшей удельной поверхностью (см. Таблицу 5). Количеству поперечных связей между частицами благоприятствуют высокие значения рН, то есть, использование основного катализатора. Мелкие частицы, синтезированные при более высоком pH, и имеющие большее число CH₂- групп, должны быть сильнее взаимосвязаны, чем крупные частицы, образованные при низких рН. Более частые сшивки между частицами приводят к уменьшению размеров мезопор. Показано, что РФ аэрогелям, полученным из исходного раствора с pH = 5,45-7.35 соответствуют изотермы адсорбции азота I и IV типа, что позволило говорить о микро - и мезопористости этих образцов [110].

1.4.4 Управление свойствами аэрогеля, полученного на основе флороглюцино-формальдегидного полимера

Понимание механизма взаимодействия фенольного соединения и формальдегида в зависимости от типа катализатора, а также механизма разделения полимерного раствора на фазы, дает возможность воздействовать на структуру получаемого аэрогеля, варьируя условия проведения химических между мономерами. В большинстве приведенных реакций выше работ по получению РФ авторы использовали или щелочной, или кислотный катализ формирования полимерной цепи, приведены особенности каталитического действия кислоты или основания на электрофильное замещение в бензольном кольце и конденсацию гидроксиметильных групп. Очень небольшое число публикаций содержит примеры получения гелей с использованием схемы последовательного применения катализаторов разного типа [102, 112].

Описан способ управления структурой арилформальдегидного аэрогеля низкой плотности, полученного при конденсации флороглюцина с формальдегидом [112]. Автором этой работы описана зависимость свойств внутренней структуры аэрогеля и параметров его от типа используемого катализатора. Показано также, что уменьшение плотности ФлФ аэрогеля возможно при использовании комбинации катализаторов на разных стадиях получения геля. Результаты исследования сведены в Таблицу 6.

Тип катализатора определяет лимитирующую сталию в синтезе арилформальдегидного полимера. Как видно из таблицы, очень низкая плотность не может быть достигнута при использовании только одного типа катализатора. На первой стадии процесса, проводимой в условиях основного катализа, происходит образование значительное количество гидроксиметильных групп, а их взаимодействие дуг с другом протекает с меньшей скоростью. Добавление в реакционную систему кислоты вызывает быструю поликонденсацию функциональных групп и образование связанной сети полимера.

Последовательная смена катализаторов в реакционной системе с концентрацией исходного раствора 10 мг/см³ привела к снижению усадки аэрогеля в три раза по сравнению с усадкой, наблюдаемой при проведении синтеза по классической схеме с использованием только катализатора основного типа. Морфология полученного в двухступенчатом процессе аэрогеля также отличалась. Данные СЭМ и ПЭМ показали сходство «скелета» и размера пор со структурой аэрогеля, полученного с использованием основного катализатора, но распределение пор по размерам оказалось значительно более однородным по сравнению с аэрогелем, полученным в условиях кислотного катализа.

Таблица 6. Влияние условий получения на структуру флороглюциноформальдегидного аэрогеля

Условия синтеза /	Одна стадия	Одна стадия	Две стадии
свойство аэрогеля	$C_{p-pa} = 2 \%,$	$C_{p-pa} = 1,6\%,$	$C_{p-pa} = 1 \%$
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	кат.Ca(OH) ₂ ,	кат. HCl,	1 стадия:
	растворитель H ₂ O	растворитель	кат. Ca(OH) ₂ ,
		CH ₃ OH	2 стадия: кат. HCl
Время	10 дней	24 часа	3 дня
гелеобразования			
Объемная усадка	Мин. 50 %	Мин. 27 %	-
Морфология	Волокнистая	Структура: бусины	-
аэрогеля (СЭМ	структура	на нитке	
и ПЭМ данные)		(pearlnecklace)	
Размер частиц	< 10 нм	~ 30 нм	-
(ПЭМ данные)			
Плотность	40 мг/см ³	23 мг/см ³	13 мг/см ³
аэрогеля			

Синтез геля в две стадии позволил снизить исходную концентрацию раствора мономеров, оптимизировать время гелеобразования, добиться снижении усадки и плотности аэрогеля. От выбора катализатора зависел механизм поликонденсации флороглюцина и формальдегида, что в конечном итоге определило морфологию аэрогеля.

Как показывает это исследование, структурные характеристики аэрогеля закладываются на стадиях гелеобразования – зарождения наночастиц, их роста и агрегации в гель. Автор исследования [112] сделал общий вывод об условиях получения органического аэрогеля низкой плотности. Для получения таких аэрогелей необходимо на стадии формирования геля из раствора мономеров способствовать образованию небольших кластеров, обогащенных гидроксиметильными группами (использование основного катализатора), а затем повысить способность этих кластеров к поликонденсации, заменив основный катализатор на кислотный. Именно это и было продемонстрировано на примере получения низкоплотного (d = 13 мг/см³) ФлФ аэрогеля по двойной схеме синтеза с применением сначала основного, потом кислотного катализатора.

Методика с последовательным применением катализаторов основного и кислотного типа была реализована также для синтеза метилрезорциноформальдегидного аэрогеля с плотностью 150-350 мг/см³ [71, 72] и некоторых других [113]. Этот способ не получил широкого распространения, поскольку только для ФлФ аэрогеля была достигнута желаемая низкая плотность материала.

1.5 СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СУШКА

Процесс сушки геля заключается в удалении растворителя, после чего в полимере остаются полости, ранее занятые растворителем. В соответствии с классификацией Ребиндера [114] формы связи влаги с материалом подразделяются на химическую (гидратация), физико - химическую (адсорбция в моно- и поли - молекулярных слоях, осмотическое набухание) и физико – механическую (жидкость в макро- и микрокапиллярах, жидкость смачивания). Химически связанная влага и влага в мономолекулярных слоях удерживаются очень сильно (для удаления необходимо прокаливание), в то время как остальные виды влаги связаны менее прочно и могут быть удалены при сушке.

Поскольку отвержденные резолы благодаря сшиванию и гидрофобности имеют малое водопоглощение (0.15-0.60 % масс. [115], 0.2 % масс. [116]), можно

полагать, что основные проблемы при сушке будут связаны с удалением жидкости из микро- и макро-капилляров. В результате смачивания поверхность жидкости в капиллярах искривлена, что приводит к появлению капиллярного давления. Например, в стеклянном капилляре радиусом 10⁻⁶ см в условиях полного смачивания возможно капиллярное поднятие до 1.5 км со всасывающей силой до 150 кг/см². Если капилляр имеет меньшую длину, то стремление вогнутого капилляра уменьшить свою кривизну приведет к возникновению отрицательного давления. Стенки капилляра будут испытывать сжатие. При смачивании эластичного тела происходит деформация его скелета. То же происходит при смачивании жидкостью ансамбля частиц, когда между ними в межчастичном зазоре образуется особая жидкостная манжета.

Таким образом, большую роль играют усадочные напряжения, которые при определенных неблагоприятных условиях могут привести к возникновению усадочных деформаций и к «стягиванию» структурного каркаса геля: стенки пор сближаются и даже могут закрыться. Таким образом, происходит усадка всего материала [117, 118]. Существенное влияние на усадочные явления оказывает природа тела, его прочность, жесткость, эластичность. Для предельно жестких материалов (керамики, пористых силикатных стекол) усадочные явления практически отсутствуют, наибольшие обратимые усадки наблюдаются у полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Отсюда следует очень важная закономерность для получения высокопористой структуры: полимерный каркас должен быть как можно менее эластичным. Это достигается введением большого числа поперечных связей и подбором «ПЛОХИХ» растворителей, не пластифицирующих данный вид полимеров.

С увеличением степени сетчатости пористость синтезируемых в присутствии растворителей полимеров всегда возрастает, а качество растворителя играет двоякую роль. С одной стороны, плохие растворители могут способствовать образованию менее эластичных студней или растворов и тем самым образованию более рыхлой упаковки. С другой стороны, плохие растворители должны вызывать «микровысаживание» полимера из раствора, т.е. агрегацию молекул,

что приводит к повышенной плотности их упаковки. При этом можно ожидать, что при синтезе или формовании полимеров в среде плохих растворителей плотность упаковки и пористость должны быть меньше, чем при их получении в среде хороших растворителей. Конечная пористость зависит от соотношения обоих факторов [47 C. 551-552].

Для формирования каркаса высокопористого органического полимерного тела наибольшее распространение получили сублимационная [119] и сверхкритическая сушка (СК сушка) [120]. Поскольку при сублимационной сушке возможны повреждения структуры аэрогеля кристаллизующейся жидкостью, для получения низкоплотного пористого тела предпочтение отдается СК сушке. При таком способе удаления влаги повреждение сформированной структуры от действия капиллярного давления минимизируется.

Усадочные напряжения зависят также от поверхностного натяжения σ жидкости, удаляемой из пор твердого тела, и от природы твердого тела, его способности к усадкам. Замена жидкости с большим о на жидкость в меньшим о должно приводить к уменьшению сил контракции, к меньшим усадкам и, следовательно, к образованию более пористой структуры. Максимально пористую структуру тела можно получить при $\sigma = 0$, т.е. при удалении жидкости в сверхкритических условиях: разница между жидкостью и паром исчезает, между ними пропадает поверхность раздела и образуется сверхкритический флюид. Исчезновение поверхности раздела позволяет устранить действие капиллярных сил и его последствий. К сожалению, выбор жидкостей, легко переходящих в сверхкритическое состояние (умеренные температуры и давления) не слишком широк. Практически дело ограничивается углекислотой из-за ее широкого распространения и удобства - при работе с ней может использоваться стандартная аппаратура для жидкостной хроматографии [121].

В сверхкритическом состоянии коэффициент диффузии D ~ 10^{-7} м²/с, что на два порядка больше величины, характерной для жидкостей, таких как жидкая CO₂. Это обеспечивает существенное сокращение времени сушки. Следовательно,

СК сушка является не только бережным способом получения аэрогеля, но быстрым и, что особенно важно, экологически чистым [119].

1.5.1 Методика проведения сверхкритической сушки

Процесс сверхкритической сушки фенольных аэрогелей включает в себя следующие стадии:

- Замена водной фазы в геле на жидкость, полностью смешивающуюся с углекислотой: метанол или ацетон. Замена растворителя достигается многократной промывкой образцов свежими порциями смеси воды с постепенно увеличивающейся долей желаемого растворителя вплоть до полной замены жидкой фазы метанолом или ацетоном.
- Удаление следов воды при длительной выдержке гелей над прокаленными силикагелем или цеолитами. Избыточная капельная влага, не растворившаяся в углекислоте, остается в образцах, что может вызвать их деформацию при изменении давления.
- Замена органической фазы в геле на жидкую углекислоту методом многократных промывок. Весь растворитель должен быть замещен на CO₂, в противном случае следы растворителя после удаления CO₂ разрушат пористую структуру.
- Перевод жидкой CO₂ в сверхкритическое состояние, выдержка для устранения температурных и концентрационных градиентов в образце и постепенный сброс давления до атмосферного.

Подбор технологических параметров: температуры, давления, времени выдержки и количества смен растворителя или углекислоты, скорости подъема температуры и интенсивности сброса давления, обеспечивает качественное проведение СК сушки. По имеющимся в литературе данным основные характеристики технологического процесса сушки при использовании жидкой углекислоты таковы [122, 123]:

- 1. Количество смен растворителя не менее шести за 3-6 дней;
- 2. Количество смен силикагеля/цеолита не менее шести за 3-6 дней;
- 3. Перевод CO₂ в сверхкритическое состояние при $T = 40-45^{\circ}$ C при давлении не менее 80 атм [123];
- Скорость нагрева ячейки с образцами при переводе в сверхкритическое состояние не более 1-2°С/мин;
- 5. Скорость сброса давления не более 2-4 атм/мин [123];
- 6. Количество смен углекислоты в ячейке: не менее шести [122];
- 7. Общая длительность смены растворителя: не менее 20 час. [123].

1.5.2 Обоснование технологических параметров проведения сверхкритической сушки

В последнее время, благодаря развитию методов исследования и совершенствованию лабораторной техники появились работы, детально описывающие состояние полимерной сетки в процессе проведения сверхкритической сушки [123]. Измерения, проведенные непосредственно в ячейке высокого давления по методу малоуголового рентгеновского рассеяния (SAXS), информацию предоставили о процессах, протекающих в субмикроскопическом масштабе, и позволили обосновать технологические параметры проведения некоторых стадий процесса.

Авторы исследования связали изменения, которые происходят в структуре РФ полимера сеток при CK-CO₂, проводимой в различных режимах, Для с возникающей усадкой образцов. проведения исследования была сконструирована ячейка высокого давления с двумя алмазными окнами, которые лучей и позволяли пропускали рентгеновских проходить поток потоку рентгеновских лучей. Отдельно исследовались рассеянных изменения, происходящие в структуре сетки на стадии подъема давления, промывки ячейки с образцами и сброса давления.

При проведении этой работы выявлено, что условия процессов промывки образцов углекислотой не оказывают влияния на размер элементарной сферической единицы, формирующей сеть полимера. В значительной степени определяют усадку условия сброса давления в ячейке с образцами.

На стадии подъема давления с помощью метода МУРР зафиксировано присутствие сферических совокупностей с неправильной структурой поверхности идентичных тем, которые наблюдались ранее для высушенных полимерных образцов. Значение давления не оказало влияния на изменение размеров этих частиц. Было показано, что на стадии замены растворителя на CO₂ в полимерной матрице никаких изменений в морфологии сетчатой структуры не происходит. Наблюдаемое при этом увеличение интенсивности рассеянного излучения было связано с заменой растворителя ацетона на жидкий CO₂. В процессе исследования выяснилось, что решающее значение в сохранении и регулировании структуры образовавшегося аэрогеля имеет стадия сброса давления после промывки образцов. Чем выше скорость сброса давления, тем больше плотность аэрогеля и усадка.

Просмотр электронных микрофотографий показал, что увеличение блочной макроскопической плотности ρ_{macro} после быстрого сброса давления происходит из-за сжатия больших пор. Эти результаты указывают на то, что внезапный сброс давления главным образом влияет на крупномасштабную структуру, макропористость аэрогелей. Для сравнения: в аэрогелях SiO₂ эффект внезапного сброса давления может вызвать раскалывание образца, мягкие РФ гели имеют тенденцию сжиматься, а скорость сброса давления при работе с CO₂ выше 4 бар/мин вызывает необратимую усадку полимерной сетки. Было показано, что сжатие – изотропное.

Большая скорость сброса давления (20 бар/мин) позволяет развиваться в сетке пузырям и увеличивает макроскопическую плотность конечной сетчатой структуры в два раза: от 0.05 до 0.1 г/см³. В этом уплотнении решающую роль играет сжатие больших пор.

Помимо регулирования скорости сброса давления, чрезвычайно важно, чтобы в ячейке снижение лавления при сушке начиналось именно со сверхкритического состояния, а не жидкого. Нарушение структуры геля, находящегося в жидком СО₂ при сбросе давления, происходит в результате сил поверхностного натяжения жидкости, омывающей поры и стягивающей их. Поверхностное натяжение сверхкритического СО₂ меньше жидкостного и не оказывает такого разрушающего действия. Данные, иллюстрирующие влияние условий проведения СК сушки на морфологию образцов РФ аэрогелей [122, 123], приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Влияние скорости сброса давления в ячейке высокого давления на морфологию образцов РФ аэрогелей, полученных с Na₂CO₃ в качестве катализатора

Скорость сброса	Растворитель, используемый	Усадка, %	Плотность аэрогеля,	Удельная поверхность,	Общий объем пор,
давления при	в СК сушке		мг/см3	$S_{y\partial}$, m ² /r	см ³ /г
СК сушке					
малая: менее	CO ₂	43	80	700	10
4 бар/мин	ацетон	38	75	730	11.6
большая: 4-20 бар/мин	CO ₂	52	105	600	7.8
· ·········	ацетон	62	110	500	7.3

1.6 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Если рассматривать получение и применение гелей и аэрогелей еще более узко и только на примере использования поликонденсационного полимера, получаемого из диана и формальдегида, то следует отметить одну важную особенность. Диано-формальдегидные полимеры по сравнению с резоцино-формальдегидными или флороглюцино-формальдегидными не были так широко использованы и изучены в качестве полимерной основы для получения гелей или аэрогелей. Возможно, причиной этому послужили более жесткие условия формирования полимерной сетки на основе этих мономеров: для получения гелей требуется выдерживать растворы мономеров в течение нескольких часов при температуре до 225°C [124].

В литературе не описаны случаи использования чистого диана для получения гелей или аэрогелей. Для этих целей его применяют как сополимер в смесях с фенолами мономерами [125]. другого строения ИЛИ другой природы В настоящее время в использовании диана наметилась тенденция, новая учитывающая синтетические возможности этого соединения. На его основе, а также на основе формальдегида, анилина или амина другого строения приготовляют бензоксазины, которые были описаны еще 1940-х годах [126]. В 1994 г появилось сообщение о полимеризации бензоксазина, заключающейся в раскрытии цикла, что позволяет получить трехмерный разветвленный полимер [127, 128]. Превращения осуществляются по Схеме 7.



Схема 7. Получение полибензоксазина

Полученный новый класс полимеров, отличающийся повышенной механической прочностью, огнестойкостью, гидрофобностью, успешно

использован для получения аэрогелей и пеноуглеродов [129]. Однако аэрогели полибензоксазинов (ПБОЗ) на основе не подходят под определение низкоплотного материала. В зависимости от используемого при синтезе растворителя плотность образцов варьировалась в пределах 260 и 590 мг/см³ [130]. Пеноуглерод, полученный карбонизацией РВО аэрогеля, обладает микропористой структурой (диаметр пор 2 нм) плотностью 300 и 830 мг/см³, удельной поверхностью $S_{\nu \partial}$ 384 и 391 м²/г, соответственно [131].

Полибензоксазиновые аэрогели нашли применение как адсорбенты в различных устройствах: в качестве высокочувствительного элемента в датчике органических паров, эксплуатируемый при комнатной температуре [132] как основа фильтра при удалении следов загрязнений из сточных вод. В последнем случае адсорбционное поведение бензоксазинов по отношению к металлам исследовалось в отношении разного количества абсорбентов и типа металла. Результаты показали, что бензоксазиновые аэрогели на 80% удаляют Cu(II), Fe(II), Pb(II) и Sn(IV) в следующей последовательности: Sn(IV) > Cu(II) > Fe(II) > Pb(II). Обнаружено, что количественное удаление металлов достигается за 12 часов [133]. Исследована адсорбция смеси металлов и целесообразность применения ПБОЗ аэрогелей в качестве полимерных лигандо-обменников [134].

Показана возможность использования ПБОЗ аэрогелей, синтезированных из бисфенола А, параформа и анилина в ДМСО, в качестве исходных материалов для создания графитовых электродов для аккумуляторов, конденсаторов и топливных элементов [135, 136]. Описано приготовление оригинального электрода суперсонденсаторов из пеноуглерода, полученного для из полибензоксазинового прекурсора формальдегида на основе диана, и триэтилентетрамина [136].

Одним из новых направлений применения полимерных пористых материалов становится медицина. Описано получение аэрогеля на основе бензоксазина или его сополимера с резорцином и формальдегидом для изготовления биосовместимого материала, используемого в качестве каркаса при решении проблем костного протезирования [137].

Показана так же [138] возможность создания гибридного материала с использованием полибензоксазина, синтезированного на основе диана, тетраэтиленпентамина и формальдегида. Хитозан, как природный полимер, обладает интересными свойствами, включая биодеградируемость, экологичность и активные функциональные группы. Однако, растворимость в кислотах и низкие механические свойства по-прежнему являются главным недостатком при использовании его с металлическими включениями или в виде гидрогелей. Формирование полибензоксазинового гидрогеля в процессе термоотверждения в матрице природного хитозана и последующая сублимационная сушка позволили получить новый гибридный аэрогель, обладающий повышенной устойчивостью в кислой среде.

1.7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор литературы по выбранной теме дает представление об использовании полимеров известного химического состава в новых областях науки, наличие которых обусловлено общим развитием научного знания и возможностью его применения в настоящее время. На примере арилформальдегидных полимеров продемонстрированы достигнутые на сегодняшний день успехи в области создания пористых материалов низкой плотности, необходимых в физических Рассмотрены общие представление экспериментах. о структуре исходных фенолов, реакций взаимодействия фенолов о последовательности и формальдегида, о механизмах этих реакций, а также о влиянии различных факторов в ходе синтеза геля и переводе его в аэрогель, на характеристики и структуру конечных продуктов.

Понимание общих закономерностей дает возможность применить накопленный опыт для исследования ранее не изученного процесса синтеза геля и формирование аэрогеля на основе диана и формальдегида. Структурные особенности этого фенола, описанные выше, дают основание предполагать

возможность тонкого регулирования структуры аэрогеля и получение аэрогеля низкой плотности.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ СОСТАВА

В соответствии с методикой [139] получали концентрированный раствор ДФ смолы. В работе использовали формальдегид технический марки ФМ (ГОСТ 1625-89) и диан технический марки А (ГОСТ 12138-86). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для ввода инертного газа, заливали 18,48 мл раствора формалина, с концентрацией 35,41 масс.% (0,24 моль) и добавляли 3,59 мл воды для доведения массовой доли формальдегида до 27 масс.% с учетом имеющейся концентрации щелочи. После продувки колбы аргоном порциями в течение получаса присыпали 13,64 г диана (0,06 моль). К полученной суспензии при энергичном перемешивании в течение 2 часов по каплям добавляли 14,45 мл раствора NaOH с концентрацией 25,87 масс.% (0,12 моль) так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 27°C. Мольное соотношение компонентов диан:CH₂O:NaOH:H₂O оказывалось равным 1:4:2:28 [139].

Реакционная смесь после растворения диана представляла собой прозрачную бесцветную жидкость, ее перемешивали еще 12 часов при температуре также не выше 27°С. Затем колбу дополнительно продували аргоном и оставляли смесь для созревания при комнатной температуре на 6 - 10 дней. Раствор ДФ смолы считали готовым, если по истечении этого времени значение плотности раствора г/см³ [124]. Концентрацию раствора в диапазоне 1,19-1,21 оказывалось определяли методом сухого остатка при 105°С (ГОСТ Р 52487-2005, ISO 3251:2003), она составляла 530-540 мг/см³ (53-54 масс.%). Для дальнейших исследований полученный раствор смолы разбавляли до необходимой концентрации.

Для определения раствора ДФ смолы состава его компоненты предварительно выделяли из водно-щелочного раствора с использованием катионита Amberlite IR-120 в H^+ -форме. Осадок отделяли с помощью центрифуги, многократно промывали водой и сушили в вакуумном шкафу. Выделенная смесь собой белую полупрозрачную пористую представляла массу, легко растворяющуюся в метаноле, ацетоне, тетрагидрофуране и этилацетате, плохо – в воде и бензоле. Выход составлял 95%. Температура размягчения смеси 108-120°С. Элементный состав продукта реакции, найдено масс.%: С 66.275, Н 6.63; вычислено для тетраметилольного производного диана, C₁₉H₂₄O₆, масс.%: С 65.5, Н 6.94. Расхождение экспериментальных данных элементного состава с аналогичными показателями для индивидуального соединения свидетельствуют о возможном протекании реакции конденсации по гидроксиметильным группам и, исчерпывающем гидроксиметилирования вероятно, о недостигнутом диана по всем возможным орто-положениям.

При выяснении механизма структурирования в разбавленном растворе смолы (2 мг/мл) продукты его прогрева для определения состава выделяли аналогичным образом.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) раствора смолы и продуктов его конденсации определяли методом эксклюзионной хроматографии на приборе Agilent 1100 с UV-VIS детектором ($\lambda = 270$ нм), колонкой Styragel HR1 (Waters), используя в качестве элюента ТГФ со скоростью подачи 1 мл/мин, температура 25°С. Обработку данных проводили с помощью программы Clarity. В качестве стандартов для определения средних молекулярных масс (ММ) использовали (Waters). узкодисперсный полистирол (ПC) Для идентификации пиков использовали диан И модельное соединение 2,2-бис[4-(*n*-бензоилфенокси)фенил]пропан, $M_{\rm p}$ использованных моделей, рассчитанные по ПС-калибровке, удовлетворительно совпадали с теоретическими. Значения ММ в максимумах пиков на хроматограмме раствора рассчитанные по ПС-калибровке, смолы, удовлетворительно совпадали с расчетными значениями для метилольных производных тримера и тетрамера диана. На этом основании было сделано отнесение пиков этих производных, массовые доли гидроксиметильных производных с разным содержанием диана оценивали по площадям полуразделенных пиков (разделение по положениям минимумов).

2.2 ПОЛУЧЕНИЕ ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ЗОЛЯ

Для получения диано-формальдегидного золя раствор ДФ смолы разбавляли дистиллированной водой до концентрации 2 мг/мл, вводили формальдегид в виде формалина (35.6 масс.%) в расчете 0.8-1.2 мкл раствора на 1 мг вещества смолы. Отверждение в золь проводили при 150-225°C в течение 0.5-8 часов в пробирке из кварцевого стекла в автоклаве (внутренний диаметр 17 мм, объем 25 мл) в воздушном термостате. Результаты отверждения оценивали визуально: наличие геля — по запаздыванию движения мениска при наклоне пробирки или по характеру поведения содержимого пробирки при выгрузке в воду; наличие золя — по визуальному отсутствию запаздывания движения мениска.

Плотность золя определяли в пикнометре объемом 5 мл с термостатированием при 20°С.

Плотность диано-формальдегидного полимера определяли, предварительно высушивая образец раствора ДФ смолы в термостате при $T = 200^{\circ}$ С. Методика заключалась в сравнивании плотности твердого ДФ полимера с плотностью воды при $T = 20^{\circ}$ С в пикнометре известного объема [140]. Расчет проводили по формуле (5):

 $\rho = (m_2 - m_0)/[(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)]$ (5),

где m₀ – масса пикнометра,

m₁ – масса пикнометра с водой,

m₂ – масса пикнометра с полимером,

m₃ - масса пикнометра с водой и испытуемым полимером.

2.3 ПОЛУЧЕНИЕ ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ГЕЛЯ

Для получения геля раствор ДФ смолы разбавляли дистиллированной водой до концентрации 2-20 мг/мл (0.2-2.0 масс.%), вводили формальдегид в виде формалина (35.6 масс.%) в расчете 0.8-1.2 мкл раствора на 1 мг вещества смолы. Подготовленную смесь отверждали при 225°С в течение 2 ч. В результате получали гели цилиндрической формы, их извлекали из автоклава и выдерживали в течение суток при комнатной температуре в 0.1 н. растворе HCl для дополнительного отверждения [141]. Bce технологические процедуры механически слабых по перемещению гелей. полученных без из низкоконцентрированных растворов, проводили извлечения их из жидкости.

2.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН РАСТВОРОВ

рН растворов смолы, золей и жидкой фазы гелей определяли с использованием иономера универсального марки ЭВ-74 с комбинированным микроэлектродом марки ЭСЛК-13.7 фирмы Аквилон.

2.5 ПРОВЕДЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

Сверхкритическую (СК) сушку гелей осуществляли с использованием углекислоты марки ОСЧ (ГОСТ 8050-85). Водная фаза в гелях была замещена сначала техническим метанолом (ГОСТ 2222-95, ISO 1387-82), затем специально подготовленным обезвоженным метанолом [142]. Чтобы содержание воды в жидкой фазе в гелях перед сушкой не превышало равновесного содержания в углекислоте, используемой для СК сушки и равное 0.2 масс. %, следовые количества воды из метанола удаляли с помощью цеолита ЗА. Сверхкритическую

сушку гелей осуществляли в сконструированной для этой цели лабораторной установке [142].

2.6 РАСЧЕТ УСАДКИ

Линейную усадку рассчитывали, как отношение разности диаметра исследуемого образца до процедуры отверждения и после, отнесенное к диаметру до процедуры отверждения. Линейную усадку при отверждении рассчитывали, как отношение разности диаметров трубки и геля по отношению к диаметру трубки. Линейную усадку при сушке рассчитывали, как отношение разности диаметров геля и аэрогеля по отношению к диаметру геля. Суммарную линейную усадку при получении аэрогеля рассчитывали, как отношение разности диаметров трубки и аэрогеля по отношению к диаметру трубки. Объемную усадку при получении аэрогеля рассчитывали, как отношение разности диаметров и концентрации отверждающегося раствора к концентрации отверждающегося раствора. Линейные размеры определяли с использованием микроскопа МБС-2. Плотность аэрогеля рассчитывали, исходя из массы и объема.

2.7 ДИНАМИЧЕСКОЕ И СТАТИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Эксперименты по динамическому и статическому рассеянию света (ДРС и СРС) проводили на приборе PhotoCor Complex, оснащенном HeNe лазером (длина волны 633 нм, мощность 10 мВт). Измерения проводили в интервале величин угла рассеяния 30°-140° с шагом 10°. Изучали золи с концентрацией

2 мг/мл. Распределение по временам релаксации τ рассчитывали из корреляционных функций по методу CONTIN. Значения коэффициентов диффузии определяли из наклона зависимости $1/\tau$ от q^2 ($q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ – величина волнового вектора) или экстраполяцией кажущихся значений коэффициентов диффузии к нулевому углу (в случае наличия угловой

зависимости). Значения гидродинамического радиуса R_h рассчитывали по уравнению Стокса–Эйнштейна: $R_h = kT/6\pi\eta D$, где k – константа Больцмана, η – вязкость растворителя, D – коэффициент диффузии. Радиусы инерции R_g определяли из угловых зависимостей рассеянного света методом Зимма по формуле

$$Kc/R_{\theta} = \frac{1}{M_{w}} (1 + \frac{1}{3} \langle R_{g}^{2} \rangle q^{2}) + 2A_{2}c$$
(7)

где $K = 4\pi^2 (dn/dc)^2 n_o^2 / N_o \lambda^4$, n_0 – показатель преломления среды, N_0 – число Авогадро, R_{θ} – отношение Рэлея под углом θ , dn/dc – инкремент показателя преломления.

Фрактальную размерность кластеров D_f определяли из угловой зависимости избыточной интенсивности рассеянного света с поправкой на рассеивающий объем $I_{\theta} = (I - I_0) \sin \theta$ от волнового вектора в области углов рассеяния, соответствующей режиму степенного закона [143, 144]:

 $a \ll q^{-1} \ll R_g$ (8), где *a* – радиус первичной частицы, в соответствии с соотношением: $I_{\theta} \sim q^{D_f}$ (9)

2.8 ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЯ

Удельную поверхность полученных аэрогелей определяли методами, основанными на физической адсорбции газа на поверхности пористого материала [31]. Одна из серий образцов была исследована с использованием адсорбции азота, другая – криптона. Пористую структуру первой серии образцов изучали с помощью анализатора поверхности ASAP 2020 методом низкотемпературной адсорбции азота (площадь молекулы в монослое принимали равной 0.162 нм²). Пористую структуру второй серии образцов исследовали на лабораторной установке, используя низкотемпературную адсорбцию криптона. Характеристики лабораторной установки: рабочий объем 159.4935 см³, теплый объем

измерительной ампулы 22.5344 см³, холодный объем измерительной ампулы 9.2875 см³, внутренний диаметр ампулы 9 мм, при равновесии температура теплой части ампулы принималась равной температуре гребенки, площадь молекулы в монослое 0.2105 нм².

Ha основании измерений, проведенных на анализаторе поверхности ASAP 2020, построены изотермы адсорбции с петлей гистерезиса - IV типа (см. далее в тексте). Значение удельной адсорбционной поверхности рассчитывали, используя уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ). Этот метод процесс физической адсорбции-десорбции описывает равновесный газа на поверхности твердого тела. Площадь поверхности микропор (до 2 нм) определяли по t-методу Хэлси [32], площадь поверхности мезопор (2-50 нм) и макропор (50-300 нм) по методу БДХ (метод Баррета–Джойнера–Халенды) [32]. Средний диаметр пор рассчитывали исходя из плотности аэрогеля и его удельной поверхности в соответствии с моделью однородных цилиндрических пор [32].

2.9 ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Микроструктуру образцов аэрогеля и частиц золя изучали методом Эксперименты электронной микроскопии. по сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на приборе Hitachi SU8000 с полевой эмиссией (FE-SEM). Каплю разбавленного золя (концентрация 0.1 мг/мл) наносили на алюминиевую фольгу и высушивали на воздухе. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея и напыляли на них проводящий слой металла (Pt/Pd, 80/20) методом магнетронного распыления толщиной 5 нм при изучении золя, 10 нм при изучении аэрогеля. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя. Статистическую обработку изображения проводили вручную.

Опыты по просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе Hitachi HT7700 и на приборе LEO912 ABOMEGA. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы золя помещали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые слоем углерода или формвара. Для этого сетки выдерживали в образцах золей в течение 5 минут, затем промывали их дистиллированной водой или наносили на сетку каплю разбавленной дисперсии, высушивали при пониженном давлении.

Тонкую структуру аэрогелей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Phillips SEM 715: изучению подвергали поверхность разлома с оттенением ее напылением атомов платины.

2.10 ИК - И ЯМР - СПЕКТРОСКОПИЯ

Для получения ИК-спектра образцы ДФ аэрогеля подготавливали в виде прессовок с КВг. ИК-спектр регистрировали на спектрофотометре Bruker Alpha-T в области 500-4000 см⁻¹.

¹Н ЯМР-спектры записывали на спектрометре Bruker 300SS на частоте 300.13 МГц, используя растворитель ДМСО-d₆ и внутренний эталон Si(CH₃)₄.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение диано-формальдегидного аэрогеля с использованием золь-гель технологии в самом общем виде представляет собой формирование из раствора диано-формальдегидной (ДФ) смолы прекурсора – диано-формальдегидного геля с последующим удалением из него растворителя с помощью сверхкритической сушки. В работе исследовано влияние исходных концентраций диана и формальдегида, температуры и продолжительности процесса на прочность и однородность гелей, подобраны оптимальные условия для получения аэрогелей низкой плотности, исследован механизм перехода золя в гель.

Получение прекурсора осуществляли в две стадии: на первой – синтез концентрированного (*C* = 45–50 масс.%) раствора ДФ смолы, на второй – высокотемпературное отверждение этого раствора, разбавленного до необходимой концентрации.

3.1 ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРА ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Раствор диано-формальдегидной смолы получали при смешении раствора формальдегида и диана с последующим добавлением к полученной суспензии раствора NaOH, содержащего двукратный по отношению к диану мольный избыток щелочи. Описание методик получения ДФ смолы приведено в Таблице 8.

Состав раствора ДФ смолы сильно зависит от температуры реакции. Раствор смолы, полученной при кипячении в течение 30 минут водно-щелочного раствора диана и формальдегида, представляет собой прозрачную, вязкую жидкость коричневого цвета, легко загустевающую при комнатной температуре. Полученный таким способом раствор ДФ смолы - это смесь олигомерных продуктов конденсации. Раствор ДФ смолы, приготовленный перемешиванием

в течение 8–10 часов водно-щелочного раствора мономеров, взятых в аналогичном мольном соотношении, но при меньшей температуре 27°С, также прозрачный, желтоватого цвета, с незначительной вязкостью, не склонный к быстрому загустеванию. Вне зависимости от способа введения формальдегида в реакционную смесь, по окончании взаимодействия исходных мономеров качественная реакция с фуксинсернистой кислотой указывала на присутствие в реакционной смеси формальдегида.

)) (1	v	
таолина 8	6. Метолики	получения	раствора	лианофо	рмальлегилнои	смолы
I would de o	Петедини	neury remm	parterpa	Allano Po	phiemipgeringhour	• monution

	Температуриций		Истонник	Виенний рил
Метод	температурный	продолжительность	ПСТОЧНИК	ЛА
	режим	реакции	CH_2O	ДФ раствора смолы
	перемешивания			
1	кипячение	30 мин	параформ	Прозрачная слегка
	водно-			вязкая жидкость
	щелочного			коричневого цвета,
	раствора			легко
2	кипячение	30 мин	формалин,	загустевающая при
	водно-		C = 27 - 30	комнатной
	щелочного		масс.%	температуре. Смесь
	раствора			низкомолекулярных
				олигомеров.
3	перемешивание	8-10 часов,	параформ	Прозрачная,
-	раствора при	с последующим		подвижная почти
	27°C	созреванием		бесцветная
		в течение 7–8 дней		жидкость
4	перемешивание	8-10 часов,	формалин,	Прозрачная,
	раствора при	с последующим	C = 27 - 30	подвижная почти
	27°C	созреванием	масс.%	бесцветная
		в течение 7-8 дней		жидкость ^{*)} .

*) Исследовано методом ГПХ, результаты в тексте.

Известно, что снижение температуры реакционной смеси до комнатной препятствует межмолекулярной конденсации гидроксиметильных групп, но не исключает ее [145, 146]. Как следствие, образующийся при температуре 27°С раствор ДФ смолы представляет собой смесь низкомолекулярных (до тетрамеров включительно) продуктов конденсации гидроксиметильных

производных диана, состоящий из 40 масс.%, димера 20 масс.%, тримера 15 масс.% и тетрамера 25 масс.% по усредненным результатам ГПХ.

Образование смеси производных подтверждает ¹Н ЯМР-спектр (в ДМСО-d₆) раствора смолы, полученный по методике (4): CH₃ (1.50 м.д.), CH₂ (4.45 м.д.), OH (5.50 м.д.). В области около 7.0 м.д. спектр содержит мультиплет (7.02, 7.0, 6.92, 6.88 м.д.), что указывает на наличие в растворе смолы смеси различных гидроксиметильных производных. Индивидуальное тетрагидроксиметильное производное диана в этой области характеризует синглет. При хранении количество олигомерных продуктов накапливается, на что указывает визуальное нарастание вязкости неразбавленного раствора ДФ смолы.

Для получения гелей и аэрогелей были опробованы все приведенные в Таблице и были 8 образцы растворов смолы выяснены следующие закономерности. Использование раствора, приготовленного по методикам (1) и (2), то есть при кипячении, приводило при одинаковой продолжительности реакции и одинаковых мольных соотношениях компонентов реакционной смеси к образованию гелей с большой усадкой или с большим количеством трещин и разломов. Проведение синтеза гелей из раствора смолы, полученного по методике (3)с использованием параформа, также не привело к удовлетворительным результатам по механической прочности геля. Продукт синтеза характеризовался высокой дефектностью (трещины, разломы, высокая неоднородность по плотности).

Для дальнейшего исследования закономерностей синтеза гелей и аэрогелей и поиска оптимального способа создания аэрогеля низкой плотности была выбрана методика получения раствора смолы (4). Она заключалась в смешении диана и формалина при T = 27°C. Отрицательное влияние замены формалина на параформ, по-видимому, объясняется тем, что активность карбонильной группы молекулы формальдегида в реакциях электрофильного ароматического замещения выше, чем у параформа. Известно, что параформ в воде легко разлагается при нагревании, и процесс ускоряется в присутствии щелочи [147]. Однако при температуре реакционной среды не более 27°C скорость разложения

параформа, вероятно, ниже, чем скорость взаимодействия его олигомерных молекул с дианом.

Зависимость прочности образующихся полимерных сеток от количества функциональных групп в молекулах, принимающих участие в конденсации, обсуждается ниже в разделе 3.3. Схема 8 отражает химическую реакцию с участием диана и формальдегида, приводящую к получению раствора ДФ смолы.



Схема 8. Получение диано-формальдегидной смолы.

Продукт А на Схеме 8 – это раствор диано-формальдегидной смолы, с которым проведена вся дальнейшая работа. Процесс **1** – это совокупность реакций замещения в ароматическом кольце с участием формальдегида с получением гидроксиметильных производных диана, а также конденсации гидроксиметильных групп с выделением воды и образованием продукта **A**. Конденсация отчасти подавляется проведением синтеза при температуре близкой к комнатной, при 27°C. Как указано выше, раствор ДФ смолы – смесь олигомерных гидроксиметильных производных. С учетом литературных данных [81] можно утверждать, что мономерные звенья в растворе ДФ смолы соединены преимущественно метиленэфирными мостиками.
3.2 ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Растворы ДФ смолы с концентрацией выше 40 мг/мл (4 масс.%) самопроизвольно превращаются в гели при выдерживании их при комнатной температуре в течение двух-трех месяцев. Аналогичное поведение было описано для фенольных смол, причем даже в отсутствие катализатора [79, 85–87]. Раствор ДФ смолы с концентрацией 25 мг/мл и меньше мог храниться в холодильнике неограниченно долгое время практически без изменения вязкости, оцениваемой визуально. Для быстрого превращения в гели необходимо использование высокой с общими В соответствии кинетическими закономерностями температуры. реакций первого и более высоких порядков, чем ниже была концентрация раствора ДФ смолы, тем при данной температуре требовалось больше времени для получения геля.

Конденсацию гидроксиметильных производных диана в растворе ДФ смолы при температуре 225°С осуществляли аналогично конденсации других фенолов с формальдегидом [80, 94]. Исходя из общих представлений об их взаимодействии, на Схеме 9 представлено образование трехмерного пространственного диано-формальдегидного полимера из раствора ДФ смолы. Процесс Π совокупность реакций, протекающих это с участием гидроксиметильных олигомерных производных и формальдегида диана в щелочной среде и приводящих к образованию сшитой полимерной сетки. Из данных литературы для феноло-формальдегидных полимеров [74, 81] известно, ЧТО высокотемпературное отверждение сопровождается только получением продуктов с метиленовыми мостиками.

Конденсация сопровождается выделением формальдегида и воды, образованием продукта **B**, содержащего метиленовые мостики, а также реакцией превращения метиленэфирных мостиков в олигомерных молекулах ДФ смолы в метиленовые, сопровождающейся отщеплением формальдегида. Процесс

II на Схеме 9 описывает формирование ДФ геля при отверждении раствора ДФ смолы с концентрацией 20–100 мг/мл (2–10 масс.%). Гели получались сплошные, без дефектов, без видимой усадки.



Схема 9. Формирование трехмерный пространственный структуры геля из концентрированной ДФ смолы.

3.3 ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННОЙ ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Для нахождения способа получения аэрогеля низкой плотности необходимо было разработать методику получения геля из более разбавленного раствора смолы.

Вплоть до концентрации исходного раствора 20 мг/мл (2 масс.%) в системе при отверждении в диапазоне температур 140–220°С образовывались гели желтовато-зеленоватого цвета. При концентрации раствора ниже 20 мг/мл, гель либо не имел целостной структуры, либо не образовывался вовсе. 20 мг/мл – это концентрационный предел получения сплошного геля в объеме реакционного сосуда.

Химические превращения (процессы **I** и **II** на Схемах 8 и 9) не могут объяснить отсутствие гелеобразования при достижении этого нижнего предела концентрации исходного раствора смолы. По самой общей оценке, отсутствие связанной во всем реакционном объеме трехмерной полимерной структуры является следствием или недостаточного количества вещества в растворе, которое способно такую полимерную сетку образовать, или недостаточного количества взаимодействующих функциональных групп. Отсутствие гелеобразование в разбавленном растворе ДФ смолы, вероятно, связано именно со второй причиной, поскольку в химии полимеров имеется много примеров образования гелей из полимерных растворов сравнимой или даже меньшей концентрации.

Формальдегид и диан вводили в реакцию в стехиометрических количествах в соотношении 1 : 4 в расчете, что ароматическое замещение с участием альдегида может протекать по четырем доступным положениям Однако диана. по завершении первой стадии получения геля проба реакционной смеси с фуксинсернистой кислотой указала на наличие свободного формальдегида. ДФ смолы Следовательно, компоненты раствора до отверждения имели свободные от функциональных групп положения бензольных колец. Помимо этого, предположили, что при отверждении конденсация гидроксиметильных

групп сопровождалась обратной реакцией – дегидроксиметилированием бензольного кольца, что также приводило к уменьшению числа функциональных групп, способных к сшивке.

Литературные данные подтверждают, что дегидроксиметилирование бензольного кольца действительно может осуществляться в определенных условиях. Авторы работы [148] наблюдали при 60°С понижение количества гидроксиметильных групп 2,4,6-тригидроксиметилфенола в водном растворе 2,4,6-тригидроксиметилфенолята эквимольного натрия при добавлении количества муравьиной кислоты. Через 6 ч в растворе были идентифицированы продукты димеризации исходного соединения и 2,4-дигидроксиметилфенол, а через 30 ч – *n*-гидроксибензиловый спирт. Это раннее исследование продемонстрировало, что гидроксиметильные группы мономера не только участвовали в реакциях конденсации, но и подвергались частичному элиминированию. Результаты данной работы показали, что аналогичные процессы гидроксиметилирования – дегидроксиметилирования, вероятно, имели место и при поликонденсации диана и формальдегида.

Недостаток функциональных групп, необходимых для получения связанной протяженной трехмерной полимерной сетки, удалось восполнить введением в реакционную смесь перед отверждением дополнительного количества формальдегида. Только в этом случае из растворов с концентрацией меньше 20 мг/мл образовывались сплошные гели. Формальдегид вводили в виде формалина (C = 27 масс.%) в расчете 0.8–1.2 мг раствора на 1 мл смолы. На Схеме 10 показаны химические превращения в разбавленном растворе Процессы III ДФ смолы при отверждении. и **IV** отражают получение ДФ полимера при использовании избытка введенного формальдегида и без него, соответственно.

Недостаточное количество или потеря функциональных групп при отверждении к уменьшению прочности полимерной сетки приводят при ДФ смолы. разбавлении раствора Процесс **IV** отражает такое состояние системы, приводит к образованию продукта С реакционной которое

76

механически слабого и слабосшитого полимерного остова из молекул диана, соединенных метиленовыми мостиками. Визуально эта структура представляет собой рыхлый хлопьевидный осадок.



Схема 10. Формирование трехмерной структуры геля из разбавленного раствора ДФ смолы

К получению продукта С при термическом отверждении приводит как дегидроксиметилирование компонентов раствора ДФ смолы в процессе конденсации (процесс **IV**), так и дегидроксиметилирование уже сформировавшихся молекул полимера (на схеме 10 не показано). И в том, и в другом случае суть одна – реакции конденсации гидроксиметильных групп сопровождаются потерей функциональности растущих молекул. Следует подчеркнуть, что речь идет именно о потере функциональных групп, а не разрыве метильных мостиков, поскольку эта реакция в выбранных условиях практически необратима, о чем косвенно свидетельствуют константы аналогичных реакций при синтезе ФФ и РФ олигомеров [81, 87–89].

Описанная в работе [148] потеря гидроксиметильных групп, протекает при добавлении в раствор муравьиной кислоты. Структурирование компонентов раствора ДФ смолы осуществляется в более жестких температурных условиях, а выделяющийся при конденсации гидроксиметильных групп формальдегид диспропорционирует с образованием метанола и муравьиной кислоты. В воднощелочной среде она присутствует в виде формиат-аниона. На Схеме 10 диспропорционирование выделяющегося формальдегида описывает реакция (V). На Схеме 11 этот процесс изображен более детально на примере конденсации тетрагидроксиметильного производного диана (ТМД).



Схема 11. Конденсация тетрагидроксиметильного производного диана

Накопление в реакционной среде продуктов диспропорционирования формальдегида приводит к постепенному увеличению кислотности раствора

78

в процессе реакции: pH раствора ДФ смолы лежит в пределах значений 11–12, pH жидкой фазы гелей 7–8, что, вероятно, может быть причиной дегидроксиметилирования полимерной сетки при отверждении.

В литературе имеется еще пример, иллюстрирующий влияние количества формальдегида на получение геля при конденсации фенола и формальдегида. Авторы, исследовавшие образование феноло-формальдегидных гелей из водных растворов, указывали на необходимость использования избытка формальдегида, объясняя это тем, что при протекании конденсации по гидроксиметильным группам из-за увеличения размеров образующихся молекул появляются стерические препятствия, обусловливающие молекулярное экранирование [149]. Избыток формальдегида, по мнению авторов публикации, позволял смещать в направлении образования продуктов равновесие конденсации, что способствовало увеличению плотности сшивки. В нашем случае это не может служить удовлетворительным объяснением, поскольку получение геля протекает завершается образованием так, что первая стадия гидроксиметильных производных, уже готовых к конденсации. И если при дальнейшем отверждении принимать во внимание только конденсацию, то введение дополнительного формальдегида вряд ли будет способствовать прямому направлению этой реакции.

Вероятно, в нашем случае избыток формальдегида приводил к образованию функциональных групп по незанятым на первой стадии активным положениям бензольных колец, а также восполнял их потерю при дегидроксиметилировании. Без дополнительного количества формальдегида и с учетом потери бензольным кольцом функциональных групп, сшивание во всем объеме было бы невозможным, особенно при малых концентрациях реакционных групп. Действительно, без введения дополнительного количества формальдегида при отверждении растворов низкой концентрации гели не образовывались.

Можно сделать вывод, что наличие свободного формальдегида в реакционной системе может оказывать двойственное влияние на плотность сшивки образующегося пространственного полимера. С одной стороны, избыток

79

формальдегида способствует образованию гидроксиметильных групп, отвечающих за конденсацию и образование связанной структуры, с другой – при конденсации этих функциональных групп происходит накопление формальдегида и его диспропорционирование, что в свою очередь снижает основность среды, тем самым способствуя дегидроксиметилированию. Возможный механизм дегидроксиметилирования изображен на Схеме 12.



Схема 12. Механизм дегидроксиметилирования на примере моногидроксиметильного производного диана

Получение геля из низкоконцентрированного раствора смолы и регулирование его усадки достигнуто введением избытка формальдегида на второй стадии получения геля так, чтобы поддержать в реакционной среде его оптимальное количество и участие в реакциях замещения в бензольном кольце.

В итоге получение геля из раствора низкой концентрации осуществили по оптимальной методике: использовали раствор ДФ смолы с концентрацией C = 1-20 мг/мл (0.1–2.0 масс.%), дополнительно вводили формальдегид в виде формалина (C = 27 масс.%) в количестве 0.8–1.2 мкл раствора в расчете на 1 мг смолы, отверждение проводили при температуре 220°С. Гели образовывались желтого цвета, полупрозрачные в тонком срезе (см. Рисунок 3).

При дополнительном введении формальдегида не наблюдалось нарушения сплошности геля. Цилиндрические образцы сохраняли форму при получении из растворов вплоть до концентраций 1 мг/мл (0.1 масс.%), а механические операции с гелями без их повреждения были возможны до концентрации раствора

2 мг/мл (0.2 масс.%). Дополнительно введенный формальдегид позволял сохранять функциональность образующихся и растущих полимерных молекул. Это в свою очередь обеспечивало формирование достаточного количества ковалентных связей, что приводило к упрочению полимерной сетки и, следовательно, усилению механической прочности гелей.



Рисунок 3. Внешний вид дианоформальдегидного геля. ($C_{pacmeopa} = 15 \text{ мг/мл}$).

В работе показано, что количество дополнительно введенного в низкоконцентрированную реакционную систему формальдегида, имеет значение не только для обеспечения качества образующегося геля, уменьшения усадки, но и вообще определяет условие его получения. Для примера в Таблице 8 приведены результаты термоотверждения раствора ДФ смолы с концентрацией (0.8 масс.%), 8 мг/мл полученного ДФ геля а также величины усадок от количества добавленного формальдегида, которое в зависимости в экспериментальной [141]. как указано части Данные, рассчитывали, представленные в Таблице 9, рассчитаны при допущении, что полученный раствор ДФ смолы представляет собой тетрагидроксиметилольное производное диана (ТМД).

В Таблице 9 приведено мольное соотношение формальдегид : ТМД и суммарное мольное соотношение формальдегид : диан, соответствующие общему введенному объему формалина. На основании этих расчетов можно примерно оценить, во сколько раз формальдегида расходуется больше по сравнению с исходным мольным соотношением формальдегид : диан = 4 : 1.

Для раствора с концентрацией 8 мг/мл достигается минимальное значение линейной усадки геля 5.41% при соотношении диан : формальдегид, в 2.5–3.0 раза превосходящим их стехиометрическое соотношение.

Таблица 9. Влияние количества добавочного формальдегида *V* на усадку дианоформальдегидного геля. Концентрация исходного раствора ДФ смолы 8 мг/мл

V,	СН ₂ О : диан,	CH ₂ O : ТМД,	Результат	Линейная
мкл раствора	моль : моль	моль : моль	термоотверждения	усадка,
ĊH ₂ O/				%
мг ДФ-смолы				
нет	4.00:1	1:1	светло-желтый	-
			раствор	
0.7	7.57:1	3.45 : 1	гель	17.51
0.9	8.70 : 1	4.58 : 1	гель	10.00
1.2	10.22 : 1	6.11 : 1	гель	5.41
1.6	12.26 : 1	8.15 : 1	гель	5.99
2.0	14.30 : 1	10.18 : 1	осадок	-

При введении дополнительного количества формальдегида ДФ гели удается получить при понижении концентрации исходного раствора с 20 мг/мл до ~1 мг/мл (с 2 до 0.1 масс.%). Вместе с тем, при дальнейшем, даже незначительном, понижении концентрации полимера в растворе, в системе наблюдается мощный синерезис, уменьшающий объем геля в два–три раза. В растворе с концентрацией $C \le 0.097$ масс.% гель не образуется.

Понижение концентрации исходного раствора, как и увеличение количества дополнительно введенного формальдегида, имеет свои границы для получения гелей с требуемой структурой и характеристиками. Как видно из Таблицы 9, использование дополнительного объема формалина в количестве 2.0 мкл на миллиграмм смолы приводит при отверждении полимера к образованию осадка, а не геля.

Образование осадка (см. Таблицу 9) при увеличении концентрации формальдегида в растворах сверх определенной величины можно объяснить

изменением кислотности среды при протекании конденсации. Гидроксиметильные производные диана, так же, как и сам диан, удерживаются в водно-щелочном растворе благодаря тому, что они существуют в виде фенолятанионов. Как видно из Схемы 12, формальдегид, диспропорционируя, образует метанол и формиат-анион. Выделение низкомолекуляных молекул (воды и/или формальдегида) естественный ЭТО результат поликонденсации гидроксиметилфенолов [146] и получения геля.

Для установления границы кислотности среды, котором при гидроксиметильные производные диана сохраняют растворимость, раствор смолы с концентрациями C = 2, 6 и 10 мг/мл титровали 0.1 М раствором HCl. Падающие в прозрачный раствор ДФ смолы капли кислоты становились заметными при pH = 8.5–9.0 по локальному помутнению раствора, который вновь становился прозрачным при встряхивании. Высаждение гидроксиметильных производных диана отмечено в интервале значений pH = 8.0-8.5, когда локальное помутнение раствора при падении в него капли кислоты становилось устойчивым. Вероятно, pH ~ 8 – это именно то значение кислотности среды, которое соответствует насыщенного раствора гидроксиметильных концентрации производных, образовавшихся на первой стадии получения геля и находящихся в ОН-форме фенольных гидроксилов. Введение большого избытка формальдегида в реакционную смесь приводит не к образованию полимерного каркаса новой фазы, а осадка. Происходит диспропорционирование не только формальдегида, выделяющегося при конденсации гидроксиметильных групп, но и его избытка, что вместе быстро увеличивает кислотность среды.

Увеличение концентрации формальдегида, способного к диспропорционированию, при введении его дополнительного количества, вероятно, приводит к такому резкому снижению рН среды, при котором фенолятанионы растущих молекул быстро переходят в ОН-форму. Если ПО фенольным ОН-группам превышена недиссоцииованным концентрация, соответствующая их содержанию в насыщенном растворе полимера в водной среде – полимерные молекулы выходят из раствора: происходит выпадение

83

осадка.. Следовательно, реакцию с раствором ДФ смолы следует проводить так, чтобы до гелеобразования pH не опускалась ниже 8.

Нами исследовано изменение pH раствора дианоформальдегидной смолы с концентрацией 2 мг/мл при отверждении с дополнительно введенным формальдегидом. Одновременно с этим изучали изменение pH раствора модельных смесей CH₂O : NaOH, результат представлен на Рисунке 4.





В ходе исследования сравнили поведение двух видов смесей: одна моделировала поведение отверждаемого раствора ДФ смолы без добавления формальдегида, вторая – с добавлением. И в растворы смолы, и в модельные смеси формальдегид вводили в виде формалина. В первой модельной смеси содержание формальдегида, взятого в виде формалина, и NaOH было эквимольно содержанию формальдегида и щелочи в растворе ДФ смоле с концентрацией

2 мг/мл (точечные графики 1 и 2, Рисунок 4). Во вторую модельную смесь был дополнительно введен формальдегид в количестве, соответствующем его количеству в ДФ смоле после дополнительного введения формалина в расчете 1.2 мкл раствора на 1 мг смолы (точечные графики 3, 4, 5, 6, Рисунок 4).

Точечные графики 1 и 2 получены при T = 105 и 125°C соответственно, и отражают поведение эквимольной смеси CH₂O и NaOH. Точечные графики 3, 4, 5 описывают снижение pH при избытке формальдегида при T = 105, 125, и 145°C соответственно. График 6 описывает поведение модельной смеси, содержание CH₂O в которой, соответствует раствору ДФ смолы с дополнительно введенным формальдегидом в расчете 1.5 мкл формалина на 1 мг смолы при T = 145°C. Рисунок 4 показывает общую закономерность изменения скорости реакции диспропорционирования формальдегида с ростом температуры и концентрации.

Значение pH модельной смеси без дополнительного количества CH₂O меняется очень незначительно в течение 2-х часов (точечные графики 1 и 2). Увеличение концентрации формальдегида при его дополнительном введении смесь приводит к заметному снижению рН раствора, и при в модельную температурах свыше 140°С раствор полностью нейтрализуется за 30 мин Введение бо́льшего (точечный график 6). количества формальдегида, соответствующего введению в раствор смолы 1.5 мкл формалина на 1 мг смолы, через 30 мин приводит уже к попаданию значений рН раствора в кислую область: pH < 6.

Изменение значений рН модельных смесей численно очень близко изменению значений рН растворов смолы до и после отверждения, что будет показано ниже. Конечное значение pH ~ 6 и в модельных смесях, и после отверждении ДФ смолы в жидкой фазе гелей, свидетельствует о том, что установление этого значения pH происходит при достижении примерно одинакового значения концентрации [H⁺], которое регулируется количеством формальдегида – ключевого активного компонента реакционной смеси.

Таким образом, контролируя гелеобразование разбавленных растворов ДФ смолы введением дополнительного количества формальдегида, удается достичь пороговой концентрация, при которой происходит образование пространственно сшитого дианоформальдегидного полимера во всем объеме реакционной системы. Экспериментально установлено, что она равна 1 мг/мл.

3.4 ПОЛУЧЕНИЕ ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО АЭРОГЕЛЯ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА, ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Диано-формальдегидные и аэрогели получали, гели как описано в Экспериментальной части. Аэрогели низкой плотности ($\rho = 11-20$ мг/см³) получали сверхкритической сушкой гелей, сформированных из разбавленного раствора ДФ смолы (C = 6-20 мг/мл), приготовленного по методике 4 (см. раздел 3.1). При получении гелей в раствор смолы перед отверждением вносили дополнительное количество формальдегида в виде 0.8–1.2 МКЛ раствора формалина (С = 27 масс.%) на 1 мг смолы. При этом суммарное мольное соотношение диан : CH₂O увеличивалось с 1 : 4 в исходном растворе мономеров до 1 : 8-1 : 10 в смоле, то есть, в 2.0-2.5 раза.

Нижнее значение концентрации раствора смолы, при которой отверждение приводило к формированию геля во всем объеме реакционного сосуда, составило, как уже сказано выше, 1 мг/мл. Однако извлечь его без повреждений из формы, в которой такой гель получали, было технологически невозможно, поэтому в аэрогель его не переводили.

Из раствора смолы с концентрацией 2–6 мг/мл получались более прочные гели. Нижнее значение концентрации раствора смолы, при котором полученный гель было возможно перевести в аэрогель составило 2 мг/мл. Однако аэрогели, полученные через прекурсор – гель из растворов с концентрацией ниже 6 мг/мл, претерпевали высокую усадку при сушке, которая так резко возрастала при уменьшении концентрации раствора, что получающийся аэрогель не имел никаких преимуществ по плотности [150]. Кроме того, аэрогель, полученный из исходных растворов смолы 2 и 4 мг/мл, оказывался дефектным, неправильной формы. Это затрудняло или делало невозможным определение его плотности, исходя из массы образца и его геометрических размеров. Тем не менее, для отдельных образцов исследование внутренней структуры было проведено, микрофотографии приведены ниже.

На Рисунке 5 приведен типичный ИК-спектр ДФ-аэрогеля. Характер спектра подобен спектрам ранее изученных арилформальдегидных аэрогелей [64]. В области поглощения валентных колебаний С–Н связей (полосы 2931 и 2972 см⁻¹) соответствуют симметричным и асимметричнымм колебания СН₂–групп, являющихся метиленовыми мостиками в сшитом полимере.



Рисунок 5. ИК-спектр ДФ аэрогеля

3.4.1 Элементный состав аэрогелей

Для получения представления о химическом строении элементарного звена полимера провели элементный анализ образцов ДФ аэрогелей и сопоставили эти данные с расчетом теоретического содержания элементов в полимерных звеньях различной структуры.

По результатам элементного анализа образцов аэрогеля найдено, что содержание углерода и водорода в образцах с различными величинами усадки и плотности лежит в промежутке: C, масс.% = 68-75, H, масс.% = 5.4-6.6. Диапазон значений мольного отношения элементов C/H составил C/H = 0.84–1.09 (расчет проведен отдельно по каждому образцу). Приведенные данные относятся к образцам, в которых не была обнаружена зола [141], следовательно, ионы Na⁺ полностью удалены из полимерной сетки при промывке ее кислотой. Результаты сравнительного анализа представлены в Таблице 10. При теоретических расчетах исходили из предположения, что в результате протекания химических реакций при отверждении раствора ДФ смолы в цепи макромолекул могут входить звенья, по составу относящиеся к двум большим группам. Первая включает звенья, сформированные тетрагидроксиметильных ИЗ ИСХОДНЫХ мономеров, функциональные группы которых в разной степени включены в процесс дальнейшей конденсации с получением полимерной цепи. Ко второй группе следует отнести звенья с незавершенным на первой стадии процессом гидроксиметилирования, то есть полученные из три- или ди-метилольных производных, также в разной степени участвующих в конденсации по имеющимся функциональным группам. Сравнивая данные элементного (масс.%, мольное C/H) анализа соотношение и расчеты теоретического содержания углерода и водорода в гипотетических звеньях, можно сделать некоторые выводы о вероятности формирования в полимерной сети звеньев определенной структуры. Такими наиболее вероятными структурами, обеспечивающими элементный состав образцов аэрогеля, являются звенья II, III, IV (на тетрагидроксиметильного производного), VI основе (на основе

Таблица № 10. Зависимость элементного состава звена ДФ полимера от его структуры

N⁰	Описание звена	Структура	С, масс.%	Н, масс.%	О, масс.%	моль С/ моль Н
Группа 1 Звенья полимерной цепи на основе тетрагидроксиметильного производно (ТМД)						ого
Ι	Предельно сшитый полимер, узел в сети (C ₁₇ H ₁₆ O _{2)n} 252.32 г/моль	H ₃ C CH ₃ CH ₂ r ^r H ₂ C CH ₃ CH ₂ r ^r	80.93	6.39	12.68	1.06
п	Трехмерная сшивка, узел в сети Одна свободная гидроксиметильная группа. (C _{17.5} H ₁₈ O _{3)n} 276.33 г/моль	H H ₃ C - CH ₃ $H_{12}C$ OH $CH_{2}OH$	76.31	6.56	17.37	0.97
III	Линейное звено. Две свободных гидроксиметильны группы. (C ₁₈ H ₂₀ O _{4)n} 300.35 г/моль	X HOH_2C OH CH_2OH HOH_2C OH CH_2	72.22	6.71	21.37	0.90



б) звенья полимерной цепи на основе дигидроксиметильного производного,							
VIII	Линейное звено. (С ₁₆ Н ₁₄ О _{2)n} 238.28 г/моль	H_3C CH_3 CH_2r^r	80.65	5.92	13.43	1.14	
IX	Концевое звено. Одна свободная гидроксиметильная группа. (C _{16.5} H ₁₆ O _{3)n} 262.30 г/моль	$\begin{array}{c} OH \\ CH_2OH \\ H_3C \\ CH_3 \\ CH_2)_{0,5} \end{array}$	75.55	6.15	18.30	1.03	
X	Концевое звено на основе моно- гидроксиметильного производного. (C _{15,5} H ₁₃ O _{2)n} 231,27 г/моль	H_3C CH_3 $CH_2)_{0,5}^3$	80.50	5.66	13.84	1.19	

Можно предположить, что наличие этих свободных функциональных групп является причиной дополнительной усадки материала на стадии СК сушки. Известно, что гидроксиметильные группы могут вступать в реакции конденсации и в отсутствие катализатора [79, 85-87]. Удаление растворителя даже таким связанную структуру способом, сверхкритическая щадящим как сушка, не вызывает разрушение цепи, но не исключает сближение отдельных частей макромолекулы взаимодействие настолько, что становится возможным свободных функциональных групп в месте контакта.

3.4.2 Изучение структуры аэрогелей

ДФ аэрогелей Пористую структуру образцов исследовали методом Брунауэра-Эммета-Теллера адсорбции низкотемпературной азота (БЭТ) и капиллярной конденсацией Баррета-Джойнера-Халенды азота (БДХ). Результаты пористой аэрогелей БЭТ исследования структуры методом на анализаторе поверхности ASAP 2020 представлены на Рисунке 6 и в Таблице 11.



Рисунок 6. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота, полученные для образцов аэрогелей (метод БЭТ). Концентрация исходных растворов, подвергавшихся гелеобразованию и СК-сушке: (а) 5 и (б) 10 мг/мл.

Изотермы (см. Рисунок 6) с петлей гистерезиса относятся к IV типу, характерному для мезопористых твердых тел [32], и не отличаются от найденных для других органических аэрогелей [151]. Небольшая величина адсорбции в начале изотерм не свидетельствуют в пользу развитой микропористости. Чтобы подтвердить ее наличие, полученные изотермы были перестроены в *t*-график по методу Хэлси, то есть, в кривую зависимости объёма адсорбированного газа от толщины адсорбционной плёнки *t*. Для образца, полученного из исходного раствора с C = 10 мг/мл, такая микропористость была установлена. Для других образцов микропористость этим методом определить не удалось.

Значения удельной поверхности, полученные методом БДХ, оказались в два раза ниже, чем полученные по методу БЭТ. Вероятно, вследствие высокой пористости и малой механической прочности малоплотных ДФ пен, метод БДХ может быть для них малоинформативным [152]. В пористой структуре образца имеются участки с нулевой кривизной поверхности для адсорбированного слоя, исследования методом БЭТ структура в процессе подвергается сжатию капиллярным давлением, что может вызывать ее разрушение и, как следствие, занижение численных значений удельной поверхности. По этой причине в Таблице 11 представлены параметры структуры ДФ аэрогеля, полученные только методом БЭТ.

Оценка размера частиц аэрогеля (6–8 нм, Таблица 11), сделанная по величине удельной поверхности и кажущейся плотности аэрогеля, удовлетворительно коррелирует с данными СЭМ [141], как это будет показано ниже. Именно эти значения обычно принимают за интегральную характеристику образца [153].

Методы электронной микроскопии подтвердили данные полученные о структуре ДФ аэрогелей и дополнили их. СЭМ изображения показывают, что аэрогели характеризуются наличием гигантских пор порядка одного и более микрон, что в целом соответствует расчетным данным Таблицы 11. СЭМ микрофотографии аэрогеля позволяют сделать предположение о сложной структуре полимерного скелета аэрогеля (Рисунок 7а, б) На микрофотографиях, сделанных с разной степенью увеличения, можно видеть, что при изменении масштаба перестают быть заметными гигантские поры, но становится явной зернистая структура стенок, состоящая из сферических частиц диаметром 15-20 нм.

93

Таблица 11. Адсорбционные свойства дианоформальдегидных аэрогелей, рассчитанные по адсорбционной ветви изотермы

	Метод	Концентрация	Концентрация исходного раствора ДФ-смолы				
	расчета	С, мг/мл					
Параматр	при						
Параметр	обработке	5	10	15			
	изотерм	5		15			
	адсорбции						
Удельная	БЭТ	620	524	716			
поверхность, м ² /г							
Средний диаметр	БЭТ	1290	760	370			
пор, Ø _{пор} нм*							
Средний диаметр	БЭТ	6.8	8,0	5.8			
частиц, <i>d_{част}</i> нм**							
Площадь	<i>t</i> -метод	-	77.2	-			
поверхностей							
микропор (поры							
диаметром менее							
2 нм), м ² /г							

*) средний диаметр пор рассчитан по формуле $Ø_{\text{пор}} = 4/\rho_{\kappa a \varkappa c} S_{y \partial}$ (1) ([31, 32] см. Глава 1. Обзор литературы).

**) средний диаметр частиц рассчитан по формуле $S_{yd} = 6/\rho_{ucm}d_{uacm}$ (2) (см. там же).

Пример расчета: для приближенного расчета в формулу (1) для $\rho_{\kappa a \varkappa}$ принимали плотность по загрузке; в формуле (2) использована плотность ДФ полимера $\rho_{ucm} = 1.495$ г/см³, определенная как указано в п.2.2 Главы 2. Экспериментальная часть. Параметры структуры аэрогеля, полученного из исходного раствора 10 мг/мл:

 $\mathcal{O}_{\text{nop}} = 4/(10^{-2} \,\text{g/cm}^3 \times 524 \times 10^{-4} \,\text{cm}^2/\text{g}) = 0.763 \times 10^{-4} \,\text{cm} = 0.763 \times 10^{-6} \,\text{m} \sim 760 \,\text{hm};$ $d_{\text{vacm}} = 6/(1.495 \,\text{g/cm}^3 \times 524 \times 10^{-4} \,\text{cm}^2/\text{g}) = 0.0076 \times 10^{-4} \,\text{cm} = 7.6 \times 10^{-9} \,\text{m} \sim 8 \,\text{hm}.$



(a)



Рисунок 7. СЭМ изображения аэрогеля, полученного при концентрации раствора 6 мг/мл при разном увеличении (а) и (б), иллюстрирующие иерархию структуры дианоформальдегидного аэрогеля

На СЭМ изображении (Рисунок 8) частиц ДФ золя, также видно, что форма частиц близка к сферической, а среднее значение диаметра составляет 16 нм. Микрофотографии СЭМ получены с напылением проводящего слоя металлов, толщина которого вносит свой вклад в размер исследуемого объекта.



Рисунок 8. СЭМ-изображение ДФ золя (C = 2 мг/мл, $T = 185^{\circ}$ С, 90 мин)

Микроизображения изломов второй партии ДФ аэрогелей, полученных из исходных растворов ДФ смолы с концентрацией от 2 до 17 мг/мл, показаны на Рисунке 9. Они подобны структурам РФ и ФлФ аэрогелей [64, 112, 154]. При анализе фотографий хорошо заметна тенденция уменьшения размеров пор с увеличением плотности аэрогеля. Проведенная проверка гомогенности в радиальном направлении отличий не установила. структуры и осевом Гигантские поры вносят основной вклад в величину порового объема. Размер этих пор уменьшается с увеличением концентрации смолы, при этом толщина скелета, составляющего сетку (Рисунок 9), практически не изменяется в пределах точности анализа изображений СЭМ и составляет величину порядка 200 нм.



Рисунок 9. Микроизображения изломов ДФ аэрогелей, полученных из растворов ДФ смолы с различной концентрацией: (a) 2, (б) 4, (в) 6, (г) 8, (д) 10, (е) 17 мг/см³

На Рисунке 10 показан внешний вид образца дианоформальдегидного аэрогеля. ДФ аэрогель имеет высокую стабильность. При проверке постоянства геометрических параметров образца плотностью 16 мг/см³ было установлено, что

размеры остаются практически неизменными, а увеличение плотности не превышает 15% при хранении на открытом воздухе в течение 5 месяцев. Сшитая структура аэрогелей полностью теряет способность к растворению.



Рисунок 10. Внешний вид образца ДФ аэрогеля: (а) вид сбоку; (б) вид с торца

Свойства цилиндрических образцов гелей и аэрогелей на их основе представлены в Таблице 12. Данные Таблицы 12 обобщают исследование второй партии образцов ДФ аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции криптона и сопоставляют характеристики внутреннего строения пористого материала и количественные данные о его конечной плотности и усадке при получении.

Как видно из Таблицы 12, при использовании исходного раствора ДФ-смолы с концентрацией ниже 8 мг/мл, заметно возрастают линейные усадки при отверждении и сушке, и значительно увеличивается объемная усадка при получении аэрогеля: с 36.4 до 106.8%. Вследствие этого становится невозможным получение аэрогеля с плотностью меньше 10 мг/см3. Однако, достигнутое значение плотности аэрогеля ниже, чем в РФ или ФлФ аэрогелях, а объемная усадка также меньше чем в наименее плотных образцах ранее исследованных аэрогелей, которая составила ≥ 50% при конечной плотности аэрогеля ~ 20 мг/см3 [64]. Таким образом, наименьшая плотность получена при концентрации исходного раствора 8 мг/мл и составила 10.9 мг/см3, при этом сохраняется высокое значение удельной поверхности: 590 м2/г.

Таблица 12. Характеристики диано-формальдегидных аэрогелей в зависимости от концентрации раствора смолы С

С,	Линейная усадка, %		Усадка при получении аэрогеля при СК-СО ₂ , %		Плотность аэрогеля	Удельная поверхность по криптону	Средний диаметр пор
мг/мл	при термо-	при сушке	суммарная пинейная	объемная	ρ , ML/CM ³	$S_{y\partial}, M^2/\Gamma^{*)}$	Ø _{пор,} нм** ⁾
	ДФ смолы	eymke	Jimonnax				IIM
2					-	344	5810** ⁾
4					-	597	1670**)
6	11.5±0.4	15.7±0.4	25±0.4	107±0.6	12.4	574	560
8	8.7±0.4	6.2±0.4	14±0.4	36±0.6	10.9	589	620
10	5.0±0.4	5.0±0.4	9±0.6	31±0.6	13.2	508	600
12	5.1±0.4	10.3±0.4	14±0.6	30±0.6	15.7		

*) Низкотемпературная адсорбция криптона, метод БЭТ

**) для расчета среднего диаметра пор использовали плотность по загрузке, пример расчета см выше, в Таблице 11

Уменьшение усадки геля влечет за собой уменьшение и усадки аэрогеля [151], увеличение плотности сшивки при формировании полимерной сетки приводит и к ее большей равномерности в объеме образующейся структуры. Качество полученного аэрогеля (соответствие заданным размерам, однородность, отсутствие дефектов) в большинстве случаев обусловлено возникающими при нагревании или охлаждении геля температурными градиентами в массе образца. Исходный раствор ДФ смолы расширяется при нагревании и в процессе структурирования полимера занимает определенный объем. При охлаждении сформировавшийся претерпевает термическую контракцию, гель но уже в известном смысле как твердое тело. Если контракция стеснена, происходит повреждение геля. Величину минимально возможной неустранимой усадки оценивали из соотношения плотностей воды при 20 и 220°С. Плотности воды соответственно равны 0.99822 и 0.83000 г/см³ [19, с. 357]. По расчету объемная усадка примерно равна:

[0.99822 - 0.83000]/0.99822 = 16.9%.

Учитывая отношение коэффициентов объемного и линейного расширения, линейная усадка будет примерно в 3 раза меньше, то есть составит ~ 5.6%, что и наблюдалось в наших экспериментах (см. выше). Это предположение подтверждают результаты, представленные в Таблицах 9 и 12. При введении дополнительного количества формальдегида усадка при образовании геля может быть сведена к минимуму, как это наблюдается при отверждении растворов с исходной концентрацией 10 и 12 мг/мл соответственно. Усадка при СК сушке примерно соответствует усадке при отверждении по величине, хотя может превышать ее (колонки 2 и 3, Таблица 12).

Плотность образцов аэрогелей, полученных из растворов с концентрацией 2 и 4 мг/мл, как уже было отмечено выше, не определяли, поскольку аэрогели получали в оболочках, а извлеченные из них, они оказались дефектными. Для этих аэрогелей определили только удельную поверхность.

Таким образом, на основании данных о количественных характеристиках пористой структуры полученных аэрогелей можно говорить, что они обладают весьма высоким поровым объемом и одновременно высокими значениями удельной поверхности. Объемная доля пор φ рассчитывали, исходя из плотности сухого аэрогеля ρ_{ag} и истинной плотности сухой смолы (ДФ полимера) ρ по формуле

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_{ag}}{\rho} \tag{10}.$$

Плотность сухой смолы определяли, как указано в экспериментальной части (Глава 2, раздел 2.2), она составила $\rho = 1.495 \text{ г/см}^3$ (1495 мг/см³). При уменьшении концентрации раствора смолы объемная доля пор увеличивается: из раствора смолы с концентрацией 12 мг/мл получается аэрогель, для которого $\varphi = 1 - 15.7/1495 = 0.989$, а из раствора смолы с концентрацией 8 мг/мл $\varphi = 1 - 10.9/1495 = 0.993$ соответственно.

Обобщая данные, представленные в Таблицах 11 и 12, можно сказать, что предложенная двухстадийная методика получения ДФ аэрогеля позволила достигнуть следующий оптимальный в описываемых условиях результат. При

использовании исходного щелочного раствора смолы (NaOH : диан : CH₂O = 2 : 1 : 4) в интервале концентраций 6–10 мг/мл и с введением перед отверждением (T = 225°C) дополнительного формальдегида в виде формалина (C = 27 масс.%) в количестве 0.8–1.2 мкл/мг ДФ смолы образуется ДФ гель с минимально возможной линейной усадкой ~ 6%. После проведения сверхкритической сушки образуется ДФ аэрогель с объемной усадкой \geq 30%, $S_{y\partial}$ = 500–700 м²/г. Наилучший целевой показатель ДФ аэрогеля по плотности ρ = 10.9 мг/см³ в сочетании с $S_{y\partial}$ ~ 600 м²/г и объемной усадкой 36% достигнут при использовании раствора 8 мг/мл.

Сочетание крайне высокой пористости с высокой поровой поверхностью свидетельствуют о том, что ДФ аэрогели обладают сложной иерархической структурой, сочетающей в себе как микро- и мезопоры, вносящие основной вклад в поровую поверхность, так и макропоры, включая гигантские поры (или сквозные поры, through-pores) микронных размеров. Подобная иерархическая поровая структура с высокой поровой поверхностью свойственна монолитам силикагеля, которые получают золь-гель технологией [155], а также характерна для ряда аэрогелей, полученных на основе оксидов металлов [156] и различных фенолов и формальдегида [59, 63].

3.5 ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ДИАНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТВЕРЖДЕНИИ

В связи с отмеченной выше сложной многоуровневой структурой дианформальдегидного аэрогеля, в задачу работы входило изучение процесса формирования ДФ аэрогеля на стадии золя. Для получения золя по методике, описанной в Экспериментальной части, использовали раствор смолы с концентрацией 2 мг/мл с введением дополнительного количества формальдегида, отверждение проводили в интервале температур от 160 до 225°С.

Возможность получения малоплотного аэрогеля реализуется при уменьшении усадки на стадии удаления из полученного геля растворителя с помощью СК сушки. Как мы полагаем, величина усадки связана, прежде всего, с плотностью сшивки полимерной матрицы внутри частицы золя. Естественно, чем плотность сшивки выше, тем выше плотность частиц, тем меньше величина 157] ожидаемой усадки. Ранее [156, на примере золей кремнезема продемонстрировано получение золей, плотность частиц которых равна плотности аморфного кремнезема, усадка при сушке гелей кремнезема, полученных из таких золей оказывалась минимальной.

Полученные золи с концентрацией 2 мг/мл представляют собой прозрачные светло-соломенные жидкости. При комнатной температуре они очень устойчивы (не менее 2 лет без видимого изменения), но уже при 150°C за 8–9 часов структурируются в слабые гели. При боковом освещении заметна голубоватая опалесценция, в проходящем свете золи окрашивались в красноватые тона. Такое поведение позволяет предположить, что частицы подчиняются закономерностям релеевского рассеяния и являются выскодисперсными (40–70 нм) [158].

3.5.1 Построение диаграммы золь-гель перехода

Как уже было сказано, в ходе реакции поликонденсации наблюдали заметное снижение основности среды: pH растворов ДФ смолы лежит в диапазоне 11–12, pH жидкой фазы геля близок к нейтральному. При диспропорционировании выделяющегося в реакции и дополнительно введенного формальдегида в растворе образуется муравьиная кислота, нейтрализующая щелочь (процесс (V) Схема 10).

Измерение pH разбавленных растворов использовали в качестве инструмента контроля за полнотой протекания реакций конденсации при разных температурах. На Рисунке 11 отражено изменение pH, наблюдаемое при отверждении раствора $Д\Phi$ смолы (C = 2 мг/мл, дополнительно введено формалина 1.2 мкл на 1 мг смолы).

Сравнение графиков на Рисунках 4 (раздел 3.3) и 11 показывает сходство характера изменения pH растворов ДФ смолы и модельных смесей. В обоих случаях снижение кислотности реакционной среды связано с диспропорционированием формальдегида, либо введенного в модельную смесь, либо выделяющегося в ходе поликонденсации.



Рисунок 11. Зависимость pH реакционной смеси (c = 2 мг/мл) от температуры и продолжительности отверждения. T = (1) 225, (2) 220, (3) 215, (4) 210, (5) 205, (6) 200, (7) 190, (8) 180, (9) 170, (10) 160, (11) 150°С

При $T \ge 160^{\circ}$ С прогрев смеси заканчивался гелеобразованием, при $T \le 150^{\circ}$ С образование геля не наблюдали. Точки на графике (Рисунок 11) по времени соответствуют моменту гелеобразования, определенному по потере текучести. Для этой реакционной системы во всех случаях характерно первоначальное быстрое снижение pH, а затем – медленное.

При температурах 210–225°С (Рисунок 11, кривые 1, 2, 3, 4) рН раствора при отверждении резко снижается до нейтрального значения, после чего начинается период медленного изменения рН, при этом образуется нетекучая система – гель. При более низких температурах 160–205°С первоначальный спад рН и период

более медленного изменения также заканчиваются образованием геля. При температуре отверждения 150°С формирование сплошного геля зафиксировано не было в течение всего периода наблюдения, поэтому для дальнейших исследований методом рассеяния света и эксклюзионной хроматографии выбран температурный диапазон 160–205°С.

Отмечая визуально состояние реакционной смеси (текучесть или ее отсутствие) после извлечения из автоклава и остывания, в сопоставлении с измерениями pH раствора, можно судить о приближении системы к точке зольгель перехода. На основании этих наблюдений построена диаграмма (Рисунок 12), которая дает представление о температурно-временной границе золь-гель перехода.



Рисунок 12. Диаграмма области золь-гель перехода для исходного раствора ДФ смолы с концентрацией 2 мг/мл. (Кривая приведена для наглядности)

Для исследования механизма формирования гелей использованы температурно-временные характеристики системы, соответствующие области золя. Диаграмма позволила выбрать температурный (160–205°С) и временной (30–100 мин) интервалы, оптимальные для изучения механизма структурирования

в растворе на стадии получения золя и стадии, предшествующей гелеобразованию. Максимальное время наблюдения составило 9 часов.

3.5.2 Комплексное изучение механизма структурирования ДФ смолы методами ГПХ, ДРС-СРС, СЭМ и ПЭМ

Изменение состава диановой смолы при выявлении механизма структурирования в процессе отверждения характеризовали с помощью метода эксклюзионной хроматографии. Смолу и продукты ее термической обработки при температуре 170°С через разные промежутки времени выделяли в виде осадка после нейтрализации раствора ионообменной смолой и растворяли в хорошем для диана и его олигомеров растворителе – тетрагидрофуране. Изменения кажущихся молекулярных масс и ММР показаны на Рисунке 13 и в Таблице 13.



Рисунок 13. Кривые ММР раствора ДФ смолы и продуктов ее отверждения при концентрации 2 мг/мл и температуре 170°С.

Хотя данные, полученные в этом растворителе, не являются прямой характеристикой водно-щелочной системы, они позволяют провести некоторые

корреляции. Так, исходная смола содержит олигомерные гидроксиметильные производные диана, начиная от тримера и выше.

Образец	Время отверждения, мин	M_n	$M_{\rm w}$	Mz	Примечания
Раствор ДФ смолы	0	550	810	1160	прозрачный раствор, массовые доли метилольных производных: тример диана 0.26, тетрамер диана 0.15, пентамер и выше 0.59
проба 1	10	980	1100	1230	прозрачный раствор
проба 2	20	920	1080	1300	прозрачный раствор
проба 3	30	1050	1650	3130	прозрачный раствор
проба 4	40				слегка опалесцирующий раствор, хроматограмма содержит пик микрогеля (23%)
проба 5	40				не полностью растворимый, хроматограмма содержит пик микрогеля (25 %)

Таблица 13. Результаты исследования ММР раствора диано-формальдегидной смолы и продуктов ее конденсации ($C = 2 \text{ мг/мл}, T = 170^{\circ}\text{C}$)

До 30 минут прогрева система содержит разветвленные макромолекулы, растворимые в ТГФ (приведенные молекулярно-массовые характеристики сильно разветвленных олигомеров являются кажущимися величинами, так как с увеличением степени ветвления их гидродинамический размер все больше отклоняется в сторону уменьшения по сравнению с линейным аналогом).

В образцах, прогретых более 30 мин, наряду с растворимыми олигомерами формируется фракция микрогеля, элюирующегося значительно раньше предела исключения колонки, соответствующего $M \approx 10^4$. На Рисунке 13 этой фракции соответствует область lg M > 4 (кажущиеся величины MM). Прогрев более 40 мин приводит к образованию нерастворимого осадка помимо фракции микрогеля

и олигомерной фракции, причем роста молекулярных масс последней не наблюдается. Полученные данные позволяют предположить, что появление микрогеля в ТГФ связано с формированием частиц золя в водно-щелочной системе. В таких частицах вероятна реакция конденсации гидроксиметильных групп олигомеров смолы на поверхности частиц, также возможно ожидать протекания реакций конденсации между частицами золя.

Исследование свойств золей в зависимости от температуры отверждения в интервале 160–205°С и продолжительности процесса проведено методами статического и динамического рассеяния света (ДРС-СРС) для растворов смолы с концентрацией 2 мг/мл. Методом ДРС определены *z*-средние гидродинамические радиусы частиц R_h . Для частиц размером более 1/20 длины волны падающего света методом СРС определяли также *z*-средние радиусы инерции R_g и фактор асимметрии R_g/R_h . [160]. Результаты представлены на Рисунке 14 и в Таблице 14.



Рисунок 14. Зависимость гидродинамического радиуса от времени отверждения раствора ДФ смолы. T = (1) 160, (2) 180, (3) 205°С, C = 2 мг/мл

<i>t</i> , мин	R_h , нм	R_g , нм	R_g/R_h	D_{f}	Ν		
$T = 160^{\circ}\mathrm{C}$							
30	3.3 ± 0.1						
38	5.6 ± 0.1						
45	6.8 ± 0.1						
52	7.8 ± 0.1						
60	7.7 ± 0.1						
70	13.7 ± 0.1						
80	13.0 ± 0.2			—			
90	21.6 ± 0.2	37 ± 2	1.8 ± 0.1		16 ± 1		
100	47 ± 1	78 ± 2	1.66 ± 0.05		65 ± 3		
110	159 ± 7^a	290 ± 9	1.82 ± 0.07	1.82 ± 0.02	714 ± 34		
		7	$T = 180^{\circ}C$				
30	6.3 ± 0.2			—	—		
45	12.7 ± 0.3						
60	15.7 ± 0.3	30 ± 3	1.9 ± 0.2		11 ± 1		
75	48 ± 2	81 ± 2	1.69 ± 0.04		69 ± 3		
90	58 ± 2	92 ± 3	1.59 ± 0.03		87 ± 4		
105	219 ± 6	351 ± 17	1.6 ± 0.1	1.88 ± 0.04	1012 ± 51		
$T = 205^{\circ}\mathrm{C}$							
40	12.4 ± 0.5						
50	96 ± 2^b	159 ± 8	1.67 ± 0.08	1.71 ± 0.05	238 ± 12		
60	164 ± 3^b	295 ± 15	1.80 ± 0.11	1.89 ± 0.07	736 ± 37		

Таблица 14. Результаты исследования золей с концентрацией *C* = 2 мг/мл методами рассеяния света

^{*a*} На кривых распределения по размерам имеется дополнительный пик быстрой моды, $R_{h(fast)} = 9 \pm 2$ нм (доля интенсивности рассеяния 3%).

^{*b*} На кривых распределения по размерам имеется дополнительный пик быстрой моды, $R_{h(fast)} = 8 \pm 3$ нм (доля интенсивности рассеяния 3%).

Как видно из Рисунка 14, скорость роста размеров наночастиц повышается с ростом температуры. При этом из данных, полученных при прогреве при 160 и 180°С, видно, что первоначальный медленный рост размеров частиц сменяется быстрым, приводящим в конечном счете к образованию геля.

Этот гидродинамического характер роста радиуса сравнили с закономерностями изменения рН при термической обработке раствора смолы при разных температурах (Рисунок 11, стр. 102), отражающими скорость реакции поликонденсации. Можно видеть, что начальный этап поликонденсации олигомеров, этап быстрого падения pH (Рисунок 11, линии 8, 9, 10), сменяющийся медленным изменением, коррелирует с этапом медленного роста *z*-среднего радиуса частиц. Первый этап проходит в гомогенных условиях с образованием разветвленных макромолекул и постепенным формированием частиц золя. Быстрый рост размеров частиц золя может быть обусловлен их агрегацией, сопровождающейся сшиванием с образованием кластеров большого размера. Такое предположение коррелирует также с результатами исследования методом эксклюзионной хроматографии.

В образцах, полученных отверждением при 205°С, а также в образце, отвержденном при 160°С в течение 110 минут, методом CONTIN обнаружены 2 релаксационные моды: быстрая и медленная (Рисунок 15 и Таблица 14), которые могут относиться к наличию индивидуальных частиц золя и их агрегатам (кластерам).

Найденные значения фактора асимметрии Rg/Rh для кластеров лежат в диапазоне 1.6–1.8, который характерен как для полимерных клубков, так и для фрактальных агрегатов. Учитывая этот факт, данные СРС для образцов с наиболее крупными размерами частиц были обработаны с помощью подхода, применяемого для фрактальных агрегатов [143, 144, 159–161], с использованием соотношения, позволяющего определить фрактальную размерность *Df* агрегата [162]:

 $I_{\theta} \sim q^{D_f}, \tag{11}$

где I_{θ} – интенсивность рассеянного света, q – волновой вектор рассеяния.

Для этого анализа выбраны образцы, размер частиц R_g которых удовлетворяет условию применимости степенного закона $a \ll q^{-1} \ll R_g$ в доступном для измерения интервале значений волнового вектора q (a – радиус первичных частиц).


Рисунок 15. Распределение частиц золя по гидродинамическому радиусу при синтезе при температуре 205°С при разных временах отверждения: (1) 40, (2) 50, (3) 60 мин, c = 2 мг/мл

Ha Рисунке 16 показаны данные графической обработки угловой зависимости интенсивности рассеяния света, по наклону которой определена фрактальная размерность Df, приведенная в Таблице 14. Найденные значения фрактальной размерности составляют в среднем величину $D_f = 1.83 \pm 0.08$, близкую к теоретическому т.е. величину значению для диффузионнолимитированной кластер-кластерной агрегации в трехмерном пространстве. Числа агрегации для тех же фрактальных агрегатов оценивали по формуле

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \tag{12}$$

где k_0 – структурный коэффициент близкий к единице (для расчетов бралось значение $k_0 = 1$), $D_f = 1.83$ – среднее по всем экспериментальным значениям фрактальной размерности, a = 8 нм – радиус индивидуальной сферы (среднее значение R_h для быстрой моды).



Рисунок 16. Зависимость интенсивности рассеянного света от величины волнового вектора для золей ($c = 2 \text{ мг/мл}, T = 180^{\circ}\text{C}$) со временами отверждения (1) 105 и (2) 120 минут

Из полученных результатов следует, что частицы золей в температурновременной области, непосредственно предшествующей гелеобразованию, могут содержать до нескольких сотен первичных наночастиц.

Данные о структурировании растворов диано-формальдегидной смолы при термической обработке, полученные методами ДРС-СРС, дополнены ПЭМ изображениями образцов золя, сформированного при 205°С (Рисунок 17) и при 160°С (Рисунок 18) при разных временах прогрева.



Рисунок 17. ПЭМ-изображения золя (C = 2 мг/мл, $T = 205^{\circ}\text{C}$, масштаб 200 нм) с временем отверждения: (а) 50 и (б) 90 мин



Рисунок 18. ПЭМ-изображения золя (C = 2 мг/мл, T = 160°C) при разных временах отверждения: (a) 30, (б) 45, (в) 100 мин

Важно, что на каждом из полученных снимков вне зависимости от температуры и времени прогрева можно наблюдать как индивидуальные

наносферы, так и неоднородные по размеру агрегаты, построенные из этих сферических наночастиц диаметром порядка 10 нм. Размер наночастиц удовлетворительно коррелирует с величинами R_h , определенными методом ДРС для быстрой моды и для наночастиц, зафиксированных перед началом быстрого роста размеров (Таблица 14). При этом следует учесть то обстоятельство, что ДРС определяет *z*-средние размеры частиц метод и что низкая доля интенсивности, относящаяся к быстрой моде, значительно увеличивает погрешность определения размера частиц золя. Высокие числа агрегации, рассчитанные из гидроднамических радиусов по формуле (7), также связаны с типом усреднения измеренных радиусов.

Минимальное время термоотверждения, по истечении которого методом ДРС были зафиксированы наночастицы полимера, составило 30 минут (см. Таблицу 14). При этом наименьшей температуре прогрева $T = 160^{\circ}$ С соответствовал наименьший размер частиц при минимальном времени роста. На ПЭМ изображении образца, прогретого в течение 30 минут при 160°С (Рисунок 18а), можно видеть слабо контрастные, по сравнению с другими ПЭМ изображениями (Рисунки 186 и 18в) наночастицы с размытой границей. По-видимому, такой вид изображения объясняется меньшей плотностью частиц, полученных в этих условиях, и тем обстоятельством, что на момент фиксирования текущего состояния системы не закончен процесс формирования фазовой границы, т.е. формирования собственно коллоидного раствора (золя) [163].

Заметим, что ГПХ исследование термообработанной при 170°С смолы, растворенной в ТГФ, показало, что именно здесь (30-40 мин) проходила граница полной растворимости продуктов поликонденсации (см. Таблицу 14). Присутствующая в этот период значительная фракция растворимой смолы при высыхании на подложке создает размытую картину, поэтому видимые на изображениях объединения из нескольких наночастиц могут быть как взаимодействия результатом их химического в дисперсной системе, так и слипания в процессе сушки на подложке. При дальнейшем отверждении в этих условиях мы видим хорошо сформированные сферические частицы и их агрегаты (Рисунок 186, в).

По имеющимся данным невозможно определить, с какого именно момента частицы начинают агрегировать, то есть, невозможно определить начало стадии диффузионно-лимитированной агрегации. Невозможно точно разделить формирования частиц во времени стадию золя и стадию диффузионнолимитированной кластер-кластерной агрегации. Можно лишь отметить, что преобладание диффузионно-лимитированной агрегации становится очевидным тем раньше, чем выше температура отверждения.

Ранее было показано, что механизм диффузионно-лимитированной агрегации кластеров характерен ДЛЯ формирования неорганических гелей предшественников аэрогелей [163]. В этом отношении исследованный нами процесс синтеза диано-формальдегидных гелей оказался в основных чертах подобен процессу формирования неорганических гелей. В соответствии с механизмом диффузионно-лимитированной агрегации, по мере укрупнения кластеров средняя плотность вещества в них падает. При достижении средних размеров кластеров, при которых средняя плотность вещества в кластере становится близкой к средней плотности вещества в объеме, они займут весь объем и, таким образом, произойдет гелеобразование. Характерные размеры кластеров к моменту гелеобразования определяют основные характеристики сформированного геля, в частности, размеры макропор, которые будут ограничены характерным размером кластера. Как следует из проведенного исследования, наибольший радиус кластеров R_g, который был зафиксирован в золе при поликонденсации в выбранных условиях (концентрация раствора смолы 2 мг/мл), составил приблизительно 350 нм. Следовательно, можно ожидать, что характерный диаметр макропор гелей, сформированных в этих условиях, будет превышать 700 нм, достигая микронных размеров, что не противоречит проведенным в нашей работе исследованиям аэрогелей.

Образование частиц золя, их уплотнение, а также их агрегация обусловлены реакциями конденсации гидроксиметильных групп. Как уже было упомянуто

113

малоплотного геля, а затем аэрогеля невозможно без выше, получение дополнительного (сверх стехиометрического количества) введения формальдегида перед отверждением исходного раствора ДФ смолы. Формирование пространственной сетки полимерной фазы обусловлено таким количеством метилольных групп на поверхности частиц, при котором частицы золя при соударении эффективно реагировали бы, то есть сшивались. Введение дополнительного количества формальдегида инициирует протекание реакций гидроксиметилирования по свободным положениям в бензольных кольцах и способствует увеличению числа центров сшивки на поверхности частиц. С большой долей вероятности можно считать, что степень сшивки внутри частиц также увеличивается. Частицы золя становятся более плотными, что уменьшает Вследствие дальнейшую усадку. ЭТОГО быстрее формируется пористый полимерный каркас, улучшаются механические свойства пространственной сетки геля, и, что самое главное, при этом уменьшается усадка, что в совокупности позволяет в дальнейшем получить аэрогель малой плотности 11–12 мг/см³.

Результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о механизме формирования гелей, являющихся предшественниками аэрогелей низкой плотности, при использовании разработанного нами метода отверждения разбавленной смолы в присутствии избытка формальдегида. Эти результаты диффузионноявляются прямым свидетельством протекания первым лимитированной кластер-кластерной агрегации, ведущей к гелеобразованию в арил-формальдегидных смолах. Эти результаты подтверждают выводы, сделанные ранее при изучении структуры резорцино-формальдегидных и флороглюцино-формальдегидных **ДРС** МУРР аэрогелей методами И о фрактальной природе аэрогелей, а также свидетельствуют об общности механизма формирования неорганических и органических арилформальдегидных аэрогелей.

114

выводы

- Впервые получен диано-формальдегидный аэрогель по свойствам являющийся одним из лучших образцов низкоплотных арилформальдегидных аэрогелей: пористость достигает 0.988, размер пор 0.6–1.5 мкм, удельная поверхность 600–700 м²/г. Такие параметры структуры соответствуют плотности пористого материала 11–12 мг/см³.
- 2. мономера Впервые исходного получения в качестве ДЛЯ арилформальдегидного аэрогеля низкой плотности предложен тетрафункциональный бисфенол – диан. Выбор такого мономера позволил снизить концентрацию арилформальдегидного раствора при получении геля до рекордного значения 1 мг/мл, а также довести усадку на этой стадии до минимально возможной неустранимой, составляющей ~ 5%.
- Разработан метод двухстадийного синтеза диано-формальдегидного геля с возможностью остановить отверждение исходного раствора формальдегида и фенольного мономера на промежуточной стадии с получением устойчивого монодисперсного золя со средним размером частиц 10–16 нм.
- 4. Впервые для арилформальдегидных аэрогелей методами динамического и статического рассеяния света, гель-проникающей хроматографии и электронной микроскопии исследован механизм формирования золя и геля гелеобразования и показано, что процесс представляет собой диффузионно-лимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию образующихся в ходе поликонденсации наночастиц золя.
- 5. Выявлена дополнительно введенного формальдегида роль перед термообработкой раствора мономеров как регулятора кислотности среды поликонденсации, а также реагента, который обеспечивает в процессе агрегатов объему, сшивание фрактальных по всему что приводит к формированию макропористой структуры с большим значением порового объема и к получению низкоплотного аэрогеля.

 Успешно апробирована разработанная установка для сверхкритической сушки с использованием жидкой CO₂ и соответствующая методика подготовки образцов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БДХ метод Баррета–Джойнера–Халенды
- БЭТ метод Брунауэра Эммета- Теллера
- ВКТС верхняя критическая температура смешения
- ГПХ гельпроникающая (эксклюзионная) хроматография
- Диан 2,2-бис-[4,4'-дигидроксидифенил]пропан
- ДРС (DLS) динамическое рассеяние света
- ДФ диано-формальдегидный
- ЛТС лазерный термоядерный синтез
- ММ молекулярная масса
- MMP молекулярно-массовое распределение
- МУРР (SAXS) метод малоуглового рентгеновского рассеяния
- ПБОЗ полибензоксазин
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- Р/Кат мольное соотношение резорцин/катализатор
- РФ –резорцино-формальдегидный
- СК-СО₂ сверхкритическая сушка с использованием СО₂
- СРС (SLS) статическое рассеяние света
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ТМД тетрагидроксиметильное производное диана
- ФлФ флороглюцино-формальдегидный
- РМР поли-3-метилпентен-1

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность моим родителям за воспитание чувства ответственности и умения доводить дело до конца;

моему коллеге Владимиру Григорьевичу Пименову, который ввел меня в тему этого исследования и щедро делился знаниями и опытом работы;

моему руководителю Алексею Михайловичу Сахарову за терпеливое участие в обсуждении получаемых результатов;

особая признательность моим коллегам из ИНЭОС РАН Инэсе Васильевне Благодатских и Оксане Валентиновне Вышиванной за неоценимую помощь в изучении моих объектов методами ДРС-СРС, в обсуждении полученных результатов, а также за тщательное прочтение и редакторские правки моей рукописи.

Я благодарю всех моих коллег Лаборатории № 16 химии полимеров ИОХ РАН за поддержку и дружеское участие в течение всего времени подготовки и оформления моей работы.

118

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hrubesh, L.W. Aerogel applications / L.W. Hrubesh // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 225. – P. 335-342.
- Kreek, K. Organic and carbon aerogels containing rare-earth metals: Their properties and application as catalysts / K.Kreek, K. Kriis, B. Maaten // Journal of Non–Crystalline Solids. 2014. Vol. 404. P. 43-48.
- Akimov, Yu.K. Fields of application of aerogels / Yu.K Akimov // Instruments and Experimental Techniques. – 2003. – Vol. 46(3). – P. 287-299.
- Ananikov, V.P. Focus article. Challenges in the Development of Organic and Hybrid Molecular Systems / V.P. Ananikov, K.I. Galkin, M.P. Egorov // Mendeleev Communications – 2016. – Vol. 26. – P. 365-374.
- Ananikov, V.P. Organic and hybrid molecular systems / V.P. Ananikov, E.A. Khokhlova, M.P. Egorov, A.M. Sakharov, S.G. Zlotin, A.V. Kucherov, L.M. Kustov, M.L. Gening, N.E. Nifantiev // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 25. P. 75-82.
- Меркульев, Ю.А. Миниатюрные критические массы термоядерного горючего и делящихся элементов / Ю.А. Меркульев – М.: Препринт 16 ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, 2011. – 138 с.
- Басов, Н.Г. Условия разогрева плазмы излучением оптического генератора / Н.Г. Басов, О.Н. Крохин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1964. – Т. 46. – С. 171–175.
- Басов, Н.Г. Физика лазерного термоядерного синтеза / Н.Г. Басов, И.Г. Лебо, В.Б. Розанов. – М.: Знание, 1988. – 176 с.
- Frank, T. G. Power plant design for inertial confinement fusion: Implications for pellets / T.G. Frank, J.H. Pendergrass, D.L. Cook, J.H Pitts // Journal of Vacuum Science and Technology – 1982. – Vol. 20(4). – P. 1381.
- Pierre, A. Chemistry of Aerogels and Their Applications / A. Pierre, G. Pajonk // Chemical Review. – 2002. – Vol. 102. – P. 4243-4265.

- Orekhov, A.S. Modern trends in low-density materials for fusion / A.S. Orekhov,
 A.A. Akunets, L.A. Borisenko, E.E. Sheveleva // Journal of Physics: Conference. –
 2016. Series 688 : 012080. 4 p.
- Prencipe, I. Targets for high repetition rate laser facilities: needs, challenges and perspectives / I. Prencipe, J. Fuchs, S. Pascarelli // High Power Laser Science and Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 31-48.
- Nagai, K. A review of low density porous materials used in laser plasma experiments / K. Nagai, S.A. Musgrave Ch., W. Nazarov // Physics of Plasmas. – 2018. – Vol. 25: 030501 – 14 p.
- 14. Chen, S.N. Density and temperature characterization of long–scale length, near–critical density controlled plasma produced from ultra–low density plastic foam / S.N. Chen, T. Iwawaki, K. Morita // Scientific Reports. 2016. Vol. 6:21495 7 p.
- Young, A. T. Preparation of multishell ICF target plastic foam cushion materials by thermally induced phase inversion processes / A.T. Young, D.K. Moreno, R.G. Marsters // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1982. – Vol. 20(4). – P. 1094-1097.
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry // Pure Appl. Chem. – 1972. – Vol. 31. – P. 578-638.
- Dowson, R. Nanoporous organic polymer networks / R. Dowson, A.I. Cooper, D.J. Adams // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 37(4). – P. 530-563.
- Nazarov, W. Sub-Micrometers and Nanometers Low-Density Polymeric Foam for Laser Targets / W. Nazarov // 34 European Conference on Laser Interaction with Matter (ECLIM 2016). - Moscow: Press of NRNU MEPhI. – 2016. - Th1_Inv.
- Перельман, В.И. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. М.: Химия, 1964. – 624 с.
- Pekala, R.W. Low-Density Microcellular Carbon Foams / R.W. Pekala, R.W. Hopper // Journal of Material Science. – 1987. – Vol. 22(5). – P. 1840-1844.

- Williams, J.M. Microcellular foams: phase behaviour of poly(4-methyl-1-pentene) in diisopropylbenzene / J.M. Williams, J.E. Moore // Polymer. – 1987. – Vol. 28. – P. 1950-1958.
- Letts, S.A. Summary Abstract: Characterization of low density foam materials for direct drive laser inertial confinement fusion targets / S.A Letts, S.R., Buckley, C.Che, A.R. Cook, B.L. Haendler, L.M. Hair, F.M. Kong, S.C. Mance, G.E. Overturf, C. Thomas // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1988. – Vol.6(3). – P. 1896-1897.
- Clement, X. // Proceedings of the 9th International Vacuum Congress and the 5th International Conference on Solid Surfaces. – Madrid: Ed.de Segovia J.L., Materials Research Society, 1983. – P. 642.
- Mah, R. Target Fabrication for Inertial Confinement Fusion Research / R. Mah, D.V. Duchane, A.T. Young, R.L, Rhorer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1985. – B10/11. – P. 473-477.
- 25. Patent US4261937A Method of making metal-doped organic foam products // J.A.
 Rinde. Pending 03.04.79. Published 14.04.81. 6 p.
- 26. Patent 4325737A US Metal-doped organic foam // J.A. Rinde. Pending 16.10.80.
 Published 20.04.82. 5 p.
- Aubert, J.H. Low density, microcellular polystyrene foams / J.H. Aubert, R.L. Clought // Polymer. – 1985. - Vol.26. – P. 2047-2054.
- 28. Stupin, D.M. X ray gauge measures areal density variations as small as 0.1% / D.M. Stupin // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1985. Vol.3(3). P. 1266-1281.
- Sacks, R.A. Direct drive cryogenic ICF capsules employing D–T wetted foam / R.A. Sacks, D.H. Darling // Nuclear Fusion. – 1987. – Vol. 24(3). – P. 447-453.
- Habara, H. Efficient energy absorption of intense ps-laser pulse into nanowire target / H. Habara, S. Honda, M. Katayama, H. Sakagami, K. Nagai, K.A. Tanaka // Physics Plasmas. 2016. Vol. 23. 063105. 5 p.

- 31. Experimental Methods in Catalytic Research: Physical Chemistry: A Series of Monographs. V.1 / Ed. by R. B. Anderson. New York.: Academic Press 2013. Vol. 1. 499 p.
- Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. -Пер. с англ. под ред. А.П. Карнаухова. - Москва.: Мир, 1984. - 310 с.
- Friske, J. Aerogels / Ed. J. Friske. Berlin. Heidelberg. New York. SpringerVerlag, 1986. – P.148.
- Sutton, D.W. Microtarget fabrication in the United Kingdom: An overview / D.W.
 Sutton // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1987. Vol. 5(4). P.
 2773-2777.
- Williams, J.M. Toroidal microstructures from water-in-oil emulsions / J.M.
 Williams // Langmuir. 1988. Vol. 4. P. 44-49.
- Williams, J.M. Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene / J.M. Williams, D.A. Wrobleski // Langmuir. – 1988. – Vol. 4. – P. 656-662.
- Reichelt, J.M.A. Laser target fabrication activities in the United Kingdom / J.M Reichelt // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1985. – Vol.3(3). – P. 1245-1246.
- 38. Young, A.T. Microcellular foams via phase separation / A.T. Young // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1986. Vol. 4(3). P. 1128-1133.
- Hair, L.M. Low density resorcinol–formaldehyde aerogels for direct drive laser inertial confinement fusion targets / L.M. Hair, R.W. Pekala, R.E. Stone, C. Chen, S.R. Buckley // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1988. – Vol. 6. – P. 2559-2563.
- Rogovina, L.Z. Definition of the concept of polymer gel / L.Z. Rogovina, V.G. Vasil'ev, E.E. Braudo // Polymer Science, Series C. 2008. Vol. 50. P. 85-92.
- Nijehuis, te K. Thermoreversible networks: Viscoelastic properties and structure of gels / K. te Nijehuis // Advances in Polymer Science. 1997. Vol. 130. P. 1-267.

- Тагер, А.А. Физико–химия полимеров: учебное пособие / А. А. Тагер под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
- 43. Папков, С.П. Студнеобразное состояние полимеров / С.П. Папков. М.: Химия, 1974. – 255 с.
- 44. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / Дж. Ферри. Пер. с 2-го издания под ред. В. Е. Гуля М.: Изд–во иностр. лит., 1963. 535 с.
- 45. Берлин, А.А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А.А. Берлин,
 Г.В. Королев, Т.Я. Кефели, Ю.М. Сивергин. М.: Химия, 1983. 231 с.
- 46. Tikhonov, V.E. New approach to the synthesis of a functional macroporous poly(vinyl alcohol) network and design of borate affinity sorbent for protein separation. / T.E. Tikhonov, I.V. Blagodatskikh, V.A. Postnikov, Z.S. Klemenkova, O.V. Vyshivannaya, A.R. Khokhlov // European Polymer Journal. 2016. V. 75. P. 1-12.
- 47. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. 2 т. 673 с.
- 48. Young, A.T. Polymer-Solvent Phase Separation as a Route to Low Density, Microcellular Plastic Foams / A.T. Young // Journal of Cellular Plastics. – 1987. – Vol. 23. – P. 55-72
- Okada, K. A New Technique for the Preparation of Clean Surface of Brasses by Scratching / K. Okada, A. Okitsu, N. Takahashi, A. Mogami // Japanese Journal off Applied Physics. – 1982. – Vol. 21(5). – P. 401-402.
- Pimenov, V.G. Preparation of Fe–Doped Deuterated Polyethylene Loads for the Angara 5–1 High–Current Generator / V.G. Pimenov, E.E. Sheveleva, A.M. Sakharov // Instruments and Experimental Techniques. – 2015. – Vol. 58(6). – P. 817-819.
- Coudeville, A. Coating laser microspheres with homogeneous low density foams / A. Coudeville, P. Eyharts, J.P. Perrine // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1981. – Vol. 18(3). – P. 1227-1230.

- Spielman, R. B. Z-pinch implosions onto extremely low-density foam cylinders / R.B. Spielman, M.K. Matzen, M.A. Palmer, P.B. Rand, T.W. Hussey, D.H. McDaniel //Appl, Phys. Lett. -1985. - V. 42(3). - P.229-231.
- Gugliemi, F. Fabrication of polymeric microballoons for ablative inertial fusion targets / F. Gugliemi // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1985. – Vol.3. – P. 1274-1276.
- Norimatsu, T. Fabrication of a cryogenic foam target for inertial confinement fusion experiments / T. Norimatsu, H. Katayama, T. Mano T. // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1988. – Vol. 6(6). – P. 3144-3147.
- 55. Kesting, R.E. Semipermeable membranes of cellulose acetate for desalination in the process of reverse osmosis. I. Lyotropic swelling of secondary cellulose acetate / R.E. Kesting // Journal of Appllied Polymer Science. – 1965. – Vol. 9. – P. 663-668.
- Kesting, R.E. Semipermeable membranes of cellulose acetate for desalination in the process of reverse osmosis. II. Parameters affecting membrane gel structure / R.E. Kesting, M.K. Barsh, A.L. Vincent // Journal of Apply polymer science. – 1965. – Vol. 9(5). – P. 1873-1893.
- 57. Kunst, B. Evaporation rate and equilibrium phase separation data in relation to casting conditions and performance of porous cellulose acetate reverse osmosis membranes / B. Kunst, S. Sourirajan // Journal of Appllied Polymer Science. – 1970. – Vol. 14. – P. 1983-1996.
- Папков, С.П. Физико-химические основы переработки полимеров / С.П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 372 с.
- Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde / R.W. Pekala // Journal of Material Science. – 1989. – Vol. 24. – P. 3221-3227.
- Wu, D. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde / D. Wu, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 915-921.

- Li, W-C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde / W-C Li, A-H Lu, S-C. Guo // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1989-1994.
- Jun–ichi, O. A TG–MS study of poly (vinyl butyral)/phenol–formaldehyde resin blend fiber / O. Jun–ichi, O. Wataru, O. Asao // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1515-1519.
- Li, W.C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde / W.C. Li, A.H. Lu, S.C. Guo // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 254. – P. 153-157.
- Pekala, R.W. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling / R.W. Pekala, D.W. Schaefer // Macromolecules. – 1993. –Vol. 26. – P. 5487-5493.
- Tamon, H. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde / H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami // Carbon. 1997. Vol. 35(6) P. 791-796.
- Reuß, M. RF-aerogels catalysed by ammonium carbonate / M. Reuß, L. Ratke // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2010. – Vol.53. – P. 83-92.
- 67. Berthon, S. DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels / S. Berthon, O. Barbieri, F. Ehrburger–Dolle, E. Geissler, P. Achard, F. Bley, A-M. Hecht, F. Livet, G.M. Pajonk, N. Pinto, A. Rigacci, C. Rochas // Journal of Non–Crystalline Solids. 2001 Vol. 285. P. 154-161.
- Zheng, J.T. Synthesis and characterization of silicon carbide whiskers / J.T. Zheng, M.Z. Wang, B.J. Zhang // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1929–1941.
- Reuß, M. Subcritically dried RF–aerogels catalysed by hydrochloric acid / M. Reuß, L. Ratke // Journal of Sol–Gel Technology. – 2008. – Vol. 47. – P. 74-80.
- 70. Barbieri, O. A Small–angle X–ray scattering of a new series of organic aerogels /
 O. Barbieri, F. Ehrburger–Dolle, T. Rieker, G. Pajonk, N. Pinto, R. Venkateswara
 // Journal of Non–Crystillane Solids. 2001. Vol. 285. P. 109-115.
- Pérez-Caballero, F. Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol– formaldehyde gels / F. Pérez-Caballero, A-L. Peikolainen, M. Uibu // Macroporus and Mesoporus Material. – 2008. – Vol. 108. – P. 230-236.

- Peikolainen, A.-L. Low-density organic aerogels from Oil Shale by-product 5methylresorcinol / A-L. Peikolainen, F. Pérez–Caballero, M. Koel // Oil shale. – 2008. – P. 348-358.
- 73. Энциклопедия полимеров / Ред. коллегия В.А. Кабанов М.: Т.3. П–Я. Советская энциклопедия, 1974. С. 1152 стб. с илл. 290 с.
- 74. Силинг, М.И. Фенолформальдегидные олигомеры / М.И. Силинг. М.:
 ВИНИТИ РАН, 1977. № 11. С. 119-162.
- 75. Бахман, А. Фенопласты // А. Бахман, К. Мюллер. / пер. с нем. Л.Р. Вин, В.Г. Гевит. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
- 76. Mitsunaga, T. Predicting the hydroxymethylation rate of phenols with formaldehyde by molecular orbital calculation / T. Mitsunaga, A.H. Conner, C.G. Hill // Journal of Wood Science. – 2002. – Vol. 48. – P. 153-158.
- 77. Сергеев, В.А. Оксиметильные производные фенолов в качестве отвердителей новолачных смол / В.А. Сергеев, В.К. Шитиков, А.И. Нечаев // Высокомолекулярные соединения. 1995. Т. 37Б (6). С. 1043-1046.
- Сергеев, В.А. Синтез олигомерных полифенолов / В.А. Сергеев, В.К. Шитиков, Н.Н. Кудрявцева // Высокомолекулярные соединения. 1997. Т. 39А (6). С. 917-921.
- Grenier–Loustalot, M.F. Phenolic resins: 1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates towards formaldehyde in solution / Grenier– Loustalot M.F., Larrogue S., Grenier P. // Polymer. – 1994. – Vol. 35. – P. 3046-3054.
- 80. Силинг, М.И. Физико-химические основы синтеза феноло-формальдегидных олигомеров: автореф. дис. ... д-ра.хим.наук : 02.00.06 / Силинг Мирон Ильич. Москва, 1978. 50 с.
- Силинг, М.И. О термодинамике реакций фенолоформальдегидной поликонденсации / М.И. Силинг, И.В. Адорова // Высокомолекулярные соединения. 1971. Т. 13А (9). С. 2128-2129.
- 82. Силинг, М.И. О кинетике и механизме поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде / М.И. Силинг, И.В. Адорова, Л.А.

Кузьмина // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. 14А(10). – С. 2124-2130.

- 83. Аксельруд, Б.Я. Влияние среды на скорость катализируемой щелочью реакции конденсации фенола с формальдегидом / Б.Я. Аксельруд, М.И. Силинг // Журнал физической химии. 1974. Т. 48(2). С. 323-326.
- 84. Силинг, М.И. Эффекты среды в реакциях конденсации фенола с формальдегидом. Состав среды и состояние формальдегида в растворах / М.И. Силинг, Б.Я. Аксельруд, И.В, Адорова // Реакционная способность органических соединений. –1970. – Т.7(3). – С. 861-870
- Grenier–Loustalot, M.F. Phenolic resins: 3. Study of the initial monomers torwads formaldehyde at constant pH, temperature and catalyst type / M.F. Grenier– Loustalot, S. Larrogue, P. Grenier // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – P. 939-953.
- Grenier–Loustalot, M.F. Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics / M.F. Grenier–Loustalot, S. Larrogue, D. Grand, P. Grenier // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – P. 1363-1369.
- Grenier–Loustalot, M.F. Phenolic resins: 4. Self–condensation of methylolphenols in formaldehyde–free media / .F. Grenier–Loustalot, S. Larrogue, P. Grenier // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – P. 955-964.
- Zavitsas, A. Acid ionization constants of phenol and some hydroxy-methylphenols between 20 degree and 60 Degree / A. Zavitsas // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1967. – Vol. 12(1). – P. 94-97.
- Martin, R.W. The chemistry of phenolic resins: the formation, structure, and reactions of phenolic resins and related products / R. W. Martin [Reprint] // SPM Publications. – 2019. – 299 p.
- 90. Пиментел, Д. Водородная связь / Д. Пиментел, О. Мак-Клеллан. М., «Мир», 1964. 464 с.
- 91. Murthy, A. Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond / A. Murthy, C. Rao // Applied Spectroscopy Reviews. – 1968. – Vol. 2(1). – P. 69-191.

- 92. Тростянская, Е.Б. Образование сетчатых полимеров поликонденсацией фенолоформальегидных олигомеров / Е.Б. Тростянская, П.Г. Бабаевский // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т. 10А (8). – С. 288-296.
- 93. Силинг, М.И. Об изомерии в ряду ф/ф резольных полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1971. Т. 13Б (7). С. 527-531 с.
- 94. Сергеев, В.А. О взаимосвязи строения и свойств сшитых фенолформальдегидных полимеров / В.А. Сергеев, Ю.Е. Дорошенко, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. 9Б (9). – С. 688-692.
- Fraser, P. Preparation of 'high-ortho' novolak resins I. Metal ion catalysis and orientation effect / P. Fraser, R. Hall, A. Raum // Journal of Applied Chemistry. 1957. - Vol. 7(12). – P. 676-689.
- 96. Deal, W.Z. Potentiometric Titration of Very Weak Acids: Titration with Hydroxides in Nonaqueous Media Using Glass–Calomel Electrode System / W.Z Deal, G.E. Wyld // Analytical Chemistry. – 1955. – Vol. 27. – P. 47-55.
- 97. Sprung, M. Reactivity of phenols toward paraformaldehyde / M. Sprung // Journal of the American Chemical Society. 1941. Vol. 63. P. 334-343.
- 98. Aegerter, M. A. Aerogels Handbook / M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel.
 New York, Dordrecht, Heidelberg . Springer Science-Business Media, LLC. 2011. 933 p.
- Pizzi, A Handbook of Adhesive Technology / A. Pizzi, K. Mittal. New York. Marcel Dekker Inc. – 2003. – 1024 p.
- 100. Moudrakovski, I. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Resorcinol– Formaldehyde Aerogels / I. Moudrakovski, C. Ratcliffe, J. Ripmeester // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – P. 11215-11222.
- 101. Werstler, D. Quantitative carbon–13 NMR characterization of aqueous formaldehyde resins: 2. Resorcinol–formaldehyde resins / D. Werstler // Polymer.
 1986. Vol. 27. P. 757-64.
- 102. Mulik, S. Acid–catalyzed time–efficient synthesis of resorcinolformaldehyde aerogels and crosslinking with isocyanates / S. Mulik, C. Sotiriou–Levetis, N. Leventis // Polymer Preprints. – 2006. – Vol. 47. – P. 364-365.

- 103. Ward, R. L. Sup 13 C NMR investigation of crosslinking in organic aerogels / R.L.Ward, R.W. Pekala. // United States: N. p. 1989. Web UCRL- 101922 Prepint.
- 104. Yamamoto, T. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by solgel polycondensation and freeze drying / T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 288. – P. 46-55.
- 105. Gebert, M. Fluorescence and light-scattering studies of sol-gel reactions / M. Gebert, R. Pekala // Chemistry of Materials. 1994. Vol.6. P. 220-226.
- 106. Pahl, R. SAXS Investigations on Organic Aerogels / R. Pahl, U. Bonse, R.W. Pekala, J.H. Kinney J // J. Appl. Cryst. 1991. Vol.24. P. 771-776.
- 107. Fung, A.W.P. Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions / A.W.P. Fung, G.A.M Reynolds, Z. Wang // Journal of Non–Crystalline Solids. – 1995. – Vol. 186. – P. 200-208.
- 108. Horikawa, T. Controllability of pore characteristics of resorcinolformaldehyde carbon aerogel / T. Horikawa, J. Hayashi, K. Muroyama // Carbon. – 2004. – Vol.42. – P. 1625-1633.
- 109. Horikawa, T. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin / T. Horikawa, J. Hayashi, K. Muroyama // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 169-175.
- 110. Job, N. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during solgel process / N. Job, R. Pirard, J. Marien, J. Pirard // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 619-628.
- 111. Feng, Y. Effects of further adding of catalysts on nanostructures of carbon aerogels
 / Y. Feng, L. Miao, M. Tanemura, S. Tanemura, K. Suzuki // Materials Science and Engineering. Solid–State Materials for Advanced Technology. 2008. Vol. 148. P. 273-276.
- 112. Barral, K. Low–density organic aerogels by double–catalysed synthesis / K. Barral
 // Journal of Non–Crystillane Solids. 1998. Vol. 225. P. 46 50.
- 113. Patent US 2002173554A1 Preparation of hydrophobic organic aerogels // T. Baumann, J. Satcher, A, Gash. Pending 24,.04.2002. Published 21.11.2002. 3 p.

- 114. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. М.: Энергия, 1968. 472 с.
- 115. Липатов, Ю.С. Синтез и физико-химия полимеров / Ю.С. Липатов. К.: Наукова думка, 1971. – 298 с.
- 116. Carswell, T.S. Phenoplasts, their structure, properties, and chemical technology / T.S. Carswell. - Interscience Publishers, INC., New York. Interscience Publishers, ITD., London. - 1947. - 268 p.
- 117. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин. // Успехи физических наук. - 1972. – Т. 108 – С. 3-42.
- 118. Остриков, М.С. О влиянии усадочных напряжений на формирование структур высыхающих волокнистых и пористых материалов / М.С. Остриков, Г.Д. Дибров. Сб. «Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов». Под общ. ред. П.А. Ребиндера – Рига: Зинатне, 1967. – С. 205-219.
- 119. Генералов, М.Б. Криохимическая нанотехнология / М.Б. Генералов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 325 с.
- 120. Kistler, S.S. Coherent expanded aerogels / S.S. Kistler // The Journal of Physical Chemistry. 1932. Vol. 36. P. 52-64.
- 121. Смит, Р. Сверхкритическая флюидная хроматография / Р. Смит: Пер. с англ. -М.: Мир, 1991. - 280 с.
- 122. Czakkel, O. Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde– based carbon gels / O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. Laszlo // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 86. – P. 124-133.
- 123. Czakkel, O. In situ SAXS investigation of structural changes in soft resorcinol– formaldehyde polymer gels during CO2–drying / O. Czakkel, B. Nagy, E. Geissler, K. László // Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – Vol. 75. – P. 112-119.
- 124. Сорокин, М.Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ / М.Ф. Сорокин, К.А. Лялюшко – М.: Химия, 1971. – 264с.

- 125. Wiener, M. Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors / Wiener M., Reichenauer G., Scherb T., Fricke J. // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 350. – P. 126-130.
- 126. Holly, F.W. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o– Aminobenzyl Alcohol and o–Hydroxybenzylamine / F.W. Holly, A.C. Cope // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – Vol. 66. – P. 1875-1879.
- 127. Ning, X. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers / X. Ning, H. Ishida // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 1994. Vol. 32 P. 1121-1129.
- 128. Patent, US5543516A Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems // H. Ishida. Pending 18.05.94. Published 06.08.96
- 129. Mahadik–Khanolkar, S. Polybenzoxazine Aerogels. 1. High–Yield Room– Temperature Acid–Catalyzed Synthesis of Robust Monoliths, Oxidative Aromatization, and Conversion to Microporous Carbons / S. Mahadik–Khanolkar, S. Donthula, C. Sotiriou–Leventis, N. Leventis// Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26(3). – P. 1303-1317.
- 130. Thubsuang, U. Self-formation of 3D interconnected macroporous carbon xerogels derived from polybenzoxazine by selective solvent during the sol-gel process / U. Thubsuang, H. Ishida, S. Wongkasemjit // Journal of Materials Science. 2014. Vol. 49(14). P. 4946-4961.
- 131. Lorjai, P. Porous structure of polybenzoxazine-based organic aerogel prepared by sol-gel process and their carbon aerogels / P. Lorjai, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2009. – Vol. 52(1). – P. 56-64.
- 132. Thubsuang, U. Highly sensitive room temperature organic vapor sensor based on polybenzoxazine–derived carbon aerogel thin film composite / U. Thubsuang, D. Sukanan, S. Sahasithiwat // Materials Science & Engineering, B: Advanced Functional Solid–State Materials. – 2015. – Vol. 200. – P. 67-77.

- 133. Komalwanich, T. Removal of heavy metals from wastewater by polybenzoxazine– based aerogel / T. Komalwanich, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit // PMSE Preprints. – 2009. – Vol. 100. – P. 217-218.
- 134. Chaisuwan, T. Novel polybenzoxazine–based aerogel for heavy metal ions removal from wastewater / T. Chaisuwan, T. Komolwanich, S. Leungsukroek // Asahi Garasu Zaidan Josei Kenkyu Seika Hokoku. – 2012. – Vol. 83A. – P.1–34.
- 135. Mahadik–Khanolkar, S. Polybenzoxazine aerogels: synthesis, characterization and conversion to carbon and graphite aerogels / S. Mahadik–Khanolkar, C. Wisner, G. Churu, H. Lu, N. Leventis, C. Sotiriou–Leventis // PMSE Preprints, 2013.
- 136. Mahingsupan, N. Novel electrode for supercapacitors from carbon aerogel composites / N. Mahingsupan, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit // PMSE Preprints, 2010.
- 137. Rubenstein, D.A. Characterization of the Physical Properties and Biocompatibility of Polybenzoxazine–Based Aerogels for Use as a Novel Hard–Tissue Scaffold / D.A. Rubenstein, H. Lu, S.S. Mahadik// Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2012. – Vol. 23(9). – P. 1171-1184.
- 138. Alhwaige, A.A. Chitosan-based novel hybrid aerogels: Effect of clay and polybenzoxazine on properties of chitosan aerogels / A.A. Alhwaige, T. Agag, H. Ishida // ACS Sustainable Chem. - 2016. – Vol. 4(3). P. 1286–1295.
- 139. Патент 2565209 С1 20151020 РФ Способ получения органического геля на основе фенольного соединения и способ получения органической пены / Пименов В.Г., Шевелева Е.Е., Сахаров А.М., Пикулин Ш.В., Репин П.Б., Селемир В.Д. Опубл.15.09.15.
- 140. Калинина, Л.С. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина М.: Химия, 1984. 296 с.
- 141. Sheveleva, E.E. The formation of ultralow-density microcellular dianeformaldehyde gels and aerogels / E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, I.V. Pikulin // Polymer Science. Series B. – 2016. – Vol. 58(2). – P. 157-166.
- 142. Pimenov, V.G. Installation for supercritical drying: Construction, operation experience, and production of low-density polymer aerogels / V.G. Pimenov, E.E.

Sheveleva, A.M. Sakharov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Vol. 6(7). – P. 786-792.

- 143. Sorensen, C.M. Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review / C.M. Sorensen
 // Aerosol Science and Technology. 2001. Vol. 35. P. 648-687.
- 144. Bushell, G.C. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates / G.C. Bushell, Y.D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, R. Amal // Advances in Colloid Interface Science. – 2002. – Vol. 95. – P. 1-50.
- 145. Junek, Von.H. 4'–Isopropyliden–diphenol–monocarbonsäuren als Basis von Resolcarbonsäuren für wasserlösliche Kunstharzbindemittel / Von.H. Junek, G. Pampouehidis, H. Rauch–Puntigam // Monatshefte für Chemie. 1973. – Vol.104. – P. 1077-1089.
- 146. Knop, A. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance / A. Knop,L.A. Pilato. Springer Science & Business Media. 2013. 316 p.
- 147. Огородников, С.К. Формальдегид / С.К. Огородников. Л.: Химия, 1984. 280 с.
- 148. Freeman, J.H. Alkaline–catalyzed Reaction of Formaldehyde and the Methylols of Phenol. A Kinetic Study1 / J.H. Freeman, C.W. Lewis // JACS. – 1954. – Vol. 76. – P. 2080-2087.
- 149. Dingcai, W. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde / W. Dingcai, F. Ruoven, S. Zhuoqi, Y. Zhiquan // J. Non-Cryst. Solids. - 2005. - V. 351(10–11). - P. 915-921.
- 150. Pimenov, V.G. Low density microcellular bisphenol formaldehyde aerogels / V.G. Pimenov, E.E. Sheveleva, A.M. Sakharov // Internetional Conference "3rd Moscow Workshop on TARGETS&APPLICATION". Moscow.: LPI Book of abstracts. P. 68.
- 151. Mirzaeian, M. The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels / M. Mirzaeian, P. Hall. // J Mater Sci. – 2009. - Vol. 44. – P. 2705–2713.
- 152. Scherer, G.W. Characterization of aerogels / G.W. Scherer // Advances in Colloid and Interface Science. – 1998. – Vol. 76-77. – P. 321-339.

- 153. Aubert, J.H. An Objective Characterization of the Cell Size of Microcellular Foams / J.H. Aubert // Journal of Cellular Plastics. – 1988. – Vol. 24. – P. 132-145.
- 154. Li, W. Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde for supercapacitors / W. Li, G. Reichenauer, J. Fricke // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2955-2959.
- 155. Svec, F. Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation / F. Svec // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217. – P. 904-924.
- 156. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 307 с.
- 157. Шабанова, Н.А. Золь–гель технологии. Нанодисперсный кремнензем / Н.А.
 Шабанова, П.Д. Саркисов М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
- 158. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. М.: Химия, 1984. 573 с.
- 159. Kätzel, U. Dynamic light scattering for the characterization of polydisperse fractal systems: II. Relation between structure and DLS results / U. Kätzel, M. Vorbau, M. Stintz, T. Gottschalk–Gaudig, H. Barthel // Particle & Particle Systems Characterization. 2008. Vol. 25. P. 19-30.
- 160. Fernández–Nieves, A. Static light scattering from fractal aggregates of microgel particles / A. Fernández–Nieves, A. Fernández–Barbero, F.J. Nieves de las // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2004. – Vol. 123. – P. 251-254.
- 161. Zhou, Z. Cationic surfactant induced fractal silica aggregates: a light–scattering study / Z. Zhou, P. Wu, B. Chu // Journal of Colloid and Interface Science. 1991.
 Vol. 146, № 2. P. 541-555
- 162. Sheveleva, E.E. Synthesis, structure, and properties of bisphenol A formaldehyde sol—precursor of low–density aerogel / E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, I.V. Blagodatskikh, O.V. Vyshivannaya, S.S. Abramchuk, A.M. Sakharov // Colloid and Polymer Science. – 2018. – Vol. 296. – P. 1313-1322.

163. Смирнов, Б.М. Аэрогели / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1987. – 152 т. – 133 -145 с.