

**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**

Специальность: 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА - 2021

Работа выполнена в Лаборатории химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, заведующий лабораторией химии полимеров ИОХ РАН
Сахаров Алексей Михайлович

Официальные оппоненты: **Кузнецов Александр Алексеевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, г. Москва.

Межуев Ярослав Олегович
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедры биоматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва.

Защита состоится «08» июня 2021 г. в 11.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.250.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119991 Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на сайте <http://ineos.ac.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.02
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Одной из востребованных областей применения аэрогелей низкой плотности являются физические эксперименты по получению и изучению плазмы посредством воздействия на вещество лазерного излучения. Наиболее значимая цель таких экспериментов – это осуществление управляемого лазерного термоядерного синтеза. При изготовлении лазерных мишеней существуют специальные требования к пористым материалам по плотности и размеру пор: плотность аэрогеля 20–100 мг/см³, размер пор – порядка микрометра, а в перспективе – получение аэрогелей сверхнизкой плотности 10 мг/см³. В настоящее время, из тех материалов, которые прошли испытания, наиболее полно этим требованиям отвечают аэрогели, приготовленные на основе резорцино-формальдегидных (РФ) и флороглюцино-формальдегидных (ФлФ) полимеров: минимальная плотность РФ и ФлФ аэрогелей составляет 20 и 13 мг/см³ соответственно.

В основе получения аэрогелей с использованием полимеров феноло-формальдегидного типа лежит золь-гель технологии. Удаление растворителя с использованием сверхкритической (СК) сушки сопровождается формированием полимерного каркаса во всем объеме системы – аэрогеля. Проблема получения аэрогелей низкой и сверхнизкой плотности связана с невозможностью приготовления прекурсора – геля из раствора мономеров низкой концентрации, а также 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.

Для устранения препятствий при получении гелей из низкоконцентрированных растворов и уменьшения усадки на всех стадиях приготовления аэрогеля в нашей работе предложено использовать в качестве исходного соединения диан (бисфенол А или 2,2-бис-[4,4'-дигидроксифенил]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.

В связи с вышеизложенным тема диссертационной работы сформулирована как «Особенности получения и свойства аэрогеля низкой плотности на основе полиарилформальдегидов».

Цель исследования – разработка метода получения диано-формальдегидного (ДФ) аэрогеля низкой плотности на основе прекурсора – диано-формальдегидного (ДФ) геля. Для получения аэрогеля низкой плотности и его прекурсора, поставлены следующие **задачи исследования**:

- 1) изучить особенности приготовления раствора диано-формальдегидной (ДФ) смолы, ее состав и физико-химические характеристики;
- 2) определить температурно-временные интервалы гелеобразования разбавленного раствора ДФ смолы;
- 3) изучить механизм структурирования разбавленного раствора ДФ смолы на стадии формирования золя и геля;
- 4) определить основные структурные, физико-химические и механические характеристики полученных гелей и аэрогелей в зависимости от концентрации и соотношения мономеров,

температуры поликонденсации, и найти оптимальные условия получения прочных аэрогелей низкой плотности;

5) разработать методики подготовки образцов и проведения сверхкритической сушки ДФ гелей на лабораторной установке.

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

Научная новизна исследования:

1) впервые показана возможность получения аэрогеля низкой плотности на основе диана и формальдегида, при этом достигнутая минимальная плотность 11 мг/см^3 приближается к показателям, характеризующим аэрогели сверхнизкой плотности, и является наилучшим показателем для арилформальдегидных полимеров; 2) найден концентрационный предел (1 мг/мл) формирования коллоидного геля при термическом отверждении раствора диано-формальдегидной смолы, а также определены температурно-временные условия получения геля из раствора смолы низкой концентрации; 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 частиц связан с агрегацией, а стадии зарождения и роста частиц золь при получении фенольного аэрогеля практически неразделимы; 4) для ДФ геля впервые получены прямые свидетельства

формирования структуры в результате диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации; 5) выявлена роль дополнительно вводимого перед отверждением формальдегида как компонента, влияющего на реакции гидроксиметилирования и дегидроксиметилирования бензольных колец, регулятора рН среды всей системы, а также реагента, способствующего дополнительным сшивкам при образовании пространственной структуры полимера; 6) выявлена связь структуры аэрогеля с условиями синтеза (при уменьшении концентрации исходного раствора в интервале от 14 до 6 мг/мл размер пор увеличивается от 0.4 до 1.3 мкм, плотность уменьшается с 18 до 11 г/см³), найдены оптимальные условия отверждения смолы ($C = 6-8$ мг/см³, $T = 225^\circ\text{C}$, мольное соотношение диан : формальдегид = 1 : 8 – 1 : 10) и сушки прекурсора для получения аэрогеля минимальной плотности. СК сушка с использованием жидкой углекислоты и параметрами перевода CO_2 в сверхкритическое состояние при давлении $p = 12$ МПа и $T = 42-45^\circ\text{C}$.

Практическая значимость работы. При исследовании закономерностей синтеза ДФ гелей и низкоплотных аэрогелей найдены оптимальные условия (концентрация мономеров, поэтапное введение формальдегида) для минимизации усадки на стадии гелеобразования и сушки. Впервые получен аэрогель арилформальдегидного типа с наиболее низкой на сегодняшний день плотностью (до 11 мг/см³). ДФ 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.

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. Диссертант осуществлял подготовку статей и тезисов для публикации, участвовал в конференциях.

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

Публикации. 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, 2 глав диссертации, заключения, списка сокращений, благодарностей, списка литературы. Работа изложена на 135 страницах текста, содержит 18 рисунков, 14 таблиц, 12 схем и список литературы из 163 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражены актуальность, цели и задачи исследования.

В **литературном обзоре** систематизированы данные, связанные с получением малоплотных аэрогелей, их структурой и свойствами, обусловленными спецификой применения. Рассмотрены особенности фазовых процессов, протекающих в реакционной системе в процессе поликонденсации

арилформальдегидных мономеров как основы формирования пористой структуры. Кратко описаны химические процессы, лежащие в основе получения сшитой структуры геля и аэрогеля на примере РФ полимера, отмечено влияние природы исходного фенола, рН среды и типа катализатора на плотность аэрогеля и параметры пористой структуры: пористость, размер частиц, размер пор. Отмечены особенности морфологии коллоидных и полимерных аэрогелей. Отражены достижения в удалении растворителя: использование сублимационной и сверхкритической сушки. Описано использование диана для приготовления аэрогелей.

В экспериментальной части описаны методики получения ДФ смолы, ДФ золь, гелей и аэрогелей, методики подготовки образцов для проведения физико-химических исследований и краткие методики этих исследований: эксклюзионной хроматографии, динамического и статического рассеяния света, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

В обсуждении результатов представлены оригинальные результаты проведенных исследований.

1 Получение диано-формальдегидного геля из разбавленного раствора ДФ смолы

В работе предложена двухстадийная методика получения диано-формальдегидного геля. На первой стадии при $T = 25-27^{\circ}\text{C}$ получали концентрированный (48–50 масс.%) водно-щелочной раствор ДФ смолы, на второй – при $T = 180-225^{\circ}\text{C}$ проводили термическое отверждение раствора ДФ смолы, предварительно разбавляя его до 1–10 мг/мл (0.1–1.0 масс.%) и вводя дополнительное количество формальдегида.

1.1 Получение раствора диано-формальдегидной смолы

При получении раствора ДФ смолы мольное соотношение компонентов составило диан : CH_2O : NaOH : H_2O = 1 : 4 : 2 : 28. Суспензию диана смешивали в воде с формалином (27 масс.%), медленно добавляли раствор NaOH ,

не допуская нагрева смеси, что снижало вероятность конденсации образующихся гидроксиметильных производных. Перемешивание вели до полного растворения диана, раствор хранили 5–6 дней для созревания. Готовность раствора определяли по значению плотности $\rho = 1.19\text{--}1.21 \text{ г/см}^3$. Полученный концентрированный раствор диано-формальдегидной смолы – вязкая желтоватая жидкость. По данным ГПХ раствор ДФ смола – это водно-щелочной раствор гидроксиметильных производных диана и продуктов их конденсации: смесь гидроксиметильных производных диана разной степени замещения 39.7 масс.%, димеры гидроксиметильных производных диана 19.9 масс.%, тримеры и тетрамеры соответственно 14.7 масс.% и 25.7 масс.%. На Схеме 1 (см. ниже) химическое строение раствора ДФ смолы отражает продукт А.

Такая предварительная подготовка реакционной системы к гелеобразованию, через стадию получения раствора ДФ смолы, является оправданной. Наличие в реакционной системе гидроксиметильных производных диана и низкомолекулярных олигомерных продуктов с функциональными группами, готовыми к конденсации, приводит к образованию более равномерной полимерной сетки при термоотверждении, что делает ее механически более прочной.

1.2 Проведение термостимулированного гелеобразования в разбавленном растворе диано-формальдегидной смолы при дополнительном введении формальдегида

Важнейшим условием приготовления аэрогеля низкой плотности является низкая концентрация исходного раствора смолы. При снижении концентрации исходного раствора до 20 мг/мл (2.0 масс.%) в системе при отверждении в диапазоне температур 180–225°C 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.

Обнаружено, что добавление небольшого избытка формальдегида в готовый раствор после разбавления **позволяет** получить гель. На второй стадии раствор смолы разбавляли, помещали в автоклав и прогревали при 225°C в течение 6 часов. Оптимальным для получения сплошного геля из низкоконцентрированного раствора оказалось дополнительное введение 0.8–1.2 мкл раствора формалина (35.6%), взятого на 1 мг раствора ДФ смолы. Дополнительное введение формальдегида на второй стадии позволило получать гель, который хорошо сохранял форму вплоть до концентрации исходного раствора 1 мг/мл (0.1 масс.%). При этом усадка на стадии образования геля оказалась минимально возможной и составляла около 6%. На примере раствора ДФ смолы с концентрацией 8 мг/мл в Таблице 1 приведены результаты термоотверждения и величины усадок ДФ геля в зависимости от количества добавленного формальдегида.

Таблица 1. Влияние количества дополнительно введенного формальдегида V на усадку ДФ геля. Концентрация исходного раствора ДФ-смолы 8 мг/мл

V , мкл раствора CH_2O /мг ДФ-смолы	CH_2O : диан, моль : моль	Результат термоотверждения	Линейная усадка, %
нет	4 : 1	светло-желтый раствор	–
0.7	7.57 : 1	гель	17.5
0.9	8.7 : 1	гель	10.0
1.2	10.22 : 1	гель	5.4
1.6	12.26 : 1	гель	6.0
2.0	14.30 : 1	осадок	–

На Схеме 1 представлены процессы, протекающие в разбавленном растворе ДФ смолы на второй стадии получения геля. Как уже было сказано выше, исходное соединение **A** на схеме – это раствор ДФ смолы. Вводимый перед термическим отверждением небольшой избыток формальдегида является основным условием получения геля из разбавленного раствора. Процесс I отражает получение полимерной трехмерной структуры в объеме всего

реакционного пространства: продукт **B** – диано-формальдегидный гель. При термообработке раствора смолы с концентрацией $C < 20$ мг/мл и без дополнительного введения формальдегида гель получался слабый и фрагментированный. На Схеме 1 – это процесс II, продукт C.

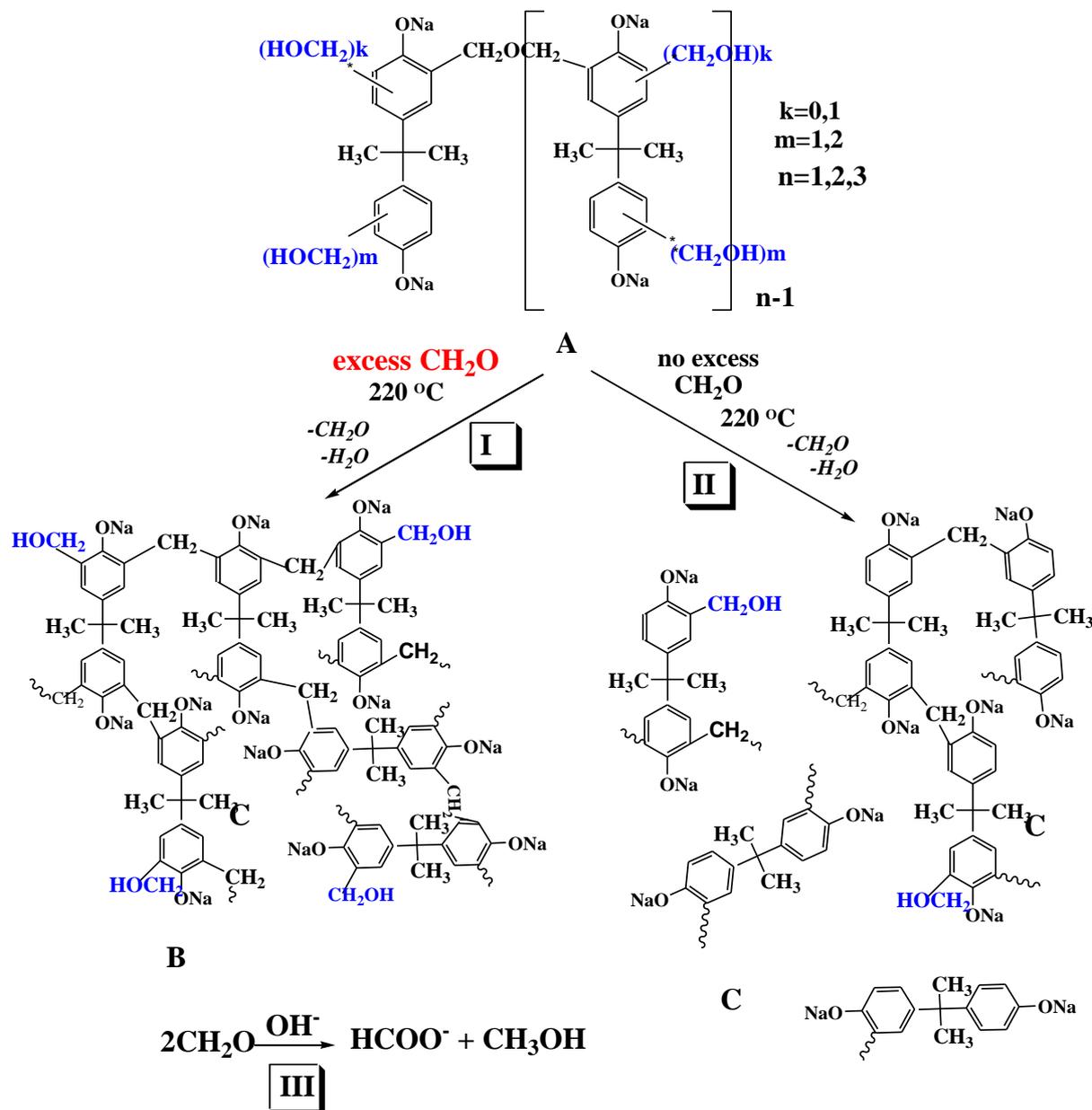


Схема 1. Формирование трехмерной структуры геля в разбавленном растворе ДФ смолы.

Поликонденсация диана и формальдегида при $T = 225^\circ\text{C}$ сопровождается возникновением метиленовых мостиков между молекулами мономера и выделением формальдегида и воды. В водно-щелочной среде формальдегид

диспропорционирует с образованием метанола и формиат-анионов (процесс III на Схеме I).

При проведении исследования мы предположили, что невозможность гелеобразования в растворе ДФ смолы с концентрацией $c < 20$ мг/мл связана с недостаточным количеством взаимодействующих при конденсации функциональных групп. Следует подчеркнуть, что речь идет именно о недостаточном количестве функциональных групп, а не дефрагментации метиленовых мостиков, поскольку эта реакция в выбранных условиях практически необратима, о чем косвенно свидетельствуют константы аналогичных реакций при синтезе феноло-формальдегидных и резорцино-формальдегидных олигомеров.

Формальдегид и диан вводят в реакцию в стехиометрических количествах в соотношении 1 : 4. Однако по завершении первой стадии получения геля проба реакционной смеси с фуксинсернистой кислотой указывает на наличие свободного CH_2O . Следовательно, компоненты раствора ДФ смолы до отверждения имеют свободные от функциональных групп положения бензольных колец. Также из ранних литературных источников по изучению взаимодействия фенола и формальдегида известно, что реакция замещения в бензольном кольце с участием формальдегида носит при определенных условиях обратимый характер. Описана потеря гидроксиметильных групп 2,4,6-тригидроксиметилфенолом в водном растворе фенолята натрия при добавлении эквимольного количества муравьиной кислоты¹. При термообработке раствора смолы из-за диспропорционирования выделяющегося формальдегида (процесс III) кислотность реакционной системы возрастает: $\text{pH} = 11$ перед отверждением и $\text{pH} = 7-8$ при завершении гелеобразования.

Дополнительно введенный формальдегид облегчает образование и/или обеспечивает наличие такого количества функциональных групп, которое

¹Freeman J.H. Alkaline-catalyzed Reaction of Formaldehyde and the Methylols of Phenol. A Kinetic Study / Freeman J.H., Lewis C.W. // JACS – 1954. – Vol. 76. – P. 2080

способствует поперечному сшиванию по всему объему реакционной смеси, формируя прочную полимерную сетку. Кроме того, введением формальдегида возможно регулировать снижение рН реакционной системы. Как видно из Таблицы 1, 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 быстро увеличивает кислотность среды. Гидроксиметильные производные диана, так же, как и сам диан, удерживаются в водно-щелочном растворе благодаря тому, что они существуют в виде фенолят-анионов. Быстрое увеличение кислотности приводит к выделению их из водной фазы, образуется осадок, а не гель.

2 Получение и свойства диано-формальдегидного аэрогеля

Перед получением ДФ аэрогеля гель выдерживали в растворе 0.1 М HCl для дополнительного сшивания и упрочнения полимерных цепей, а также для удаления из полимерной сетки катионов натрия. Перед СК сушкой водную фазу геля, не смешивающуюся с жидкой углекислотой, замещали на обезвоженный метанол. Перевод жидкой углекислоты, в сверхкритическое состояние проводили в ячейке высокого давления при 12 МПа при подъеме температуры до 42–45°C со скоростью 2°C за три минуты.

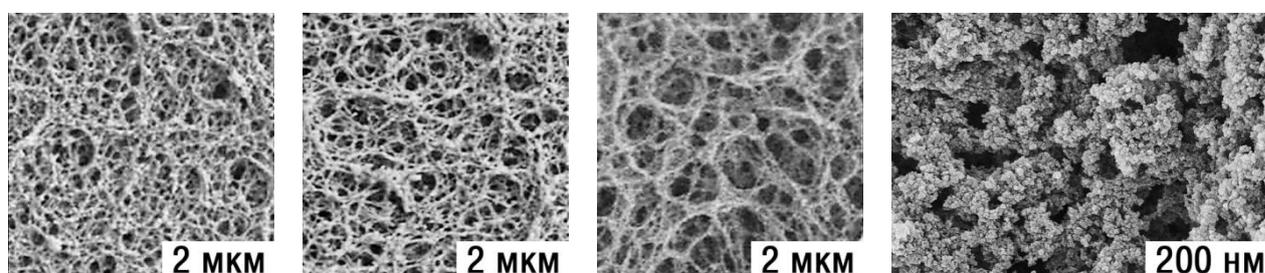
В Таблице 2 указаны характеристики цилиндрических образцов аэрогелей, для которых определили плотность, исходя из массы образца и его геометрических размеров. Минимальная концентрация исходного раствора, из которого был приготовлен аэрогель, составила 2 мг/мл, аэрогель был получен в оболочке, но выигрыша по плотности при этом не наблюдали.

Микроизображения изломов ДФ аэрогелей (Рисунок 1) позволяют отметить характерную тенденцию увеличения размеров пор аэрогеля с уменьшением его плотности. Более крупный масштаб демонстрирует зернистую структуру стенок, состоящую из сферических частиц диаметром 15–20 нм. (Рисунок 1г), при этом

их толщина практически не изменяется в пределах точности анализа изображений СЭМ и равна примерно 200 нм.

Таблица 2. Характеристики дианоформальдегидных гелей и аэрогелей

Концентрация раствора ДФ смолы C , мг/мл	Линейная усадка, %		Усадка при получении аэрогеля, %		Плотность аэрогеля ρ , мг/см ³
	при отверждении	при сушке	суммарная линейная	объемная	
6	11.5	15.7	25.4	106.8	12.4
8	8.7	6.2	14.4	36.4	10.9
10	5.0	5.0	9.7	31.8	13.2
12	5.1	10.3	14.9	30.6	15.7
14	9.5	6.2	15.1	30.2	18.2



а) 17 мг/мл

б) 10 мг/мл

в) 2 мг/мл

г) зернистая структура стенок

Рисунок 1. СЭМ-изображения изломов ДФ аэрогелей, полученных из растворов ДФ смолы с различной концентрацией.

Параметры внутренней структуры ДФ аэрогеля определяли методом низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ) (Таблица 3). Получена изотерма с петлей гистерезиса IV типа, характерная для мезопористых твердых тел. Для некоторых образцов, полученных из растворов с концентрацией 10 мг/мл удалось определить площадь поверхности микропор, равную 77.2 м²/г. Для этого анализируемую изотерму преобразовали в t -график по методу Хэлси (t -график представляет собой кривую зависимости объема адсорбированного газа от толщины адсорбированной пленки t). ДФ аэрогели характеризуются высоким поровым объемом и одновременно высокими значениями удельной поверхности. Объемная доля пор φ рассчитана из плотности

сухого аэрогеля ρ_{ag} и истинной плотности сухой смолы ρ по формуле $\varphi = 1 - \frac{\rho_{ag}}{\rho}$.

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.

Таблица 3. Адсорбционные свойства ДФ аэрогелей по адсорбционной ветви изотермы (БЭТ)

Параметр	Концентрация исходного раствора ДФ смолы c , мг/мл		
	5	10	15
Удельная поверхность, м ² /г	620	524	716
Средний диаметр пор, мкм	1.29	0.76	0.37
Средний диаметр частиц, нм	6.8	8.0	5.8

Оптимизация процедуры приготовления аэрогеля по разбавлению раствора ДФ смолы и добавлению формальдегида позволила изготовить аэрогели с уникальными характеристиками среди материалов низкой плотности. Большой объем пор обеспечивается наличием макропор и гигапор, а высокая удельная площадь поверхности пор обусловлена наличием в материале мезо- и микропор.

3 Изучение структурирования в растворе ДФ смолы

Для разработки оптимальной процедуры были исследованы основные особенности образования геля из разбавленного раствора смолы.

3.1 Температурно-временной интервал золь-гель перехода

Приближение системы к точке золь-гель перехода фиксировали, измеряя уменьшение рН и визуально отмечая состояние системы (текучесть или ее отсутствие). Снижение рН водной фазы в ходе поликонденсации (Рисунок 2) характеризуется ярко выраженной закономерностью: чем ниже температура реакции, тем меньше скорость падения рН. При этом на кривых можно выделить 2 временные области: область быстрого падения рН и область медленных

изменений. На основании этих измерений строили диаграмму золь-гель перехода, которая позволила выбрать температурный (160–205°C) 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.

3.2 Изучение динамика роста размера частиц

Механизм образования частиц, в зависимости от температуры и времени реакции, изучали с использованием методов динамического и статического светорассеяния (ДРС-СРС), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ).

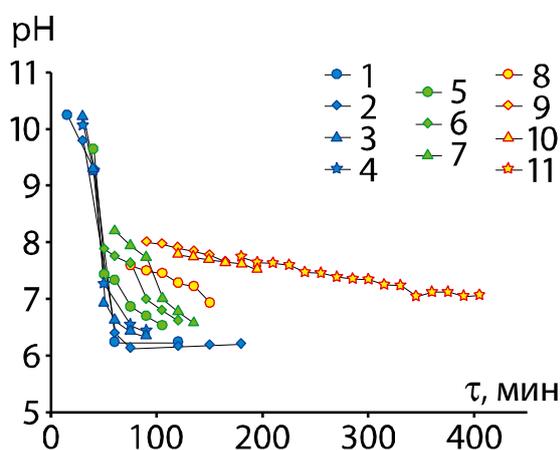


Рисунок 2.

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°C.

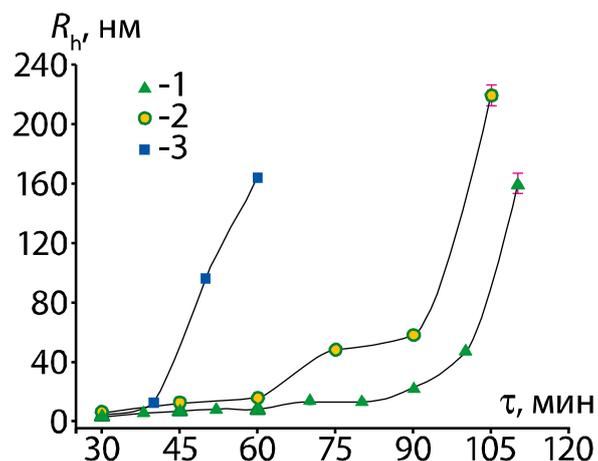


Рисунок 3.

Зависимость гидродинамического радиуса R_h частиц от времени отверждения раствора ДФ смолы. $T =$ (1) 160, (2) 180, (3) 205°C, $c = 2$ мг/мл.

На Рисунке 3 показана динамика роста гидродинамического радиуса частиц R_h в зависимости от температуры. На этих кривых можно выделить две стадии роста: начальная медленная стадия и последующая быстрая стадия, которая начинается тем раньше, чем выше температура. Эти периоды времени

коррелируют с изменением pH реакционной среды, представленном на Рисунке 2. Медленная стадия роста частиц соответствует периоду быстрого падения pH раствора. Переход к быстрой стадии роста может быть обусловлен образованием частиц золя, их ассоциацией и сшивкой. Этот момент времени соответствует началу медленного изменения pH реакционной среды. Предположение о характере изменения размера частиц согласуется и с данными ГПХ, полученными для продуктов прогрева ДФ смолы при $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 40 мин и указывающими на появление микрогеля и нерастворимой фазы в анализируемом растворе. Это косвенным образом подтверждает факт формирования частиц золя в водно-щелочной системе в том же температурно-временном интервале. То есть, появление микрогеля можно связать с переходом системы к быстрой стадии роста частиц.

3.3 Изучение структуры золя с использованием методов светорассеяния и электронной микроскопии

Рисунок 4 показывает распределения частиц золя по гидродинамическому радиусу R_h при разных временах отверждения при 205°C . На распределениях можно видеть 2 релаксационные моды: быструю и медленную. Быстрая мода относится к индивидуальным частицам, медленная – к их агрегатам. Из результатов этих измерений можно предположить, что на медленной стадии радиус частиц первичного золя составлял не более 10 нм. На стадии быстрого роста частицы имели радиусы более 100 нм. На этой стадии методом СРС определяли также z -средние радиусы инерции R_g и фактор асимметрии R_g/R_h , который свидетельствует о структуре частиц. Для фактора асимметрии были получены значения 1.6–1.8, характерные для фрактальных агрегатов.

На Рисунке 5 представлены данные угловой зависимости интенсивности рассеянного света от величины волнового вектора. Данные зависимости соответствовали модели масс-фрактала и позволили определить фрактальную размерность растущих частиц D_f , которая составила 1.83. Это значение

характерно для механизма диффузионно-лимитированной кластер-кластерной агрегации в трехмерном пространстве.

ПЭМ-изображения на Рисунках 6а и 6б показывают частицы золя при разных временах отверждения при температуре 180°C и подтверждают результаты, полученные методами светорассеяния.

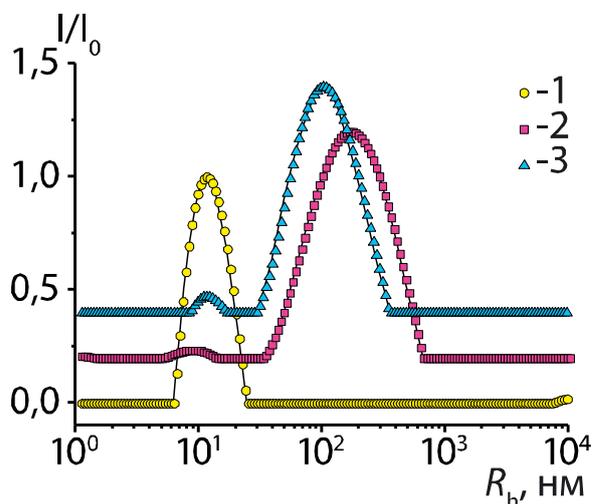


Рисунок 4. Распределения частиц золя по гидродинамическому радиусу при синтезе при температуре 205°C и разных временах отверждения: (1) 40, (2) 50, (3) 60 мин, $c = 2$ мг/мл.

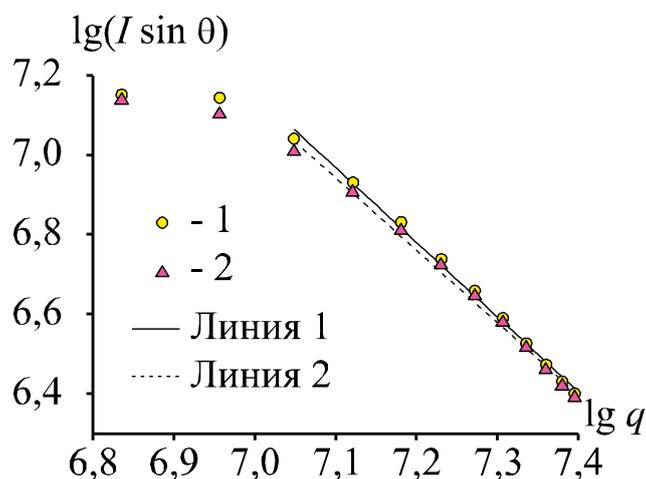
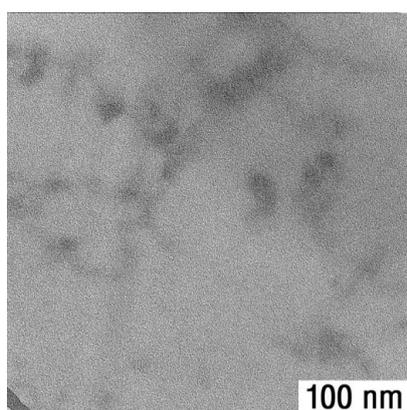
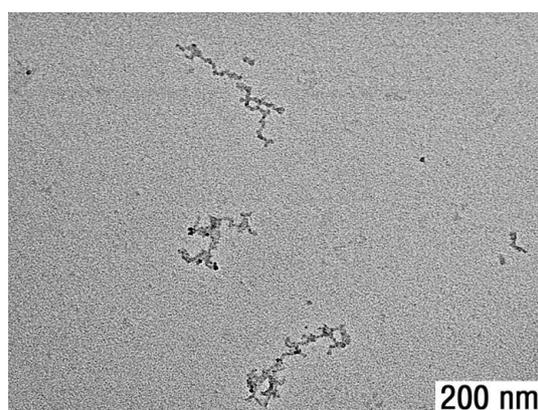


Рисунок 5. Зависимость интенсивности рассеянного света I от величины волнового вектора q для золь ($C = 2$ мг/мл, $T = 180^\circ\text{C}$) со временами отверждения (1) 105 и (2) 120 минут.



а)



б)

Рисунок 6. ПЭМ-изображения золя ($c = 2$ мг/мл, $T = 160^\circ\text{C}$) при разных временах отверждения: (а) 30, (б) 100 мин.

На Рисунке 6а частицы слабоконтрастные, размытые. Это объясняется меньшей плотностью частиц, полученных за этот период времени, а также незавершенностью формирования фазовой границы на момент фиксирования текущего состояния системы. Однако, на каждом изображении присутствуют как отдельные частицы, так и их агрегаты. Следовательно, невозможно четко разграничить образование частиц и стадии роста

Полученные с помощью методов светорассеяния и электронной микроскопии результаты подтверждают предположение о золь-гелевом механизме образования диано-формальдегидного геля. Эти результаты характеризуют основные особенности структуры приготовленных ДФ аэрогелей низкой плотности. Частицы первичного сферического золя содержат некоторые микропоры. В результате их агрегации образуются фрактальные кластеры. Макропоры в аэрогелях имеют порядок размера кластеров в момент гелеобразования. Характерные размеры кластеров во время начала гелеобразования определяют размеры макропор. Наибольший радиус кластеров R_g , который был зарегистрирован в золе во время поликонденсации в выбранных условиях (концентрация смолы 2 мг/мл), составлял приблизительно 350 нм. Следовательно, можно ожидать, что характерный диаметр макропор гелей, образованных в этих условиях, будет более 700 нм, приближаясь к микронным размерам, что и демонстрируют СЭМ изображения аэрогелей, приведенные на Рисунке 1.

Описанный механизм структурирования в разбавленном растворе ДФ смолы осуществляется только при дополнительном введении формальдегида. Говоря о роли этого дополнительного введения, следует отметить, что, во-первых, формальдегид служит регулятором кислотности среды в процессе поликонденсации, во-вторых, обеспечивает в реакционной системе достаточное количество функциональных гидроксиметильных групп, которые эффективно взаимодействуют и позволяют частицам золя сшиваться, образуя единую пространственную сеть полимера. Гелеобразование в разбавленном растворе

диано-формальдегидной смолы можно регулировать соотношением исходных мономеров и порядком их введения, не прибегая к использованию других катализаторов отверждения.

ВЫВОДЫ

- 1) 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) Впервые в качестве исходного мономера для получения арилформальдегидного аэрогеля низкой плотности предложен тетрафункциональный бисфенол – диан. Выбор 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 неустраняемой, составляющей ~ 5%.
- 3) 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 и показано, что процесс гелеобразования представляет собой диффузионно-лимитированную кластер-кластерную фрактальную агрегацию образующихся в ходе поликонденсации наночастиц золя.
- 5) Выявлена роль дополнительно введенного формальдегида перед термообработкой раствора мономеров как регулятора кислотности среды в процессе поликонденсации, а также реагента, который обеспечивает сшивание

фрактальных агрегатов по всему объему, что приводит к формированию макропористой структуры с большим значением порового объема и к получению низкоплотного аэрогеля.

б) Успешно апробирована разработанная установка для сверхкритической сушки с использованием жидкой CO_2 и соответствующая методика подготовки образцов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. 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. – V. 6(7). – P. 786-792.
2. Sheveleva, E.E. The formation of ultralow-density microcellular diene-formaldehyde gels and aerogels / E.E. Sheveleva, V.G. Pimenov, I.V. Pikulin, A.M. Sakharov // Polymer Science. Series B. – 2016. – V. 58(2). – P. 173-182.
3. 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. – V. 296. – P. 1313-1322.

Патенты

1. Пат. 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. Оpubл. 15.09.15.

Статьи в сборнике докладов

1. Шевелева Е.Е. Работы по малоплотным и сверхмалоплотным полимерным аэрогелям в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской

академии наук / Шевелева Е.Е., Пименов В.Г., Сахаров А.М. // Сборник докладов. ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – 2013. – С. 446–456.

2. Пименов В.Г. Дианоформальдегидные сверхмалоплотные аэрогели / Пименов В.Г., Шевелева Е.Е., Пикулин И.В., Сахаров А.М., Пилипенко Н.В. // Сборник докладов. ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – 2013. – С. 473–483.

Тезисы докладов

1. Шевелева Е.Е. Мало- и сверхмалоплотные микрочастистые пены на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропаноформальдегидных полимеров / Шевелева Е.Е., Пименов В.Г., Сахаров А.М. // X Научная школа-конференция по органической химии. – Москва. – 2006. – С. 407.

2. Шевелева Е.Е. Дианоформальдегидные аэрогели: получение, структура, свойства / Шевелева Е.Е., Пименов В.Г., Сахаров А.М. // IV Всероссийская Каргинская конференция. «Наука о полимерах 21 веку»- Москва. – 2007. – С1-279.

3. Pimenov V.G. Lowdensity microcellular bisphenol – formaldehyde aerogels / Pimenov V.G., Sheveleva E.E., Sakharov A.M. // International Conference “3rd Moscow Workshop on TARGETS&APPLICATION”. – Moscow. – 2007. – P. 10.

4. Пименов В. Г. Малоплотные микрочастистые дифенилолпропаноформальдегидные пены и пеноуглерод на их основе / Пименов В.Г., Скудин В.В., Шевелева Е.Е., Сахаров А.М. // V Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2010» – Москва. – 2010. – С.58.

5. Шевелева Е.Е. Дианоформальдегидные золи: получение, структура, свойства / Шевелева Е.Е., Пименов В.Г., Вышиванная О.В., Благодатских И.В., Сахаров А.М. // VI Всероссийская Каргинская конференция. «Полимеры – 2014». – Москва. – 2014. – С.653.

6. Sheveleva E.E. Bisphenol-A-formaldehydesols: preparation, structure and properties / Sheveleva E.E., Pimenov V.G., Blagodatskikh I.V., Vyshinannaya O.V., Sakharov A.M. // Symposium «Polycondensation 2016». – Moscow. – St.Petersburg. – 2016. – P. 144.

7. Pimenov V.G. Use of freezing techniques for increasing the output of ultralow density laser target / Pimenov V.G., Sheveleva E.E., Sakharov A.M. // 34th European Conference on laser interaction with matter (ECLIM 2016). – Moscow. – 2016. – P. 126.
8. Sheveleva E.E. Organic polymer aerogels: preparation and properties/ Sheveleva E.E., Pimenov V.G., Sakharov A.M. // International conference XX Khariton's topical scientific readings "The use laser technologies for solving problems on high energy density physics". – Sarov. – 2018. – P. 48.
9. Шевелева Е.Е. Получение аэрогеля низкой плотности на основе дианоформальдегидного полимера / Шевелева Е.Е., Пименов В.Г., Вышиванная О.В., Благодатских И.В., Сахаров А.М. // I Коршаковская Всероссийская конференция с международным участием «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва. – 2019. – С. 148.
10. Sheveleva E.E. Low Density Aerogel Preparation from Dianoformaldehyde Polymer / Sheveleva E.E., Pimenov V.G., Blagodatskikh I.V., Vyshinannaya O.V., Sakharov A. M. // International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymer". – Moscow. – 2019. – P. 26.