

# ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ ПО ПРОЕКТУ АРКТИКА РАН

Лермонтов С.А.<sup>1,2</sup>, Малкова А.Н.<sup>2</sup>, Сипягина Н.А.<sup>2</sup>, Страумал Е.А.<sup>2</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>3</sup>,  
Иванов В.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Руководитель проекта*

<sup>2</sup> *Институт физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН),  
Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
(ИОНХ РАН), Москва  
[lermontov52@yandex.ru](mailto:lermontov52@yandex.ru)*

## ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели – это твердые мезопористые материалы, обладающие очень низкими плотностью и теплопроводностью, высокими удельной площадью поверхности и пористостью [1]. Аэрогели находят широкое применение в качестве тепло- и звукоизолирующих материалов, сорбентов, гетерогенных катализаторов, биоматериалов и др. [2-6].

Синтез аэрогелей включает в себя несколько стадий: получение геля с помощью золь-гель метода, его старение, отмывание геля необходимым растворителем от воды и катализатора и сверхкритическая сушка, в ходе которой происходит удаление растворителя при температуре, превышающей его критическую температуру.

Для проведения сверхкритической сушки наиболее часто применяемыми растворителями являются спирты и CO<sub>2</sub> [7-10].

Главным препятствием для использования аэрогелей в практических целях являются их неустойчивость к действию влаги и невысокая механическая прочность. Повышение устойчивости к действию влаги достаточно часто достигается за счет повышения гидрофобности, которое, например, для SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аэрогелей можно осуществить триметилсилилированием поверхностных гидроксильных групп [11, 12] или фторированием поверхности с использованием полифторалкилсиланов в качестве сопрекурсоров вместе с тетраалкоксилсиланами [6, 13]. В ряде работ для получения гидрофобных аэрогелей в качестве исходного соединения предложено использовать метилтриметоксисилан CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (МТМС), содержащий связь Si-C [14-16]. Интересно, что аэрогели, полученные из МТМС, обладают гидрофобностью и эластичностью при сохранении высокой удельной площади поверхности и низкой плотности. Кроме того, эти аэрогели являются прекрасными сорбентами для неполярных органических соединений [2], что может быть использовано, например, при ликвидации разливов нефти.

Необходимо отметить, что влияние растворителя, применяемого при сверхкритической сушке аэрогелей, на их свойства на данный момент мало изучено. Вместе с тем, полученные нами ранее данные свидетельствуют о том, что характеристики растворителя имеют первостепенное значение при сушке аэрогелей. Так, удельная площадь поверхности аэрогелей на основе оксидов кремния, алюминия и циркония, полученных сверхкритической сушкой в простых эфирах (диэтиловом и метил-*трет*-бутиловом), примерно в два раза больше площади поверхности аэрогелей, полученных сушкой в этаноле. Более того, фазовый состав аэрогелей, полученных в разных растворителях, также может различаться. Так, аэрогель ZrO<sub>2</sub>, полученный сушкой в этаноле, является

кристаллическим и состоит из смеси тетрагональной и моноклинной фаз  $\text{ZrO}_2$ , тогда как при сушке в простых эфирах формируется аморфный аэрогель [17].

Настоящая работа была направлена на изучение влияния типа растворителя, применяемого для сверхкритической сушки, на свойства оксидных аэрогелей. Были изучены текстурные и механические свойства полученных аэрогелей, а также их термическая устойчивость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилтриметоксисилан (97%), тетраэтилортосиликат (ТЭОС, 99%), изопропанол (ИПС, 99.5+%), метанол (MeOH, 99.9%), этанол ( $\geq 99.5\%$ ), гексафторизопропанол (HFIP, 99%), метил-*трет*-бутиловый эфир (MTБЭ, 99%), диэтиловый эфир ( $\text{Et}_2\text{O}$ , 99%), этилацетат (ЭА, 99.6%), гексан (95+%), трифторэтанол (ТФЭ, 99,8%), ацетон (99.9%), HF (40% раствор), карбонат аммония применяли без дополнительной очистки. Все реагенты приобретены в компании Acros.

Величины удельной площади поверхности аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия) с применением модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 6 точкам. Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия при  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра  $2^\circ 2\theta/\text{мин}$ .

Контактные углы смачивания измеряли на приборе FTA200 (First Ten Angstroms, Inc., USA). Полученные фотографии были обработаны с использованием программного обеспечения FTA200.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch в атмосфере газообразного аргона марки «5.5» (99.9995%). Расход защитного газа составлял 20 мл/мин, несущего – 90 мл/мин. Максимальная погрешность измерений по температуре не превышал  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ . Эксперимент проводился в алундовых тиглях с крышкой, тип измерения – образец с коррекцией. В качестве файла коррекции применялись данные, полученные для пустого тигля снятые в идентичных условиях. Определение начальной массы образцов проводилось на весах Mettler AT261 DeltaRange® с точностью до 0.01 мг. Потеря массы в ходе эксперимента определялась встроенными весами установки STA 449F1 с точностью до 0.0001 мг. Исследования проводились по следующей программе: термостатирование при  $30^\circ\text{C}$  в течение 15 минут; нагревание до  $800^\circ\text{C}$  (в ряде случаев до  $840^\circ\text{C}$ ) со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; охлаждение до  $30^\circ\text{C}$ . Перед запуском программы исследования проводился цикл откачки-заполнения аргоном внутреннего объема установки.

Сканирующую электронную микроскопию проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40.

Для отжига образцы аэрогелей в кварцевых лодочках помещались в муфельную печь и выдерживались при указанной температуре в течение 24 ч.

### **Методика получения аэрогелей**

#### **1. Получение золь на основе МТМС**

0.955 г (0.007 моль) МТМС растворили в 1.26 г (0.021 моль) изопропанола, затем добавили раствор 0.025 г (0.0005 моль) HF (40%) в 0.5 г (0.028 моль) воды и перемешивали в течение 1 ч. После этого к смеси добавили 0.064 г (0.00067 моль) карбоната аммония, растворенного в 0.6 г (0.034 моль) воды и перемешивали в течение 1 мин.

#### **2. Получение золь $\text{SiO}_2$**

5.6 г (0.027 моль)  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  и 4.8 мл (0.081 моль) этанола смешали в пластиковом стаканчике и охладили до 3-5°C. Во втором пластиковом стаканчике смешали 1.9 мл (0.108 моль) дистиллированной воды и 0.054 мл 40% HF (0.0012 моль) и также охладили до 3-5°C. После чего охлажденные растворы сливали и перемешивали в течение 1-2 мин. Мольное соотношение  $\text{Si}(\text{OEt})_4 : \text{EtOH} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 0.05 : 4$ .

### 3. Получение гелей

Полученные золи (3-5 мл) перенесли в цилиндрические полипропиленовые контейнеры. Гелирование происходило в течение 30-40 мин. Далее гели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего промывали выбранным растворителем один раз в сутки в течение 5 дней. Для сверхкритической сушки в гексане гели сначала промывали изопропанолом один раз в сутки в течение 3 дней, затем гексаном один раз в сутки в течение 3 дней. Гели для сверхкритической сушки в  $\text{CO}_2$  промывали изопропанолом.

### 4. Получение гибридных композитных материалов

Образцы гибридных композитных материалов получали пропиткой армирующей матрицы соответствующим золем с последующим удалением растворителя методом сверхкритической сушки. В качестве армирующей матрицы были использованы материалы на основе стекловолокна, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и материал, содержащий 70% вискозы и 30% ПЭТФ. В качестве зольей были использованы золи  $\text{SiO}_2$  и золи на основе МТМС.

### 5. Сверхкритическая сушка

В автоклав ( $V = 38$  мл) помещали стеклянную пробирку с гелем под слоем растворителя (16-18 мл). Автоклав устанавливали в печь и нагревали со скоростью  $\sim 100^\circ\text{C}/\text{час}$  до температуры, превышающей критическую температуру растворителя на 15-25°C. Температуры сверхкритической сушки для гексафторизопропанола, трифторэтанола, изопропанола, метанола, метил-*трет*-бутилового эфира, диэтилового эфира, этилацетата, гексана и ацетона составили 210–215°C (давление в автоклаве - 4.5-5.0 МПа), 240–245°C (6.0–6.5 МПа), 250-260°C (6.0–7.0 МПа), 255-265°C (9.0–10.0 МПа), 240-250°C (5.0–6.0 МПа), 210–220°C (5.0–6.0 МПа), 265-275°C (5.0–6.0 МПа), 250-260°C (4.0–5.0 МПа) и 250-260°C (6.0–7.0 МПа) соответственно. Затем постепенно снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, вакуумировали автоклав в течение 30 мин, охлаждали и вскрывали.

Сверхкритическую сушку в  $\text{CO}_2$  проводили при температуре 50°C и давлении 15 МПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Изучение влияния СК растворителя

Изучение влияния растворителя, используемого для сверхкритической сушки, на свойства аэрогелей мы проводили на образцах гибких гидрофобных аэрогелей на основе МТМС. Нами были выбраны семь различных растворителей: изопропанол, метанол, метил-*трет*-бутиловый эфир, сверхкритический  $\text{CO}_2$ , этилацетат, гексан и ацетон. Следует отметить, что растворитель, применяемый для промывки и сверхкритической сушки, должен растворять избыток воды и остаточные моно- и олигомеры (поэтому в случае гексана, не смешивающегося с водой, гели промывали в соответствии с методикой, описанной в экспериментальной части), а также должен обладать приемлемыми критическими параметрами ( $T_{\text{крит.}}$  и  $P_{\text{крит.}}$ ). Максимально низкие значения критических параметров облегчают технологическое оформление процесса сверхкритической сушки и снижают его стоимость.

Дополнительно была проведена сушка на воздухе образцов гелей, промытых изопропанолом.

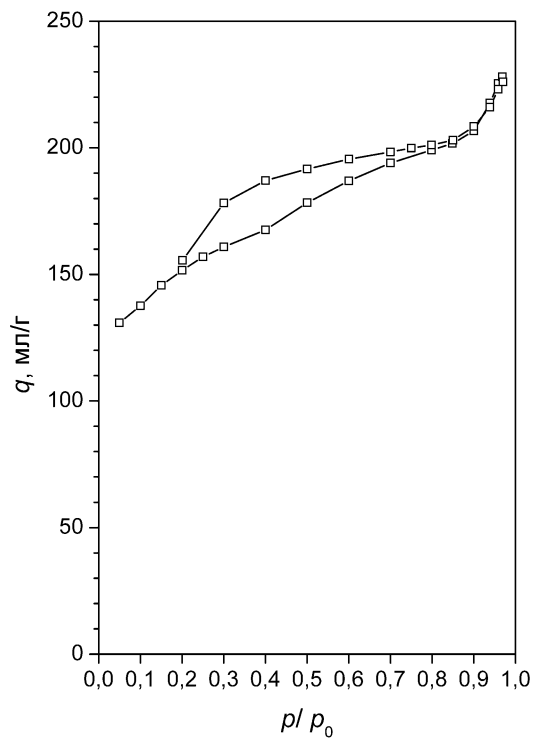
Согласно данным РФА все полученные образцы аэрогелей являются рентгено-аморфными. Основные текстурные характеристики аэрогелей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные текстурные характеристики аэрогелей на основе МТМС

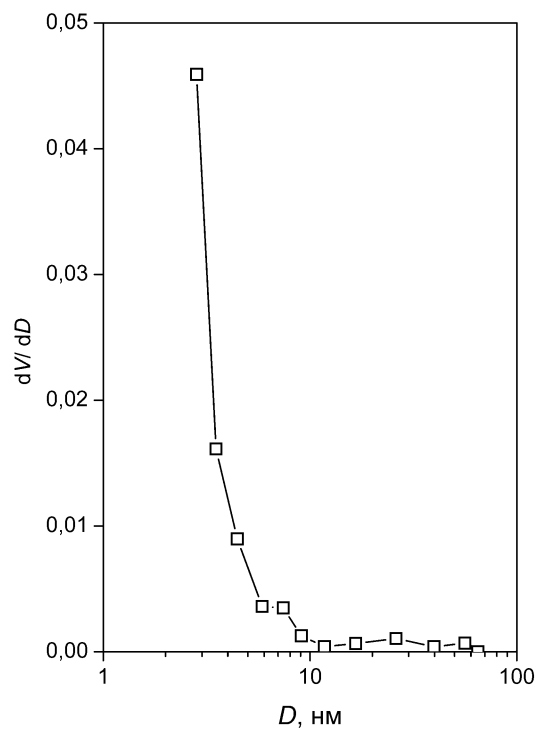
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
СК флюид	ИПС	метанол	МТБЭ	CO <sub>2</sub>	ЭА	гексан	ацетон	Сушка на возд.
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	550±30	50±5	550±40	550±30	600±40	600±40	700±50	650±40
Контактный угол смачивания, θ, °	140	138	134	130		141	-	-
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.15	0.17	0.15	-	-	-	-	0.13

Из таблицы 1 видно, что удельная площадь поверхности аэрогелей на основе МТМС в целом слабо зависит от типа растворителя, применяемого для сушки, за исключением образцов, высушенных в метаноле, которые обладают удельной площадью поверхности примерно в 10 раз меньше удельной площади поверхности аэрогелей, высушенных в иных растворителях. Мы предполагаем, что наблюдаемое явление может быть объяснено высокой растворимостью геля в метаноле, что приводит к ускорению процессов растворения-переосаждения каркаса геля и к утолщению стенок капилляров. Это предположение подтверждается литературными данными, согласно которым растворимость силикагеля при нагревании в метаноле на два порядка превосходит растворимость в изопропанол [185]. Подобные данные для полимеров на основе МТМС отсутствуют, но можно предположить, что Оствальдово созревание имеет место и в этом случае.

Полная изотерма сорбции-десорбции для аэрогеля на основе МТМС, высушенного в изопропанол (Табл. 1, № 1), приведена на рис. 1а. Она близка к IV типу по классификации ИЮПАК и характеризуется наличием выраженного гистерезиса в области относительно низких парциальных давлений (~0,2–0,7). Из анализа десорбционной ветви полной изотермы сорбции-десорбции было построено распределение пор по размерам (рис. 1б), которое указывает на наличие в образце только мезопор очень малого размера (< 10 нм).



**а**



**б**

Рисунок 1. Полная изотерма сорбции-десорбции (**а**) и распределение пор по размерам (**б**) для аэрогеля на основе МТМС, полученного сверхкритической сушкой в изопропанолe.

Все полученные аэрогели обладают высокой эластичностью, при этом образец, высушенный в метаноле, остается монолитным даже при сильной деформации (Рис. 2а). Аэрогели, высушенные в иных растворителях, обладали меньшей эластичностью и разрушались по достижении некоторой предельной деформации (Рис. 2б).

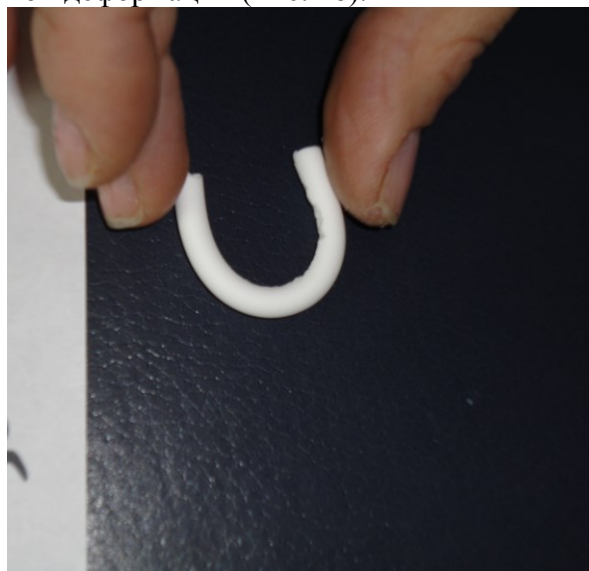


Рисунок 2. Эластичность аэрогелей на основе МТМС, высушенных (а)- в метаноле, (б) - в изопропанолe

Интересные результаты получены при сушке на воздухе образца, промытого изопропанолом. Оказалось, что полученный таким способом ксерогель также обладает высокой удельной площадью поверхности и не теряет эластичности (Табл. 1, № 8).

По нашему мнению, существуют две причины сравнительно слабого влияния способа сушки на свойства аэрогелей на основе МТМС.

Первой причиной сохранения высокой удельной площади поверхности может быть высокая гидрофобность образцов. Согласно уравнению Лапласа (1) капиллярное давление, разрушающее каркас геля, стремится к нулю, когда контактный угол смачивания  $\theta$  близок к  $90^\circ$ , что способствует удалению растворителя без нарушения структуры геля [19].

$$P_c = -2\gamma(\cos\theta)/r, \quad (1)$$

где  $P_c$  – капиллярное давление,  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения растворителя,  $\theta$  – контактный угол смачивания,  $r$  – радиус капилляра.

Второй причиной сохранения высокой удельной площади поверхности при высушивании на воздухе является эластичность гелей. При действии капиллярных сил капилляры сжимаются, а затем возвращаются в исходное состояние, при этом пористость и удельная площадь поверхности образца меняются незначительно.

Следует отметить, что все синтезированные нами образцы аэрогелей действительно обладали высокой гидрофобностью – значения контактного угла смачивания водой  $\theta$  менялись в интервале  $130-141^\circ$  и незначительно зависели от растворителя, используемого для сверхкритической сушки. Кроме того, они плавали в воде, не разрушаясь, в течение нескольких месяцев, тонули в гексане и адсорбировали значительные количества гексана с поверхности воды.

## **2. Изучение термостойкости АГ**

Одним из важнейших параметров АГ является термостойкость. Методом ТГА нами была изучена термическая устойчивость некоторых аэрогелей в температурном интервале  $25-800^\circ\text{C}$ .

### **2.1. Термическая устойчивость $\text{SiO}_2$ АГ**

Мы нашли, что  $\text{SiO}_2$  АГ обладают достаточно высокой термостойкостью - суммарная потеря массы  $\text{SiO}_2$  АГ, полученных в ИПС, ГФИП, МТБЭ и ТФЭ, в интервале температуры  $25-800^\circ\text{C}$  не превышала 1.5%, причем существенная потеря массы начиналась при температуре, превышающей  $500^\circ\text{C}$ .

### **2.2. Термическая устойчивость $\text{Al}_2\text{O}_3$ АГ**

Оказалось, что термическая устойчивость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  АГ существенно ниже, чем термическая устойчивость  $\text{SiO}_2$  АГ. Так, разложение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  АГ начиналось при температуре  $260-300^\circ\text{C}$ , причем потеря массы АГ, полученных в MeOH, Et<sub>2</sub>O и МТБЭ, составляла 21%, 22% и 16% соответственно.

### **2.3. Термическая устойчивость АГ на основе МТМС**

Термическая устойчивость АГ на основе МТМС примерно соответствует термической устойчивости АГ на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Потеря массы образцов, полученных в ИПС, MeOH, МТБЭ и  $\text{CO}_2$ , составляла 11%, 23%, 7% и 7% соответственно. Существенная потеря массы начиналась при температуре, превышающей  $440^\circ\text{C}$ , что, вероятно, связано с началом окисления метильной группы.

#### 2.4. Отжиг $\text{SiO}_2$ АГ

Отжиг аэрогелей, полученных в ИПС и МТБЭ, показал, что удельная площадь поверхности аэрогелей  $\text{SiO}_2$  с увеличением температуры отжига закономерно уменьшается (Табл. 2). Интересно отметить, что даже при температуре отжига  $1000^\circ\text{C}$  величина удельной площади поверхности аэрогелей остается достаточно высокой, особенно для аэрогелей, полученных в эфире, что свидетельствует о возможности применения данных аэрогелей при высоких температурах.

Таблица 2. Удельная площадь поверхности аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , полученных в ИПС и МТБЭ, отожженных при разных температурах,  $\text{м}^2/\text{г}$

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Растворитель	
	ИПС	МТБЭ
300	840	575
500	715	390
800	495	320
1000	180	290

#### 3. Гибридные композитные материалы

В гибридных композитных материалах «аэрогель-армирующая матрица» устойчивость к разрушению от механического воздействия должна обеспечить матрица, а покрывающий матрицу аэрогель - низкую теплопроводность. В качестве армирующей матрицы нами были использованы материалы на основе стекловолокна, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и материал, содержащий 70% вискозы и 30% ПЭТФ.

С применением комплекса аналитических методов исследована микро- и мезоструктура полученных материалов (Рис. 3) и показано, что удается получить материал, в котором волокна армирующей матрицы покрыты слоем аэрогеля.

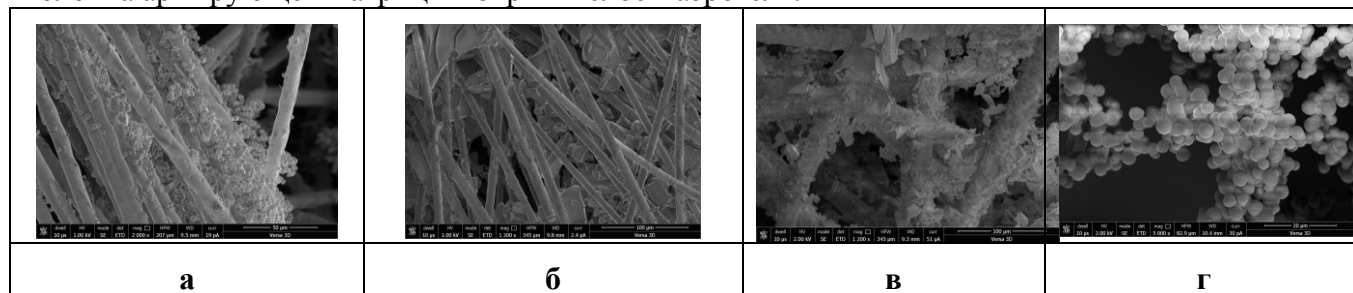


Рисунок 3. Микрофотографии гибридных материалов: стекловолокно + гидрофобный МТМС АГ (а), стекловолокно + аэрогель  $\text{SiO}_2$  (б), ПЭТФ + аэрогель  $\text{SiO}_2$  (в), вискоза/ПЭТФ (70:30) + гидрофобный МТМС АГ (г)

Для определения теплопроводности нами сконструирована оригинальная установка. Пробные измерения теплопроводности гибридных материалов на основе аэрогелей  $\text{SiO}_2$  и МТМС, нанесенных на полиакрилонитрильную (ПАН) матрицу показали, что коэффициент теплопроводности гибридных материалов, покрытых аэрогелем, примерно в 2 раза ниже, чем у исходных нетканых материалов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данной работе результаты свидетельствуют о том, что текстурные и теплофизические характеристики аэрогелей (в частности, удельная площадь поверхности, термостойкость, эластичность) могут зависеть от растворителя, применяемого для сверхкритической сушки. Нами получены гибридные материалы на основе аэрогелей и полимерной матрицы и определена их теплопроводность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aerogels Handbook / Eds. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. N. Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 932 p.
2. A.V. Rao, N.D. Hegde, H. Hirashima. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **305**, 124-132.
3. J.G. Reynolds, P.R. Coronado, L.W. Hrubesh. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **292**, 127-137.
4. W.-C. Li, M. Comotti, A.-H. Lu, F Schüth. *Chem. Commun.*, 2006, **16**, 1772-1774.
5. Hüsing N., Schubert U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 22-45.
6. L.W. Hrubesh, P.R. Coronado, Jr.J.H. Satcher. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **285**, 328-332.
7. K. Tajiri, K. Igarashi, T. Nishio. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 83-87.
8. F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S.R. Chaudhuri. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225**, 14-18.
9. S. Yoda, S. Ohshima. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **248**, 224-234.
10. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. *J. Supercrit. Fluids*, 2006, **38**, 242-251.
11. H. Yokogawa, M. Yokoyama. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **186**, 23-29.
12. L. Wu, Y. Huang, Z. Wang, L. Liu, H. Xu. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 5973-5977.
13. B. Zhou, J. Shen, Y. Wu, G. Wu, X. Ni. *Mater. Sci. Eng. C*, 2007, **27**, 1291-1294.
14. A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 300, 279-285.
15. G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17077-17079.
16. S. Yun, H. Luo, Y. Gao. *RSC Adv.*, 2014, **4**, 4535-4542.
17. S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, E.A. Straumal, N.N. Gubanova, A.Ye Baranchikov, V.K. Ivanov. *Mater. Lett.*, 2014, **116**, 116-119.
18. S. Kitahara. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1969, **90**, 237-241.
19. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Structure and Bonding / Eds. Reisfeld R., Jorgensen C. K., Heidelberg, Berlin: Springer, 1992. P. 37.