
УДК 66.03

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙ-РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

©2018 г. И. С. Макарова, И. В. Лебедев*, М. Г. Гордиенко,
Н. В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*chemcom@muctr.ru

Поступила в редакцию 03.08.2018 г.

Кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели получены золь-гель методом с использованием сушки в среде сверхкритического CO₂. Исследована зависимость между условиями получения образцов и их структурными и физическими характеристиками. Полученные аэрогели могут рассматриваться в качестве сорбентов CO₂ и теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: аэрогель, сверхкритическая сушка, адсорбция диоксида углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели являются классом пористых материалов, которые обладают низкой плотностью и высокой удельной площадью поверхности. Они находят широкое применение: как тепло- и шумоизоляционные материалы, подложки для фильтрационных материалов и сорбентов, носители катализаторов активных веществ для фармацевтической промышленности [1].

В структуре аэрогелей в большинстве случаев содержатся микро- и мезопоры (размером до 50 нм). Аэрогели могут быть получены из любых предшественников, способных образовывать алко- и гидрогели, которые в результате сверхкритической или тепловой конвективной сушки при температурах 50–70 °C превращаются в легкий материал с высокой пористостью. Структура аэрогелей определяется условиями получения исходных алкоголов [2, 3]. В структуре аэрогелей в основном представлены микро- и мезопоры (с размером до 50 нм).

С ростом антропогенных выбросов диоксида углерода (промышленные процессы, транспорт, сжигание топлива и т. п.) актуальной становится задача по поиску новых эффективных высокоемких регенерируемых сорбентов для его улавливания и выделения.

Благодаря большому объему открытой системы мезопор, высоким удельной поверхности и поверхностной концентрации функциональных групп, в том числе и на внутренней поверхности, аэрогели во многих работах рассматриваются как перспективные сорбенты [4–6]. Кроме того, аэрогели на основе диоксида кремния обладают низкими значениями теплопроводности, хотя их применение в качестве теплоизоляционных материалов ограничено низкой механической прочностью. Прочность аэрозолей можно повысить путем функционализации их внутренней поверхности органическими мономерами, т. е. путем получения кремнийорганических композиционных материалов. В работе [7] были исследованы

Получение и исследование кремний-резорцин-формальдегидных аэрогелей

Таблица 1

Условия синтеза гелей на основе диоксида кремния и резорцин-формальдегидных смол

Прекурсор	Растворитель	Значение pH	Время гелирования, мин	Катализатор	Температура, °C		Время старения, ч	Плотность, г/см ³	Конечный продукт
					гелирования	старения			
ТЭОС	C ₂ H ₅ OH	7–8	2–10	NH ₃	65	65	24	0,1–0,3	монолиты частицы
РФ	H ₂ O	7–8	~5	NaOH	65	65	36	0,3–0,5	монолиты

механические свойства аэрогеля на основе диоксида кремния, армированного керамическими волокнами. Возможно также использование методов синтеза на основе со-прекурсоров (в результате чего полимерные цепи встраиваются в структуру кремнезема), совместного гидролиза и поликонденсации органических молекул и алcoxиланов, а также другие подходы.

Одни из перспективных кремнийорганических композитов — кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели. Для проведения успешного совместного синтеза органической и неорганической составляющих необходимо подобрать условия гелирования, т.к. условия раздельного получения гелей на основе диоксида кремния и резорцин-формальдегидных (РФ) смол различны. В связи с различными условиями синтеза золей применяют двухстадийные методы, в которых отдельно формируются золи, а их смешение проводят непосредственно перед гелированием. Типичные условия синтеза для таких систем [8] приведены в табл. 1.

При получении неорганического геля на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и других силанов широко применяются щелочные катализаторы, ускоряющие процесс поликонденсации. Введение в реакционную смесь силана с органическим остатком, содержащим одну или несколько аминогрупп, позволяет проводить гелирование системы в отсутствие щелочного катализатора [9, 10]. Для сшивки органической и неорганической составляющих кремний-резорцин-формальдегидных аэрогелей также можно использовать катализатор, но при определенном подборе источников диоксида кремния переход золь—гель может проходить и без него [9]. В работе [10] в качестве источника диоксида кремния был использован 3-амино-пропилтриэтоксисилан и 3-аминопропилtrimетоксисилан. Кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели были получены путем совместного формирования органического и неорганического золей и их гелирования без применения катализатора.

Аэрогели, полученные путем комбинирования нескольких силанов, являющихся источниками кремния, и резорцин-формальдегидных цепочек, демонстрируют более высокие прочностные характеристики по сравнению с неорганическими аэрогелями на основе SiO₂ [11]. Полученные аэрогели будут обладать высокими пористостью и удельной поверхностью, как кремниевые аэрогели, но при этом иметь новые свойства.

Увеличение содержания аминогрупп в исходных реагентах способствует росту сорбционной емкости по CO₂ конечного материала и дает возможность использовать данный материал для селективной адсорбции диоксида углерода. В работе [12] для функционализации поверхности Mobil Composition of Matter No 41 (MCM-41) авторами были использованы 3-аминопропилtrimетоксисилан, 1-[2-

аминоэтил)-3-аминопропил]триметоксисилен и 1-[3-(тритометоксил)пропил]диэтилентриамин. В результате было выявлено, что сорбционная способность МСМ-41 увеличивается при использовании моно- и диаминосилана, при этом с увеличением количества аминогрупп наблюдалось увеличение сорбционной способности материала. Однако при использовании триаминосилана сорбционная способность падает.

Аминоэтиламинопропилтриметоксисилен (АЭАПТМС) имеет в своей структуре две аминогруппы, что позволяет совместно конденсировать его с метилтриметоксисиленом (МТМС) как в присутствии, так и в отсутствие щелочного катализатора. Хотя увеличение содержания аминогрупп в используемых силанах позволяет увеличить сорбционную емкость по CO_2 в получаемых аэрогелях, при использовании триаминосилана скорость поликонденсации гидролизованного МТМС резко возрастает, что приводит к образованию сгустков в локальных объемах и не позволяет добиться равномерного распределения компонентов в реакционной смеси. В то же время молекулы АЭАПТМС могут связываться не только друг с другом и с молекулами МТМС, но и с резорцином.

Обобщенная схема процесса (по данным [11]) показана на рис. 1. В системе одновременно протекают различные реакции, совокупность которых приводит к формированию геля предложенной структуры. Для подтверждения структуры полученного геля были проведены исследования методом ЯМР ^{13}C и ^{29}Si с исполь-

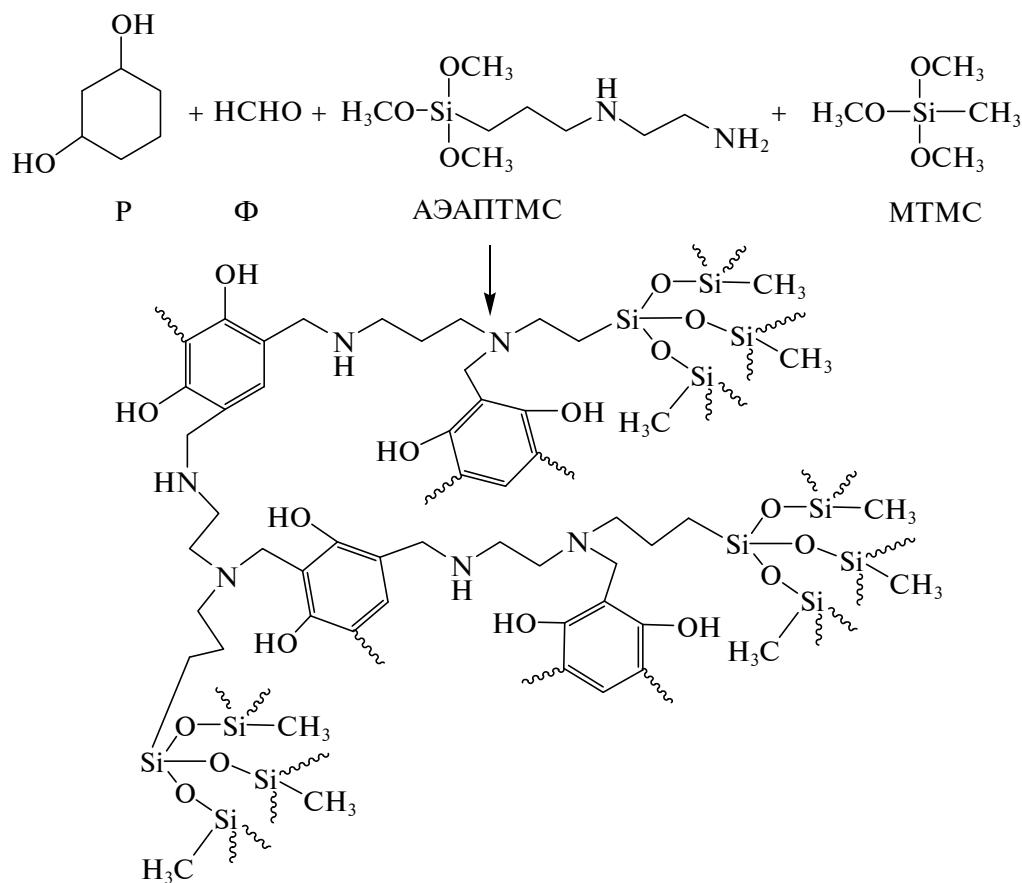


Рис. 1. Предполагаемая обобщенная схема совместной конденсации резорцина (Р), формальдегида (Φ) и аминосодержащих силанов (АЭАПТМС)

зованием кросс-поляризации и метода вращения под «магическим углом» при 11 кГц. Показано, что сигналы, соответствующие кремнию, обусловлены образованием групп R—Si(—OSi)₃ и R—Si(—OSi)₂OH вследствие гидролиза и конденсации АЭАПТМС и МТМС.

Настоящая статья посвящена исследованию взаимосвязи между условиями получения, химическим составом, структурой и физическими характеристиками (теплопроводностью, механическими и адсорбционными свойствами) получаемых кремний-резорцин-формальдегидных аэрогелей. Эти данные необходимы для определения перспектив применения аэрогелей данного типа в различных областях науки и промышленности. В частности, хотя уже существует множество сорбентов для улавливания диоксида углерода, разработка высокоеемких и регенерируемых сорбентов продолжает быть актуальной. В качестве такого сорбента можно предложить кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели, полученные в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы аминоэтиламинопропилtrimетоксисилан (АЭАПТМС, 95 %) и метилtrimетоксисилан (МТМС, 98 %) производства компании Пента-91 (Россия). Резорцин (Р, 99 %), водный раствор формальдегида (Φ , 37 мас. %), изопропанол (ИС, технический) и этанол (ЭС, 96 %) были приобретены в Русхим, Россия. Все реагенты были использованы без дополнительной обработки.

Кремний-резорцин-формальдегидные (КРФ) аэрогели получали совместным гидролизом органического и неорганического золей. В качестве прекурсоров были выбраны алcoxисилианы (АЭАПТМС и МТМС) и резорцин. В смесь золей вводили формальдегид, который является сшивающим агентом для молекул резорцина.

Предполагается, что при рассматриваемом одностадийном процессе сначала идет формирование пространственной сетки из силанов, которая первично фиксирует полимерные цепи; далее происходит упрочнение структуры, в том числе за счет образования связи между молекулами резорцина и формальдегида.

При проведении реакции на 1 моль резорцина брали 4 моль формалина (37 %-ный водный раствор формальдегида), 2 моль МТМС и 1 моль АЭАПТМС. При введении в реакционную смесь формальдегида вместе с ним поступает вода, и начинается гидролиз реагентов. Присутствующий в смеси АЭАПТМС запускает реакцию конденсации неорганической составляющей смеси, а формальдегид — полимеризацию молекул резорцина друг с другом и с АЭАПТМС.

В качестве растворителя был выбран этанол, концентрация которого относительно остальных компонентов реакционной среды варьировалась в диапазоне от 60 до 75 мас. %. Вода, содержащаяся в растворителе и в формалине, участвует в гидролизе силанов, входящих в состав реакционной смеси. При наработке образцов резорцин растворяли в спирте, в полученный раствор при перемешивании вводили алcoxисилианы и формалин. Реакционную смесь разливали по формам, которые герметично закрывали и оставляли на сутки для завершения реакции гелирования. Далее образцы промывали изопропиловым спиртом и старили в сухожаровом шкафу в течение 24 ч при 60 °C. Содержание воды и этанола в образце 1 соответствует 0,016 моль этанола и 0,063 моль воды, в образце 2 — 0,021 моль этанола и 0,069 моль воды, в образце 3 — 0,027 этанола и 0,076 моль воды, образце 4 — 0,034 моль этанола и 0,080 моль воды. Полученные образцы КРФ гелей сушили методом сверхкритической (СК) сушки при 40 °C и 100–120 атм в течение 9 ч в среде СК CO₂.

ИК-спектры образцов были получены на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc.), изображения внутренней структуры при разном увеличении — на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM6510 LV при 27 кэВ с предварительным напылением слоя платины на образец.

Изотермы сорбции-десорбции азота получены при -196°C на установке Nova 1200e (Quantachrome). Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу БЭТ, общий объем мезо- и микропор рассчитывали при $P/P_0=0,95$. Средний диаметр мезопор был найден методом BJH из десорбционной ветви изотермы.

Объемную плотность полученных аэрогелей рассчитывали на основе отношения массы к объему геля. Истинная плотность была измерена с помощью гелиевого пикнометра.

Перечисленные выше исследования осуществлялись с привлечением материально-технической базы ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Изотермы адсорбции CO_2 были получены при 0°C на модифицированной установке Nova 3200e (Quantachrome) в Техническом университете Гамбурга. Перед всеми измерениями изотерм образцы активировали при 60°C и остаточном давлении 10 Торр в течение 4 ч.

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе STA 449 F3 (NETZCH), в Институте физической химии. Эксперименты проводили в воздушной атмосфере; образцом сравнения был Al_2O_3 ; скорость повышения температуры составляла 20°C в мин.

Испытания на сжатие проводили на цилиндрических образцах с использованием испытательной машины Tinius Olsen H25KS (Tinius Olsen Ltd., Surrey) со скоростью сжатия 2 мм/мин. Торцы образцов предварительно были отшлифованы.

Измерение теплопроводности проводили на установке ИТП МГ4 «100».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены величины удельной поверхности (S), общего объема мезопор (V) и их среднего диаметра ($D_{\text{ме}}$) по результатам исследования образцов методом адсорбции азота, а также измеренные величины истинной ($\rho_{\text{ист}}$) и кажущейся ($\rho_{\text{каж}}$) плотностей, порозности (ϕ), адсорбционной емкости по CO_2 (A_{CO_2}) при 0°C , коэффициенты теплопроводности (λ) и модуля Юнга (E).

На рис. 2 приведены микрофотографии структуры образцов аэрогелей 1 и 4. На полученных изображениях отсутствует четкая граница между неорганической и полимерной фазами. Аэрогели представляют собой агломераты, состоящие из отдельных сферических глобул.

Значения удельной площади поверхности и общий объем пор кремнийорганических аэрогелей (табл. 2) не имеют четко выраженной корреляции с количеством

Таблица 2

Результаты исследований физических свойств образцов

№ п/п	Доля спирта	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V , $\text{см}^3/\text{г}$	$\rho_{\text{ист}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\rho_{\text{каж}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	ϕ , %	A_{CO_2} , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ме}}$, нм	λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{ЧК})$	E , $\text{Н}/\text{мм}^2$
1	75	357	0,722	1,46	0,09	94	16,0	3,0	0,028	1,01
2	70	285	0,530	1,38	0,13	91	13,6	3,1	0,025	1,21
3	65	342	0,943	1,34	0,17	87	13,2	3,0	0,024	1,43
4	60	343	1,141	1,33	0,18	86	14,3	2,9	0,026	8,22

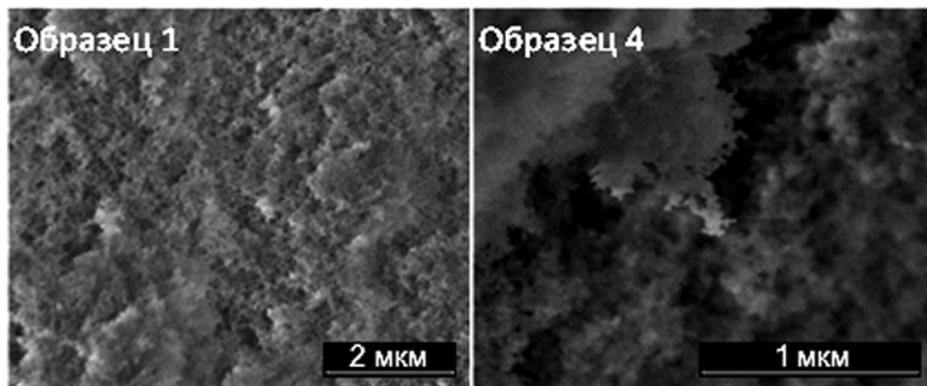


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) образцов аэрогелей, полученных при доле спирта в системе 75 (образец 1) и 60 мас. % (образец 4)

растворителя при гелировании. Минимальные значения этих характеристик были получены при содержании спирта 70 %.

Изотермы сорбции — десорбции азота, представленные на рис. 3, имеют небольшой гистерезис в области относительных давлений 0,8—1,0, что обусловлено наличием капиллярной конденсации в мезопорах. Изотермы образцов 1—2 показывают меньший объем сорбированного газа по сравнению с образцами 3—4.

При этом было отмечено, что при низких концентрациях растворителя аэрогели характеризуются более широким распределением пор по размерам с несколькими слабо выраженными максимумами (рис. 4). При более высоких концентрациях растворителя распределение пор по размерам сужается. Распределение пор

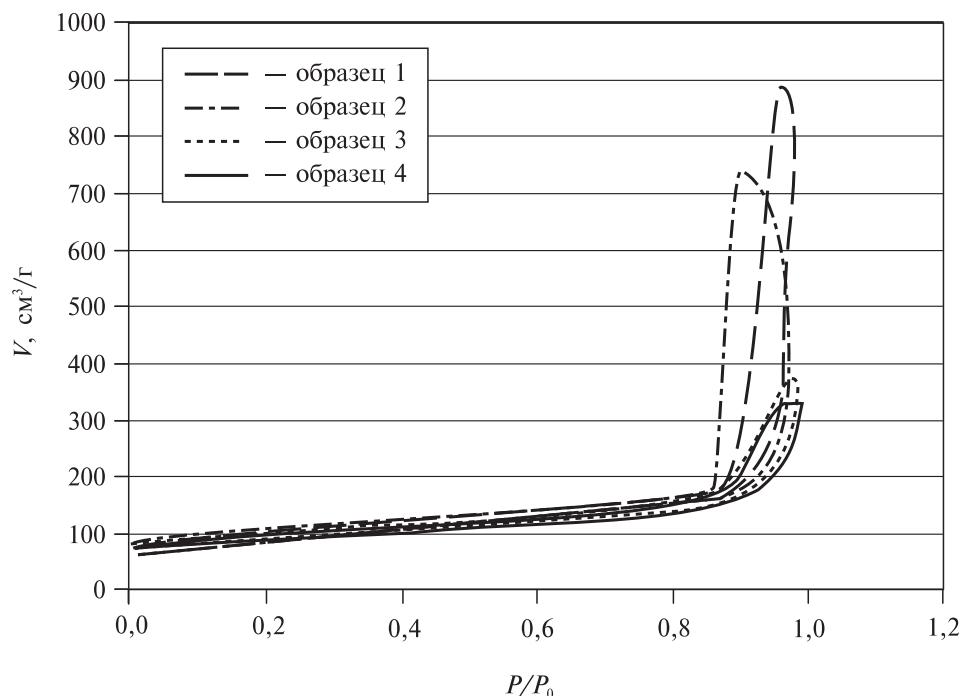


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции азота на синтезированных образцах

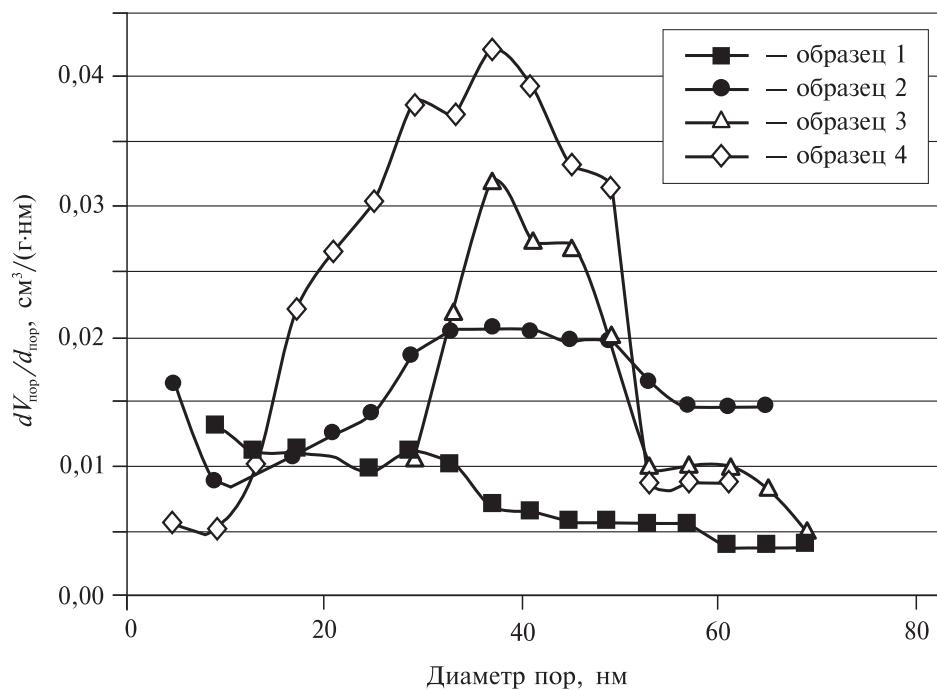


Рис. 4. Распределение пор по размерам в синтезированных образцах

по размерам позволяет сделать вывод, что образцы преимущественно имеют мезопористую структуру. При уменьшении доли растворителя в реакционной смеси происходит смещение дифференциальной кривой распределения мезопор по размерам в область больших диаметров пор, при этом также видно, что количество таких пор значительно возрастает при доле растворителя 60 и 65 % (образцы 3, 4).

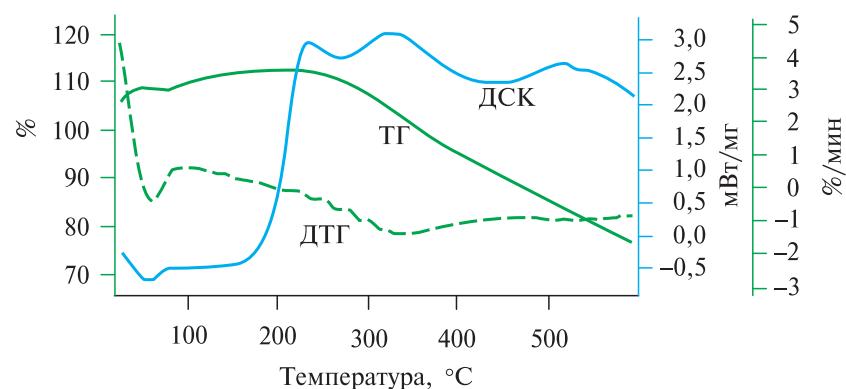
Как уже отмечалось, в составе исходных смесей при синтезе образцов 1—4 количество воды варьируется, что влияет на глубину протекания реакций, т. к. именно вода, содержащаяся в растворе, участвует в реакции гидролиза.

Спектроскопия в ближней ИК-области показала отличие в количестве образовавшихся химических связей в полученных образцах. Из ИК-спектров (рис. 5) было определено, что при более высокой концентрации спирта интенсивность полос, соответствующих связям Si—O—Si (1030 — 1110 cm^{-1}), уменьшается, а интенсивность полосы, соответствующей группам —OH (~ 3500 cm^{-1}), возрастает.

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 6, см. цв.вкладку) существуют три области, в которых фиксируются изменения веса образцов и/или тепловые эффекты: 10 — 95 $^{\circ}\text{C}$ (удаление адсорбированного матрицей воды); 95 — 260 $^{\circ}\text{C}$ (удаление непрореагировавших органических и OH-групп — эндотермическая реакция, пик лежит в области 205 — 210 $^{\circ}\text{C}$); 260 — 600 $^{\circ}\text{C}$ (реакция распада по основной полимерной цепи, пики наблюдаются при 280 и при 500 $^{\circ}\text{C}$). В отличие от образца 1, образец 4 имеет четко выраженный высокоинтенсивный пик в диапазоне температур, соответствующих удалению непрореагировавших OH-групп.

На изотермах сорбции—десорбции CO_2 (рис. 7) имеется гистерезис, который может свидетельствовать о прочной хемосорбции, приводящей к неполной десорбции CO_2 . В результате адсорбция CO_2 в образцах частично необратима, что может приводить к частичной потере сорбционной емкости.

Образец 1



Образец 4

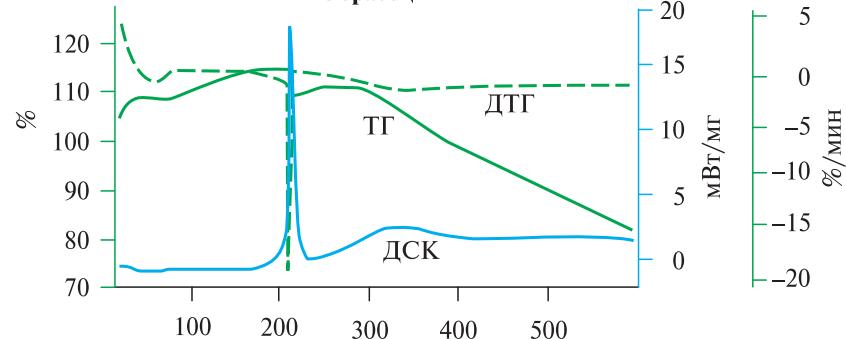
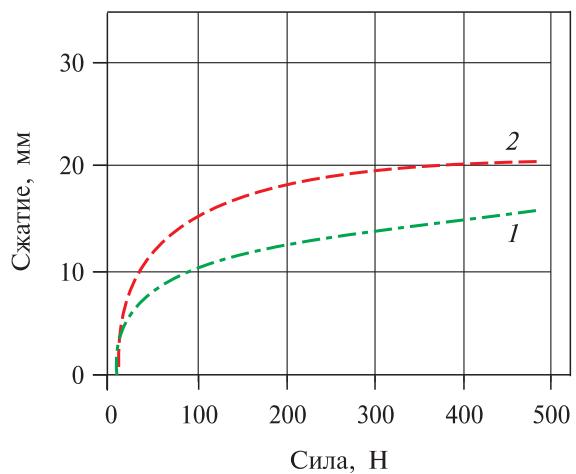
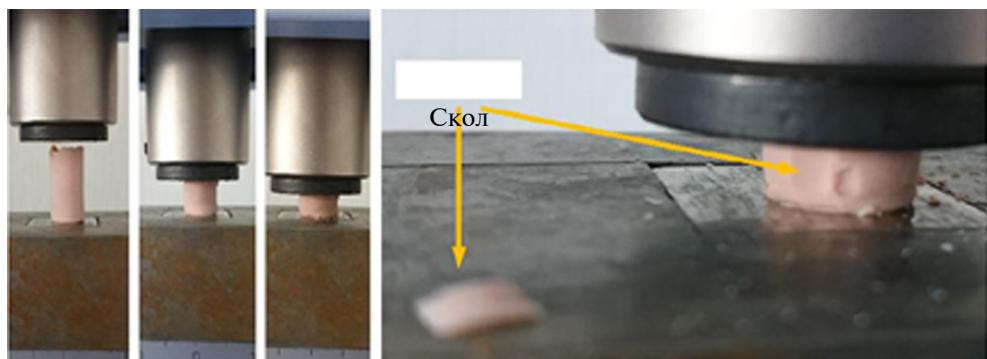


Рис. 6. Кривые термогравиметрического анализа образцов 1 и 4:
ДТГ — кривая дифференциальная термогравиметрическая; ТГ — кривая изменения массы; ДСК —
кривая, полученная методом сканирующей колориметрии)



a



б

Рисунок 8:

а — зависимость линейного размера от приложенной силы для образцов 1 (кривая 1) и 4 (кривая 2); *б* — ход теста на сжатие

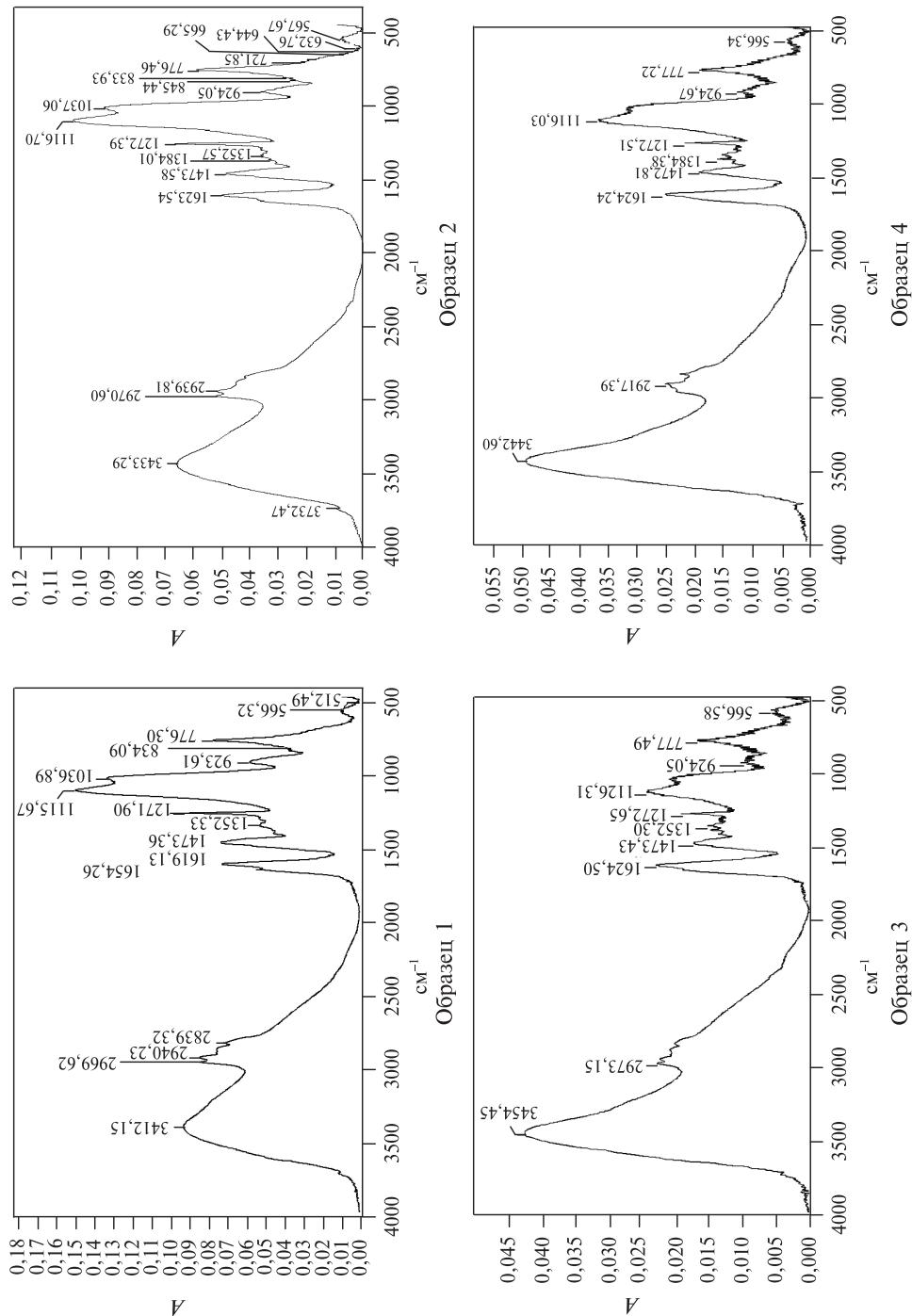


Рис. 5. ИК-спектры синтезированных образцов

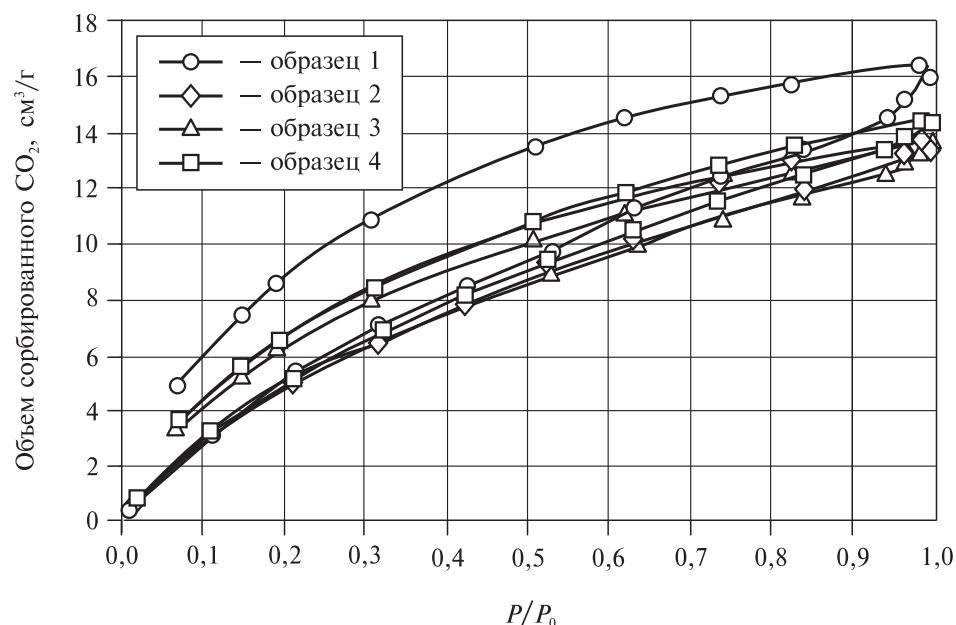


Рис. 7. Изотермы сорбции-десорбции диоксида углерода при 0 °C

Из полученных в данной работе экспериментальных образцов наибольшую сорбционную емкость по CO_2 показал образец 1. По видимому, при более высокой степени разбавления исходной реакционной смеси спиртом образовавшаяся структура обеспечивает более легкий доступ молекул CO_2 к аминогруппам.

Сорбционная емкость образцов при 0 °C составляет 13–16 $\text{см}^3/\text{г}$, что сопоставимо с емкостью древесной золы и металлогорганических координационных полимеров. В работе [13] синтезирован металлогорганический координационный полимер на основе ионов Cu^{2+} , модифицированный аминогруппой, что увеличило сорбционную емкость по CO_2 до 44 $\text{см}^3/\text{г}$ (или около 2 ммоль/г) при -1 °C. В работе [14] показано, что древесная зора может адсорбировать 0,35–0,54 ммоль/г (или 8–12 $\text{см}^3/\text{г}$) CO_2 . Сорбенты для промышленного использования должны адсорбировать 1,8–2,0 ммоль/г, однако в силу своей дешевизны древесная зора может быть рассмотрена в качестве сорбента для улавливания диоксида углерода. Несмотря на то, что полученные образцы и древесная зора обладают близкой сорбционной способностью по CO_2 , регенерация древесной зоры проходит при 200 °C в среде азота и проведение стадий сорбции-десорбции возможно лишь на протяжении 3-х циклов, после чего сорбционная способность зоры значительно падает. В свою очередь, кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели позволяют проводить не менее 4 циклов сорбции–десорбции [6, 15, 16]. Таким образом, полученные в данной работе экспериментальные образцы могут быть предложены в качестве адсорбентов CO_2 .

На рис. 8 (см. цв.вкладку) приведены зависимости изменения линейного размеров образцов 1 и 4 от приложенной силы и ход проведения теста на сжатие. Тест показал, что с увеличением доли спирта при синтезе образцы сильнее меняют линейный размер при одинаковой приложенной нагрузке. Так, при нагрузке 500 Н уменьшение размеров образца 1 составило 22 мм, а образца 4 – 16 мм. Было отмечено, что при возрастании приложенной нагрузки образцы уплотнялись практически без разрушения, наблюдались только боковые сколы, что видно на рис. 8 б.

При снятии нагрузки образец не принимал первоначального положения, т. е. упругая деформация образцов имела место только при нагрузках менее 10 Н.

Кремний-резорцин-формальдегидные аэрогели показали значения коэффициента теплопроводности близкие к показателям кремниевых аэрогелей, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного теплоизоляционного материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 16.10775.2018/11.12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova I., Arlt W.// Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. Elsevier, 2004. P. 381.
 2. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Masson E., Pizzi A., Celzard A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 152. P. 240.
 3. Blaszczyński T., Słosarczyk A., Morawski M. // Procedia Engineering. 2013. Vol. 57. P. 200.
 4. Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N. // J. Phys. Chem. 1993. No 97 (18). P. 4786.
 5. Kong Y., Shen X., Cui S., Fan M. // Applied Energy. 2015. Vol. 147. P. 308.
 6. Tiwari D., Goel C., Bhunia H., Bajpai P.K. // J. of Environmental Management. 2017. Vol. 197. P. 415.
 7. Yang X., Sun Y., Shi D., Liu J. // Materials Science and Engineering: A. 2011. Vol. 528. No 13—14. P. 4830.
 8. Gordienko M.G., Makarova I.S., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V., Konkova T.V. // 17-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. 2017. Vol. 17. No 61. P. 187.
 9. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., Yang M. // Materials Letters. 2013. Vol. 99. P. 108.
 10. Gordienko M., Kon'kova T., Menshutina N. // Conference Proceedings of 16-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2016. Vol. 1. P. 265.
 11. Yun S., Luo H., Gao Y. // J. of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. No 35. P. 14542.
 12. Yokoi H., Yoshitake H., Tatsumi T. // J. of Materials Chemistry. 2004. Vol. 14. No 6. P. 951.
 13. Maity D.K., Halder A., Bhattacharya B., Das A., Ghoshal D. // Cryst. Growth Des. 2016 P. 1.
 14. Guo Y., Zhao C., Chen X., Li C. // Applied Energy. 2015. No 137. P. 26.
 15. Tiwari D., Bhunia H., Bajpai P.K.// RSC Adv. 2016. Vol. 113. No 6. P. 111842.
 16. Thote J.A., Iyer K.S., Chaiti R., Labhsetwar N.K., Biniwale R.B., Rayalu S.S. // Carbon. 2010. Vol. 48. No 2. P. 396.
-

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF SILICA-RESORCINOL-FORMALDEHYDE AEROGELS

I.S. Makarova, I.V. Lebedev, M.G. Gordienko, N.V. Menshutina

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Silica-resorcinol-formaldehyde aerogels were synthesized using a sol-gel method followed by drying in supercritical CO₂. Correlations between the conditions of synthesis and the structural and physical characteristics of the synthesized samples were analyzed. The obtained aerogels can be considered as sorbents of CO₂ and thermal insulation materials.

Keywords: aerogels, carbon dioxide adsorption, supercritical drying.