



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 77/04 (2023.08); C08G 77/32 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023128986, 09.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.11.2023Дата регистрации:
04.03.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.11.2023

(45) Опубликовано: 04.03.2024 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1,
ИНЭОС РАН, отдел интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Арзумян Ашот Вачикович (RU),
Холодков Дмитрий Николаевич (RU),
Кубрин Глеб Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Kholodkov D. N. et al. Silica-Based
Aerogels with Tunable Properties: The Highly
Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and Look
inside Their Structure //Macromolecules. 2021. Т.
54. С. 1961-1975. RU 2530048 C2, 10.10.2014. WO
2011061290 A1, 26.05.2011.(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ НА SiO₂-ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической технологии пористых материалов, конкретно к разработке способа получения аэрогелей на SiO₂-основе, которые широко применяются в катализе, звуко-, тепло- и электроизоляции; для хранения и разделения газов; в качестве демпфирующих и термостойких материалов. Предложен способ получения аэрогелей из Si(OR')₄ и их смесей с RSi(OR')₃ или Me₂Si(OR')₂, где R'=CH₃, C₂H₅; R=CH₃, C₂H₅, CH₂=CH, n-C₈H₁₇, C₆H₅, с помощью золь-гель процесса в присутствии HBF₄·OEt₂ в качестве катализатора. Способ включает получение геля в органических

растворителях при температуре от -25 до 100°C и атмосферном давлении. Мольное соотношение SiOR'-группа:H₂O:HBF₄·OEt₂ составляет 1:(0,125-0,625):(0,00625-0,300). Затем проходит «созревание» образовавшегося геля в условиях проведения золь-гель процесса. После чего проводят сушку геля в сверхкритическом диоксиде углерода. Предложенный способ получения аэрогелей на SiO₂-основе из широкого круга алкоксисиланов обеспечивает быстрое образование геля в мягких условиях и не требует его обработки для превращения в аэрогель. 3 з.п. ф-лы, 1 табл., 48 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C08G 77/04 (2023.08); C08G 77/32 (2023.08)

(21)(22) Application: **2023128986, 09.11.2023**

(24) Effective date for property rights:
09.11.2023

Registration date:
04.03.2024

Priority:

(22) Date of filing: **09.11.2023**

(45) Date of publication: **04.03.2024** Bull. № 7

Mail address:

**119334, Moskva, ul. Vavilova, 28, str. 1, INEOS
RAN, otdel intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Arzumanyan Ashot Vachikovich (RU),
Kholodkov Dmitrij Nikolaevich (RU),
Kubrin Gleb Evgenevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut
elementoorganicheskikh soedinenij im. A.N.
Nesmeyanova Rossijskoj akademii nauk (INEOS
RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING AEROGELS ON SiO₂ BASIS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology of porous materials.

SUBSTANCE: invention relates to the development of a method of producing SiO₂-based aerogels, which are widely used in catalysis, sound, heat and electrical insulation; for storage and separation of gases; as damping and heat-resistant materials. The following is proposed: a method of producing aerogels from Si(OR')₄ and their mixtures with RSi(OR')₃ or Me₂Si(OR')₂, where R'=CH₃, C₂H₅; R=CH₃, C₂H₅, CH₂=CH, H-C₈H₁₇, C₆H₅, using a sol-gel process in the presence of HBF₄·OEt₂ as catalyst. The method

involves producing a gel in organic solvents at temperatures from -25 to 100°C and atmospheric pressure. SiOR molar ratio'-group:H₂O:HBF₄·OEt₂ is 1:(0.125–0.625):(0.00625–0.300). Then the resulting gel undergoes "maturation" under the conditions of the sol-gel process. Then drying the gel is carried out in supercritical carbon dioxide.

EFFECT: proposed method of producing SiO₂-based aerogels from a wide range of alkoxy silanes ensures rapid formation of a gel under mild conditions and does not require its processing to convert it into an airgel.

4 cl, 1 tbl, 48 ex

Изобретение относится к химической технологии пористых материалов, конкретно к способу получения аэрогелей на SiO_2 -основе из алкоксисилановых прекурсоров.

Полученные аэрогели могут найти применение в катализе; звуко-, тепло- и электроизоляции; для хранения и разделения газов; в качестве демпфирующих и термостойких материалов и др. [Pajonk, G.M. *Colloid and Polymer Science* 2003, 281 (7), 637-651; Maleki, H. *Chemical Engineering Journal* 2016, 300, 98-118; Mazrouei-Sebdani, Z., Begum, H., Schoenwald, S., Horoshenko, K.V., Malfait, W.J. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2021, 562, 120770; Lamy-Mendes, A., Pontinha, A.D., Alves, P., Santos, P., Duraes, L. *Construction and Building Materials* 2021, 286 (2), 122815; Burger, T., Fricke, J. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1998, 102 (11), 1523-1528; Smirnova, I., Gurikov, P. *The Journal of Supercritical Fluids* 2018, 134, 228-233].

Способ получения аэрогелей на SiO_2 -основе гидrolитической поликонденсацией алкоксисиланов обычно включает четыре последовательные стадии: (1) золь-гель процесс, в результате которого формируется однородный (рыхлый) гель; (2) «созревание» геля, в ходе которого продолжаются реакции гидролиза и конденсации и формируется более прочный гель; (3) обработка геля, которая заключается в подготовке геля к сушке и включает замену растворителя на более подходящий для выбранного типа сушки, удаление катализатора, ПАВ и побочных продуктов; (4) сушка геля, которая заключается в замене растворителя на воздух [Hench, L.L., West, J.K. *The sol-gel process. Chemical Reviews* 1990, 90 (1), 33-72; Pierre, A.C., Rigacci, A. *SiO₂ Aerogels. In: Aerogels Handbook/Aegerter, M.A., Leventis, N., Koebel, M.M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2011, pp.21-45].*

Золь-гель процесс и последующее «созревание» геля осуществляют в присутствии кислотных или основных катализаторов. Поскольку стадия гидролиза алкоксисилильной (Si-OR) группы до силанольной (Si-OH) эффективнее протекает в кислотных условиях, а стадия гетерофункциональной ($\text{Si-OH+Si-OR}\rightarrow\text{Si-O-Si}$) или нефункциональной ($\text{Si-OH+Si-OH}\rightarrow\text{Si-O-Si}$) конденсации - в основных условиях, часто используют последовательный кислотно-основный катализ, т.е. сначала к алкоксисилану добавляют кислоту для протекания гидролиза, а далее основание для последующей конденсации. Ключевой проблемой является низкая эффективность катализа золь-гель процесса и «созревания» геля при получении аэрогелей на SiO_2 -основе, которая приводит к большим временам - (от дней до недель) и энергозатратам (формирование геля осуществляют при повышенной температуре - от 60 до 100°C и давлении выше атмосферного) [Hench, L.L., West, J.K. *Chemical Reviews* 1990, 90 (1), 33-72; Rigacci, A. *SiO₂ Aerogels. In: Aerogels Handbook/Aegerter, M.A., Leventis, N., Koebel, M.M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2011, pp. 21-45; Hüsing, N., Schubert, U. *Angewandte Chemie International Edition* 1998, 37 (1-2), 22-45; Rodriguez, S.A., Colón, L.A. *Analytica Chimica Acta* 1999, 397 (1-3), 207-215; El Rassy, H., Buisson, P., Bouali, B., Perrad, A., Pierre, A.C. *Langmuir* 2003, 19 (2), 358-363; Zhou, B., Shen, J., Wu, Y., Wu, G., Ni, X. *Materials Science and Engineering: C* 2007, 27 (5-8), 1291-1294; Alié, C., Pirard, R., Lecloux, A.J., Perard, J.P. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999, 246 (3), 216-228; Venkateswara Rao, A., Nilsen, E., Einarsrud, M.-A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 296 (3), 165-171; Venkateswara Rao, A., Bhagat, S.D., Hirashima, H., Pajonk, G.V. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 300, 279-285; Kanamori, K., Aizawa, M., Nakanishi, R., Hanada, T. *Advanced Materials* 2007, 19 (12), 1589-1593].*

При кислотном катализе используют HCl , HF , HC(O)OH , HO(O)C-C(O)OH и другие кислоты, при основном катализе - NMe_4OH и NH_4OH , при последовательном кислотно-

основном катализе - HCl и NH₄OH, HO(O)C-C(O)OH и NH₄OH, CH₃C(O)OH и NMe₄OH.

Для получения гелей из тетра(метокси)силана (наиболее реакционноспособного алкоксисилана) требуется от 1 до 3 ч, для получения гелей из тетра(этокси)силана (более «зеленого» и дешевого, но менее реакционноспособного субстрата) - от нескольких часов до 3 дней, а стадию «созревания» гелей обычно осуществляют от 1 до 7 дней [Einarsrud, M.-A., Hasreid, S., Anderson, J., Hua, D.W., Smith, D.M. Journal of Non-Crystalline Solids 1995, 185 (3), 221-226; Einarsrud, M.-A., Dahle, M., Lima, S., Haereid, S. Journal of Non-Crystalline Solids 1995, 186, 96-103; Bhagat, S.D., Venkateswara Rao, A. Applied Surface Science 2006, 252 (12), 4289-4297; Pisal, A.A., Venkateswara Rao, A. Journal of Porous Materials 2016, 23 (6), 1547-1556; El Rassy, H., Buisson, P., Bouali, B., Perrard, A., Pierre, A.C. Langmuir 2003, 19 (2), 358-363; Estella, J., Echeverría, J.C., Laguna, M., Garrido, J.J. Microporous and Mesoporous Materials 2007, 102 (1-3), 274-282].

Известны способы получения аэрогелей на SiO₂-основе из смесей тетра(алкокси)силана с (органо)три(алкокси)силанами или ди(органо)ди(алкокси)силанами, введение которых позволяет получать гидрофобные и эластичные аэрогели. В качестве катализаторов наиболее часто используемым при этом является раствор аммиака (NH₄OH). Для получения гелей требуется от 2 до 5 дней, а для стадии «созревания» гелей - от 3 до 7 дней [Venkateswara Rao, A., Haranath, D. Microporous and Mesoporous Materials 1999, 30 (2-3), 267-273; El Rassy, H., Buisson, P., Bouali, B., Perrard, A., Pierre, A.C. Langmuir 2003, 19 (2), 358-363; Venkateswara Rao, A., Pajonk, G.M., Bhagat, S.D., Barboux, P. Journal of Non-Crystalline Solids 2004, 350, 216-223; Alié, C., Pirard, R., Lecloux, A.J., Pirard, J.-P. Journal of Non-Crystalline Solids 1999, 246 (3), 216-228]. Недостатками описанных способов являются:

- отсутствие общих подходов к получению аэрогелей на SiO₂-основе из тетра(алкокси)силановых прекурсоров и их смесей с (органо)три(алкокси)силанами и ди(органо)ди(алкокси)силанами;
- значительная продолжительность и довольно жесткие условия проведения стадий (1) золь-гель процесса и (2) «созревания» геля;
- использование двух катализаторов - сначала кислотного, потом основного, а также ПАВ и других добавок;
- наличие время- и энергозатратной стадии (3) подготовки сформированного геля к сушке.

Для решения указанных проблем необходим способ получения аэрогелей на SiO₂-основе, обеспечивающий:

- сокращение продолжительности стадий (1) золь-гель процесса и (2) «созревания» геля;
- осуществление стадий (1) золь-гель процесса и (2) «созревания» геля в мягких условиях;
- исключение стадии (3) обработки геля, как наиболее время- и энергозатратной;
- применимость к широкому кругу субстратов.

Во многом перечисленным требованиям удовлетворяет способ получения аэрогелей на SiO₂-основе как из индивидуальных Si(OMe)₄ и Si(OEt)₄, так и из смесей Si(OMe)₄ с (метил)три(метокси)силаном и ди(метил)ди(метокси)силаном с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора [Kholodkov, D.N., Arzumanyan, A.V., Novikov, R.A., Kashin, A.S., Polezhaev, A.V., Vasil'ev, V.G., Muzafarov, A.M. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and

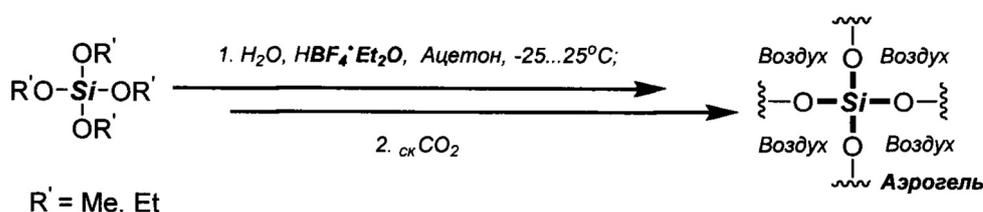
Look inside Their Structure. *Macromolecules* 2021, 54 (4), 1961-1975]. Способ позволяет проводить золь-гель процесс из $\text{Si}(\text{OMe})_4$ или $\text{Si}(\text{OEt})_4$ за 10-45 мин, из смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ различного состава (с различным соотношением компонентов) за 1-4 ч, из смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ при концентрации силанов 4,4 моль/кг и 1,1 моль/кг (т.е. состава 4,4: 1,1) за 2 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении. Стадия «созревания» геля при этом не превышает 24 ч, а в случае тетра(алкокси)силанов занимает 0,5-1 ч или вовсе не требуется. После «созревания» гель без всякой обработки подвергают сушке в сверхкритическом диоксиде углерода.

Данный способ наиболее близок к заявляемому по существенным признакам, поэтому и был выбран в качестве прототипа. К его недостаткам следует отнести значительное увеличение времени золь-гель процесса при переходе от индивидуальных тетра(алкокси)силанов к их смесям с (органотри(алкокси)силанами и ди(метил)ди(алкокси)силанами. Так, изменение состава смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ от 4,2:1,1 до 2:4 сопровождается увеличением времени золь-гель процесса с 60 мин до 24 ч. Еще более драматична ситуация со смесями $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$: в случае смеси состава 4,4:1,1 продолжительность золь-гель процесса составляет 2 ч, а при соотношении силанов 4:2 гель не образуется вовсе.

Задачей изобретения является разработка способа получения аэрогелей на SiO_2 -основе из широкого круга алкоксисиланов, позволяющего увеличить эффективность золь-гель процесса и «созревания» геля и не требующего специальной обработки сформированного геля перед его превращением в аэрогель.

Задача решается заявляемым способом получения аэрогелей на SiO_2 -основе, включающим: золь-гель процесс гидролитической поликонденсацией $\text{Si}(\text{OR}')_4$ и их смесей с $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ или $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$, где $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2 = \text{CH}, \text{Me}(\text{CH}_2)_7, \text{Ph}$, в присутствии $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве катализатора при мольном соотношении SiOR' -группа: $\text{H}_2\text{O}:\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, составляющем 1:(0,125-0,625):(0,00625-0,075), в органическом растворителе при $-25 \dots 100^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении; «созревание» образовавшегося геля в условиях проведения золь-гель процесса и последующую сушку его в сверхкритическом диоксиде углерода.

Для индивидуальных тетра(алкокси)силанов заявляемый способ может быть представлен следующей схемой:



Мольное соотношение $\text{Si-OR}'$ -группа: вода: катализатор, приводящее к наименьшему времени гелеобразования, изменяется в зависимости от концентрации исходных алкоксисиланов от 1:0,375:0,075 для $C_{\text{силан}} = 1$ моль/кг до 1:0,625:0,025 для $C_{\text{силан}} = 5$ моль/кг, что подтверждается многочисленными примерами (примеры 1-19).

Золь-гель процесс и «созревание» геля проводят при $-25 \dots 100^\circ\text{C}$, предпочтительно при 25°C , так как при этой температуре образование геля проходит достаточно эффективно, занимая:

- 3-5 мин для $\text{Si}(\text{OMe})_4$;

- 10-15 мин для $\text{Si}(\text{OEt})_4$;
- 0,5; 1,5; 0,5; 6; 10 ч для смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с (метил)-, (этил)-, (винил)-, (фенил)-, (н-октил)три(метокси)силаном соответственно состава 4,2:1,1;
- 1 ч для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ состава 4,4:1,1;
- 20 мин для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ состава 4,2:1,1 и 2 ч для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ состава 4,4:1,1;
- 2 ч для смеси $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ состава 4,2:1,1 и 6 ч для смеси $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ состава 4,4:1,1.

Кроме того, проведение золь-гель процесса при 25°C не требует энергетических затрат ни на охлаждение, ни на нагревание.

При понижении температуры до -5°C время гелеобразования увеличивается незначительно: для $\text{Si}(\text{OMe})_4$ от 3-5 до 5-10 мин (примеры 19 и 22), тогда как при -25°C гель образуется только через 80 мин (пример 23).

Повышение температуры ускоряет гелеобразование, что актуально в случае смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с алкил(алкокси)силанами: для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ состава 2:4 в ацетоне при 25°C время гелеобразования составляет 36 ч, при 50°C - 20 ч, а при 100°C в ДМСО - 20 мин (примеры 38-40); для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ с соотношением компонентов 4:2 в ацетоне при 25°C гелеобразование занимает 18 ч, при 50°C - 1,5 ч, а при 100°C в ДМСО - 15 мин (примеры 42-44).

В качестве растворителя золь-гель процесса используют органические растворители, такие как метанол, этанол, изопропанол, бутанол, пентанол, гептанол, ТГФ, диоксан, этиацетат, ацетонитрил, ДМСО, ДМФА, N-метил-2-пирролидон, метил(этил)кетон, метил(изобутил)кетон и ацетон. Самые прозрачные аэрогели получают при гелеобразовании в ацетоне (примеры 19, 22, 23), при гелеобразовании в других растворителях наблюдается понижение прозрачности (сравни пример 19 с примерами 24-28), а в случае ДМСО - еще и значительное увеличение плотности аэрогеля (пример 28).

После осуществления золь-гель процесса гель подвергают «созреванию». Как и в прототипе, эта стадия не требуется (или длится 0,5-1 ч) в случае $\text{Si}(\text{OR}')_4$, а при использовании смесей $\text{Si}(\text{OR}')_4$ с $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$, где $\text{R}'=\text{Me}$, Et , занимает от 1 до 12 ч против 16-24 ч при использовании $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве катализатора, как в прототипе (примеры 31-38 и 31*-38*, 41 и 41*).

По завершении формирования так называемого «мокрого» геля его без дополнительной подготовки, т.е. не удаляя растворитель, катализатор, образовавшийся спирт, подвергают сушке в сверхкритическом диоксиде углерода при 80-200 атм и 40-80°C в специальном реакторе по стандартной методике, как в прототипе [Kholodkov, D. N., Arzumanyan, A.V., Novikov, R.A., Kashin, A.S., Polezhaev, A.V., Vasil'ev, V.G., Muzafarov, A.M. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF_3 -Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure. *Macromolecules* 2021, 54 (4), 1961-1975].

В итоге заявляемый способ позволяет проводить стадию золь-гель процесса в 2-6 раз быстрее, чем в прототипе, и получать гели из $\text{Si}(\text{OMe})_4$ за 3-5 мин против 5-10 мин (примеры 12 и 12*, 19 и 19*), из $\text{Si}(\text{OEt})_4$ за 10-15 мин против 15-45 мин (примеры 29 и 29*, 30 и 30*). В случае смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ различного состава

гелеобразование занимает от 30 мин до 36 ч против 1-96 ч (примеры 31 и 31*, 36-38 и 36*-38*). В случае смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с (этил)-, (винил)-, (н-октил)-, (фенил)три(метокси)силанами состава 4,2:1,1 гель формируется за время от 30 мин до 8 ч против 3-15 ч (примеры 32-35 и 32*-35*). В случае смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ состава 4,4:1,1 гель образуется за 1 ч против 2 ч (примеры 41 и 41*), а при соотношении силанов 4:2 - за 18 ч, тогда как в прототипе образования геля не наблюдается вовсе (примеры 42 и 42*). В случае смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ состава 4,2:1,1 гели образуются за 20 мин - 2 ч против 1-6 ч (примеры 45, 46 и 45*, 46*), а в случае смесей $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ с $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ состава 4,4:1,1 - за 2-6 ч против 12-48 ч (примеры 47, 48 и 47*, 48*).

Проведение золь-гель процесса при температуре выше комнатной сокращает образование геля: для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$: $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ с соотношением компонентов 2:4 в ацетоне при 50°C время гелеобразования занимает 20 ч, а при 100°C в ДМСО - 20 мин (примеры 39, 40); для смеси $\text{Si}(\text{OMe})_4$: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ с соотношением компонентов 4:2 в ацетоне при 50°C время гелеобразования занимает 1,5 ч, а при 100°C в ДМСО - 15 мин (примеры 43, 44).

Отметим, что характеристики получаемых по настоящему изобретению аэрогелей зависят от концентрации исходных алкоксисиланов. Так, при использовании разбавленных растворов тетра(алкокси)силанов с концентрацией 1 моль/кг получают непрозрачные аэрогели (светопропускание около 10% при 750 нм), но с низкой плотностью (0,06-0,07 г/см³), а при использовании растворов тетра(алкокси)силанов с концентрацией 5 моль/кг получают прозрачные аэрогели (светопропускание примерно 90% при 750 нм), но с более высокой плотностью (0,17-0,19 г/см³). При использовании в качестве исходных субстратов смесей алкоксисиланов $\text{Si}(\text{OMe})_4$ с $\text{RSi}(\text{OR}^\circ)_3$ (R=Me, Et, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{Me}(\text{CH}_2)_7$, Ph; R'=Me, Et) или $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ получают гидрофобные аэрогели (контактный угол от 139° до 165°).

Заявляемый способ получения аэрогелей на SiO_2 -основе имеет следующие преимущества перед аналогами и прототипом:

- сокращает продолжительность золь-гель процесса и «созревания» геля;
- позволяет осуществлять золь-гель процесс в мягких условиях - при комнатной температуре и атмосферном давлении;
- использует один катализатор;
- не требует очистки образовавшегося «мокрого» геля от растворителя, катализатора, спиртов и других побочных продуктов для последующего превращения в аэрогель;
- позволяет получать гидрофобные аэрогели с использованием (алкил)три(алкокси)- и ди(алкил)ди(алкокси)силанов;
- позволяет расширить ряд алкоксисилановых прекурсоров, которые можно использовать для получения аэрогелей на SiO_2 -основе.

Техническим результатом изобретения является способ получения аэрогелей на SiO_2 -основе из широкого круга алкоксисиланов, обеспечивающий быстрое образование геля в мягких условиях и не требующий его обработки для превращения в аэрогель.

Все используемые алкоксисиланы, эфират тетрафторборной кислоты и растворители являются коммерчески доступными реагентами и поставляются компаниями Acros Organics, Sigma Aldrich (Merk), ABCR Chemicals, TCI Chemicals.

Изобретение иллюстрируется 48 примерами, результаты которых представлены в

таблице. Получение всех аэрогелей осуществляют по общей методике, описанной ниже.

Общая методика получения аэрогелей на SiO₂-основе

В реактор помещают алкокисилан(ы), растворитель и воду, после чего добавляют эфират тетрафторборной кислоты. Реакционную массу выдерживают при определенной температуре до тех пор, пока фазовое состояние не изменится с жидкого на твердое, что свидетельствует об образовании геля. После этого гель либо сразу переносят в реактор для сверхкритической сушки, либо перед сушкой подвергают «созреванию» в условиях проведения золь-гель процесса в течение некоторого времени. Сушку проводят по стандартной методике, описанной в [Rigacci, A. SiO₂ Aerogels. In: Aerogels Handbook/ Aegerter, M.A., Leventis, N., Koebel, M.M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2011, pp. 21-45], в сверхкритическом CO₂ при 80-200 атм и 40-80°C. В результате получают готовый аэрогель.

Таблица

Пример	Исходный алкокисилан, концентрация, моль/кг	Мольное соотношение OAlk : H ₂ O : HBF ₄ ·E ₂ O	Растворитель	Температура золь-гель процесса, °С	Время золь-гель процесса	Время «созревания» геля, ч	Свойства аэрогеля			
							Плотность, г/см ³	Светопропускание при 750 нм, %	Удельная поверхность, м ² /г	Контактный угол, град.
1	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,125 : 0,025	Ацетон	25	20 мин	0	–	–	–	–
2	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,125 : 0,0625	Ацетон	25	5–10 мин	0	–	–	–	–
3	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,25 : 0,00625	Ацетон	25	2–3 дня	0	–	–	–	–
4	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,25 : 0,0125	Ацетон	25	14–18 ч	0	–	–	–	–
5	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,25 : 0,025	Ацетон	25	20 мин	0	–	–	–	–
6	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,25 : 0,0625	Ацетон	25	5–10 мин	0	–	–	–	–
7	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,0125	Ацетон	25	1,5 дня	0	–	–	–	–
8	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,025	Ацетон	25	1 ч	0	–	–	–	–

9	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,0375	Ацетон	25	15 мин	0	–	–	–	–
10	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,05	Ацетон	25	10–15 мин	0	–	–	–	–
11	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,0625	Ацетон	25	5–10 мин	0	–	–	–	–
12	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	25	3–5 мин	0,5	0,06–0,07	10	1147	–
12*	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	25	5–10 мин	0,5				
13	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,5 : 0,00625	Ацетон	25	2–3 дня	0	–	–	–	–
14	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,5 : 0,0125	Ацетон	25	1 день	0	–	–	–	–
15	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,5 : 0,025	Ацетон	25	2 ч	0	–	–	–	–
16	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,5 : 0,075	Ацетон	25	15 мин	0	–	–	–	–
17	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,625 : 0,0125	Ацетон	25	6 ч	0	–	–	–	–
18	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	2 ч	0	–	–	–	–
19	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	3–5 мин	0	0,17–0,19	90	878	–

19*	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	5–10 мин	0	0,17–0,19	90	867	–
20	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	5	5–10 мин	0,5	0,06 – 0,07	10	–	–
21	Si(OMe) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	–25	1 ч	0,5	0,06–0,07	10	–	–
22	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	5	5–10 мин	0,5	0,17–0,19	90	–	–
23	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	–25	80 мин	0,5	0,17–0,19	90	–	–
24	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Метанол	25	10–15 мин	0	0,17–0,19	80	–	–
25	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Этанол	25	10–15 мин	0	0,17–0,19	75	–	–
26	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	MeCN	25	10–15 мин	0	0,17–0,19	75	–	–
27	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Диоксан	25	20–30 мин	0	0,19–0,21	70	–	–

28	Si(OMe) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	ДМСО	25	20–30 мин	0	0,45	50	–	–
29	Si(OEt) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	25	10–15 мин	1	0,06–0,07	10	1053	–
29*	Si(OEt) ₄ , 1	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	25	15–25 мин	1	0,06–0,07	10	1024	–
30	Si(OEt) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	10–15 мин	0,5	0,17–0,19	90	923	–
30*	Si(OEt) ₄ , 5	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	35–45 мин	0,5	0,17–0,19	90	984	–
31	Si(OMe) ₄ , 4,2 + MeSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	30 мин	1	0,20–0,22	90	1240	140
31*	Si(OMe) ₄ , 4,2 + MeSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	60 мин	16–24	0,20–0,22	88	1264	139
32	Si(OMe) ₄ , 4,2 + EtSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	1,5 ч	4	0,23–0,25	80	1024	145

32*	Si(OMe) ₄ , 4,2 + EtSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	5 ч	16–24	0,23–0,25	–	–	–
33	Si(OMe) ₄ , 4,2 + VinSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	0,5 ч	4	0,19–0,21	85	1181	150
33*	Si(OMe) ₄ , 4,2 + VinSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	3 ч	16–24	0,19–0,21	–	–	–
34	Si(OMe) ₄ , 4,2 + PhSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	6 ч	12	0,28–0,30	60	947	160
34*	Si(OMe) ₄ , 4,2 + PhSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	12 ч	16–24	0,28–0,30	–	–	–
35	Si(OMe) ₄ , 4,2 + OctylSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	8 ч	12	0,42	15	824	165
35*	Si(OMe) ₄ , 4,2 + OctylSi(OMe) ₃ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	15 ч	16–24	0,42	–	–	–
36	Si(OMe) ₄ , 3,6 + MeSi(OMe) ₃ , 1,8	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	1,5 ч	12	0,22–0,24	85	985	150

36*	Si(OMe) ₄ , 3,6 + MeSi(OMe) ₃ , 1,8	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	5 ч	16–24	0,22–0,24	85	973	150
37	Si(OMe) ₄ , 2,8 + MeSi(OMe) ₃ , 2,8	1 : 0,375 : 0,0375	Ацетон	25	1 ч	12	0,22–0,23	35	820	160
37*	Si(OMe) ₄ , 2,8 + MeSi(OMe) ₃ , 2,8	1 : 0,375 : 0,075	Ацетон	25	4 ч	16–24	0,22–0,24	35	817	160
38	Si(OMe) ₄ , 2 + MeSi(OMe) ₃ , 4	1 : 0,375 : 0,0375	Ацетон	25	36 ч	12	0,22–0,24	30	804	160
38*	Si(OMe) ₄ , 2 + MeSi(OMe) ₃ , 4	1 : 0,375 : 0,0375	Ацетон	25	4 дня	16–24	0,22–0,24	–	–	–
39	Si(OMe) ₄ , 2 + MeSi(OMe) ₃ , 4	1 : 0,375 : 0,0375	Ацетон	50	20 ч	–	–	–	–	–
40	Si(OMe) ₄ , 2 + MeSi(OMe) ₃ , 4	1 : 0,375 : 0,0375	ДМСО	100	20 мин	–	–	–	–	–

41	Si(OMe) ₄ , 4,4 + Me ₂ Si(OMe) ₂ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	1 ч	12	0,20–0,22	77	1050	155
41*	Si(OMe) ₄ , 4,4 + Me ₂ Si(OMe) ₂ , 1,1	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	2 ч	16–24	0,20–0,22	77	1016	155
42	Si(OMe) ₄ , 4 + Me ₂ Si(OMe) ₂ , 2	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	18 ч	24	0,21–0,23	40	832	160
42*	Si(OMe) ₄ , 4 + Me ₂ Si(OMe) ₂ , 2	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	Гель не образуется	–	–	–	–	–
43	Si(OMe) ₄ , 4 + Me ₂ Si(OMe) ₂ , 2	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	50	1.5 ч	–	–	–	–	–

5	44	$\text{Si}(\text{OMe})_4, 4$ + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2, 2$	1 : 0,625 : 0,025	ДМСО	100	15 мин	-	-	-	-	-
	45	$\text{Si}(\text{OMe})_4, 4,2$ + $\text{MeSi}(\text{OEt})_3, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	20 мин	-	-	-	-	-
10	45*	$\text{Si}(\text{OMe})_4, 4,2$ + $\text{MeSi}(\text{OEt})_3, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	1 ч	-	-	-	-	-
	46	$\text{Si}(\text{OEt})_4, 4,2$ + $\text{MeSi}(\text{OEt})_3, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	2 ч	-	-	-	-	-
15	46*	$\text{Si}(\text{OEt})_4, 4,2$ + $\text{MeSi}(\text{OEt})_3, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	6 ч	-	-	-	-	-
20	47	$\text{Si}(\text{OMe})_4, 4,4$ + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	2 ч	-	-	-	-	-
	47*	$\text{Si}(\text{OMe})_4, 4,4$ + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	12 ч	-	-	-	-	-
25	48	$\text{Si}(\text{OEt})_4, 4,4$ + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	6 ч	-	-	-	-	-
30	48*	$\text{Si}(\text{OEt})_4, 4,4$ + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2, 1,1$	1 : 0,625 : 0,025	Ацетон	25	48 ч	-	-	-	-	-

* Данные относятся к аэрогелям, полученным по способу-прототипу.

(57) Формула изобретения

- 35 1. Способ получения аэрогелей на SiO_2 -основе, включающий: золь-гель процесс гидролитической поликонденсации $\text{Si}(\text{OR}')_4$ и их смесей с $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ или $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$, где $\text{R}'=\text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{Me}(\text{CH}_2)_7, \text{Ph}$, в присутствии $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве катализатора при мольном соотношении SiOR' -группа: $\text{H}_2\text{O}:\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, составляющем
40 1:(0,125-0,625):(0,00625-0,300), в органическом растворителе при $-25 \dots 100^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении; «созревание» образовавшегося геля в условиях проведения золь-гель процесса и последующую сушку его в сверхкритическом диоксиде углерода.
2. Способ по п. 1, в котором мольное соотношение $\text{Si-OR}'$ -группа: $\text{H}_2\text{O}:\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ предпочтительно составляет 1:0,375:0,075 при концентрации силана 1 моль/кг и 1:0,625:
45 0,025 при концентрации силана 5 моль/кг.
3. Способ по п. 1, в котором золь-гель процесс и «созревание» геля предпочтительно проводят при 25°C .
4. Способ по п. 1, в котором золь-гель процесс и «созревание» геля предпочтительно

проводят в ацетоне.

5

10

15

20

25

30

35

40

45