

Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Лебедев Игорь Витальевич**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙ-  
РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ И  
КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ**

05.17.08 — Процессы и аппараты химических технологий

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и  
комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,  
проф. Меньшутин Н.В.

**Москва – 2018**

## Оглавление

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Оглавление .....                                                                                                                                 | 2  |
| Введение.....                                                                                                                                    | 5  |
| Глава 1. Литературный обзор.....                                                                                                                 | 13 |
| 1.1. Типы и основные характеристики аэрогелей.....                                                                                               | 13 |
| 1.2. Методы получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.....                                                     | 18 |
| 1.3 Моделирование структуры и прогнозирование свойств аэрогелей.....                                                                             | 26 |
| 1.3.1 Моделирование структур на наноуровне .....                                                                                                 | 27 |
| 1.3.2 Моделирование структур на мезоуровне .....                                                                                                 | 35 |
| 1.3.3 Модели, описывающие пористые тела .....                                                                                                    | 44 |
| 1.3.4 Прогнозирование теплопроводности аэрогелей.....                                                                                            | 48 |
| 1.3.5 Прогнозирование механических свойств аэрогелей .....                                                                                       | 52 |
| 1.4 Постановка цели и задач работы .....                                                                                                         | 55 |
| Глава 2. Комплексные исследования структур кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей и их физико-химических свойств..... | 57 |
| 2.1 Процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.....                                                                          | 57 |
| 2.2 Процесс получения кремний-углеродных аэрогелей.....                                                                                          | 61 |
| 2.3 Характеристики кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей .....                                                                            | 62 |
| 2.4 Характеристики кремний-углеродных аэрогелей.....                                                                                             | 80 |
| Глава 3. Компьютерное моделирование наноструктур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.....                                               | 88 |
| 3.1 Описание клеточно-автоматных моделей и алгоритмов генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей .....                      | 88 |

|                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.1 Модель на основе метода перекрывающихся пор.....                                                                                                                      | 88  |
| 3.1.2 Модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией.....                                                                                     | 91  |
| 3.2 Методы оценки структурных характеристик модельных структур .....                                                                                                        | 94  |
| 3.3 Вычислительный эксперимент по генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, проверка адекватности моделей.....                                       | 96  |
| Глава 4. Компьютерное моделирование структур кремний-углеродных аэрогелей .....                                                                                             | 108 |
| 4.1 Описание модели пиролиза кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и получение структуры кремний-углеродных аэрогелей .....                                          | 108 |
| 4.2 Вычислительный эксперимент по генерации структур кремний-углеродных аэрогелей, проверка адекватности моделей .....                                                      | 111 |
| Глава 5. Моделирование свойств кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.....                                                                       | 121 |
| 5.1 Разработка модели и алгоритма расчета теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.....                                           | 121 |
| 5.1.1 Описание модели и алгоритма расчета теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.....                                           | 121 |
| 5.1.2 Вычислительный эксперимент по прогнозированию теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, проверка адекватности моделей ..... | 126 |
| 5.2 Разработка модели и алгоритма расчета механических свойств кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.....                                       | 127 |
| 5.2.1 Описание модели и алгоритма расчета модуля Юнга кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей .....                                                                    | 127 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.2 Вычислительный эксперимент по прогнозированию модуля Юнга кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, проверка адекватности модели .....                                                                                                                        | 132 |
| 5.3 Выдача рекомендаций для получения аэрогеля с заданными свойствами..                                                                                                                                                                                                 | 133 |
| ВЫВОДЫ .....                                                                                                                                                                                                                                                            | 137 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                                                                                                                                                                                  | 139 |
| Приложение 1. Лабораторная методика получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического зольей ..... | 154 |
| Приложение 2. Лабораторная методика получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана .....                                           | 167 |
| Приложение 3. Лабораторная методика получения кремний-углеродных композитов путем пиролиза кремний-органических аэрогелей .....                                                                                                                                         | 180 |
| Приложение 4. Отдельные главы лабораторного регламента по получению кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.....                                                                                                                                                   | 193 |
| Приложение 5. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ .....                                                                                                                                                                                        | 251 |



## Введение

На сегодняшний день актуальной и приоритетной задачей является создание новых функциональных композиционных материалов с набором заданных свойств, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. Важно отметить, что процесс получения данных материалов должен соответствовать современным требованиям "зеленой" химии. На сегодняшний день не существует детального понимания взаимосвязи между структурой, химическим составом, условиями получения, физическими свойствами и структурными характеристиками функциональных композиционных материалов, поэтому задача получения новых функциональных композиционных материалов всегда связана с необходимостью проведения большого количества экспериментальных исследований, что ведет к большому количеству затрат финансовых и трудовых ресурсов. Современные аппаратные и программные средства и подходы к моделированию дают возможность получения адекватных модельных структур функциональных композиционных материалов и прогнозирования их свойств на различных уровнях (нано-, микро- и мезоуровне). Разработка математических и компьютерных моделей, способных прогнозировать свойства и характеристики функциональных композиционных материалов позволит резко сократить объем экспериментальных исследований и, как следствие, значительно ускорит и удешевит процесс разработки новых функциональных композиционных материалов. Математические модели, которые способны описывать процесс образования структур и свойства материалов на макроуровне, были широко исследованы на кафедре Кибернетики химико-технологических процессов (КХТП) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева [1-3]. Работа посвящена разработке процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей (КРФ) и получаемых из них пиролизом кремний-углеродных (КУ) аэрогелей, развитию моделей структур и свойств этих аэрогелей, с целью дальнейшего использования аэрогелей в качестве теплоизоляционных и сорбционных материалов.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены основные характеристики и свойства гибридных кремний-резорцинол-формальдегидных (КРФ) и кремний-углеродных (КУ) аэрогелей. Рассмотрены процессы получения гибридных КРФ аэрогелей и КУ аэрогелей. Рассмотрены методы моделирования структур пористых материалов на различных уровнях: нано- и мезоуровнях. Рассмотрены методы моделирования свойств пористых структур: теплопроводности, механических свойств. На основании обзора литературы были поставлены основные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных и аналитических исследований. Объектами исследований в данной работе являлись КРФ-аэрогели и КУ-аэрогели, полученные на их основе. Экспериментальные исследования можно разделить на: получение КРФ гелей совместным гидролизом органического и неорганического золь; сверхкритическая сушка КРФ гелей с целью получения КРФ-аэрогелей; пиролиз КРФ-аэрогелей с целью получения КУ-аэрогелей.

В ходе исследований было наработано 72 образца КРФ аэрогелей и 72 образца КУ аэрогелей (всего 144 экспериментальных образца), для которых были проведены аналитические исследования. Были проведены аналитические исследования их структурных (удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам) и физическо-механических свойств (истинная и кажущаяся плотности, теплопроводность, модуль Юнга). Выявлены основные закономерности между структурными характеристиками исследуемых аэрогелей и их физико-механическими-свойствами.

Структуры исследуемых аэрогелей представляют из себя кластеры, состоящие из первичных глобул, которые, в свою очередь, образуют вторичные кластеры большего размера. Характеристики полученных образцов были измерены в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты аналитических исследований были использованы при разработке допущений математических моделей и в рамках проверки адекватности моделей.

В третьей главе представлены разработанные клеточно-автоматные модели генерации структур КРФ аэрогелей: модель перекрывающихся пор и модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA).

Модель перекрывающихся пор предполагает размещение в заданном объеме вещества пор, количество и диаметр которых определяется из экспериментально полученного распределения пор по размерам, при этом расстояния между центрами пор не могут быть меньше определенной доли от суммы их радиусов. Модель позволяет учитывать при генерации структуры распределение пор по размерам экспериментального образца, что повышает точность моделирования.

Модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией соответствует классическому методу DLCA с той разницей, что в качестве начальных частиц, которые размещаются на поле и затем объединяются в единую структуру, принимаются не первичные глобулы, а вторичные кластеры, что более полно соответствует реальной физико-химической природе гибридных аэрогелей.

Адекватность модельных структур экспериментальным проверялась по двум параметрам: удельной площади поверхности и распределению пор по размерам. Для вычисления данных параметров в модельных структурах были использованы алгоритмы, разработанные к.ф.-м.н. Колнооченко А.В. в его диссертационной работе [4].

Было проведено сравнение обеих моделей, сформулированы их границы применимости. Обе модели позволяют генерировать структуры, точно повторяющие реальные образцы КРФ аэрогелей, что необходимо для следующих этапов моделирования: расчета свойств аэрогелей с использованием клеточно-автоматных моделей.

В четвертой главе представлена разработанная модель процесса пиролиза в КРФ аэрогелях. Модель позволяет генерировать структуры КУ аэрогелей на основе ранее сгенерированных структур КРФ аэрогелей. Основной идеей модели является удаление резорцинол-формальдегидной составляющей вдоль границы "вещество-пора" с вероятностью, рассчитанной по построенной эмпирической зависимости. Модель разработана с использованием клеточно-автоматного подхода. Модель позволяет генерировать структуры, точно повторяющие реальные образцы КУ аэрогелей.

В пятой главе представлены разработанные модели расчета свойств КРФ и КУ аэрогелей – теплопроводности и механических свойств. Приведены результаты вычислительных экспериментов по расчету теплопроводности и механических свойств. Приведены рекомендации для получения аэрогеля с требуемыми свойствами.

Разработанные клеточно-автоматные модели позволяют с высокой точностью рассчитывать теплопроводность и модуль Юнга модельных структур аэрогелей. Кроме того, разработанные модели позволяют по заданным значениям свойств (теплопроводности, механических свойств) получить структуру соответствующего им КРФ и КУ аэрогеля. Так как структура аэрогеля напрямую зависит от условий проведения золь-гель процесса, это позволит найти такие условия проведения процесса, которые позволят получить аэрогель с требуемыми свойствами.

**Цель работы** – разработка процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных (КРФ) и кремний-углеродных (КУ) аэрогелей с заданными характеристиками на основании результатов моделирования их структур и свойств.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Разработка процессов получения КРФ и КУ аэрогелей.
2. Исследование влияния параметров отдельных технологических стадий на структуру и свойства КРФ и КУ аэрогелей.

3. Моделирование структур КРФ аэрогелей с использованием клеточно-автоматных моделей на основе метода перекрывающихся пор и метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA), моделирование структур КУ аэрогелей.

4. Создание моделей и алгоритмов, проведение вычислительных экспериментов, анализ адекватности свойств КРФ и КУ аэрогелей: теплопроводности и механических свойств.

5. Исследование возможности применения разработанных моделей для получения аэрогелей с заданными свойствами.

В диссертации защищаются следующие положения.

Научная новизна:

Разработан процесс получения КРФ аэрогелей, изучено влияние разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры КРФ аэрогелей и их вторичных кластеров, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки.

Изучен процесс пиролиза КРФ аэрогелей и его влияние на структуру КУ аэрогелей, а также сделаны рекомендации по оптимальному выбору температурного режима пиролиза.

Разработаны оригинальные клеточно-автоматные модели для генерации структур гибридных КРФ аэрогелей на основе метода ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации и метода перекрывающихся пор, отличающиеся от ранее существующих моделей тем, что при моделировании учитывается наличие вторичных кластеров различного размера для органической и неорганической составляющих, что более полно соответствует реальной физико-химической природе гибридных аэрогелей и позволяет использовать эти модельные структуры как на нано-, так и на мезоуровне в дальнейших расчетах теплопроводности, механических свойств, заменяя натурный эксперимент вычислительным.

Разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур КУ аэрогель, в которой использованы данные по структуре КРФ

аэрогелей и алгоритм удаления резорцинол-формальдегидной составляющей вдоль границы "вещество-пора" с вероятностью, рассчитанной по построенной эмпирической зависимости, что позволяет отразить процесс замены кластера одного вещества на неравноценный кластер другого вещества (процесс пиролиза) с изменением характера распределения пор по размерам.

Разработаны оригинальные клеточно-автоматные модели для прогнозирования теплопроводности и механических свойств, в частности, модуля Юнга КРФ аэрогелей, позволяющие учитывать гетерогенную структуру аэрогеля, состоящую из пор, наполненных воздухом, и твердого каркаса органической и неорганической составляющих и их физико-механических свойств.

#### Практическая ценность:

Разработаны лабораторные методики по получению КРФ и КУ аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению КРФ аэрогелей.

Создан программный комплекс для проведения вычислительных экспериментов, который включает в себя следующие модули: 1) модуль генерации пористых структур КРФ аэрогелей с помощью двух моделей: модель на основе метода перекрывающихся пор и метода DLCA; 2) модуль генерации пористых структур КУ аэрогелей; 3) модуль расчета теплопроводности; 4) модуль расчета механических свойств.

#### На защиту выносятся.

Процесс получения КРФ аэрогелей путем совместного гидролиза органического и неорганического золь для получения монолитов.

Исследование влияния условий проведения золь-гель процесса на структуру и свойства КРФ и процесса пиролиза на характеристики КУ аэрогелей.

Модели и алгоритмы генерации двумерных и трехмерных структур КРФ аэрогелей на основе методов перекрывающихся пор и DLCA, разработанные с использованием клеточно-автоматного подхода.

Модель и алгоритм процесса пиролиза КРФ аэрогелей, разработанные с использованием клеточно-автоматного подхода, позволяющие получить структуры КУ аэрогелей.

Клеточно-автоматные модели и алгоритмы, которые позволяют прогнозировать теплопроводность и механические свойства КРФ и КУ аэрогелей с учетом структуры образца.

Результаты вычислительного эксперимента по генерации структур различных КРФ и КУ аэрогелей и прогнозированию их свойств (теплопроводности, механических свойств).

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается большой выборкой экспериментальных исследований структур КРФ и КУ аэрогелей с использованием общепринятых аналитических методов и современного оборудования; тестированием предлагаемых в работе моделей и алгоритмов на ряде модельных задач; проверкой адекватности разработанных моделей экспериментальным данным.

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 14.583.21.0014 "Улучшенные функционализированные кремневые аэрогели и полученные на их основе углеродные композиты: экспериментальные исследования и численное моделирование" 2016-2018г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0014.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на IX Научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации" (с международным участием) (Сочи, Адлер, Россия, 9-14 октября 2017), 18 International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 (Albena, Bulgaria, 30 June – 9 July, 2018), Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов" (Москва, Россия, 30 ноября – 1 октября 2017), Биотехнологии в комплексном развитии регионов (Москва, Россия, 15-17 марта 2016), Российско-швейцарский семинар "От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей" (Москва, Россия, 26-27 мая 2016), VIII Научно-практическая конференция с международным участием "Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные

основы, технологии, инновации" (с международным участием) (Зеленоградск, Калининградская обл., Россия, 14-19 сентября 2015).

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д.т.н., профессору Меньшутиной Н.В., академику РАН Мешалкину В.П., руководителю НИЧ РХТУ им. Д.И. Менделеева к.т.н. Иванову С.И., ведущему научному сотруднику НИЧ РХТУ им. Д.И. Менделеева к.т.н. Гордиенко М.Г., сотрудникам и аспирантам научной группы, принимавшим участие в обсуждении данной работы.



## Глава 1. Литературный обзор

В главе рассмотрены основные типы применяемых сегодня аэрогелей, при этом основной акцент делается на кремний-углеродных аэрогелях и кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелях.

В работе, были рассмотрены основные способы моделирования нанопористых структур, актуальных на сегодняшний день, и обоснована необходимость в модернизации классических алгоритмов генерации нанопористых материалов для того, чтобы иметь возможность генерировать адекватные структуры кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.

### 1.1. Типы и основные характеристики аэрогелей

Аэрогели относятся к новому классу высокопористых материалов. Они обладают низкой плотностью и теплопроводностью, имеют большую сеть открытых пор и высокое значение площади удельной поверхности.

Структура аэрогеля представляет собой кластер, состоящий из частиц микро- и наноразмеров. В большинстве случаев они имеют сферическую форму с диаметром от нескольких нм до десятков нм. Размер частиц зависит от типа аэрогеля и условий его получения. Частицы соединены в каркас, который занимает очень малую часть объема аэрогеля – от 0,2 до 15%. Благодаря такой структуре аэрогель обладает рядом важных свойств – низкой плотностью, высокими пористостью и удельной площадью поверхности. Пористость аэрогеля может превышать 90%[5]. Площадь удельной поверхности может достигать величины  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Данные свойства позволяют использовать аэрогели во многих областях науки и промышленности – в качестве тепло- и шумоизоляторов, газовых фильтров, адсорбентов, как носители веществ в фармацевтической промышленности, радиаторов в черенковских детекторах.

Особенности аэрогелей обусловлены процессом их получения: получение геля путем золь-гель процесса с последующим удалением жидкости путем

сверхкритической сушки. Последняя стадия – сушка геля, оказывает огромное влияние на конечную структуру получаемого материала.

По типу сушки образованного геля различают аэрогели, ксерогели и криогели. Структура аэрогеля содержит большое количество микропор, молекулы жидкости создают в них высокое давление. Например, в порах аэрогеля диоксида кремния с диаметром 2 нм молекулы воды создают давление порядка 20 кбар. По этой причине сушка гелей в атмосферном воздухе вызывает большие внутренние напряжения в его структуре, что может привести к сильному сжатию или разрушению структуры. Гель, высушенный в атмосферном воздухе, называется ксерогель. Ксерогель обладает достаточно высокой пористостью, но его плотность выше, а объем внутренних пор существенно ниже по сравнению с аэрогелем.

Криогели получают путем сублимационной сушки геля. В результате, происходит коллапс (схлопывание) макропор. Мезо- и микропоры при этом, как правило, не затрагиваются. Таким образом, увеличивается плотность структуры (уменьшается ее пористость).

Аэрогели получают путем сверхкритической сушки геля. Сверхкритический флюид (наиболее часто применяется диоксид углерода из-за легкости его перехода в сверхкритическое состояние) вытесняет жидкую фазу из геля, а сам флюид легко удаляется из пор структуры путем его перевода из сверхкритического состояния в газообразное. Благодаря этому в порах аэрогеля не создается избыточного давления, и их разрушения не происходит.

Как правило, аэрогели классифицируют, исходя из природы исходных веществ. Исходя из этой классификации аэрогели разделяют на неорганические, органические и гибридные аэрогели. Далее эти типы аэрогелей будут рассмотрены более подробно.

#### Неорганические аэрогели

Неорганическими называют аэрогели, структура которых состоит из неорганического вещества. Наиболее часто встречаются аэрогели на основе диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  (кремниевый аэрогель). Кроме него достаточно

распространены аэрогели на основе оксидов металлов такие, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.

Частицы, которые образуют структуру неорганических аэрогелей, как правило, моодисперсны и имеют размер от 2 до 20 нм в зависимости от условий проведения золь-гель процесса [5].

Процесс получения неорганических аэрогелей состоит из двух стадий:

– золь-гель процесс – формирование геля в среде растворителя. В результате данного процесса получают гидрогель – гель, поры которого заполнены растворителем. Основные структурные свойства конечного материала закладываются именно на этой стадии;

– процесс сверхкритической сушки. В результате из пор гидрогеля удаляется растворитель – получают аэрогель.

Перед сверхкритической сушкой гели подвергают процессу старения. В результате увеличивается прочность геля и, следовательно, уменьшается усадки во время последующей стадии сверхкритической сушки [6].

Наиболее широкое распространение среди неорганических аэрогелей получил аэрогель на основе диоксида кремния. В этом случае в качестве источника материала для получения аэрогеля используют различные силаны, например, тетраметоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Большую роль в золь-гель процессе играют используемые катализаторы. Они оказывают большое влияние на формируемую структуру геля. Это позволяет заранее задавать свойства конечного материала [7, 8].

Кремниевые аэрогели имеют мезопористую структуру со средним размером пор от 20 до 40 нм. Их площадь удельной поверхности изменяется от 250 до 800 м<sup>2</sup>/г.

#### Органические аэрогели

Как правило, органические аэрогели получают путем золь-гелевой полимеризации мономеров с альдегидами [9].

Органические аэрогели очень разнообразны и сильно различаются в зависимости от исходного материала. Структура органических аэрогелей может

быть образована как шарообразными частицами вещества, как было указано выше, так и быть волокнистой (например, аэрогели на основе целлюлозы).

Органические аэрогели обладают основными свойствами аэрогелей: высокой удельной площадью поверхности, системой открытых пор, низкой плотностью. При этом они обладают рядом важных качеств [10-17]:

- органические аэрогели обладают высокими показателями загрузки активных веществ;

- органические аэрогели могут обладать свойством биodeградируемости и биосовместимости. Например, аэрогели на основе полисахаридов или альгинатов. Такие аэрогели могут использоваться в качестве системы доставки лекарств.

Таким образом, органические аэрогели находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, в области косметологии и других отраслях.

Известны аэрогели на основе полисахаридов, альгината натрия, пектина, крахмала, хитозана, целлюлозы, резорцинол-формальдегидные аэрогели и других.

Резорцинол-формальдегидные (РФ) аэрогели наиболее изучены [9]. Они могут быть использованы для доставки фармацевтических веществ [18, 19], теплоизоляции [20, 21], адсорбции летучих соединений [22], звукоизоляции [23] и в катализе [24].

Отдельно стоит выделить углеродные аэрогели, которые получают путем контролируемого пиролиза (карбонизации) из резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Этот процесс ведет к обогащению твердого вещества углеродом и к формированию пористой структуры.

Образование пор происходит в результате удаления в процесса пиролиза летучих веществ. Однако процесс образования пор в этом случае может быть ограничен отложением ароматических соединений, которые также образуются в процессе пиролиза.

Углеродные аэрогели обладают более высокой удельной площадью поверхности по сравнению с резорцинол-формальдегидными аэрогелями. Из этого следует, что они имеют более широкую область применения. Углеродные

аэрогели применяют в качестве электродных материалов в топливных элементах [25], суперконденсаторов и батарей [26], адсорбентов [27, 28], наполнителей хроматографических колонок [29] и носителей катализаторов [30].

### Гибридные аэрогели

Гибридные аэрогели обладают структурой, которая образована двумя составляющими – органической и неорганической.

Основное преимущество гибридных аэрогелей заключается в том, что существует много способов улучшать их функциональные характеристики. Существуют различные способы получения гибридных аэрогелей – гидрофобизация, покрытие и уплотнение, совместное гелирование и др.

Среди гибридных аэрогелей самыми изученными являются аэрогели кремний/биополимер. Наиболее распространенными способами их получения являются химическая сшивка и совместное гелирование.

Технология совместного гелирования заключается в перемешивании зольей, содержащих органическую и неорганическую составляющие. Такая технология была впервые применена Левентисом в 2009 году для металлических и карбидных аэрогелей. В результате получают взаимопроникающие каркасы из органических и неорганических частиц, не приводя к образованию химических связей между компонентами.

Смешение с неорганическими компонентами такими, как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2$  позволяет усилить структуру каркаса аэрогеля. При этом аэрогель получает функциональные особенности неорганического компонента [31, 32]. Следует отметить, что свойства полученных гибридных аэрогелей не являются суммой свойств каждого из его компонентов [33].

Среди гибридных аэрогелей отдельно стоит отметить кремний-резорцинол-формальдегидные и кремний-углеродные аэрогели. На рисунках 1.1 и 1.2 представлены фотографии образца кремний-резорцинол-формальдегидного и кремний-углеродного аэрогеля и их СЭМ соответственно:

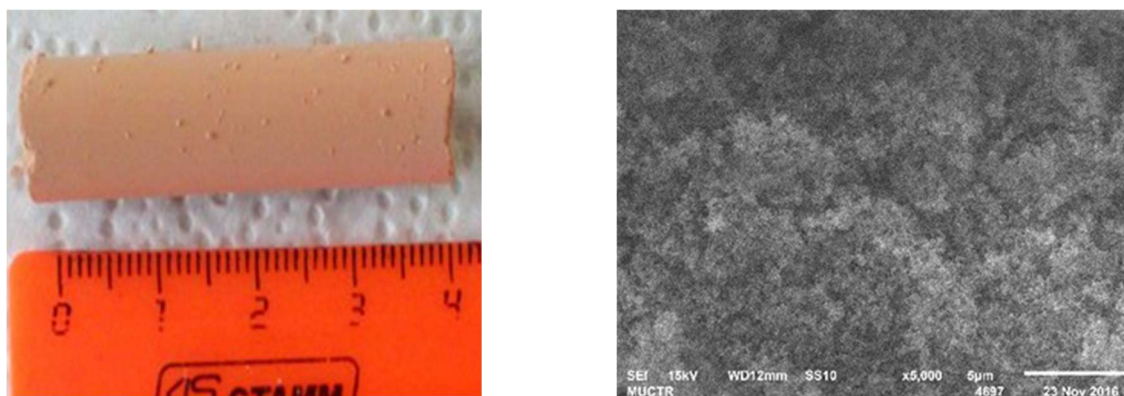


Рисунок 1.1 – Образец кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля (слева) и его СЭМ (справа)

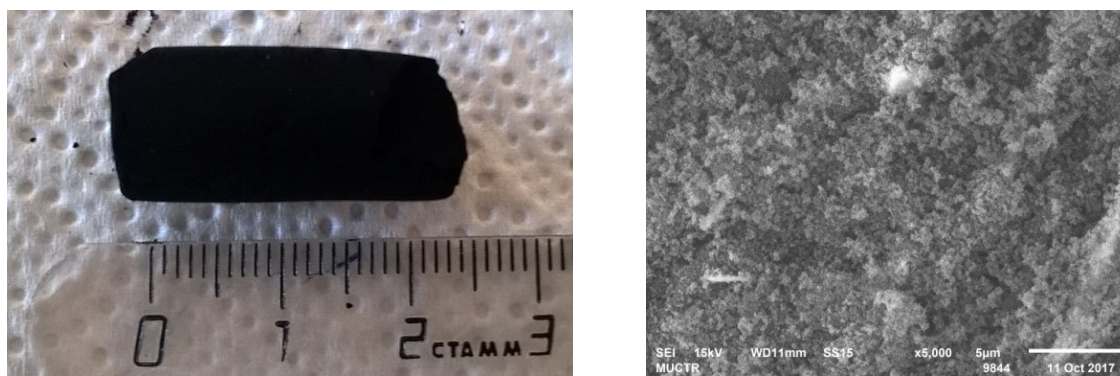


Рисунок 1.2 – Образец кремний-углеродного аэрогеля (слева) и его изображение СЭМ (справа)

Добавление кремния в структуру резорцинол-формальдегидных и углеродных аэрогелей сохраняет их свойства, при этом увеличивая площадь удельной поверхности. Кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели часто используются в качестве исходного вещества для кремний-углеродных аэрогелей, но также имеют и самостоятельное применение. В последнее время кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели находят свое применение в качестве сорбентов углекислого газа. [34, 35].

## 1.2. Методы получения кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

Процесс получения аэрогелей, как правило, включает в себя две основные стадии: формирование геля в среде соответствующего растворителя посредством

золь-гель процесса, после чего проводится процесс сушки в среде сверхкритического флюида.

### Получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

В случае кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей основные стадии их получения те же, но на стадии золь-гель процесса происходит формирование гелей двух составляющих – органической (резорцинол-формальдегид) и неорганической (кремний). Таким образом, золь-гель процесс для аэрогелей данного типа может проходить двумя способами: путем раздельного или совместного формирования золь. Именно на данной стадии закладываются основные свойства конечной структуры аэрогеля, например, удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам.

Свойства конечного КРФ аэрогеля напрямую зависят от условий проведения золь-гель процесса. Сюда входят набор источников диоксида кремния и резорцинол-формальдегида, набор катализаторов, выбор растворителя. В большинстве случаев образование гибридного кремний-резорцинол-формальдегидного геля включает в себя 3 механизма: образование геля на основе диоксида кремния и геля на основе резорцинол-формальдегида, которые протекают так же, как протекали бы в случае однокомпонентного геля, и механизм сшивки с образованием единой гибридной структуры. Таким образом, структура полученных гибридных аэрогелей схожа со структурой резорцинол-формальдегидных и кремниевых аэрогелей [36].

В качестве источника диоксида кремния, как правило, выступают различные силаны, например, ТЕОС и ТМОС. В качестве катализаторов выступают кислоты или щелочи (соответственно, различают получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей в присутствии кислотного или щелочного катализатора) [37].

При смешении золь в системе резорцинол-формальдегида и диоксида кремния может происходить два золь-гель процесса одновременно. Гидролиз алкоксильных групп в ТЕОС ведет к формированию  $\text{SiOH}$  и  $\text{SiOC}_2\text{H}_5$  групп и присутствию кислотного катализатора. Последующее добавление  $\text{HF}$  вызывает

реакцию поликонденсации данных групп. Резорцинол представляет из себя трифункциональный мономер и может полимеризоваться с формальдегидом при нормальных условиях, формируя трехмерную структуру [38]. В отличие от получения резорцинол-формальдегидных аэрогелей в присутствии основного катализатора [39], кислотный катализатор усиливает активность бензольного кольца и ускоряет формирование метиленовых мостиков между бензольными кольцами [40, 41]. Таким образом, кислотный катализатор ускоряет поликонденсацию резорцинола с формальдегидом и сшивание резорцинол-формальдегидных и кремниевых гелей. При этом в КРФ аэрогелях не всегда присутствует химическая сшивка между органической и неорганической составляющими. В работе [41] был предложен метод получения кремний-органического материала путем совместного гидролиза и поликонденсации в кислых условиях метилированного сополимера меламина и формальдегида и тетраэтоксисилана. Полученный гель сушили в среде сверхкритического диоксида углерода. Удельная площадь поверхности аэрогеля составляет 750 м<sup>2</sup>/г, а сам аэрогель имеет мезо- и макропористую структуру. Данный материал предложен в качестве полупродукта для получения кремний-углеродных материалов.

При получении кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей путем отдельного формирования золь – золи с органической и неорганической составляющими готовят по отдельности, а затем смешивают. В результате, в объединенном растворе происходит одновременное формирование структуры как из органической, так и из неорганической составляющих [42].

В случае совместного формирования золь, золи с органической и неорганической составляющими смешивают до начала золь-гель процесса. В работе [36] приведен типовой способ получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Аэрогели были получены из золя резорцинол-формальдегида (метод Левентиса [43-45]), где в качестве исходных реагентов было использовано 0,8г резорцинола, 1,1г 37% раствора формальдегида, 4,0г CH<sub>3</sub>CN и 30мг 38% раствора HCl в качестве катализатора (кислотный



катализатор) и золя кремния, где в качестве исходных реагентов было использовано 4,2г ТЕОС, 0,6г воды и 4,0г  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Золи были перемешаны до получения светло-красного цвета. Затем было добавлено 0,2 г 40% раствора  $\text{HF}$  в качестве второго кислотного катализатора. Смесь зольей была помещена в емкость из полипропилена, где выдерживалась при температуре 27 °С на протяжении 30 минут. Далее гель подвергали старению на протяжении 24 часов при комнатной температуре, после чего промывали в ацетоне для удаления воды и остаточных реагентов. Завершающим этапом была сушка геля в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Полученные аэрогели имели мезопористую структуру с цилиндрическими пораами диаметром 5-30 нм и значение удельной площади поверхности около 554  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Катализатор обеспечивает сшивку между органической и неорганической составляющими, но при определенном подборе источников диоксида кремния золь-гель процесс может происходить и без него. В работе [37] в качестве источника диоксида кремния был использован 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭОС) и 3-аминопропилтри-метоксисилан (АПТМОС). Кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели были получены путем совместного формирования зольей при отсутствии катализатора. Таким образом, использование данных силанов в качестве источника диоксида кремния позволило ускорить золь-гель процесс.

В работе [46] кремний-резорцинол-формальдегидный гель был получен методом совместного формирования зольей. Полученный гель был высушен с помощью тепловой сушки. В качестве источника диоксида кремния был использован ТЭОС. Был сделан вывод, что при увеличении количества ТЭОС по сравнению с резорцинолом и формальдегидом формирование связей между органической и неорганической составляющими было более эффективным. Однако, увеличение количества ТЭОС привело к увеличению усадки и кажущейся плотности полученных гелей. Кроме того, СЭМ изображения показали наличие макропор в структуре гелей, количество которых уменьшалось с увеличением количества ТЭОС. При минимальном количестве ТЭОС частицы

структуры имели средний диаметр 50 нм и размер макропор до 300 нм. Данные образца показали наилучшую механическую прочность и минимальную усадку.

Полученные из данных гелей кремний-углеродные аэрогели после пиролиза сохранили макропоры в своей структуре. Важным выводом является то, что органическая и неорганическая составляющая взаимодействовали друг с другом в отсутствие катализатора.

Таким образом, методы получения КРФ аэрогелей очень разнообразны и сильно зависят от условий проведения золь-гель процесса, позволяя получить аэрогели с очень разными свойствами.

### Методы сушки

Большое влияние на структуру и свойства кремний-резорцинол-формальдегидных гелей оказывает метод сушки. Ниже будет рассмотрено влияние различных видов сушки на резорцинол-формальдегидные и кремний-резорцинол-формальдегидные гели.

Среди трех видов сушки (тепловой, сублимационной и сверхкритической), сверхкритическая сушка является наиболее эффективной для получения резорцинол-формальдегидных и кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с мезопористой структурой. Ее недостатком является высокая стоимость проведения процесса. Сублимационная сушка является более дешевой, но полученные гели обладают худшими по сравнению со сверхкритической сушкой характеристиками.

Тепловая сушка является самой простой и дешевой, но из-за разрушения микро- и мезопор в результате поверхностного натяжения структура конечного материала обладает низкой площадью удельной поверхности и пористостью.

В работе [47] исследовано влияние метода сушки на структура и адсорбционную способность конечного материала. Ксерогели, полученные из резорцинол-формальдегидных гелей в результате тепловой сушки, имеют маленькую пористость и площадь удельной поверхности (меньше 900 м<sup>2</sup>/г). Сублимационная сушка позволила получить криогели с большой площадью удельной поверхности (свыше 2500 м<sup>2</sup>/г), полученные криогели были структурно

неустойчивы – удельная площадь поверхности уменьшалась со временем. В результате процесса сверхкритической сушки были получены аэрогели, имеющие промежуточное между ксерогелем и криогелем значение удельной площади поверхности (порядка 1000 м<sup>2</sup>/г).

В работе [48] резорцинол-формальдегидные гели, полученные в водной среде, сушили сублимационной сушкой до получения монолитного и высокопористого материала. Было выявлено, что сушка не повлияла на микро- и мезопористость. Основное влияние на данные характеристики оказывает количество реагентов и время проведения сушки.

Полученные резорцинол-формальдегидные ксерогели имели монолитную структуру и высокую прочность.

В работе [49] были получены аэрогели на основе метилтриметоксисилана-3-(2,3-эпоксипропокси)пропилтриметоксисилана с применением двухстадийного золь-гель процесса. Полученные гели были высушены двумя методами: сверхкритической сушкой и тепловой сушкой при температуре 50 °С. Авторами в ходе исследований было показано, что плотность аэрогелей, высушенных сверхкритической сушкой, составляет 0,18-0,31 г/см<sup>3</sup>; их удельная площадь поверхности лежит в районе 460 м<sup>2</sup>/г; общий объем пор составляет 1,24 см<sup>3</sup>/г. Что касается аэрогелей, высушенных тепловой сушкой, то их плотность составляла 0,25-0,42 г/см<sup>3</sup>; удельная площадь поверхности – 430 м<sup>2</sup>/г; общий объем пор – 1,22 г/см<sup>3</sup>, что незначительно отличает материалы друг от друга.

На основе проанализированных источников для КРФ аэрогелей можно сделать следующие выводы:

– Большое число исследований посвящено применению кремниевых аэрогелей в качестве изоляционных материалов с низкими значениями теплопроводности. Применение кремниевых аэрогелей в качестве изоляционных материалов, однако, сильно ограничиваются их низкой механической прочностью.

– Аэрогели можно сделать более прочными, если получить их в виде кремний-органических композитов. Это можно достичь путем функционализации

внутренней поверхности кремниевых аэрогелей органическими мономерами, путем использования на стадии синтеза со-прекурсоров с получением аэрогелей, в которых полимерные цепи встроены в кремниевую матрицу, путем совместного гидролиза и поликонденсации органических молекул и алкоксисиланов, методом пропитки органической матрицы силанами и рядом других способов. Аэрогели содержат в своей структуре систему открытых пор, большой объем мезопор и высокую удельную площадь поверхности. Благодаря этому во многих работах их рассматривают как перспективные сорбенты.

– Кремний-органические аэрогели также могут применяться в качестве материалов для получения кремний-углеродных композитов путем высокотемпературной обработки материала в среде инертного газа (пиролиз). Можно предположить, что пиролиз кремний-органических аэрогелей позволит получить кремний-углеродные композиты с требуемой микро- и мезопористой структурой, сочетающей в себе преимущества кремниевых аэрогелей, так и активированных углей, широко применяемых в промышленности сегодня.

#### Получение кремний-углеродных аэрогелей

Кремний-углеродные и углеродные аэрогели могут быть получены как из природных источников, так и в процессе пиролиза органических и гибридных аэрогелей. В процессе пиролиза структурные характеристики исходных аэрогелей, такие как удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам, значительно изменяются. Кремний-углеродные аэрогели получают путем пиролиза полученных ранее кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Структурные характеристики полученных таким способом кремний-углеродных аэрогелей напрямую зависят от характеристик исходных кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей [46] и режима, при котором проводился пиролиз (температура, среда, скорость изменения температуры).

В работе [36] кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели были подвергнуты пиролизу в среде азота при температуре 700 °C в течение 2 часов при скорости повышения температуры 1 °C/мин. Структура полученных кремний-углеродных аэрогелей представляла из себя трехмерную сеть перекрывающихся

частиц углерода и кремния. Был сделан вывод, что структуры полученных кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей представляют собой неупорядоченную трехмерную сетку частиц, подобную структуре аэрогеля из диоксида кремния [36].

В работе [46] были получены образцы кремний-органических материалов на основе резорцинола, формальдегида и ТЭОС, с различным соотношением данных компонентов. Образцы были подвергнуты пиролизу с получением кремний-углеродного композита, характеризующегося кажущейся плотностью равной  $0,552 \text{ г/см}^3$  и удельной площадью поверхности равной  $620 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В работе [50] описан метод получения углеродного материала с упорядоченной пористой структурой, заключающийся в формировании резорцинол-формальдегидного геля из водного раствора с использованием глютаминовой кислоты в качестве катализатора и поверхностно-активного вещества (ПАВ) F127 для формирования упорядоченной структуры за счет формирования коллоидной системы. Получаемый осаждением материал сушат при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  и подвергают пиролизу. Авторами показано, что размер пор углеродного материала после пиролиза напрямую зависит от температуры пиролиза. Удельная площадь поверхности получаемых углеродных материалов составила  $630\text{-}730 \text{ м}^2/\text{г}$  при относительно небольшом суммарном объеме пор  $0,44\text{-}0,61 \text{ см}^3/\text{г}$ . Преимуществом предложенного метода является его простота, доступность и относительная безопасность используемых реагентов и масштабируемость процесса.

В работе [51] рассмотрено последовательное получение высокопористых углеродных материалов с удельным объемом пор до  $2600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Последовательность стадий включает: получение геля на основе резорцинола, формальдегида и двух разных аminosиланов; тепловая сушка геля в течение 10 часов при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; пиролиз при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ; удаление кремния из полученных структур. Полученный в результате углеродный материал был использован в установке для опреснения воды и показал сорбционную емкость по

ионам хлора равную 10,54 мг/г, а также возможность его регенерации в течении как минимум шести циклов сорбции-десорбции.

В работе [52] авторами было проведено исследование влияния вида источника кремния при получении кремний-органических аэрогелей на основе резорцинола и формальдегида на формируемую структуру композита, а также на структуру материалов в случаях проведения пиролиза и удаления кремния из углеродного каркаса кремний-углеродных композитов. В качестве источников кремния были взяты различные мольные соотношения аминопропилтриэтоксисилана и ТЭОС. Аэрогель получали одностадийным золь-гель процессом и сушили в среде сверхкритического диоксида углерода. Пиролиз проводили в течение 5 часов в атмосфере азота при температуре 1500 °С. Удельная площадь поверхности полученных кремний-органических аэрогелей лежит в диапазоне 280-530 м<sup>2</sup>/г, а соответствующих кремний-углеродных композитов – 550-960 м<sup>2</sup>/г.

В целом, стоит отметить, что полученные в результате пиролиза КУ аэрогели существенно изменяют свои свойства. Кремний-углеродные композиты будут обладать высокой сорбционной емкостью в пределах четко заданного диапазона относительной влажности и улучшенной химической стабильностью при проведении ряда циклов сорбции-десорбции, вследствие их инертной природы по отношению к парам воды и ряда других газов, в отличие от сорбентов на основе оксидов, таких как широко распространенные силикагели.

### 1.3 Моделирование структуры и прогнозирование свойств аэрогелей

Методы моделирования структур аэрогелей включают в себя как различные методы, воспроизводящие с определенными допущениями процесс гелеобразования, так и методы, реконструирующие конечную структуру [53].

Моделирование структур наноматериалов представляет из себя чрезвычайно сложную задачу. Это вызвано тем, что на молекулярном уровне невозможно применять законы механики, физики, гидравлики и сопротивления материалов, которые действуют на макроуровне. Вместо них начинают

действовать квантовые закономерности, которые приводят к совершенно неожиданным результатам с точки зрения классических представлений.

Ниже будут рассмотрены различные подходы к моделированию структуры твердых и пористых тел на различных уровнях.

### 1.3.1 Моделирование структур на наноуровне

Характеристические размеры структурных элементов наноматериалов составляют порядка сотен нанометров или меньше. Отсюда следует, что межфазные области, представляющие собой незначительную долю от объема в традиционных материалах с крупными микроструктурами, начинают играть существенную роль в определении физических и механических свойств в наноструктурированных материалах.

#### Квантово-механические методы

Базовыми элементами на квантовом уровне являются ядерные и электронные степени свободы. Путем решения уравнения Шредингера поведение степеней свободы может быть определено многочастичной волновой функцией. Некоторые базовые методы моделирования, называемые "методы из первых принципов" дают аппроксимационное решение данного уравнения, обычно используя приближение Борна-Оппенгеймера.

Задача квантово-механических вычислений из первых принципов состоит в решении уравнений квантовой механики и расчете поверхности потенциальной энергии системы, межмолекулярных связей, электронной конфигурации [54-63]. Потенциал взаимодействия между частицами соответствует закону Кулона и не содержит эмпирических параметров. Во многих случаях достаточно решить стационарную задачу для уравнения Шредингера. В приближении Борна-Оппенгеймера ядра считаются неподвижными или движущимися по классическим законам динамики. При моделировании электронной структуры молекул характерный пространственный масштаб имеет порядок  $10^{-10}$ , а масштаб по времени  $10^{-15}$  с.

Квадрат модуля волновой функции является плотностью вероятности обнаружения объекта в одном из чистых состояний. Если волновая функция

задана в  $n$ -мерном пространстве, тогда в каждой точке с координатами  $\vec{r}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , в определенный момент времени  $t$  она будет иметь вид  $\Psi(\vec{r}, t)$ . В этом случае уравнение Шредингера будет записываться как

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}, t) + E_p(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = t\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса частицы;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $\vec{r}$  – радиус-вектор точки  $n$ -мерного пространства  $\vec{r}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;  $E_p(\vec{r}, t)$  – внешняя по отношению к частице потенциальная энергия в точке  $\vec{r}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  в момент времени  $t$ .

Решение данного уравнения возможно только с использованием статистических методов с достаточно низкой точностью. Поэтому дальнейшая теория основана на массе предположений относительно формы решения. Представление решения в факторизованном виде – в виде произведения одноэлектронных волновых функций – приводит к уравнениям Хартри-Фока. В этом подходе волновая функция представляется в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций (детерминанта Слэтера), для которых получается система связанных уравнений, решаемая численными методами.

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_n, s_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_j(r_i, s_i)| \quad (1.2)$$

где  $\psi_j(r_i, s_i)$  – детерминант Слэтера.

Это нелинейные самосогласованные задачи, традиционно решаемые вариационными методами, методом Галеркина. При этом возможен лишь расчет системы, содержащей порядка 200 атомов [63, 64].

Методы из первых принципов обычно используются для расчета межатомного потенциала взаимодействия путем оптимизации энергии различных элементов (атомов, позиций). Следовательно, не требуются эмпирические или полуэмпирические данные, но существует необходимость в высоких вычислительных мощностях.

Одним из наиболее используемых на данном уровне методов является теория функционала плотности (density functional theory, DFT) [65-67].



Справедливость этого метода вытекает из взаимно однозначного соответствия между электронной плотностью системы и ее энергией основного состояния. Теория функционала плотности является эффективным квантово-механическим методом для исследования электронной структуры атомов, молекул и твердых тел. При этом она является более простой и требует меньших вычислительных ресурсов по сравнению с методами из первых принципов и полуэмпирическими квантово-механическими методами [68, 69]. Однако, несмотря на доказанное взаимно однозначное соответствие между электронной плотностью системы и ее энергией основного состояния, численное описание этого соотношения до сих пор не является определенным [70]. Поэтому разработка соответствующих функций, связывающих эти две величины, является одной из основных проблем при применении теории функционала плотности. В целом, расчеты геометрии основного состояния, частоты колебаний и энергетических барьеров показали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными результатами [71, 72]. К сожалению, требование больших вычислительных ресурсов ограничивает применение теории функционала плотности при описании наноструктур. Тем не менее, данные, полученные из квантово-механических расчетов могут быть использованы при переходе на следующий уровень моделирования [73, 74].

При описании наноструктур квантово-механические методы применяют для моделирования реакционных центров, которые выбираются заранее. В работе [75] методы квантовой механики были применены совместно с молекулярно-динамическими методами для расчета конфигурации молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ), которое применяется для модификации нанотрубок углерода, добавляемых в состав аэрогеля. В данном случае квантово-механическими методами были рассчитаны энергии взаимодействия поверхности углеродной нанотрубки и активных центров поверхностно-активного вещества.

#### Методы молекулярной динамики

Методы молекулярной динамики позволяют моделировать структуры на более крупном масштабе по сравнению с квантово-механическими методами. Они

пренебрегают рассмотрением электронных степеней свободы и заменяют их взаимодействием между атомами и молекулами.

Элементарными объектами в методах молекулярной динамики выступают атомы. Таким образом, модели включают в себя атомы, молекулы и кластеры этих объектов. Моделирование структур материалов на данном уровне преимущественно направлено на термодинамику и кинетику образования структуры и взаимодействия составляющих ее элементов.

В классических моделях электроны отсутствуют, а их влияние учитывается в межатомном потенциале  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , который описывает зависимость потенциальной энергии системы из  $N$  атомов от их расположения, определяемого радиус-векторами  $\vec{r}_i$ . Предполагается, что электроны приспосабливаются к изменениям положений атомов намного быстрее, чем происходит движение атомных ядер (приближение Борна-Оппенгеймера), а потенциальная энергия системы взаимодействующих атомов однозначно определяется положением атомов. Межатомные потенциалы обычно описываются аналитическими функциями, полученными на основе экспериментальных данных (таких как плотность, энергия связи, модули упругости, частоты колебаний, характеристики фазовых переходов и т.п.)

Методы молекулярной динамики позволяют предсказывать эволюцию взаимодействующих частиц (атомов, молекул, гранул и т.д.) во времени и определять соответствующие физические свойства системы [76, 77]. В частности, они дают такую информацию, как позиции атомов, их скорости и силы. Из этих данных с помощью статистической механики могут быть рассчитаны макроскопические свойства системы.

Методы молекулярной динамики обычно включают в себя следующие составляющие: набор начальных условий (например, начальные положения и скорости всех частиц в системе); потенциалы взаимодействия для представления сил среди всех частиц; эволюция системы во времени путем решения классических уравнений движения Ньютона для всех частиц в системе. Уравнение движения обычно записывается следующим образом:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1.3)$$

где  $\vec{F}_i$  – это сила, действующая на  $i$ -й атом или частицу в момент времени  $t$ , который определяется как отрицательный градиент потенциала взаимодействия  $U$ ,  $m_i$  – атомная масса, а  $\vec{r}_i$  – положение атома. Моделирование включает в себя правильный выбор потенциалов взаимодействия, численное интегрирование, периодические граничные условия и контроль давления и температуры для получения физически значимых термодинамических ансамблей. Потенциалы взаимодействия вместе такими параметрами, как поле сил, детально описывают как взаимодействуют частицы в системе, т.е., как потенциальная энергия системы зависит от положения частиц в ней. Поле сил может быть получено с использованием квантово-механических расчетов из первых принципов, эмпирических (потенциала Леннарда-Джонса, Морзе или Борна-Майера) или квантово-эмпирических методов (модель погруженного атома). Критерии выбора поля сил включают в себя точность и скорость расчетов. Потенциал взаимодействия может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = & \sum_{i_{\text{св}}}^{N_{\text{св}}} U_{\text{св}}(i_{\text{св}}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \sum_{i_{\text{угл}}}^{N_{\text{угл}}} U_{\text{угл}}(i_{\text{угл}}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c) + \\ & + \sum_{i_{\text{торс}}}^{N_{\text{торс}}} U_{\text{торс}}(i_{\text{торс}}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d) + \sum_{i_{\text{инв}}}^{N_{\text{инв}}} U_{\text{инв}}(i_{\text{инв}}, \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d) + \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{\text{vdw}}(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{\text{элект}}(i, j, \vec{r}_a, \vec{r}_b), \end{aligned} \quad (1.4)$$

Первые четыре слагаемых представляют собой связанные взаимодействия, т.е. растяжение связей  $U_{\text{св}}$ , углы связей  $U_{\text{угл}}$  и торсионный угол  $U_{\text{торс}}$ , обратное взаимодействие  $U_{\text{инв}}$ , а последние два слагаемых – не связанные взаимодействия, т.е. энергия Ван-дер-Ваальса  $U_{\text{vdw}}$  и электростатическая энергия  $U_{\text{electrostatic}}$ .  $\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \vec{r}_d$  – позиции атомов и частиц.  $N_{\text{св}}$ ,  $N_{\text{угл}}$ ,  $N_{\text{торс}}$  и  $N_{\text{инв}}$  отражает общее количество соответствующих взаимодействий в системе;  $i_{\text{св}}$ ,  $i_{\text{угл}}$ ,  $i_{\text{торс}}$  и  $i_{\text{инв}}$  – индекс взаимодействия соответствующего типа;  $i$  и  $j$  в Ван-дер-Ваальсовских и электростатических членах – индексы атомов, участвующих во взаимодействии.

Главным достоинством методов молекулярной динамики является то, что они дают полное описание поведения атомов системы в различных условиях без

необходимости делать допущения о механизмах и процессах, определяющих поведение и свойства материала. Методы молекулярного моделирования широко используются для понимания равновесных или неравновесных свойств множества физических систем [76, 78-81].

В работе [82] методы молекулярной динамики были применены для исследования передачи нагрузки между включениями графена и молекулами полиэтилена.

В работе [83] методы молекулярной динамики применили с целью изучения нанонаполнителей на основе углерода на кристаллизацию расплавов алканов. Авторы показали, что на кристаллизацию расплавов алканов существенное влияние оказывает форма нанонаполнителей. Например, углеродные нанотрубки вызывают более сильную кристаллизацию полимера по сравнению с углеродными наполнителями в форме листов.

В работе [84] было изучено взаимодействие полимеров, которые содержат третичные аминогруппы, полимерные цепи которых имеют форму дендримеров. Методы молекулярной динамики были применены для расчета профилей свободной энергии и определения структурной стабильности образуемых полимеров.

С другой стороны, ограничения по масштабу создают сложности при непосредственном прогнозировании макроскопических свойств материала. В основном моделирование с помощью методов молекулярной динамики направлено на исследование поведения отдельных элементов структур (нановолокон, наночастиц и т.д.). В этом случае полученных результатов недостаточно для прогнозирования макроскопического поведения и свойств материалов. Тем не менее, с ростом доступных вычислительных ресурсов методы молекулярной динамики позволяют включать все большее количество элементов структуры. Однако, несмотря на то, что сейчас возможно моделирование систем, содержащих более  $10^{12}$  атомов (что соответствует структуре с линейными размерами около 10 мкм) [85], в большинстве случаев моделируемые структуры

не превышают сотни нанометров, что очень мало по сравнению с реальными молекулярными системами.

Кроме того, время эволюции моделируемой системы очень мало по сравнению с временем эволюции реальных систем. Обычно все не связанные взаимодействия прерываются на определенном расстоянии, чтобы уменьшить требования к вычислительным ресурсам, хотя это понижает точность моделирования. Например, в системах, содержащих заряженные частицы, такое прерывание может привести к накоплению заряженных частиц в одном месте моделируемой системы [86].

### Метод Монте-Карло

Как уже было сказано, хотя методы молекулярной динамики дают детальное представление о молекулярной структуре материала и взаимодействиях частиц системы, они предъявляют высокие требования к вычислительным ресурсам.

Метод Монте-Карло [87] – это стохастический метод, который генерирует случайный ансамбль частиц системы. Как указывает Раабе [88], метод Монте-Карло включает в себя следующие шаги:

1. выдвигается вероятностная или статистическая гипотеза о физической модели, которую требуется подтвердить или опровергнуть в ходе испытаний;
2. выбранная модель решается путем стохастического численного эксперимента;
3. проводится статистическая обработка полученных в результате численного эксперимента данных, на основании которой делаются выводы.

В ансамбле с  $N$  атомами метод Монте-Карло предполагает создание новой конфигурации атомов путем произвольного или систематического перемещения одного атома из положения  $i$  в положение  $j$ . Из такого движения можно вычислить изменение конфигурации системы  $\Delta H$ :

$$\Delta H = H(j) - H(i) \quad (1.5)$$

где  $H(i)$  и  $H(j)$  – гамильтонианы, связанные с исходной и новой конфигурациями соответственно. Новая конфигурация затем оценивается в

соответствии со следующими правилами. Если  $\Delta H < 0$ , то движение атомов приведет систему к более состоянию с более низкой энергией, что является энергетически выгодным положением. Следовательно, такое изменение системы принимается, и перемещенный атом остается в своем новом положении. Если  $\Delta H \geq 0$ , изменение системы принимается только с определенной вероятностью  $p_{i \rightarrow j}$ , которая задается формулой

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Если новая конфигурация отклоняется, то система возвращается к предыдущему состоянию, после чего перемещается другой атом.

Метод Монте-Карло рассматривает всю совокупность возможных энергетических состояний атомов в молекуле. Таким образом, можно найти самое энергетически выгодное пространственное расположение молекул. Стоит отметить, что метод Монте-Карло не рассматривает движение молекул, а вероятностные расположения молекулярной системы – статистический ансамбль с заданным распределением, где параметром распределения выступает температура.

Недостатком данного метода является то, что его можно применить только к равновесным или близким к равновесным конфигурациям системы. Это обусловлено тем, что метод Монте-Карло рассматривает только такие варианты конфигурации системы, которые образуются статистический ансамбль, описываемый распределением Больцмана с температурой в качестве внешнего параметра. Принципиальным в определении молекулярной структуры является та точность, с которой можно рассчитать равновесие системы. Для одних систем, например протеинов, потенциальная поверхность имеет много слабоотличающихся минимумов. Это может привести к нахождению неправильной и, следовательно, неустойчивой конфигурации. Дополнительные проблемы возникают при попытках проследить временные шаги к иным конфигурациям [89].

### 1.3.2 Моделирование структур на мезоуровне

Основной проблемой при моделировании наноматериалов - разрыв между моделированием отдельных структурных элементов на уровне атомов и макроскопическими свойствами, которые определяются поведением групп структурных элементов. Моделирование на наноуровне не позволяет проводить прямой анализ свойств наноматериалов. Кроме того, сложную задачу представляет из себя перевод большого объема данных, которые генерируются при моделировании на наноуровне, в физические параметры материала, которые определяют его поведение на макроуровне. Эту проблему можно решить путем разработки мезоуровневых моделей.

На этом уровне система все еще слишком мала, чтобы ее можно было рассматривать на макроуровне, но слишком большая для эффективного моделирования с использованием наноуровневых методов. Мезоуровень может быть определен как промежуточный уровень, при котором возникают новые явления с их собственными характерными временными масштабами [90]. Стандартная стратегия перехода от наноуровневого к мезоуровневому методу – группирование атомов в более крупные объекты, называемых объединенными атомами или суператомами [91, 92].

Мезоуровневые модели обеспечивают связь между описанием структуры на нано- и макроуровнях. Такие модели обычно разрабатываются с использованием результатов моделирования на наноуровне и экспериментальных результатах. Моделирование на мезоуровне может быть выполнено для тех систем, которые содержат несколько элементов микро- или наноструктуры. Это дает возможность выделить структурные особенности, чтобы установить свойства материала на макроуровне.

Разработка моделей структуры на мезоуровне включает следующие шаги:

1. определение коллективных степеней свободы, которые относятся к изучаемому явлению и свойствам материала;

2. разработка набора правил, которые определяют поведение коллективных степеней свободы. Разработанный набор правил основан на результатах моделирования на наноуровне и/или экспериментальных данных;

3. разработка набора правил, который описывает изменение свойств элементов системы в зависимости локальных механических напряжений и термодинамических условий;

К основным методам моделирования на мезоуровне относятся методы Броуновской динамики, диссипативной динамики частиц, решеток Больцмана, теории Гинзбурга-Ландау, метод самогласованного поля. В данных методах система обычно моделируется с помощью описания поля или микроскопических частиц, которые неявно содержат описание молекул. Таким образом, указанные методы способны моделировать более крупные структуры по сравнению с методами наноуровня. В дополнение к указанным методам применение находят также методы, основанные на теории фазового поля: метод Кана-Иллиарда/Броуновской динамики [93-96] и теория самосогласованного поля/функционала плотности [97, 98]. Данные теории позволяют моделировать некоторые структурные особенности материалов, требуя небольшие вычислительные мощности. Кроме того, они составляют основу термодинамического анализа устойчивости дисперсии наночастиц в полимерной системе. Например, в работах [93, 94] Балаш разработал гибридный метод на основе методов Кана-Иллиарда и Броуновской динамики для моделирования ансамблей наночастиц в полимерных смесях. В разработанной модели фазовое разделение полимерной смеси описывается с помощью модели Кана-Хиллиарда, а движение наночастиц определяется с помощью броуновской динамики. Метод Кана-Иллиарда/Броуновской динамики применялся для моделирования ансамбля частиц с различными геометриями (наносфер [99], наностержней [93, 94] в двойных или тройных [95, 100, 101] полимерных смесях.

#### Метод броуновской динамики

Метод броуновской динамики похож на методы молекулярной динамики [102], но с введением нового допущения: явное описание молекул



растворителя, используемых в молекулярной динамике, заменяется их объединением в общую непрерывную фазу. Кроме того, внутренние движения молекул обычно игнорируются, что увеличивает возможное время эволюции моделируемой системы до микросекунд, в то время как для методов молекулярной динамики масштаб по времени ограничен несколькими наносекундами. Поэтому метод броуновской динамики особенно полезен для систем, где имеется большой промежуток времени, регулирующий движение различных компонентов. Таким образом, силы, действующие на частицы системы, могут быть записаны следующим образом:

$$F_i(t) = \sum_{j \neq i}^N F_{ij}^C - \gamma p_i + \sigma \zeta_i(t), \quad (1.7)$$

где  $F_{ij}^C$  – суммарная сила, действующая на частицу  $j$  со стороны частицы  $i$ ;  $p_i$  – импульс частицы;  $\zeta_i(t)$  – Гауссовский шум;  $\gamma$ ,  $\sigma$  – постоянные, являющиеся характеристиками системы. Одним из следствий этого приближения является то, что законы сохранения энергии и импульса в данном случае не сохраняются, что означает, что макроскопическое поведение системы не будет гидродинамическим. Кроме того, пренебрегают влиянием одной молекулы растворенного вещества на другую через поток молекул растворителя. Таким образом, броуновская динамика может воспроизводить только диффузионные свойства, но не свойства гидродинамического потока, так как модель не подчиняется уравнениям Навье-Стокса.

#### Метод диссипативной динамики частиц

Метод диссипативной динамики частиц был первоначально разработан Хугербрюгге и Кулманом [103]. Он может моделировать как ньютоновские, так и неньютоновские жидкости, в том числе полимерные расплавы и смеси на микроскопических длинах и временных масштабах. Базовым элементом модели в данном случае является не один атом или молекула, а ансамбль молекул (далее – частица).

Частицы в диссипативной динамике частиц описываются через их массу  $M_i$ , позицию  $r_i$  и момент  $p_i$ . Взаимодействие между двумя частицами  $i$  и  $j$  может быть определено как сумма консервативных  $F_{ij}^C$ , диссипативных  $F_{ij}^D$  и случайных  $F_{ij}^R$  сил [104-106]:

$$F_{ij} = F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R, \quad (1.8)$$

$$F_{ij}^C = \Pi_0 \omega_C(r_{ij}) e_{ij}, \quad (1.9)$$

$$F_{ij}^D = -\gamma \omega_D(r_{ij}) (e_{ij} p_{ij}) e_{ij}, \quad (1.10)$$

$$F_{ij}^R = \sigma \zeta_{ij} \omega_R(r_{ij}) e_{ij}, \quad (1.11)$$

где  $\Pi_0$  – постоянная, зависящая от степени возможного уплотнения потока;  $\gamma$  – коэффициент трения;  $r_{ij}$  – координаты частицы;  $p_{ij}$  – импульс частицы;  $\sigma$  – амплитуда шума;  $\zeta_{ij}$  – случайный шум;  $\omega_C, \omega_D, \omega_R$  – весовые коэффициенты;  $e_{ij}$  – безразмерная координата [106].

В то время как потенциалы взаимодействия в молекулярно-динамических методах являются полиномами высоких степеней расстояния  $r_{ij}$  между двумя частицами, в диссипативной динамике частиц потенциалы уменьшаются, чтобы аппроксимировать эффективный потенциал в масштабах микроскопической длины. Форма консервативной силы, в частности, выбирается так, чтобы линейно убывать с ростом  $r_{ij}$ . Таким образом, суммарная сила  $F_i(t)$ , действующая на частицу  $i$  в момент времени  $t$  будет равна

$$F_t(t) = \sum_{j \neq i} F_{ij}^C + \sum_{j \neq i} F_{ij}^D + \sum_{j \neq i} F_{ij}^R, \quad (1.12)$$

где  $F_{ij}^C$  – потенциальные силы;  $F_{ij}^D$  – диссипативные силы;  $F_{ij}^R$  – случайные силы.

Поскольку закон сохранения импульса выполняется, а силы являются парными, макроскопическое поведение частиц подчиняется уравнениям Навье-Стокса. Однако закон сохранения энергии не выполняется из-за присутствия диссипативных и случайных сил.

В работе [107] метод диссипативной динамики частиц был применен для моделирования пространственного расположения частиц в полимерных наноккомпозитах. Авторы показали зависимость сил, действующих в системе, от количества, вида упаковки и формы наполнителя (рассматривались частицы сферической и несферической формы). На рисунке 1.3 представлены результаты численного моделирования.

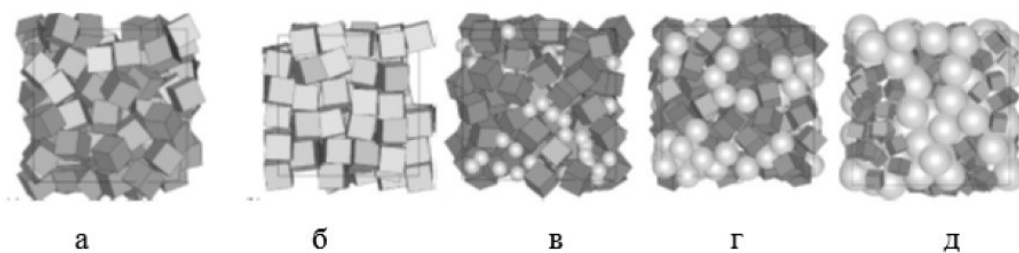


Рисунок 1.3 – Моделирование упаковки частиц наполнителя в полимерном нанокompозите

На рисунках 1.3а и 1.3б частицы наполнителя имеют несферическую форму; плотность упаковки имеет значение 0,58 для рисунка 1.3а и 0,73 для рисунка 1.3б. На рисунках 1.3в, 1.3г и 1.3д частицы наполнителя обладают несферической и сферической формой; плотность упаковки имеет значения 0,72, 0,68 и 0,71 соответственно.

В работе [108] метод диссипативной динамики частиц был использован для исследования влияния на скорость осаждения частиц, защищенных полимерной оболочкой, соотношения концентраций сополимеров и растворителя, растворимости сополимера, времени перемешивания. На рисунке 1.4 представлена эволюция системы, которая содержит растворитель, молекулы сополимера и наночастицы растворенного вещества.

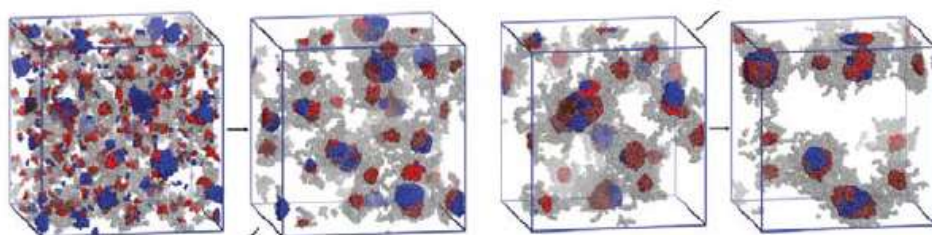


Рисунок 1.4 – Динамика обволакивания наночастиц с сополимером: голубым цветом обозначены наночастицы; красным – мономер 1; серым – мономер 2

Диссипативная динамика частиц имеет несколько преимуществ по сравнению с молекулярно-динамическими методами, например, для моделирования гидродинамического поведения системы требуется намного меньше частиц из-за большего размера частиц. Кроме того, его методика расчета сил позволяет делать более длительные шаги по времени.

### Метод решеток Больцмана

Метод решеток Больцмана [109] – еще один метод, который применяется для моделирования динамики в растворе. Метод решеток Больцмана основан на использовании клеточного газового автомата, который состоит из регулярной решетки с частицами, расположенными на узлах. Для клеточного газового автомата определен набор булевых переменных  $n_i(x, t)$  ( $i = 1, \dots, M$ ), описывающих перенос вещества, где  $M$  – число направлений скоростей частиц в каждом узле. Таким образом, уравнение клеточного газового автомата выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} n_i(x + e_i, t + 1) &= n_i(x, t) + \Omega_i(n(x, t)), \\ i &= (0, 1, \dots, M) \end{aligned} \quad (1.13)$$

где  $e_i$  – скорость частицы. Каждый шаг по времени может быть разделен на два подшага: поток, в котором каждая частица перемещается к ближайшему узлу в направлении своей скорости и столкновение, которое происходит, когда частицы, достигшие узла, взаимодействуют друг с другом, а затем изменяют направления своих скоростей.

Главной особенностью метода решеток Больцмана является замена переменных  $n_i$  функциями распределения частиц  $f_i = \langle n_i \rangle$ , где  $\langle \rangle$  – среднее значение ансамбля частиц, и пренебрежение движением отдельной частицы и взаимодействиями между двумя частицами в уравнении движения. Существует несколько путей, которыми можно получить уравнение решеток Больцмана либо из дискретной модели скорости, либо из кинетического уравнения Больцмана. Например, на основе дискретного кинетического уравнения для многокомпонентного потока уравнение решеток Больцмана может быть выражено как

$$\begin{aligned} f_i^\sigma(x + e_i \Delta x, t + \Delta t) - f_i^\sigma(x, t) &= \Omega_i(f_i^\sigma(x, t)), \\ i &= (0, 1, \dots, M; \sigma = 1, 2, \dots, S) \end{aligned} \quad (1.14)$$

где левая половина уравнения описывает изменения функции распределения в связи со свободным движением частиц, а правая половина содержит функцию столкновения  $\Omega$ , которая описывает изменения, связанные со

попарным столкновением частиц, и, в свою очередь, может быть приведена к линейной форме Батнагара-Гросса-Кука:

$$\Omega_i(f_i^\sigma(x, t)) = \frac{1}{\tau^\sigma} (f_i^\sigma(x, t) - f_i^{\sigma, \text{pab}}(x, t)), \quad (1.15)$$

$$i = (0, 1, \dots, M; \sigma = 1, 2, \dots, S)$$

где  $\tau^\sigma = \lambda^\sigma / \Delta t$  – безразмерная постоянная времени релаксации столкновения компонента  $\sigma$  жидкости,  $e_i$  – вектор скорости решетки, индекс  $i$  представляет собой направление скорости решетки,  $f_i^\sigma(x, t)$  – функция распределения частиц компоненты  $\sigma$  со скоростью  $e_i$  вдоль направления  $i$  в решетке  $x$  в момент времени  $t$ , а  $f_i^{\sigma, \text{pab}}(x, t)$  – соответствующая равномерная функция распределения.

В методе решеток Больцмана термодинамическое поведение системы может быть описано следующим образом:

$$U(\varphi) = U_{\text{ГЛ}}(\varphi) + \sum_{i=1}^N U_i(\varphi), \quad (1.16)$$

где  $U_{\text{ГЛ}}(\varphi)$  – свободная энергия Гинзбурга-Ландау, а  $U_i(\varphi)$  – потенциал, который описывает парное взаимодействие между  $i$ -й частицей и окружающей жидкостью:

$$U_{\text{ГЛ}}(\varphi) = \int dr \left( -\frac{\tau}{2} \varphi^2 + \frac{u}{4} \varphi^4 + \frac{k}{2} |\nabla \varphi|^2 \right), \quad (1.17)$$

где слагаемое  $\frac{k}{2} |\nabla \varphi|^2$  представляет величину свободной энергии, которая необходима для формирования взаимодействия жидкость-жидкость, а  $u > 0$  и  $k > 0$  – феноменологические параметры. Если  $\tau > 0$ ,  $U_{\text{ГЛ}}(\varphi)$  описывает только однородную фазу, если  $\tau < 0$ , он дает двух- или многофазную систему.

$$U_i(\varphi) = \int dr V_0 e^{-\left(\frac{|r-s_i|}{r_0}\right)} (\varphi(r) - \varphi(s_i))^2, \quad (1.18)$$

где  $s_i$  – позиция  $i$ -й частицы,  $N$  – общее количество частиц. Постоянная  $V_0 > 0$  характеризует силу парного взаимодействия, а  $r_0$  показывает его расстояние.

Метод решеток Больцмана целесообразнее всего применять для описания систем, которые не находятся в термодинамическом равновесии. Уравнение Больцмана используется для исследования теплопереноса и электрического

заряда в газах и жидкостях, из него можно вывести такие свойства, как эффект Холла, электропроводность, теплопроводность и вязкость. Уравнение применимо для разреженных систем, где время взаимодействия между частицами мало (гипотеза молекулярного хаоса).

Важным преимуществом метода решеток Больцмана является возможность внесения в численную модель микроскопических физических взаимодействий частиц жидкости. Метод решеток Больцмана может учитывать взаимодействие между частицами жидкости и моделировать микромасштабный механизм гидродинамического поведения.

Однако, его главным недостатком является то, что он может привести к физически необоснованным результатам, например, в случае высокой степени взаимодействия между частицами.

#### Метод Гинзбурга-Ландау

Метод Гинзбурга-Ландау представляет собой метод для моделирования структурной эволюции фазового разделения в полимерных смесях. Он основан на уравнении нелинейной диффузии Кана-Иллиарда-Кука для бинарной смеси и относится к более общим моделям фазового поля и реакционно-диффузионных моделей [110, 111]. Одним из способов упрощения данного метода — это использование уравнения нелинейной диффузии Кана-Иллиарда-Кука. Данное уравнение получено при следующем допущении: концентрации атомов, которые быстро меняются, заменяются на переменное поле усредненных значений избыточных концентраций атомов, которое меняется плавно. Данный способ используется для изучения влияния включений на расслаивание полимерной смеси и неравномерности полимерных нанокомпозитов, а также твердых тел, которые содержат включения [112-114].

Для несжимаемой бинарной смеси полимеров уравнение движения можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = \nabla \cdot M \nabla \frac{\delta U[\varphi(r, t)]}{\delta \varphi(r, t)} + \zeta(r, t), \quad (1.19)$$

Где  $\zeta(r, t)$  – тепловые помехи,  $U$  – свободная энергия, а подвижность  $M$  может зависеть от порядка параметра  $\varphi$ . Для бинарной смеси полимеров:

$$\frac{U[\varphi(r)]}{k_B T} = \int dr \left[ \frac{U_{FH}[\varphi(r)]}{k_B T} + k(\varphi) |\nabla \varphi(r)|^2 \right], \quad (1.20)$$

где  $U_{FH}(\varphi)$  – энергия смеси Флори-Хиггинса:

$$\frac{U_{FH}[\varphi(r)]}{k_B T} = \frac{\varphi}{N_A} \ln \varphi + \frac{(1 - \varphi)}{N_B} \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi(1 - \varphi) \quad (1.21)$$

где  $\chi$  является параметром энтальпического взаимодействия между двумя полимерными компонентами.  $N_A$  и  $N_B$  – количество сегментов в полимерах А и В соответственно. Модель Флори-Хиггинса имеет критическую точку  $\varphi_c = N_B^{1/2} / (N_B^{1/2} + N_A^{1/2})$  и  $\chi_c = (N_B^{1/2} + N_A^{1/2})^2 N_B^{1/2} / 2 N_A N_B$ . Если система смешивается при критической концентрации, когда  $\chi > \chi_c$ , то она является несмешиваемой.

В работе [112] было изучено влияние нанонаполнителя на расслаивание полимерной системы. Вычислительные эксперименты показали, что при сильном взаимодействии нанонаполнителя с аэрогелевым блоком, аэрогелевые блоки начинают собираться в агрегаты. Таким образом, образуются полимерные островки, т.е. начинается расслоение системы. В работе [113] авторы пришли к аналогичным выводам.

#### Метод самосогласованного поля

Данный метод является еще одним из подходов к исследованию наносистем и неоднородностей твердых тел, явлений агрегации [115-117]. Здесь состояние отдельной частицы сложной системы (атомного ядра, атома, раствора, молекулы и т.д.) определяется усредненным полем, которое создается всеми остальными частицами. Таким образом состояние каждой отдельной части системы согласуется с состояниями остальных частей. В этом случае основные физические величины получают как частный случай свободной энергии системы. Оператор Гамильтона решается с учетом положений теории флуктуаций Гаусса. Построение самосогласованного поля может осуществляться методом Хартри-Фока или прямым вариационным методом. Стоит отметить, что вычисления с

применением метода самосогласованного поля требовательны к ресурсам, особенно при расчете сложных атомов. Для них применяется другой метод – Томаса-Ферми. Обобщение метода Хартри-Фока, в котором учитываются волновые функции пар частиц, является метод Хартри-Фока-Боголюбова.

В работе [116] авторами было исследовано влияние на процесс адсорбции активного вещества на поверхность погруженного в раствор цилиндра длины цепи полимера и его концентрации. Авторами было показано, что в процессе адсорбции длина полимерной цепи увеличивается при увеличении радиуса обволакиваемого тела, однако у увеличения полимерной цепи есть предел.

### 1.3.3 Модели, описывающие пористые тела

Многие природные объекты, включая гели, обладают формой, которую невозможно описать геометрическими объектами [118]. Главным свойством, которое определяет их форму, является самоподобие. Такие объекты похожи сами на себя на разных масштабах. Такие объекты принято называть фракталами [119, 120]. Параметры таких объектов и условия их образования таковы, что основной вклад в перенос частиц дает диффузия.

Методы, позволяющие описывать образование таких объектов, моделируют агрегацию глобул или других частиц, составляющих структуру аэрогеля и относятся к методам моделирования на мезоуровне. По способу агрегации частиц при образовании структуры их можно разделить следующим образом:

#### Агрегация "частица – кластер" (particle-cluster aggregation, PCA)

В данной группе методов центр кластеризации (единичный кластер, частица, глобула) помещается на поле генерации, а остальные частицы (глобулы или более крупные образования) зарождаются в случайной точке на поле, где и начинается траектория их движения. Зарождение частиц может происходить только внутри области, ограниченной радиусом зарождения частиц.

Когда частица сталкивается с другой частицей или центром кластеризации, происходит агрегация, и частица становится частью кластера.

Траектория движения частица может проходить в пределах области, которая задается радиусом уничтожения. Когда частица выходит за пределы



данной области, частица уничтожается. Данный шаг способствует увеличению скорости выполнения алгоритма.

Группа методов "частица-кластер" позволяет выбрать путь, по которому движется частица. Классифицируя по данному признаку, можно выделить два метода: метод агрегации, ограниченной диффузией (Diffusion-limited aggregation, DLA), и баллистическая агрегация частица – кластер (Ballistic particle-cluster aggregation, BPCA).

В методе DLA моделируется траектория движения частицы, обусловленная диффузией. Частица появляется в случайном месте внутри области зарождения и двигается хаотично, меняя направление движения на каждом шаге своего пути [121]. DLA является простейшим методом, который описывает образование фрактальных структур (таких, как аэрогели). Он был предложен Виттенем и Сандерсом в 1981 году [122].

Метод описывает правила движения частиц, которые позволяют моделировать рост кластера. Следует отметить, что данный метод не рассматривает процессы образования самих частиц, а только их агрегацию. Преимущество метода DLA состоит в том, что он позволяет получить структурные данные геля - его топологию и строение, чего лишены макроскопические подходы [123, 124].

Одним из возможных вариантов метода DLA является метод диффузии, ограниченной реакцией (reaction-limited aggregation, RLA). Он отличается от DLA тем, что агрегация частиц зависит от заданных условий и не происходит при каждом столкновении частиц.

Метод BPCA похож на DLA. Его отличие от метода DLA заключается в траектории движения частицы: в методе BPCA частица, зародившись, движется прямолинейно в случайно выбранном направлении до столкновения с другой частицей и последующей агрегацией. Данный шаг уменьшает требование к вычислительным ресурсам, так как направление движения выбирается один раз, а частица агрегируется или выходит за границы радиуса уничтожения намного быстрее. Полученная с помощью данного метода структура является более

плотной по сравнению со структурой, полученной методом DLA, т.к. частица движется прямолинейно, а не моделирует броуновское движение, которое вносит большую разветвленность в структуру.

#### Агрегация кластер – кластер (cluster-cluster aggregation, CCA)

Методы частица-кластер находят широкое применение. Однако они плохо подходят для моделирования таких структур, как аэрогели [125]. Особенность группы методов "агрегация кластер-кластер" состоит в том, что все частицы (глобулы или кластеры) помещаются на поле сразу. Все частицы движутся внутри поля. При столкновении друг с другом частицы агрегируются в один кластер, который также движется и может агрегировать с другими кластерами [126]. Так происходит до тех пор, пока все частицы не агрегируют в единый кластер.

Как и в методах частица-кластер, может быть задано диффузионное и баллистическое движения частиц.

В случае диффузионного движения (метод кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией – Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA) направление движения частицы выбирается случайно на каждом шаге пути.

В случае баллистического движения (метод баллистической агрегации кластер-кластер – Ballistic cluster-cluster aggregation, BCCA) каждая частица (глобула, кластер) изначально имеет одинаковую скорость и случайно выбранное направление движения. Когда две частицы сталкиваются, то вычисляются новая скорость и направление, определяемые их массами (количеством глобул в кластере) и скоростями с помощью закона сохранения импульса .

#### Агрегация "частица – кластер" с несколькими центрами (multi particle-cluster aggregation, MultiPCA – MPCA)

Особенность данной подгруппы заключается в том, что она является переходной между агрегацией частица – кластер и кластер – кластер. Все методы, входящие в подгруппу PCA, можно реализовать со множеством центров кластеризации.

Использование подходов ВРСА и ВССА для моделирования аэрогелей и подобных им структур ограничено в связи с допущением о линейной траектории движения кластеров, что может привести к их некорректному размещению.

На рисунке 1.5 представлены трехмерные пористые структуры, полученные с помощью методов DLA, ВРСА и DLCA [127]:

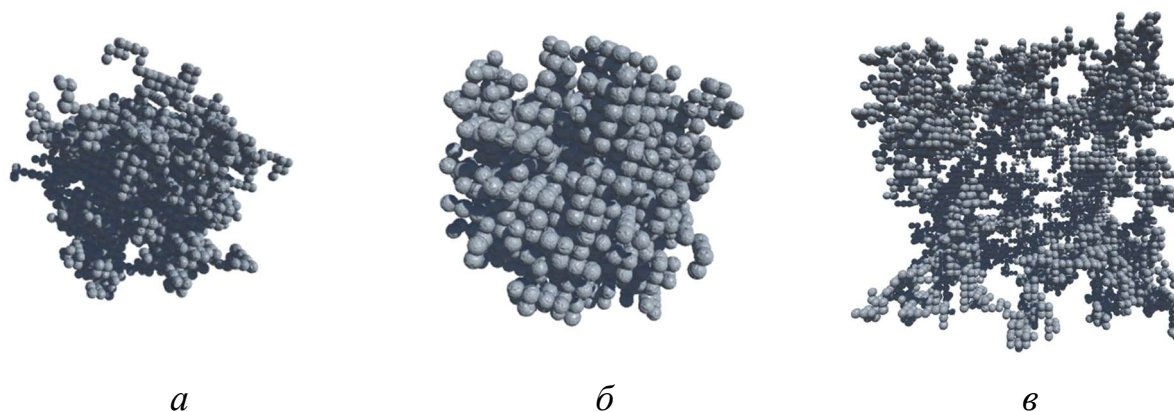


Рисунок 1.5 – Пористые структуры, полученные методами DLA (а), ВРСА (б) и DLCA (в)

Методы агрегации частиц позволяют получить адекватную модель структуры аэрогеля. Кроме того, эти методы дают широкие возможности для внесения различных модификаций, а также для внесения элементов из других методов, например, из методов молекулярной динамики [53, 125]. Наиболее часто для моделирования структуры в таких системах, как аэрогель, применяют методы кластер кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA) и кластер-кластерной агрегации, ограниченной реакцией (Reaction-limited cluster aggregation, RLCA).

#### Клеточно-автоматные модели

Наиболее распространенным способом реализации методов агрегации частиц является их реализация с помощью клеточно-автоматных моделей. Клеточный автомат – это подход к моделированию, который рассматривает объект моделирования как регулярную структуру двоичных конечных автоматов, которые находятся в одном из конечного множества состояний, и имеют одинаковые правила перехода, выраженные в виде функций от состояний соседних автоматов.

При моделировании с помощью клеточных автоматов пространство, в котором происходит моделирование, разбивается на решетку, состоящую из клеток (клеток). Каждая клетка в каждый момент времени имеет одно из определенных состояний. Состояние клетки задается в соответствии с набором правил. Клеточные автоматы позволяют задавать поведение сложной динамической системы с помощью локальных правил, что может упростить разработку модели и снизить требования к вычислительным ресурсам. Кроме того, в клеточно-автоматные модели легко можно вносить модификации, что существенно увеличивает их гибкость и универсальность.

#### 1.3.4 Прогнозирование теплопроводности аэрогелей

Теплопроводность является одним из наиболее важных свойств аэрогеля. Передача тепла в пористых средах таких, как аэрогель, описывается уравнением теплопроводности:

$$\nabla \vec{q} + \Phi = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.22)$$

где  $q$  – плотность теплового потока,  $\rho$  – плотность,  $c$  – удельная теплоемкость,  $\Phi$  – источник теплоты,  $T$  – локальная температура. Данное уравнение выражает закон сохранения энергии и уравнивает тепловые потоки через границы конечного объема.

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T, \quad (1.23)$$

где  $\lambda$  – трехмерный тензор теплопроводности. Данное уравнение является законом Фурье, который говорит, что плотность теплового потока пропорциональна локальному градиенту температуры и определяет теплопроводность  $\lambda$ . Источник теплоты  $\Phi$  описывает, например, влияние фазовых переходов или сорбционных процессов внутри аэрогеля, а также получение или потери, обусловленные термическим излучением. Термическое излучение имеет особое значение, т.к. его необходимо учитывать при теплопередаче в аэрогелях из диоксида кремния. Источник теплоты, описывающий термическое излучение, выражается следующей формулой:

$$\Phi = \nabla \vec{q}_r, \quad (1.24)$$

где  $q_r$  – плотность теплового потока излучения, который является решением уравнения лучистого теплопереноса. Для изотропного аэрогеля в том случае, если теплоперенос зависит только от локального градиента температуры, уравнение теплопроводности можно привести к виду

$$\nabla T = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.25)$$

где  $a = \lambda/(\rho \cdot c)$ . В этом случае экспериментально определенная теплопроводность является характеристикой материала аэрогеля и не зависит от условий ее измерения. В случае аэрогелей теплопередача через его твердую и газовую фазы на макроскопическом масштабе соответствует закону Фурье. Однако, для расчета радиационного теплопереноса необходимо различать простой случай диффузионного радиационного теплообмена, для которого все еще применим закон Фурье, и случай сложного нелокального радиационного теплообмена. Из-за малого размера пор в структуре аэрогеля, конвективный теплоперенос не должен учитываться даже в случае экстремальных условий.

В большинстве случаев теплоперенос внутри структуры аэрогелей основывается на 3 механизмах: теплоперенос в твердой структуре, теплоперенос в газовой фазе и лучистый теплоперенос.

#### Теплоперенос в твердой структуре

Теплоперенос в твердой структуре аэрогеля зависит от структурных характеристик, связности и химического состава аэрогеля. Тепло переносится диффундирующими фононами через структуру аэрогеля, в которой средняя длина свободного пробега фонона намного ниже размеров первичной глобулы. Внутри первичных глобул теплопроводность является характеристикой материала аэрогеля и описывается моделью Дебая [128]:

$$\lambda_0(T) = \frac{1}{3} \rho_0 \cdot c_v(T) \cdot l_{ph}(T) \cdot v_0(T), \quad (1.26)$$

где  $\lambda_0$  – теплопроводность твердой структуры аэрогеля,  $\rho_0$  – плотность материала аэрогеля,  $c_v$  – объемная теплоемкость,  $l_{ph}$  – усредненная по частоте длина свободного пробега фонона,  $v_0$  – средняя скорость упругих волн в материале аэрогеля.

При температурах выше 100 К влияние морфологии на теплопроводность твердой структуры может быть учтена с помощью не зависящего от температуры геометрического фактора  $G$  [129, 130]:

$$\lambda_s(T) = G(\rho) \cdot \lambda_0(T), \quad (1.27)$$

где  $G$  – зависящий от плотности коэффициент, который учитывает наличие тупиковых ветвей в структуре аэрогеля, увеличение удельной теплоемкости, вызванное увеличением площади удельной поверхности, извилистые ветви вдоль градиента температуры и структуру теплового потока в области соединения между первичными глобулами.

Зависимость теплопроводности твердой фазы от плотности аэрогеля может быть описана с помощью перколяционной теории [131]:

$$\begin{cases} \lambda_s(T) = \text{const} \cdot (f - f_c)^\alpha & \text{при } f \geq f_c \\ \lambda_s(T) = 0 & \text{при } f \leq f_c \end{cases} \quad (1.28)$$

где  $f$  – доля твердой фазы аэрогеля от его общего объема,  $f_c$  – порог перколяции доли твердой фазы аэрогеля от его общего объема,  $\alpha$  – степень. Для аэрогелей значение  $f_c$  близко к 0.

Для пористой среды, если допустить верность модели диффузии фононов, теплопроводность твердой структуры аэрогеля может быть получена по следующей формуле [132]:

$$\lambda_s(T) = \lambda_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{v}{v_0}, \quad (1.29)$$

где  $v$  – скорость звука в исследуемом пористом образце,  $v_0$  – скорость звука в материале пористого тела,  $\rho$  – кажущаяся плотность,  $\rho_0$  – истинная плотность.

#### Теплоперенос в газовой фазе аэрогеля

Поры аэрогеля имеют небольшой размер, из чего следует, что теплоперенос в газовой фазе внутри структуры аэрогеля меньше по сравнению с теплопереносом в свободном газе. Таким образом, аэрогель может иметь теплопроводность ниже теплопроводности воздуха (0,026 Вт/(м·К) при нормальных условиях.

Теплоперенос в газовой фазе характеризуется числом Кнудсена  $Kn$ , которое является отношением средней длины свободного пробега молекул газа  $l_g$  и эффективного размера пор  $D$ :

$$Kn = \frac{l_g}{D} \quad (1.30)$$

При  $Kn \gg 1$ : средний размер пор существенно ниже, чем средняя длина свободного пробега молекул газа. В этом случае молекулы газа сталкиваются преимущественно с твердым каркасом аэрогеля и вклад газовых молекул в результирующее значение коэффициента теплопроводности пропорционально их количеству, т.е. давлению газа.

При  $Kn \ll 1$ : средняя длина свободного пробега молекул газа намного меньше, чем средний размер пор. Молекулы газа сталкиваются преимущественно друг с другом, что является классическим случаем диффузионного теплопереноса [133]. Результирующий вклад молекул газа в коэффициент теплопроводности равен коэффициенту теплопроводности свободного газа.

При  $Kn \approx 1$ : молекулы газа сталкиваются как друг с другом, так и с твердым каркасом аэрогеля.

Все три случая могут описаны с помощью следующей формулы [134]:

$$\lambda_g(p_g, T) = \frac{\Pi \cdot \lambda_{g,0}(T)}{1 + 2\beta(T) \frac{l_g(T)}{D}} = \frac{\Pi \cdot \lambda_{g,0}(T)}{1 + 2\beta(T)Kn(T)} = \frac{\Pi \cdot \lambda_{g,0}(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p_g}} \quad (1.31)$$

где  $\Pi$  – мезо- и макропористость аэрогеля,  $\beta$  – коэффициент, зависящий от типа газа и температуры,  $p_{1/2}$  – давление газа, при котором теплопроводность равна половине от  $\lambda_{g,0}$ ,  $\lambda_{g,0}$  – теплопроводность несжатого свободного газа.

#### Лучистый теплоперенос

Характер лучистого теплопереноса внутри аэрогеля, т.е., является ли он диффузионным или не диффузионным, зависит от оптической плотности конкретного типа аэрогеля или, точнее, оптической плотности слоя аэрогеля  $\tau$  с его геометрической толщиной  $d$  [135]:

$$\tau(\Lambda) = \frac{d}{l_{pht}} = E^*(\Lambda) \cdot d = e^*(\Lambda) \cdot \rho \cdot d \quad (1.32)$$

где  $E^*(\Lambda)$  – эффективный коэффициент экстинкции,  $l_{phl}$  – средняя длина свободного пробега фотонов при длине волны  $\Lambda$ . Следовательно, оптическая плотность является статистической величиной, характеризующей то, как часто фотон со средней длиной свободного пробега  $l_{phl}$  взаимодействует с материалом на заданном расстоянии  $d$ . Удельный эффективный коэффициент экстинкции  $e^*$  зависит от длины волны и является характеристикой материала, т.е., зависит от химического соединения и структуры среды.

В случае аэрогелей с высокой оптической плотностью (большинство органических и углеродных аэрогелей) лучистый теплоперенос может быть описан с помощью диффузии фотонов. Фотоны взаимодействуют на короткой дистанции (по сравнению с размерами аэрогеля) с твердым каркасом аэрогеля. Диффузия фотонов может быть описана по аналогии с диффузией фононов:

$$q_r = -\lambda_r(T)\nabla T = -\frac{16}{3} \cdot \frac{n^2 T_r^3}{\rho \cdot e_R^*(T)} \nabla T \quad (1.33)$$

где  $\lambda_r(T)$  – лучистая теплопроводность,  $n$  – эффективный показатель преломления,  $\rho$  – плотность,  $e_R^*(T)$  – зависящий от температуры удельный эффективный коэффициент экстинкции,  $T_r$  – средняя температура.

#### Результирующая теплопроводность аэрогелей

Общая эффективная теплопроводность аэрогеля ( $\lambda_{eff}$ ), представляет собой сумму теплопереносов через газовую фазу материала ( $\lambda_g$ ), твердую фазу ( $\lambda_s$ ) и лучистый перенос тепла ( $\lambda_r$ ):

$$\lambda_{eff}(T, p_g) = \lambda_g(T, p_g) + \lambda_s(T) + \lambda_r(T) \quad (1.34)$$

Рассмотренные теоретические зависимости были использованы при разработке модели прогнозирования теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.

#### 1.3.5 Прогнозирование механических свойств аэрогелей

Аэрогели обладают относительно плохими механическими свойствами. Экспериментальные исследования показали, что модуль Юнга аэрогелей может падать до 4 порядков по сравнению с со сплошным телом из того же материала [136-139].



Зависимость механических свойств аэрогелей от их структуры до сих пор остается не до конца изученной из-за их неупорядоченной структуры и ограниченности измерительных средств [140, 141]. В работах [138, 142-144] было установлено, что механические свойства аэрогеля напрямую зависят от его плотности. Одним из основных механических свойств материалов, является модуль Юнга [145]. В работе [144] было показано, что для высокопористых материалов верно следующее соотношение между модулем Юнга и относительной плотностью:

$$E \propto \rho^m, \quad (1.35)$$

где  $E$  – модуль Юнга пористого тела,  $\rho$  – относительная плотность,  $m$  – степень. Такая зависимость модуля Юнга от пористости характерна для всех самоподобных тел, к числу которых относятся и аэрогели [146].

Степень  $m$  рассчитывается с использованием экспериментальных данных и принимает различные значения для разных диапазонов относительной плотности и материалов. В работе [147] значение  $m$  принимается равным 2. На практике эта величина, как правило, принимает более высокие значения. Например, для кремниевых аэрогелей значения  $m$  лежат в диапазоне от 2,97 до 3,8 [136, 137, 139, 148], а для резорцинол-формальдегидных и углеродных – 2,7 [141]. Существует несколько предположений о том, почему  $m$  принимает такие большие значения: непрочная связь между глобулами, ветвистость структуры [149], разрушение связей под воздействием нагрузки и формирование новых [150]. Наиболее распространенным является предположение о наличии свисающих ветвей в структуре аэрогеля, которые не несут на себе нагрузку [144].

Существует несколько методов, которые позволяют прогнозировать модуль Юнга высокопористых тел таких, как аэрогели. Наибольшее распространение на данный момент получили метод конечных [151], метод конечных объемов [140] и методы молекулярной динамики [152].

Метод конечных элементов заключается в дискретизации исследуемой системы на элементы. Каждый элемент моделируется отдельно с использованием соответствующих уравнений. Метод конечных элементов был успешно

использован в работе [141] для расчета модуля Юнга модельной структуры, полученной методом DLCA. Основным недостатком данного метода является то, что, несмотря на способность адекватно устанавливать зависимость между модулем Юнга и плотностью аэрогеля, он не способен корректно отобразить параметры материала. Таким образом, метод конечных элементов нельзя напрямую использовать для нахождения механических свойств аэрогеля [141].

Метод конечных объемов похож на метод конечных элементов с той разницей, что исследуемая система разделяется не на элементы, а на конечные объемы. Главным достоинством данного метода по сравнению с методом конечных элементов является корректное отображение размера образца, его морфологии и других параметров [141].

В работе [146] для моделирования механических свойств аэрогелей из диоксида кремния были использованы методы молекулярной динамики. На первом этапе с их помощью были получены модельные структуры аэрогелей. Ключевым параметром молекулярно-динамической модели является расчет межатомного потенциала. В данной работе были использованы расчеты из работ [153, 154]. Они учитывают как взаимодействие между двумя и тремя атомами:

$$V_{ij}^{(2)} = \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{r_{1s}}\right) - \frac{P_{ij}}{r_{ij}^4} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{r_{4s}}\right) \quad (1.36)$$

$$V_{ij}^{(3)} = B_{jik} f(r_{ij}, r_{ik}) (\cos \theta_{jik} - \cos \tilde{\theta}_{jik})^2 \quad (1.37)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $H_{ij}$  и  $\eta_{ij}$  – сила и порядок стерического отталкивания соответственно,  $Z_i$  – эффективный заряд  $i$ -го иона,  $P_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2)$  ( $\alpha$  – электрическая поляризуемость  $i$ -го иона),  $r_{1s}$  и  $r_{4s}$  – ограничивающие коэффициенты взаимодействий.  $B_{jik}$  – сила взаимодействия трех атомов,  $\theta_{jik}$  – угол между радиус-векторами атомов, например  $\vec{r}_{lj}$  и  $\vec{r}_{lk}$ . Функция  $f$  представляет эффект растяжения связей,  $\cos \theta_{jik}$  учитывает изгиб связей, а  $\tilde{\theta}_{jik}$  – угол соответствующего взаимодействия.

Следующим этапом был расчет механических напряжений при одноосном сжатии. В результате вычислительного эксперимента было установлено, что

модуль Юнга модельных образцов определяется степенной зависимостью от их относительной плотности, а значение степени было установлено равным 3,11.

Логическим продолжением работы [146] является работа [152]. В ней была предложена двухуровневая структура модельного образца для прогнозирования модуля Юнга. Такой подход уже был использован в [136], где показал такую же зависимость модуля Юнга от плотности, как и предыдущие модели. В работе [155] такая структура была использована для прогнозирования теплопроводности в аэрогелях из диоксида кремния. В работе [152] структура модельного образца имеет два уровня – на мезоуровне твердый каркас аэрогеля представляет собой структуру, подобную губке Менгера, ребра которой состоят из перекрывающихся сферических кластеров. Кажущаяся плотность таким образом, тоже на каждом уровне была своя –  $\rho_1$  и  $\rho_2$  соответственно. Согласно результатам вычислительных экспериментов, модуль Юнга модельных образцов зависит от плотности аэрогеля следующим образом:

$$E = 2,223 \cdot 10^{-6} (1 - P) \left( \frac{\rho_1}{1 - P_1} \right)^{3,168} \quad (1.38)$$

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - P) \left( 1 - \frac{\rho_2}{\rho_0} \right) \quad (1.39)$$

где  $P$  – пористость образца,  $\rho_0$  – истинная плотность аэрогеля,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – кажущиеся плотности на уровне 1 и 2 соответственно.

При использовании методов молекулярной динамики происходит генерация структуры на наноуровне, как уже было сказано выше. Расчет реакции образца на нагрузку также осуществляется с учетом сил взаимодействия между молекулами вещества. Методы молекулярной динамики позволяют адекватно прогнозировать модуль Юнга аэрогеля, но предъявляют большие требования к вычислительным ресурсам.

#### 1.4 Постановка цели и задач работы

На основе проведенного литературного обзора была сформирована цель работы: разработка процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных (КРФ) и кремний-углеродных (КУ) аэрогелей с заданными характеристиками на

основании результатов моделирования их структур и свойств. Для достижения цели были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Разработка процессов получения КРФ и КУ аэрогелей.
2. Исследование влияния параметров отдельных технологических стадий на структуру и свойства КРФ и КУ аэрогелей.
3. Моделирование структур КРФ и КУ аэрогелей.
4. Создание моделей и алгоритмов, проведение вычислительных экспериментов, анализ адекватности свойств КРФ и КУ аэрогелей: теплопроводности и механических свойств.
5. Исследование возможности применения разработанных моделей для получения аэрогелей с заданными свойствами.

## Глава 2. Комплексные исследования структур кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей и их физико-химических свойств

Данная глава посвящена экспериментальным исследованиям процесса получения кремний-резорцинол-формальдегидных (КРФ) и полученных на их основе кремний-углеродных (КУ) аэрогелей. В главе изложены методики получения образцов, результаты исследования физико-химических и механических свойств, исследования характеристик структуры. Результаты комплексных исследований были использованы при проверке адекватности математических моделей, изложенных в главе 3 настоящей работы.

### 2.1 Процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Рассмотрим последовательно процессы получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и кремний-углеродных аэрогелей на их основе. Процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей можно разделить на четыре основных этапа:

- золеобразование (совместный гидролиз);
- гелеобразование;
- старение гелей;
- сверхкритическая сушка.

При получении кремний-резорцинол-формальдегидных гелей большое внимание уделяют растворителю и используемым на стадии гелеобразования катализаторам. Как в случае с резорцинолом и формальдегидом, так и в случае с алкоксисиланами возможно применение как кислотных, так и щелочных катализаторов. Однако, литературные данные показывают, что рН при гелировании рассматриваемых систем в случае использования в качестве растворителя воды значительно различается, что сказывается на скоростях протекания

реакций для органической и неорганической систем при их смешении при некотором выбранном pH.

Существует два подхода к получению КРФ гелей: 1 – отдельное формирование золь, смешение и совместное гелирование при некотором заданном значении pH, обеспечивающим относительно близкие скорости протекания реакций; 2 – формирование золя, содержащего источники кремния и резорцинол с последующим гелеобразованием. В данной работе был выбран второй подход. Для него характерно применение неводных растворителей, таких как спирты и ацетон. В данной работе были использованы методики, в которых также отсутствовал щелочной катализатор за счет внесения воды в рецептуре силана, содержащего в радикале аминогруппы – аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (АЭАПТМС). В первой методике в качестве растворителя был взят 96 % этиловый спирт, а во второй – ацетон. Вода, необходимая для гидролиза, вводилась одновременно с формальдегидом: в качестве реагента использовался формалин, представляющий собой 37-40 % раствор формальдегида в воде. В первой методике вода также частично поступала со спиртом. Мольные соотношения всех реагентов кроме растворителей оставались постоянными.

Схема получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей по указанным методикам представлена на рисунке 2.1.

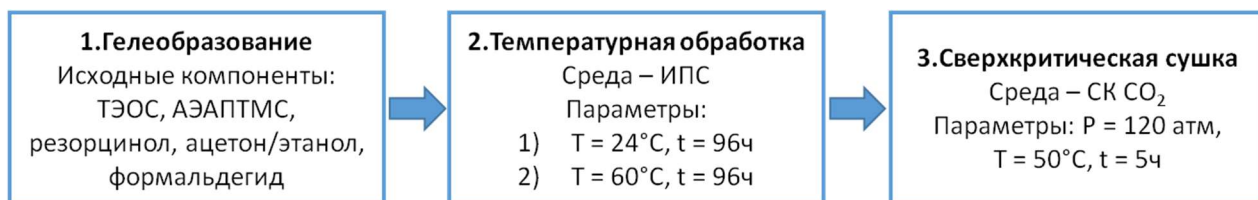


Рисунок 2.1 – Схема получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

В таблице 2.1 приведены использованные в работе мольные соотношения реагентов для обеих методик.

Таблица 2.1 – Мольные соотношения реагентов

| Методика 1           |                |       |       |
|----------------------|----------------|-------|-------|
| Образец              | 1              | 2     | 3     |
| Р/Ф:Р/МТМС:Р/АЭАПТМС | 0,11:0,50:0,82 |       |       |
| Р/ЭС                 | 0,020          | 0,035 | 0,043 |
| Р/Н <sub>2</sub> O   | 0,057          | 0,066 | 0,070 |
| Методика 2           |                |       |       |
| Образец              | 5              | 6     | 7     |
| Р/Ф:Р/ТЭОС:Р/АЭАПТМС | 0,16:0,54:3,71 |       |       |
| Р/А                  | 0,12           | 0,09  | 0,07  |
| Р/Н <sub>2</sub> O   | 0,127          |       |       |

Необходимо отметить, что в методике 1 варьируется содержание воды вследствие изменения содержания спирта. Во второй методике содержание воды во всех образцах одинаково. Кроме того, в первой методике количество введенного АЭАПТМС по отношению к резорцинолу в мольных значениях больше, а во второй методике – значительно меньше, т.е. образцы 1-3 в большей степени содержат неорганическую (кремниевую) составляющую, а образцы 4-6 – органическую.

Как уже отмечалось ранее, в обеих методиках образцы кремний-резорцинол-формальдегидных гелей получали при совместном гидролизе органической и неорганической составляющих. АЭАПТМС имеет в своей структуре два атома азота, что обеспечивает ему большую реакционную способность, по сравнению с ТЭОС и МТМС, а также возможность проведения реакции в отсутствие щелочного катализатора. В то же время АЭАПТМС может связываться не только с собственными молекулами и молекулами ТЭОС и МТМС, но и с резорцинолом.

При получении образцов гелей выполнялась следующая последовательность действий:

- резорцинол растворяли в заданном растворителе (этиловый спирт или ацетон);
- в раствор при постоянном перемешивании вводили ТЭОС;
- в смесь при постоянном перемешивании вводили АЭАПТМС;
- в смесь при постоянном перемешивании покапельно вводили формалин, разливали по цилиндрическим формам и оставляли на сутки для завершения процесса гелеобразования.

Необходимо понимать, что в реакционной смеси одновременно протекает множество реакций, совокупность которых можно отразить общей реакцией полимеризации, как показано для методики 2 на рисунке 2.2.

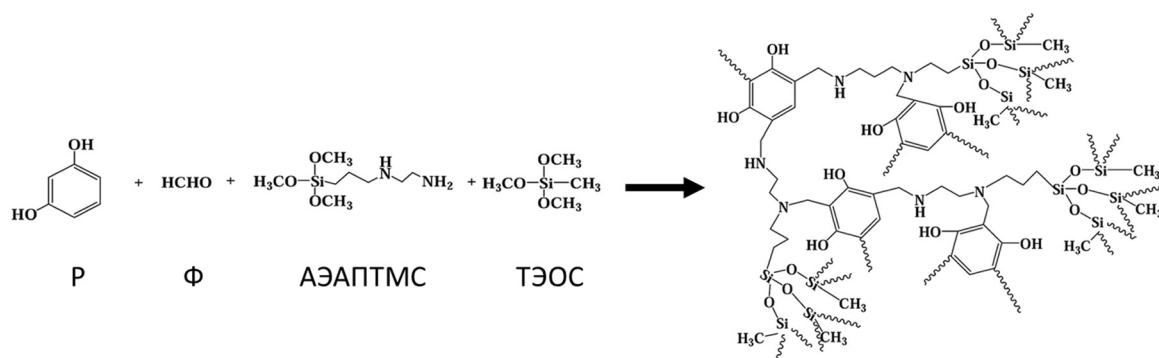


Рисунок 2.2 – Обобщенная реакция полимеризации

Полученные монолиты кремний-резорцинол-формальдегидных гелей промывали несколько раз изопропиловым спиртом для удаления остатков непрореагировавших реагентов и проводили старение:

- образцы, полученные по методике 1, выдерживали при 60°C в течении суток и далее при комнатной температуре проводили трехкратную замену растворителя на изопропиловый спирт;
- образцы, полученные по методике 2, выдерживали в течение суток при двух температурах: при комнатной (~ 24°C) и при 60°C.

Сушка гелей проводилась в среде диоксида углерода при условиях, соответствующих сверхкритическому состоянию газа. Параметры процесса: давление – 120 атм, температура – 40 °C, расход CO<sub>2</sub> – 1,5 л/мин. Время процесса составило 6 часов. Сверхкритическая сушка является заключительным этапом получения КРФ аэрогелей.



Всего было наработано 72 образца КРФ аэрогелей и 72 образца КУ аэрогелей (всего 144 экспериментальных образца).

## 2.2 Процесс получения кремний-углеродных аэрогелей

Для получения КУ аэрогелей кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели подвергаются процессу пиролиза. Пиролиз проводится внутри электропечи сопротивления косвенного нагрева. Принципиальная схема установки для проведения пиролиза изображена на рисунке 2.3. Внешний вид электропечи приведён на рисунке 2.4.

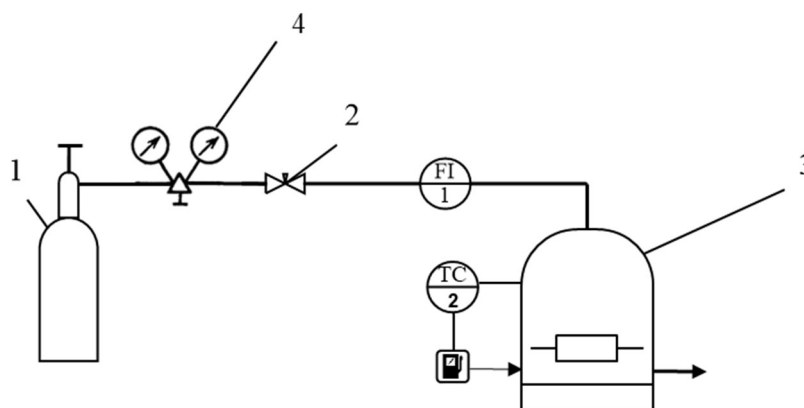


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки для проведения пиролиза:

1 – баллон с инертным газом; 2 – вентиль; 3 – электропечь сопротивления косвенного нагрева; 4 – редуктор баллонный; FI1 – ротаметр; TC – регулятор температуры



Рисунок 2.4 – Внешний вид электропечи сопротивления косвенного нагрева

Образцы загружаются в электропечь 3. Открывается вентиль 2 для подачи инертного газа из баллона 1. Понижение давления инертного газа и поддержание этого давления осуществляется с помощью газового редуктора 4. Расход газа

отображается на ротаметре FI1. Через 20 минут после подачи инертного газа включается нагрев печи. Заданная температура устанавливается в течении 3 часов, и система выдерживается в течение заданного времени. Далее нагрев печи выключается, и печь остывает. Подача инертного газа продолжается в течение процесса остывания. Параметры процесса: температура – 700 и/или 950 °С; инертная среда – азот; расход инертного газа – 8 л/мин.

### 2.3 Характеристики кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

В рамках данной работы было исследовано несколько серий образцов кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, для которых в дальнейшем были созданы модели их структур. На рисунке 2.5 приведены фотографии исследуемых образцов.

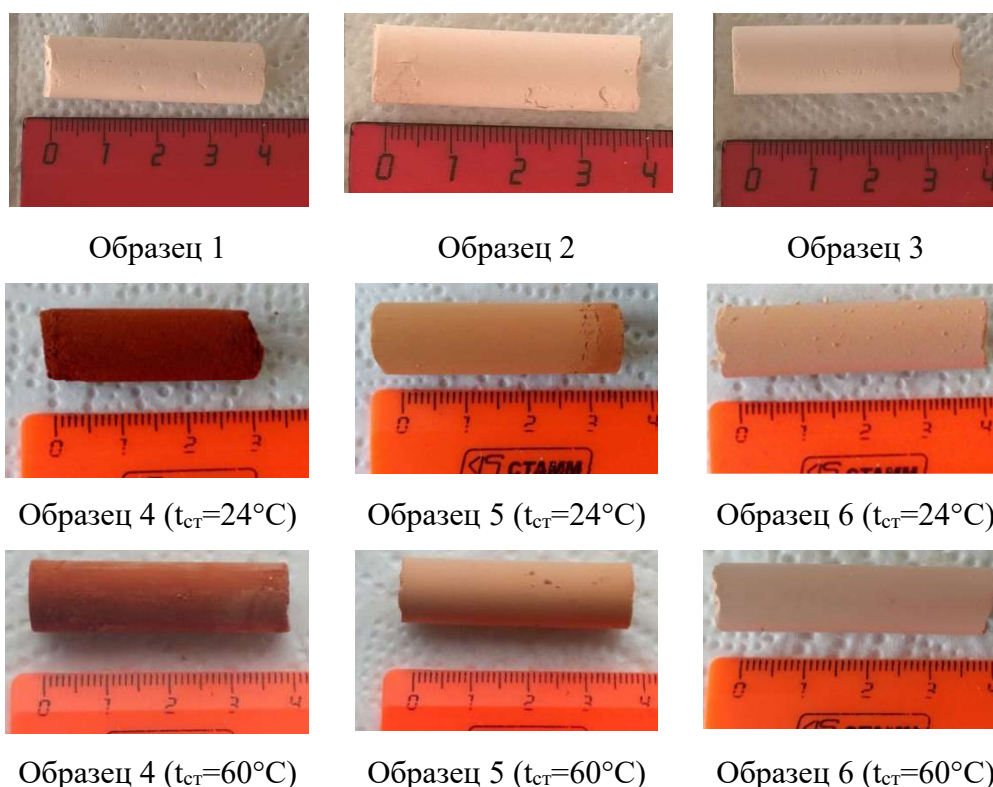


Рисунок 2.5 – Фотографии исследуемых образцов КРФ аэрогелей

Для определения структурных характеристик полученных гибридных аэрогелей были проведены исследования с помощью метода азотной порометрии. Данный метод подходит для исследования пор размером до 100 нм. Установка для проведения азотной порометрии представлена на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Объемнометрическая установка Nova 1200e

Результатом азотной порометрии является изотерма адсорбции-десорбции азота при температуре 77,35 К. Изотермы представляют собой зависимость адсорбционной способности материала от относительного давления при постоянной температуре. На основании изотерм производится расчёт структурных характеристик материала. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при температуре 40°C и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 ч. Площадь удельной поверхности определялась программными средствами, входящими в комплект аналитического оборудования, по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для получения распределения пор по размерам в диапазоне от 2 до 100 нм использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Для оценки объёма микропор использовался t–метод. Расчет проводили по десорбционной ветви изотермы.

Изотермы сорбции и кривые распределения пор по размерам для образцов 1-3 представлены на рисунке 2.7.

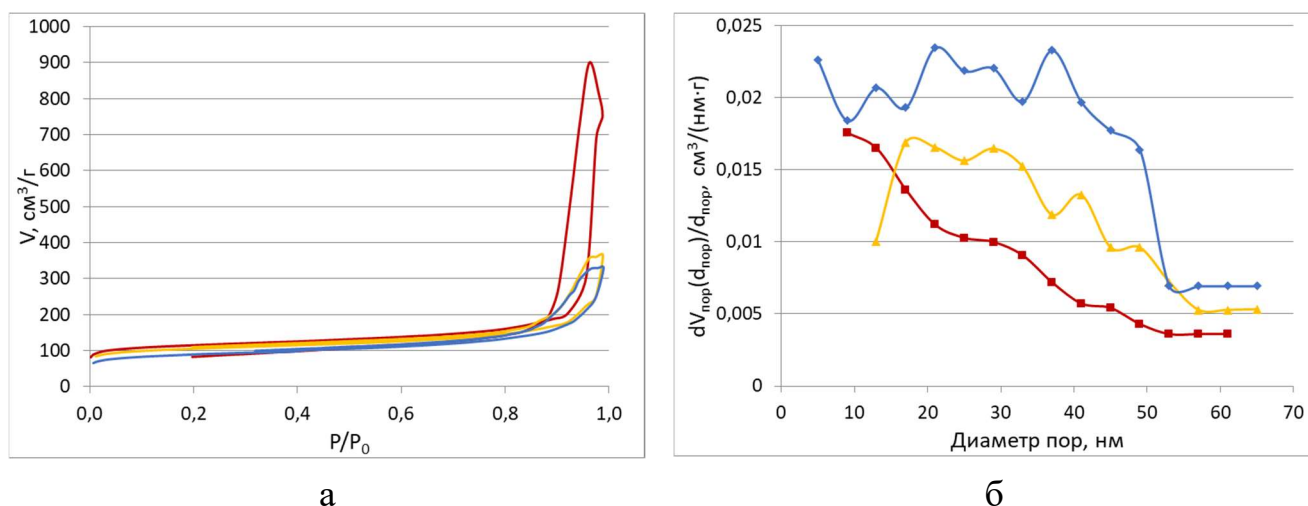


Рисунок 2.7 – Изотермы сорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образцов 1-3 КРФ аэрогелей

(—образец 1, —образец 2, —образец 3)

Изотермы сорбции-десорбции имеют небольшой гистерезис в области относительных давлений 0,8-1,0, что обусловлено наличием капиллярной конденсации в мезопорах.

Распределение пор 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 2-3).

Для дальнейших предположений о механизме формирования внутренней структуры необходимо также проанализировать результаты сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и данные ДГА анализа, которые будут представлены далее.

На рисунках 2.8 и 2.9 представлены изотермы сорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов 4-6, старение которых проводили при 24 и 60°C соответственно.

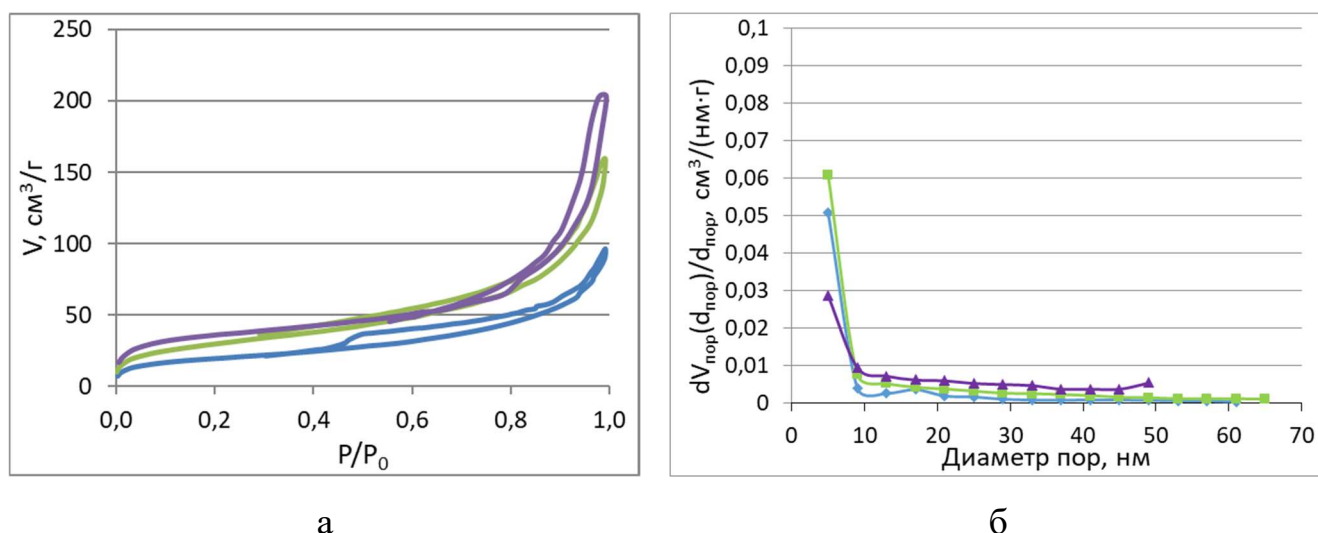


Рисунок 2.8 – Изотермы сорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образцов 4-6 КРФ аэрогелей, полученных при температуре старения геля  $t_{\text{ст}}=24^\circ\text{C}$

( —-образец 4, —-образец 5, —-образец 6)

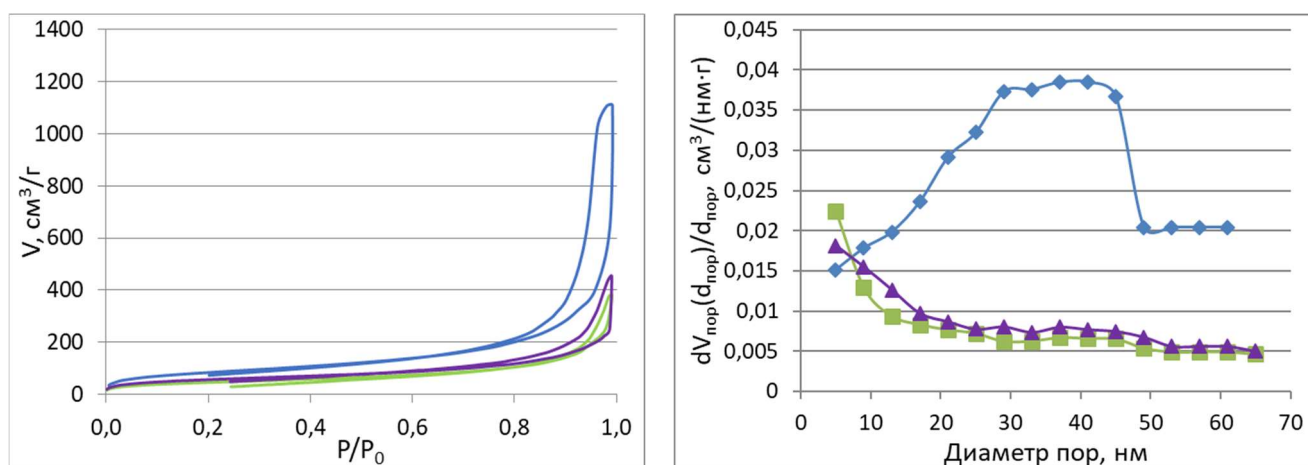


Рисунок 2.9 – Изотермы сорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образцов 4-6 КРФ аэрогелей, полученных при температуре старения геля  $t_{\text{ст}}=60^\circ\text{C}$

( —-образец 4, —-образец 5, —-образец 6)

Представленные изотермы сорбции-десорбции азота для образцов 4-6, старение которых проводили при двух температурах, имеют более выраженный гистерезис. Для ряда образцов десорбционная кривая уходит ниже сорбционной ветви, что может являться следствием упругой деформации образца в процессе проведения анализа. Сопоставление кривых между образцами, старение которых проходило при  $24^\circ\text{C}$  и при  $60^\circ\text{C}$ , позволяет отметить, что в случае образцов 4-6

наблюдается увеличение суммарного объема сорбированного азота. Повышение температуры при старении образца оказало разное влияние на образцы:

- для образца 4, полученного при минимальном содержании растворителя, наблюдалось значительное увеличение доли сорбированного азота и расширение и смещение дифференциальной кривой распределения пор по размерам в область мезопор;

- для образца 5 повышение температуры старения привело к ухудшению внутренней структуры: снизилось суммарное количество адсорбированного азота и количество мезопор;

- для образца 6, полученного при максимальном содержании растворителя, наблюдалось двухкратное увеличение доли сорбированного азота, при этом характер кривой распределения пор по размерам значительно не поменялся.

Необходимо отметить, что образцы 4-6 содержат большое количество резорцинола, полимеризация которого может протекать как с формированием преимущественно линейных полимеров, так и с образованием разветвленных полимерных структур. Можно предположить, что степень разбавления геля и температура его старения оказывают значимое влияние на механизм протекания реакции. Для возможности дальнейшего анализа были проведены дополнительные исследования, результаты которых будут изложены далее.

В таблице 2.2 приведены расчетные данные, полученные в результате математической обработки изотерм сорбции-десорбции азота.

Таблица 2.2 – Характеристики КРФ аэрогелей

| Образец                                   | $S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ | $V_p, \text{см}^3/\text{г}$ | $V_m, \text{см}^3/\text{г}$ | $D_p, \text{нм}$ |
|-------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| Образец 1                                 | 357                           | 0,722                       | 0                           | 3,00             |
| Образец 2                                 | 342                           | 0,943                       | 0                           | 3,00             |
| Образец 3                                 | 343                           | 1,141                       | 0                           | 2,95             |
| Образец 4 ( $t_{ст} = 24^\circ\text{C}$ ) | 70                            | 0,149                       | 0,005                       | 3,80             |
| Образец 5 ( $t_{ст} = 24^\circ\text{C}$ ) | 108                           | 0,248                       | 0,005                       | 3,22             |
| Образец 6 ( $t_{ст} = 24^\circ\text{C}$ ) | 119                           | 0,314                       | 0,003                       | 3,40             |
| Образец 4 ( $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 300                           | 1,720                       | 0,008                       | 3,50             |
| Образец 5 ( $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 166                           | 0,587                       | 0,007                       | 2,90             |
| Образец 6 ( $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 200                           | 0,700                       | 0,003                       | 3,90             |



Для анализа микроструктуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей была проведена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Использовался сканирующий электронный микроскоп "JSM 6510 LV SSD X-MAX" в комплекте с приставкой зондового микроанализа, представлен на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Внешний вид сканирующего электронного микроскопа фирмы JEOL Oxford Instruments

В Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева была проведена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) экспериментальных образцов КРФ аэрогелей. На рисунке 2.11 приведены результаты СЭМ для КРФ аэрогелей.

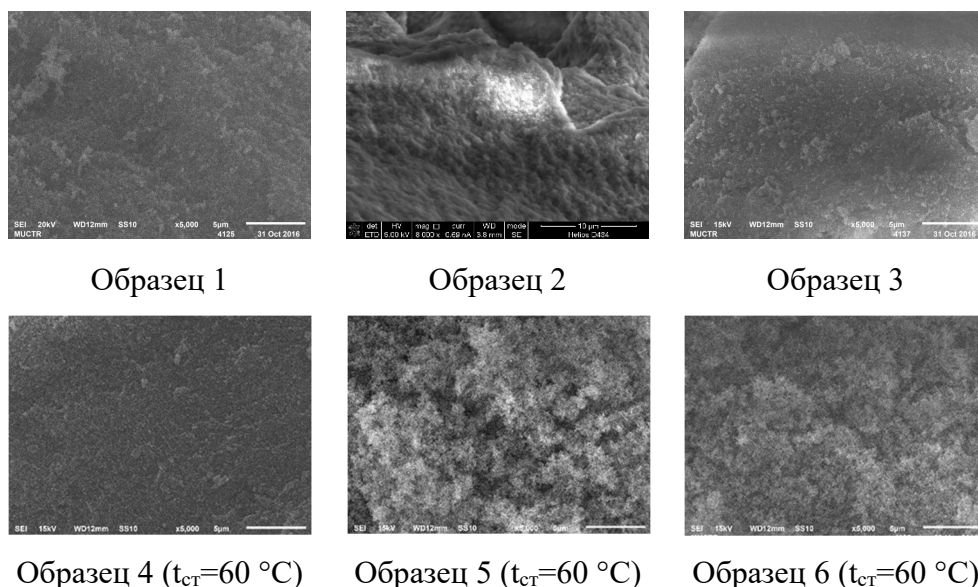


Рисунок 2.11 – Результаты СЭМ для образцов кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Из представленных на рисунке 2.11 изображений можно сделать вывод об отсутствии заметных различий в структурах образцов 1-3, в то время как структура образцов 4-6, полученных при температуре старения 60°C, значительно различается:

- образец 4 имеет плотную равномерную структуру;
- образец 5 имеет более рыхлую структуру, представляющую собой разветвленные агломераты глобул небольшого размера;
- образец 6 представляет собой разветвленный агломерат глобул небольшого размера, но по разветвленности агломерата он занимает промежуточное положение между образцами 4 и 5.

Полученные фотографии внутренней поверхности образцов 4-6 согласуются с результатами азотной порометрии. Исходя из полученных изображений, а также основываясь на том, что скорости полимеризации неорганической и органической составляющих смеси по литературным данным могут различаться, и, принимая возможность формирования геля по типу кластер-кластерной агрегации, можно предположить следующий механизм образования структуры при разных степенях разбавления.

При введении в реакционную смесь формалина вместе с ним поступает вода и начинается гидролиз реагентов. Присутствующий в смеси АЭАПТМС запускает реакцию конденсации неорганической составляющей смеси, а формальдегид – полимеризацию молекул резорцинола друг с другом и с АЭАПТМС. Если скорости конденсации силанов превышают скорости полимеризации молекул резорцинола, тогда:

- При малых разбавлениях системы (образец 4, Р/А=0,12, при  $t_{\text{ст}}=60^{\circ}\text{C}$ ) в первую очередь формируется первичная разреженная сетка из неорганических молекул, которая фиксирует внутри себя как отдельные молекулы резорцинола и молекулы, успевшие прореагировать друг с другом и с АЭАПТМС с образованием димеров и тримеров (предположительно), препятствуя их дальнейшему передвижению под действием броуновского движения, градиентов концентраций. По мере протекания реакции (в процессе старения)



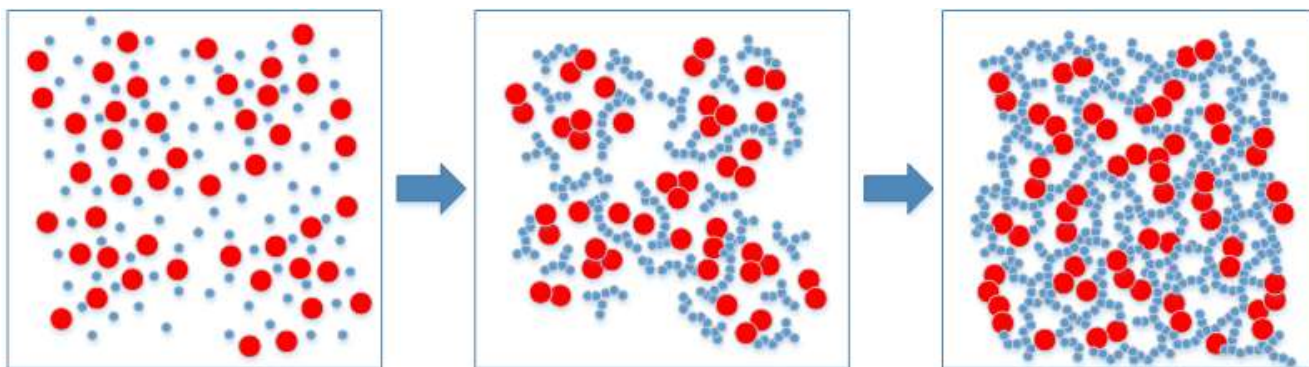
зафиксированные небольшие кластеры резорцинола и отдельные молекулы резорцинола и АЭАПТМС продолжают реагировать, выстраиваясь в первично сформированный каркас и упрочняя его. Конечная структура получается равномерной и плотной (см. рисунок 2.12а). Аналогично протекает гелирование образцов 1-3, в рецептуре которых доминирует неорганическая составляющая.

– При увеличении степени разбавления системы (образец 5,  $P/A=0,09$ , при  $t_{ст}=60^{\circ}\text{C}$ ) неорганических молекул становится недостаточно, чтобы сформировать непрерывную плотную сеть во всей реакционной среде, поэтому сеть становится более разреженной, но она также фиксирует внутри себя небольшие полимеры, сформированные с участием молекул резорцинола. В процессе старения упрочнение геля происходит не только за счет конденсации и полимеризации молекул внутри первичного каркаса, но и на границе кластеров – за счет диффузии к ним новых молекул и их кластеров из объема реакционной смеси. В результате получается более разветвленная структура, состоящая из глобул небольшого размера (см. рисунок 2.12б).

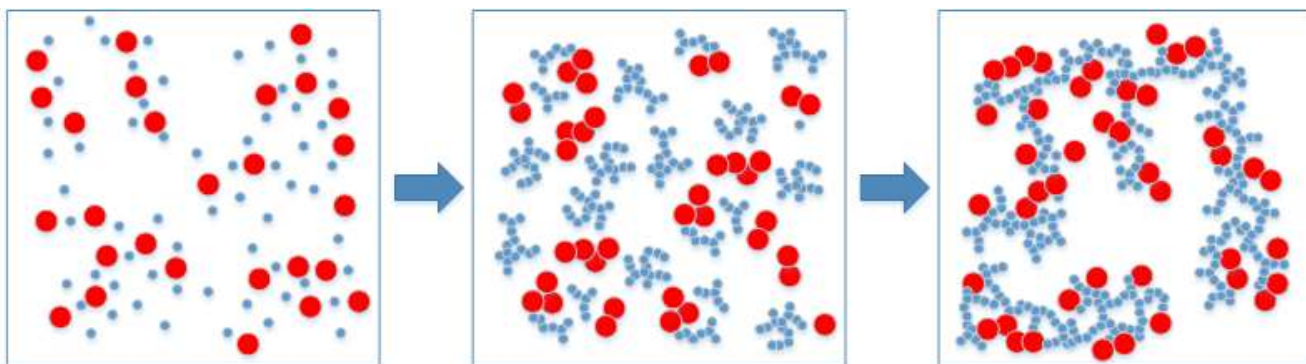
– Дальнейшее разбавление системы (образец 6,  $P/A=0,07$ , при  $t_{ст}=60^{\circ}\text{C}$ ) приводит к тому, что сформированные первичные неорганические кластеры становятся слишком удаленными друг от друга и не способны сформировать первичную фиксирующую сеть, которая бы препятствовала движению органических молекул и небольших ими сформированных полимерных цепей. При старении происходит формирование каркаса геля, но уже не за счет гидролизированных силанов, а за счет более медленной сшивки резорцинола, который также связывается с неорганическими кластерами через реакцию с азотсодержащим радикалом. Структура геля снова становится более плотной и равномерной (см. рисунок 2.12в).

Сделанные предположения о механизме формирования КРФ гелей для рецептуры образцов 4-6 (большая доля органической составляющей, постоянное количество воды) также позволяют объяснить, почему при повышении температуры старения гелей возрастают значения таких характеристик аэрогелей, как суммарный объем пор и удельная площадь поверхности. Повышение

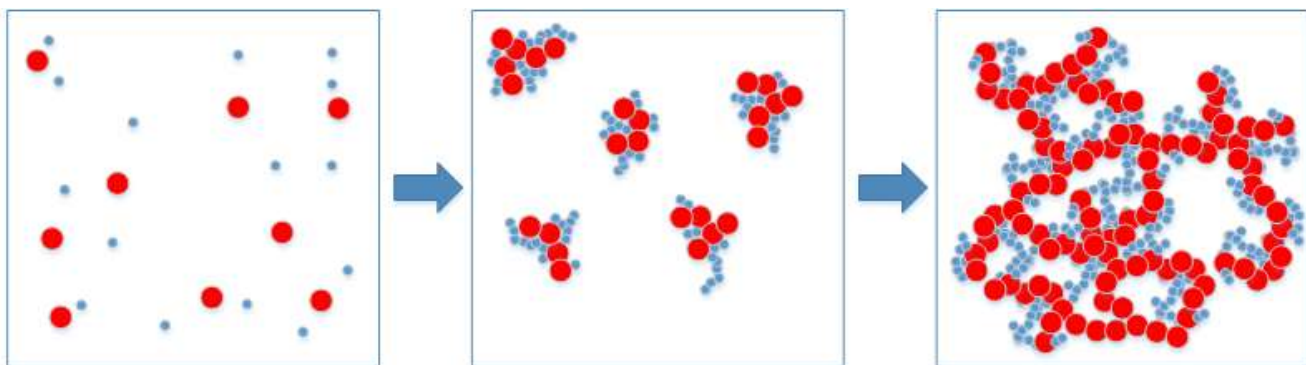
температуры делает молекулы реакционной смеси более подвижными и повышает их диффузию и реакционную способность.



а)  $P/A = 0,12$



б)  $P/A = 0,09$



в)  $P/A = 0,08$

Рисунок 2.12 – Структуры образцов кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

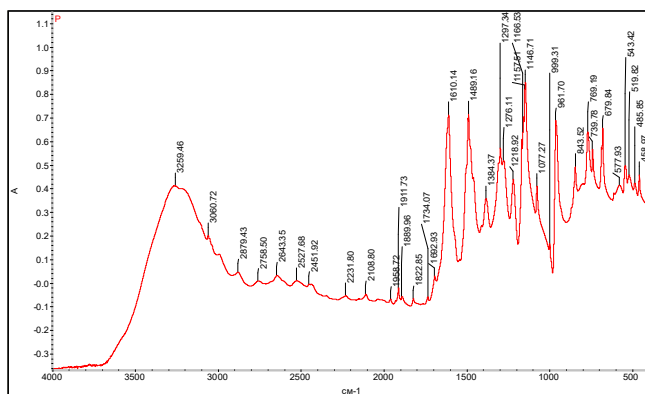
Как уже отмечалось, в рецептуре образцов 1-3 количество воды варьируется, что вносит вклад в глубину протекания реакций. Спектрометрия в ближней инфракрасной области показала отличия в количестве образовавшихся химических связей в полученных образцах.

ИК-спектр поглощения был получен с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet380 (ThermoFisher Scientific Inc., США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева (рисунок 2.13).

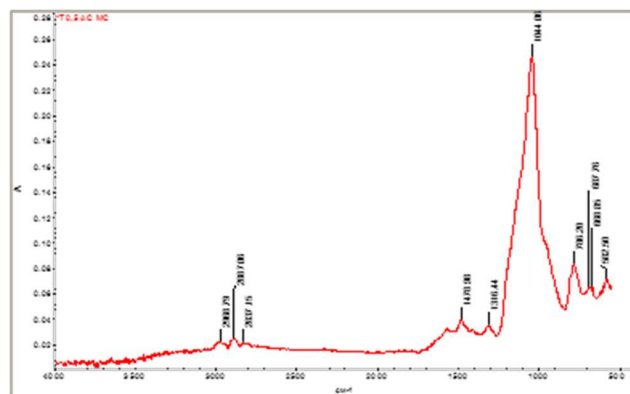


Рисунок 2.13 – ИК-Фурье спектрометр Nicolet380

На рисунках 2.14 и 2.15 приведены ИК-спектры резорцинола, аэрогеля на основе ТЭОС и АЭАПТМС и образцов 1-3 соответственно.



Резорцинол



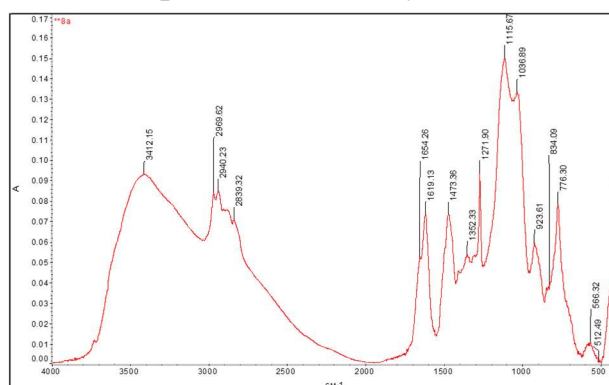
Аэрогель на основе ТЭОС и АЭАПТМС

Рисунок 2.14 – Результаты ИК-спектроскопии резорцинола и аэрогеля на основе ТЭОС и АЭАПТМС

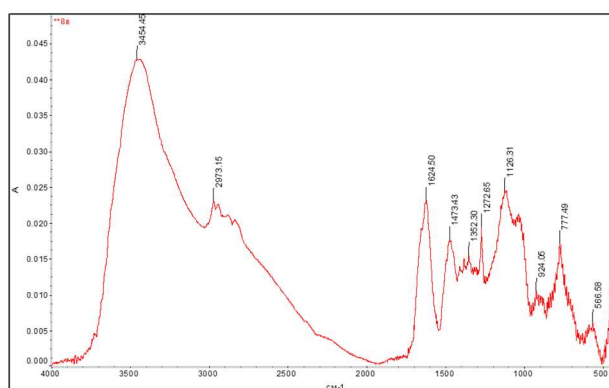
На спектре резорцинола представлены следующие характерные пики:

- 3700-3300  $\text{cm}^{-1}$  соответствует внутри и межмолекулярным Н связям;
- 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  соответствует слабым и средним валентным колебаниям С-Н связей в ароматических соединениях;
- 2800-2200  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям гидроксильной группы.

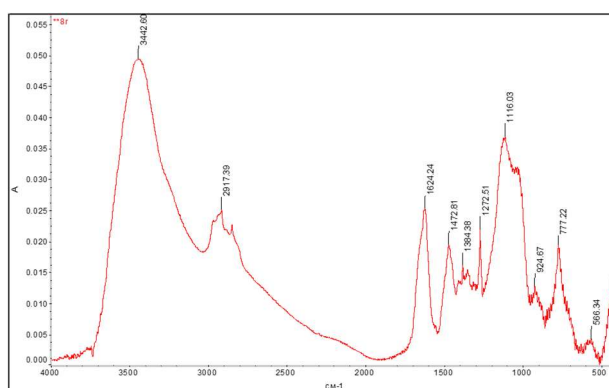
На спектре кремниевого аэрогеля имеется четко выраженный пик в диапазоне 1054-1064  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует соответствующим Si–O–Si связи.



Образец 1



Образец 2

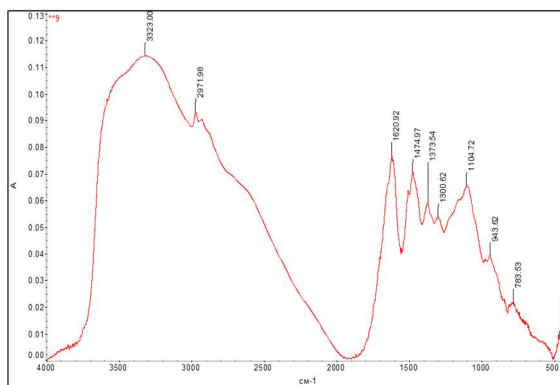


Образец 3

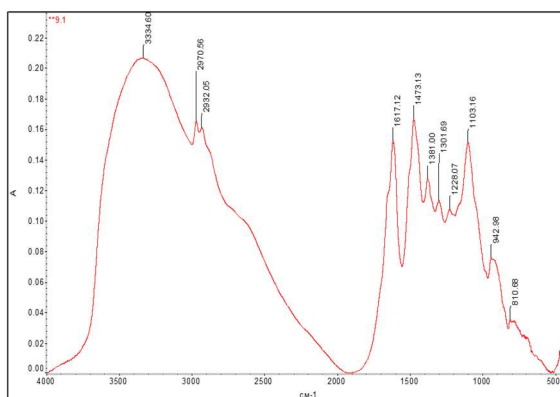
Рисунок 2.15 – Результаты ИК-спектроскопии для образцов 1-3

Спектры образцов 1-3 содержат как пики, характерные для молекулы резорцинола, так и для кремниевого аэрогеля. Значительное снижение интенсивности в диапазоне 2800-2200  $\text{см}^{-1}$  относительно спектра резорцинола подтверждает протекание реакции через –ОН группы резорцинола.

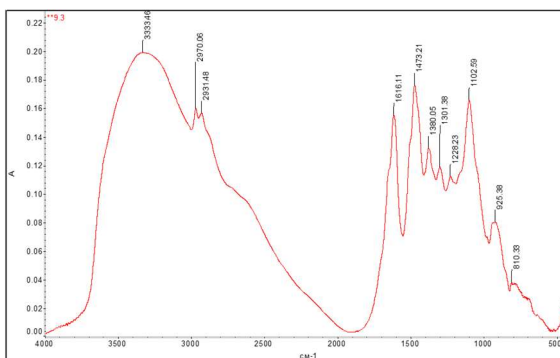
ИК-спектры образцов 4-6 имели аналогичный вид. Пример спектра для образцов 4-6, старение которого проводили при 60°C, представлен на рисунке 2.16.



Образец 1



Образец 2



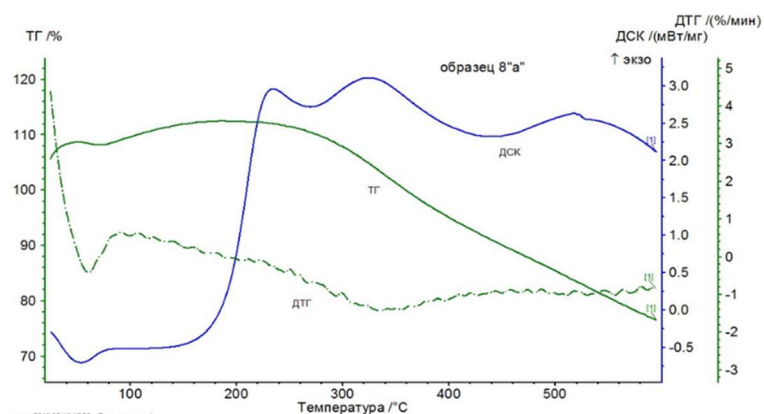
Образец 3

Рисунок 2.16 – Результаты ИК-спектрометрии для образцов 1-3

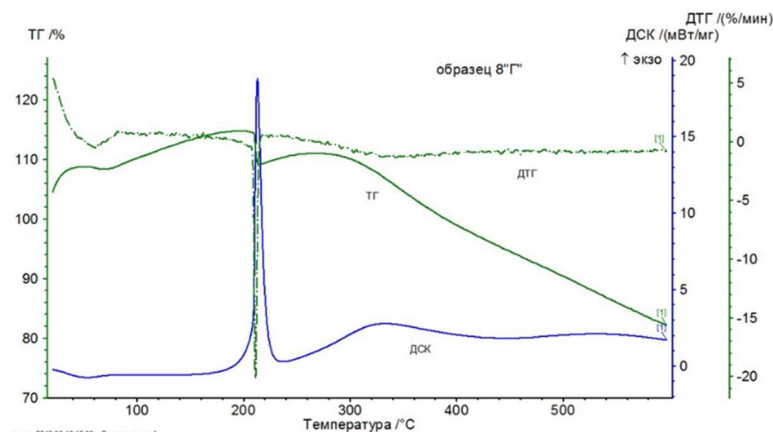
Представленные на рисунке 2.17 спектры подтверждают ранее сделанное предположение о возможности выделения 2-х групп: в образце 1 пик, соответствующий Si–O–Si превышает пики, соответствующие колебаниям Н и С–Н связей в ароматическом радикале, а в образцах 2 и 3 – картина обратная. Это подтверждает, что при использовании в качестве растворителя 96 % этанола, вводимое вместе с ним остаточное количество воды, при увеличении степени

разбавления золя способствует гидролизу, что в свою очередь увеличивает плотность образующегося трехмерного каркаса и снижает средний размер пор.

Дополнительно, чтобы еще раз подтвердить различия в глубине протекания реакций конденсации и полимеризации при разных количествах вводимой с растворителем воды (образцы 1-3), был проведен термогравиметрический анализ образца 1 и образца 3, результаты которого представлены на рисунке 2.17. Термогравиметрический анализ проводили на оборудовании STA 449 F3 фирмы NETTZSCH в институте физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук. Исследования проводились в атмосфере воздуха (смесь  $N_2/O_2$ ), образец сравнения  $Al_2O_3$ , скорость подъема температуры 20 °С в мин.



а



б

Рисунок 2.17 – Термограммы образцов:

а – 1; б – 3

Результаты ТГА анализа позволяют выделить три области протекания процесса: от 10 до 100 °С (удаление паров воды, сорбированных матрицей), 100-



260 °С (удаление непрореагировавших ОН-групп, эндотермическая реакция; пик интенсивности лежит в районе 205-210 °С), 260-600 °С (реакция по основному полимерному каркасу).

На представленных на рисунке 2.17 термограммах имеется ярко выраженное отличие: образец 3 имеет четкий высокоинтенсивный пик в диапазоне температур, соответствующих удалению непрореагировавших –ОН групп, т.е. меньшие количества воды, поступающей вместе с основным растворителем не обеспечивают полного протекания реакции гидролиза силанов и часть –ОН групп резорцинола при конденсации и полимеризации остаются не замещенными.

Для полученных образцов КРФ аэрогелей были проведены измерения истинной и кажущейся плотностей. Для измерения истинной плотности был использован метод гелиевой пикнометрии. Автоматический гелиевый пикнометр "AccuPyc II 1340" (Micromeritics) изображён на рисунке 2.18.



Рисунок 2.18 – Автоматический гелиевый пикнометр "AccuPyc II 1340" (Micromeritics)

Для определения истинной плотности с помощью пикнометра образец загружается в измерительную ячейку известного объёма, ячейка заполняется гелием. После заполнения газом измерительная ячейка соединяется с камерой известного объёма, и по изменению давления в измерительной ячейке, определяется истинный объём исследуемого образца. Делением массы образца на

истинный объём получают истинную плотность. Измерения проводились на базе Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Значение кажущейся плотности были получены косвенным методом на основе измеренных значений массы и объёма образцов.

Общий удельный объём пор ( $V_0$ ) может быть рассчитан из значений истинной и кажущейся плотностей:

$$V_0 = (1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}) / \rho_{\text{каж}} \quad (2.1)$$

Результаты измерений представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3– Результаты измерений истинной и кажущейся плотностей и общего удельного объёма пор ( $V_0$ ) для образцов КРФ аэрогелей

| Образец                                          | $\rho_{\text{ист}}$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup> | $V_0$ , см <sup>3</sup> /г |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| Образец 1                                        | 1,46                                    | 0,09                                    | 10,4                       |
| Образец 2                                        | 1,34                                    | 0,17                                    | 5,1                        |
| Образец 3                                        | 1,33                                    | 0,18                                    | 4,8                        |
| Образец 4 ( $t_{\text{ст}}=24^{\circ}\text{C}$ ) | 1,35                                    | 0,21                                    | 4,0                        |
| Образец 5 ( $t_{\text{ст}}=24^{\circ}\text{C}$ ) | 1,35                                    | 0,17                                    | 5,1                        |
| Образец 6 ( $t_{\text{ст}}=24^{\circ}\text{C}$ ) | 1,35                                    | 0,14                                    | 6,4                        |
| Образец 4 ( $t_{\text{ст}}=60^{\circ}\text{C}$ ) | 1,35                                    | 0,20                                    | 4,2                        |
| Образец 5 ( $t_{\text{ст}}=60^{\circ}\text{C}$ ) | 1,35                                    | 0,18                                    | 4,7                        |
| Образец 6 ( $t_{\text{ст}}=60^{\circ}\text{C}$ ) | 1,34                                    | 0,15                                    | 5,9                        |

Анализ полученных результатов показал, что рассчитанный через плотности значения удельного объема пор отличается на порядок от суммарного объема пор, полученного методом азотной порометрии. Такие разночтения могут быть, если кроме микро- и мезопор, определяемых азотной порометрией в образце присутствуют макропоры. С целью подтверждения сделанного предположения о наличии макропор для образца 1, имеющего самое большое значение рассчитанного через плотности удельного объема пор, был проведен анализ с помощью проникающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 2.19)



с использованием микротомографа высокого разрешения Brucker Skyscan 1172. Данный анализ показывает наличие пустот, размер которых более 10 мкм.

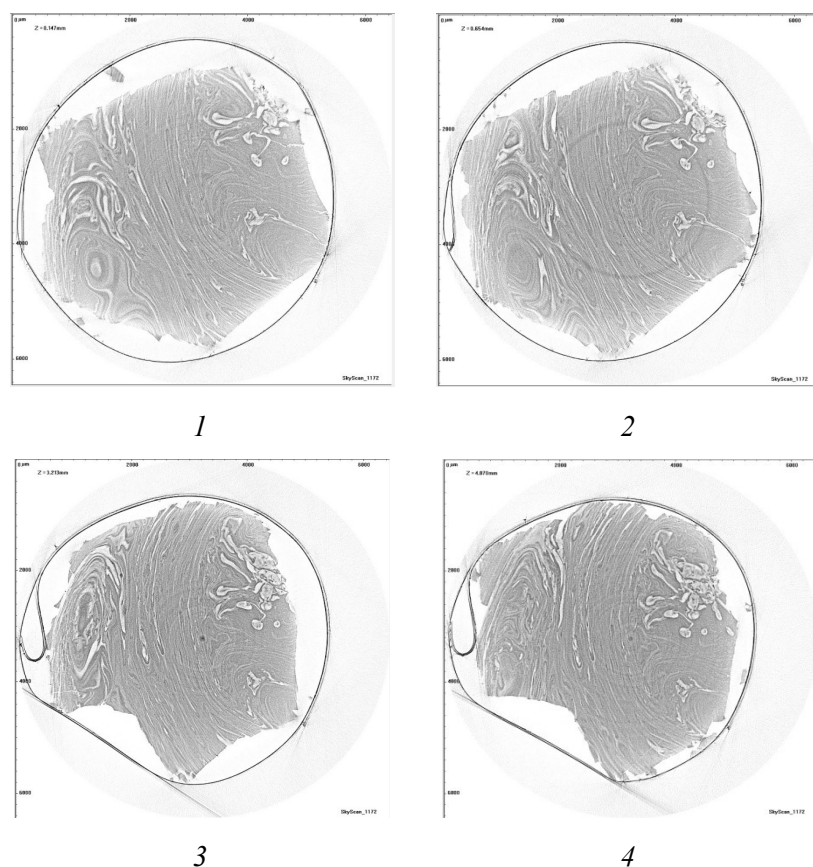


Рисунок 2.19 – ПЭМ изображения различных слоев образца 1

На представленных на рисунке 2.21 послойных срезах более светлые участки соответствуют меньшей плотности, а темные – большей. Структура полученных срезов напоминает структуру древесины. Большое количество светлых участков подтвердило предположение о наличии макропор в структуре образцов КРФ аэрогелей.

Для исследования теплопроводности образцы КРФ аэрогелей были получены в форме параллелепипедов с размерами 60×60×10 мм. Исследования проводились на приборе марки ИТП МГ4 "100". Данный прибор предназначен для измерения теплопроводности и определения теплового сопротивления строительных материалов, а также материалов, предназначенных для тепловой изоляции промышленного оборудования и трубопроводов, при стационарном тепловом режиме. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.20.



Рисунок 2.20 - Измеритель теплопроводности ИТП МГ4 "100"

Результаты исследований приведены в таблице 2.4. Образцы 1-3, полученные по методике 1, характеризуются меньшими значениями теплопроводности, чем образцы 4-6, полученные по методике 2 при условии, что старение гелей проводили при температуре 60°C.

Исследование механической прочности путем испытания на сжатие проводилось на установке Autograph AGS-X (рисунок 2.21).



Рисунок 2.21 - Установка Autograph AGS-X

Образцы 1-3, полученные по методике 1 с большей концентрацией неорганической составляющей, при возрастании приложенной нагрузки

уплотнялись практически без разрушения (наблюдались только боковые сколы, см. рисунок 2.22). При снятии нагрузки образцы не принимали первоначальное положение, т.е. упругая деформация образцов имела место только при нагрузках менее 10 Н.

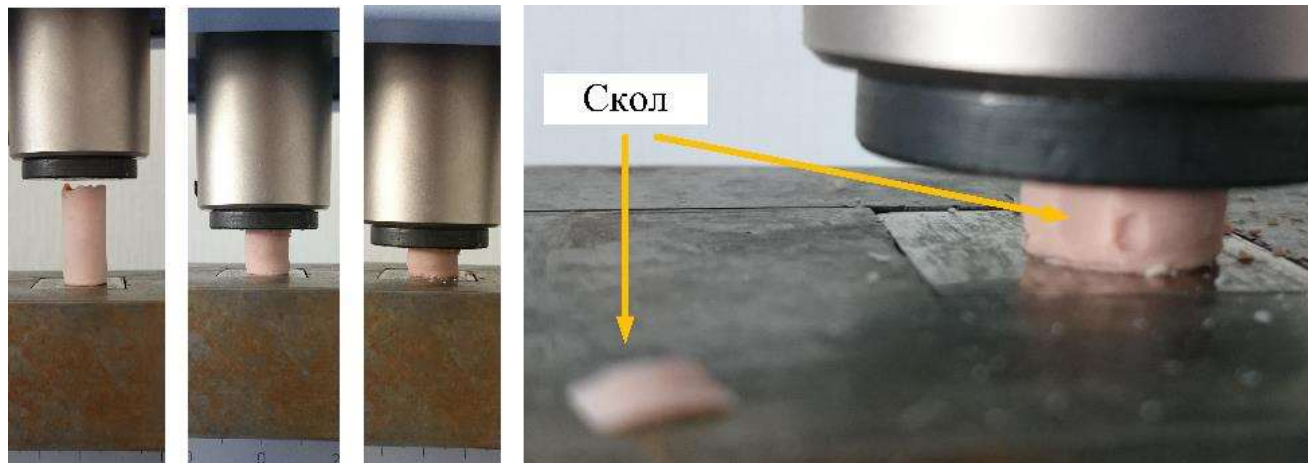


Рисунок 2.22 – Динамика проведения теста на сжатие для образца 1

Образцы 4-6, полученные по методике 2 с большей концентрацией органической составляющей, демонстрировали упругую деформацию даже при сокращении высоты образца вдвое: при снятии нагрузки образец распрямлялся. Однако при сжатии постоянно происходили сколы от боковых поверхностей образца, что может свидетельствовать о неравномерном распределении нагрузки по объему образца вследствие присутствия органической и неорганической составляющей (рисунок 2.23).

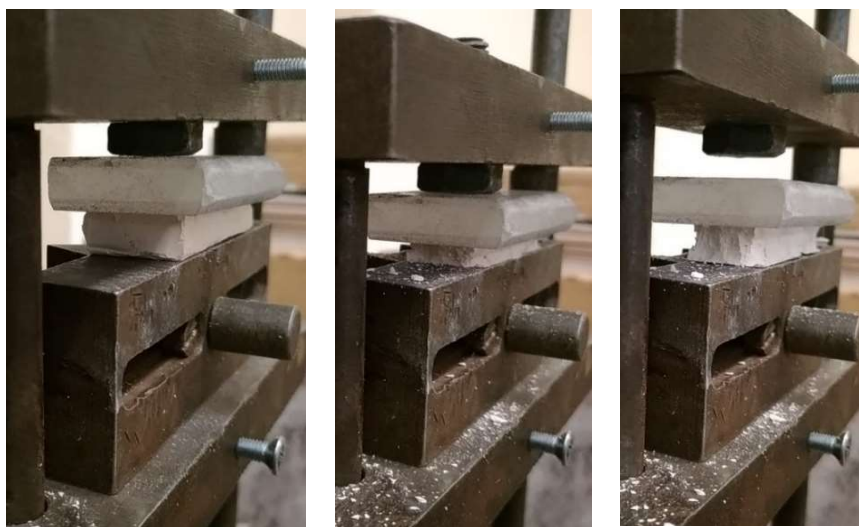


Рисунок 2.23 – Динамика проведения теста на сжатие для образца 4

В таблице 2.4 представлены полученные физические характеристики кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей: теплопроводность ( $\lambda$ ) и модуль Юнга (E).

Таблица 2.4 – Результаты аналитических исследований

| Образцы            | КРФ аэрогели |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 1            | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| $\lambda$ , Вт/м·К | 0,028        | 0,024 | 0,026 | 0,037 | 0,036 | 0,028 |
| E, МПа             | 1,05         | 1,47  | 1,60  | 1,03  | 0,85  | 0,66  |

Модуль Юнга образцов увеличивается с увеличением кажущейся плотности структуры.

#### 2.4 Характеристики кремний-углеродных аэрогелей

Получение кремний-углеродных аэрогелей из кремний-резорцинол-формальдегидных проводилось в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.2. В качестве инертной среды использовался азот, температура пиролиза составляла 700 °С и 950 °С. Для всех образцов были проведены исследования методом азотной порометрии, геливой пикнометрии, измерение кажущейся плотности и потери массы при пиролизе, исследования сканирующей электронной микроскопией, рентгенофлуоресцентный анализ. Для двух образцов, пиролиз которых был выполнен при двух температурах, были сняты рентгенограммы. Для некоторых образцов были получены значения удельной теплопроводности.

На рисунке 2.24 представлен внешний вид полученных образцов кремний-углеродных аэрогелей.



Образец 1, 700 °C



Образец 2, 700 °C



Образец 3, 700 °C



Образец 1, 950 °C



Образец 2, 950 °C



Образец 3, 950 °C

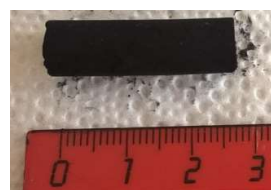
Образец 4,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 5,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 6,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 4,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °CОбразец 5,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °CОбразец 6,  $t_{cr}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °CОбразец 4,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 5,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 6,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
700 °CОбразец 4,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °CОбразец 5,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °CОбразец 6,  $t_{cr}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
950 °C

Рисунок 2.24 - Внешний вид кремний-углеродных аэрогелей



Было отмечено, что образцы с большими содержаниями неорганической составляющей (образцы 1-3), дали более сильную усадку, чем образцы в которых больше содержалось органической составляющей. Было сделано предположение, что присутствие в структуре полимерных цепей обеспечивает создание каркаса, который препятствует деформации образцов при оплавлении неорганической части структуры.

В таблицах 2.5 и 2.6 приведены показатели потери массы при пиролизе, измеренные значения истинной и кажущейся плотностей для пиролиза при 700 и 950 °С соответственно.

Таблица 2.5 – Результаты аналитических исследований для образцов КУ аэрогелей, полученных при 700 °С

| №                                    | КУ аэрогели |      |      |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|--------------------------------------|-------------|------|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                      | 1           | 2    | 3    | 4                      |                        | 5                      |                        | 6                      |                        |
|                                      |             |      |      | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С |
| Δмассы, %                            | 41          | 41   | 39   | 44                     | 45                     | 47                     | 46                     | 50                     | 46                     |
| ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup> | 0,15        | 0,24 | 0,29 | 0,22                   | 0,21                   | 0,18                   | 0,19                   | 0,18                   | 0,14                   |
| ρ <sub>ист</sub> , г/см <sup>3</sup> | 1,94        | 1,86 | 1,81 | 1,77                   | 1,75                   | 1,78                   | 1,77                   | 1,80                   | 1,87                   |

Таблица 2.6 – Результаты аналитических исследований для образцов КУ аэрогелей, полученных при 950 °С

| №                                    | КУ аэрогели |      |      |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|--------------------------------------|-------------|------|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                      | 1           | 2    | 3    | 4                      |                        | 5                      |                        | 6                      |                        |
|                                      |             |      |      | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С | t <sub>сг</sub> =60 °С | t <sub>сг</sub> =24 °С |
| Δмассы, %                            | 41          | 45   | 46   | 46                     | 44                     | 48                     | 45                     | 55                     | 56                     |
| ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup> | 0,16        | 0,28 | 0,32 | 0,37                   | 0,34                   | 0,21                   | 0,19                   | 0,14                   | 0,14                   |
| ρ <sub>ист</sub> , г/см <sup>3</sup> | 2,00        | 2,11 | 2,01 | 2,00                   | 1,95                   | 1,96                   | 1,94                   | 2,00                   | 1,98                   |

На рисунках 2.25 и 2.26 приведено распределение пор по размерам для образцов 1-3, полученных при температурах пиролиза 700°C и 950°C соответственно.

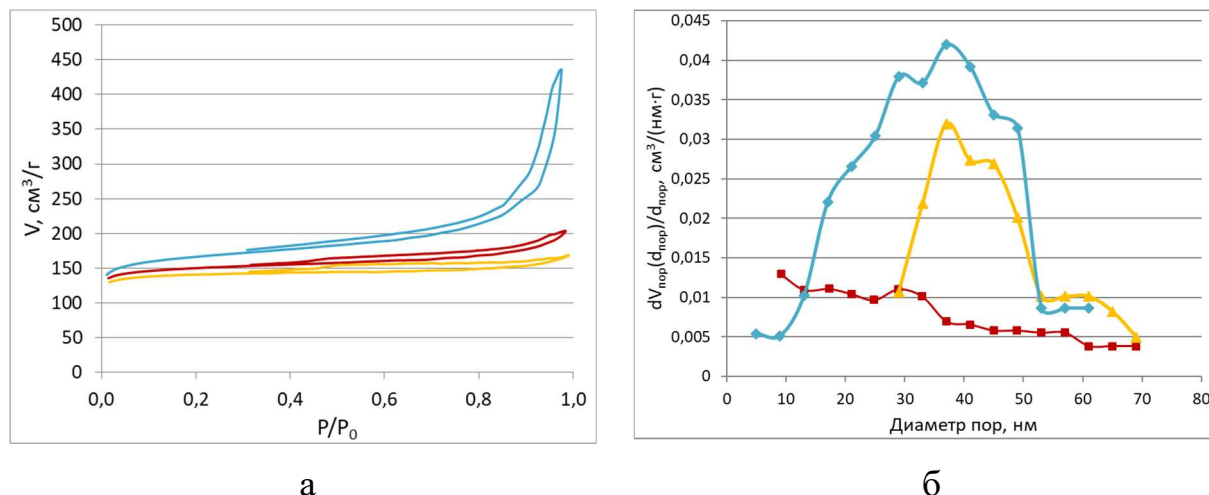


Рисунок 2.26 – Изотермы сорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) при температуре пиролиза 700°C

(—-образец 1, —-образец 2, —-образец 3)

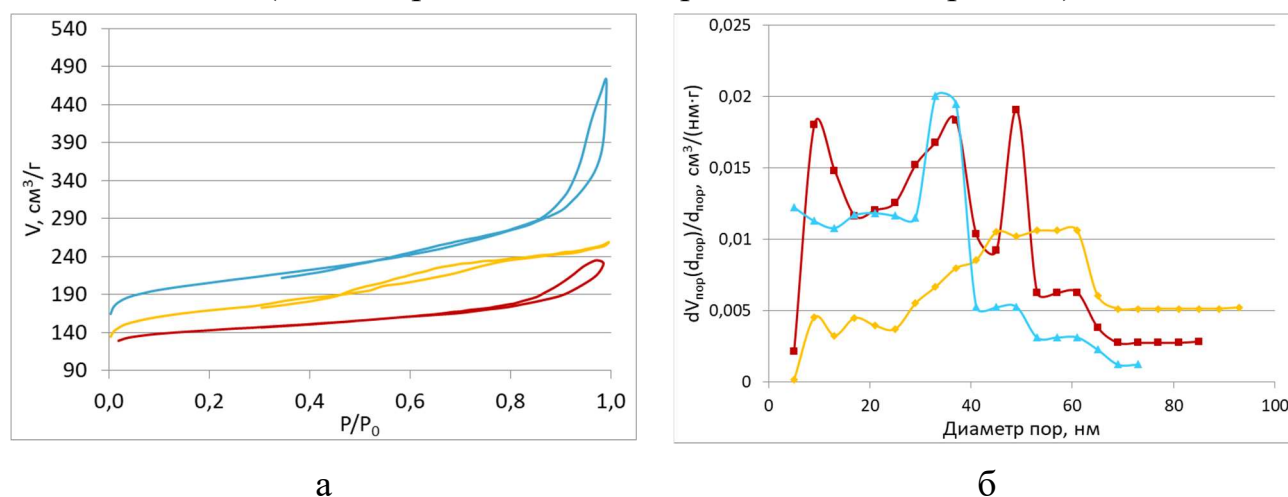


Рисунок 2.27 – Изотермы сорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) при температуре пиролиза 950°C

(—-образец 1, —-образец 2, —-образец 3)

Повышение температуры пиролиза в случае образцов 1-3 приводит к деформации и сжатию структуры, вследствие чего снижается общий объем пор и их размеры, как можно видеть из представленных графиков.

На рисунках 2.29 и 2.30 приведено распределение пор по размерам для образцов 4-6, полученных при температурах пиролиза 700°C и 950°C соответственно.

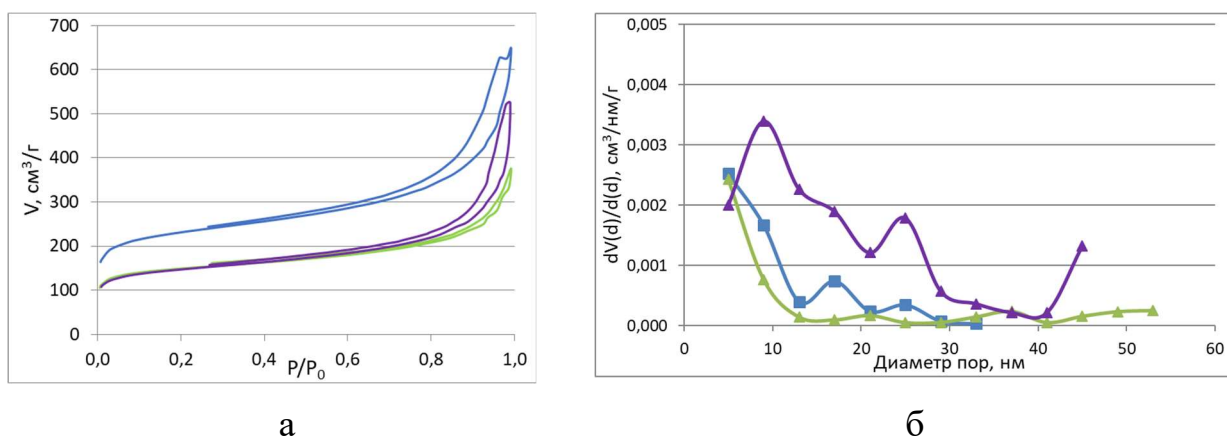


Рисунок 2.29 – Изотермы сорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) при температуре пиролиза 700°C

( — образец 4, — образец 5, — образец 6)

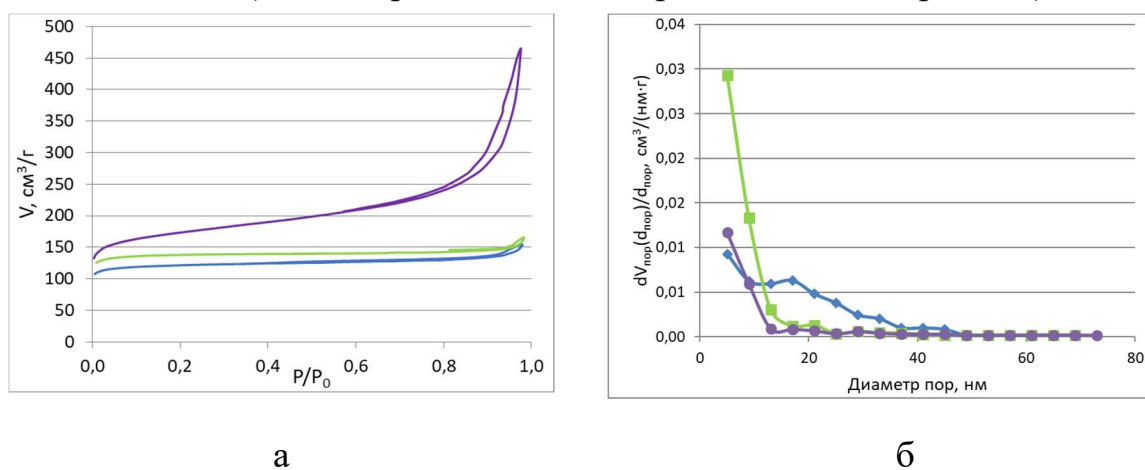


Рисунок 2.30– Изотермы сорбции-десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) при температуре пиролиза 950°C

( — образец 4, — образец 5, — образец 6)

На рисунке 2.31 приведены изображения внутренней структуры образцов 1-3 после пиролиза, проведенного при двух разных температурах.

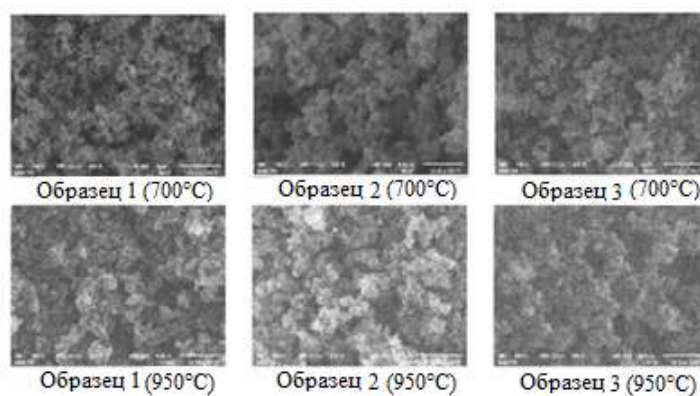


Рисунок 2.31 – Структура КУ аэрогелей, полученных на основе образцов 1-3 при двух температурах пиролиза



Можно заметить, что после пиролиза структура аэрогелей стала более рыхлой.

На рисунке 2.32 приведены изображения внутренней структуры образцов 4-6 (полученных при 24°C) после пиролиза, проведенного при двух разных температурах.

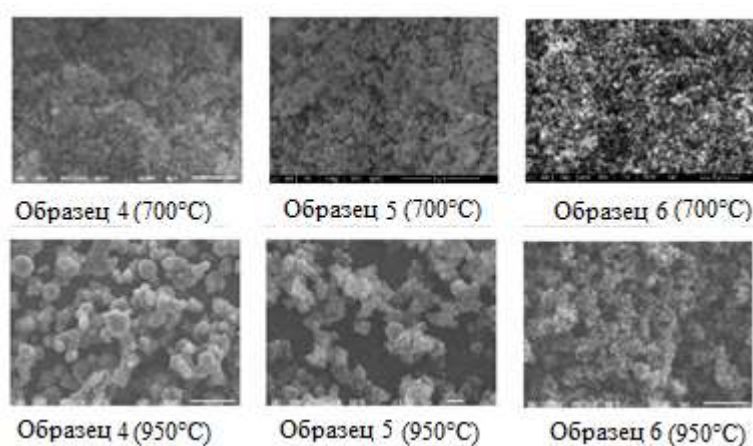
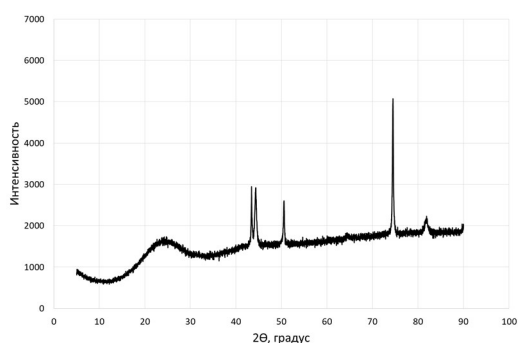


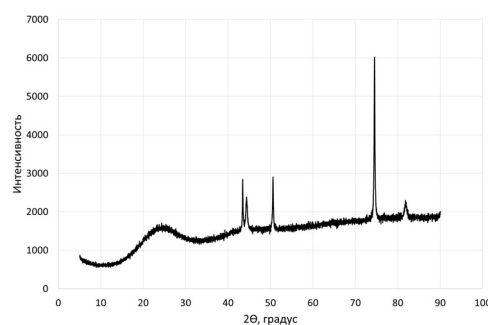
Рисунок 2.32 – Структура КУ аэрогелей, полученных на основе образцов 4-6 при двух температурах пиролиза

В данном случае можно отметить, что повышение температуры пиролиза приводит к более сильному разряжению структуры и ее "сглаживанию".

Был проведен рентгенофазовый анализ для образцов 3 и 6, пиролиз которых проводили при двух разных температурах: 700°C и 950°C. Результаты приведены на рисунках 2.33 и 2.34 соответственно.



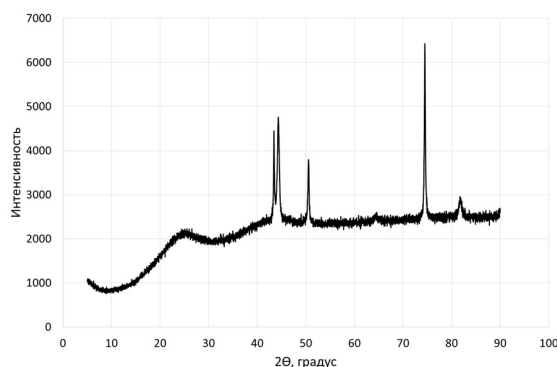
Образец 3, 700°C



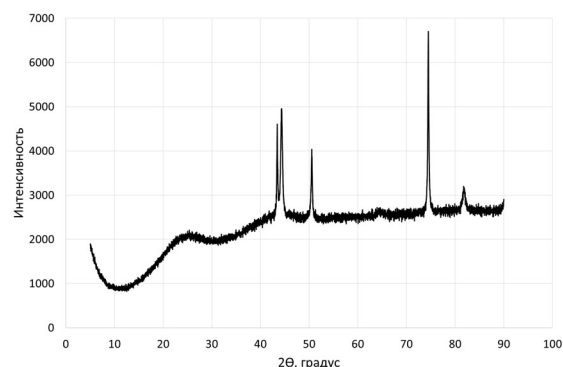
Образец 3, 950 °C

Рисунок 2.33 – Дифрактограммы образца 3, полученного при разных температурах пиролиза

Представленные на рисунке 2.33 дифрактограммы содержат рефлексы, характерные для упорядоченных фрагментов структур углерода, но в тоже время присутствуют рефлексы других кристаллических фаз, что требует дополнительных исследований и расшифровки в дальнейшем. Тем не менее, необходимо отметить, что при увеличении температуры пиролиза возрастает интенсивность пика, лежащего в районе  $2\theta \sim 75$  град, а интенсивность других пиков не меняется.



Образец 6,  $t_{\text{ст}}=60$  °C, 700°С



Образец 6,  $t_{\text{ст}}=60$  °C, 950 °С

Рисунок 2.34 – Дифрактограммы образца 6, полученного при разных температурах пиролиза

Представленные на рисунке 2.34 дифрактограммы также содержат рефлексы, характерные для фрагментов упорядоченной структуры углерода, но в то же время присутствуют рефлексы других кристаллических фаз. Присутствующие пики имеют большую интенсивность, чем в предыдущем случае (образец 3). При повышении температуры пиролиза интенсивность пиков возрастает не сильно.

Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ показал отсутствие других элементов кроме кремния, углерода и кислорода в количествах больших, чем следовых.

Исследования механической прочности образцов не проводились вследствие их деформации в процессе пиролиза: не удалось получить образцы с параллельными ровными гранями.

По проведенным работам в рамках второй главы можно сделать следующие выводы:

1. Проведено экспериментальное исследование процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и полученных на их основе кремний-углеродных аэрогелей с помощью процесса пиролиза. Показано влияние условий проведения золь-гель процесса на характеристики КРФ аэрогелей и процесса пиролиза на характеристики КУ аэрогелей.

2. Разработаны лабораторные методики получения КРФ и КУ аэрогелей (приложения 1-3).

3. Разработаны главы лабораторного регламента в части эффективных технологических схем для получения КРФ аэрогелей с заданными свойствами (приложение 4).

4. Исследовано влияние процесса получения КРФ и КУ аэрогелей на конечные характеристики материала: температура старения аэрогеля, температура пиролиза, степень разбавления.

5. Проведены аналитические исследования полученных КРФ и КУ аэрогелей, позволяющие сделать вывод о влиянии степени разбавления на площадь удельной поверхности, объём пор. Показано, что с увеличением степени разбавления наблюдается увеличение объёма мезопор. Предложен механизм структурообразования для КРФ аэрогелей.

6. Показано, что образцы КРФ и КУ аэрогелей обладают значительным объёмом макропор. Наличие макропор ускоряет процесс диффузии газов и паров в структуру аэрогелей.

### Глава 3. Компьютерное моделирование наноструктур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Получение кремний-углеродных аэрогелей происходит в 2 этапа: получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и их последующий пиролиз. Среднее время получения экспериментального образца занимает около 72 часов.

В работе моделирование структуры кремний-углеродных аэрогелей происходит в 2 этапа: моделирование структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и имитация процесса их пиролиза.

В рамках диссертационной работы для моделирования структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей были использованы клеточно-автоматные модели, так как, несмотря на необходимость допущения в ряде факторов, например, отсутствие учета межмолекулярных взаимодействий, они позволяют проводить моделирование на мезоуровне, что дает возможность генерации достаточно крупных структур вплоть до сотен нанометров.

#### 3.1 Описание клеточно-автоматных моделей и алгоритмов генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Аэрогель имеет мезопористую структуру, поэтому наибольший интерес для рассматриваемой задачи представляют методы, которые позволяют моделировать структуру кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей на мезоуровне. В рамках данной работы были созданы две клеточно-автоматные модели, которые позволяют получить адекватную структуру кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля: модель на основе метода перекрывающихся пор и модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA). Ниже будут рассмотрены обе эти модели и проведено их сравнение.

##### 3.1.1 Модель на основе метода перекрывающихся пор

Модель пористой структуры может быть получена с помощью метода перекрывающихся пор (ПП) [156]. Суть метода состоит в следующем: в сплошном материале размещаются поры различного диаметра, пока не будет достигнута требуемая пористость образца. Сравнивая расчетные и

экспериментальные пористости образца и распределение пор по размерам, с заданной погрешностью генерируется модельная структура.

В ходе работы была разработана клеточно-автоматная (КА) модель генерации структур на основе метода перекрывающихся пор. КА-модель предполагает размещение в заданном объеме вещества пор, количество и диаметр которых определяется из экспериментально полученного распределения пор по размерам, при этом расстояния между центрами пор не могут быть меньше определенной доли от суммы их радиусов  $\psi$  ( $[0, 1]$ ).

КА-модель имеет следующие допущения:

- пространство, в котором производится моделирование, состоит из клеток одинакового размера, кубической формы.
- каждая клетка может иметь одно из 3 состояний: "неорганическое вещество", "органическое вещество", "пора".
- каждая пора представляет собой совокупность соседних клеток, имеющих состояние "пора", имеет сферическую форму, может перекрываться с другими порами.

Входными параметрами модели являются пористость образца, распределение пор по размерам, соотношение количества неорганического вещества к количеству органического. На каждом шаге в случайном месте структуры происходит размещение поры. Размещение пор происходит от большего диаметра пор к меньшему. Поры задаются случайным набором координат их центров и радиусом. Если центр вновь размещенной поры находится слишком близко к центру другой поры, вновь размещенная пора сдвигается в случайном направлении до тех пор, пока расстояние между центрами пор не станет допустимым. После того, как все поры будут размещены, оставшееся свободное пространство случайным образом помечается как "органическое вещество" (резорцинол-формальдегид) или "неорганическое вещество" (кремний) в соответствии с известным соотношением компонентов в экспериментальном образце. Алгоритм разработанной модели представлен на рисунке 3.1.

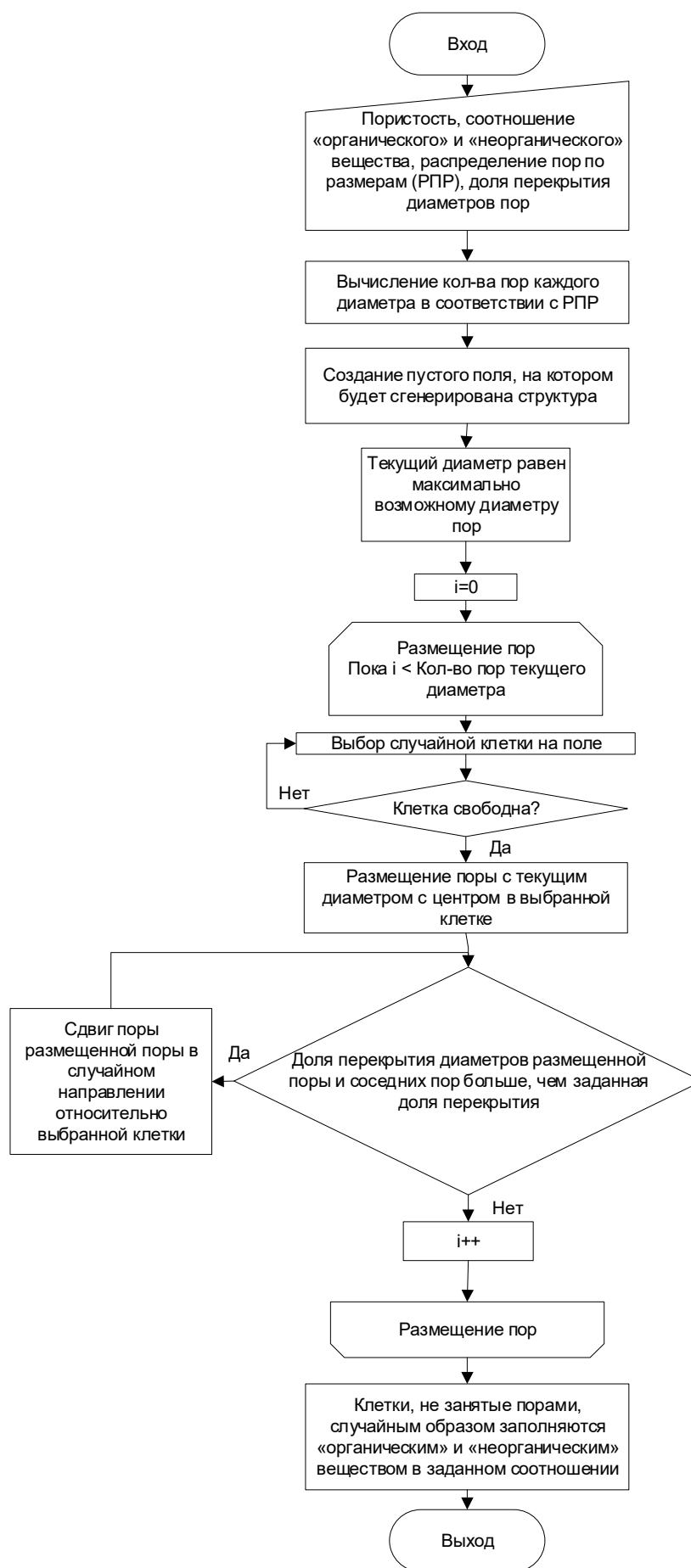


Рисунок 3.1 – Алгоритм модели на основе метода перекрывающихся пор

Главным преимуществом разработанной модели является то, что распределение пор по размерам модельной структуры и экспериментальной изначально соответствуют друг другу, так как структура строится в соответствии с экспериментальным распределением пор образца по размерам.

### 3.1.2 Модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией

Недостатком модели на основе метода перекрывающихся пор является необходимость в использовании распределения пор по размерам в качестве входного параметра. Для того, чтобы отойти от данного требования был использован метод кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией – Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA.

Образование структуры аэрогеля определяется образованием кластеров вещества в растворе и их диффузией в ходе золь-гель процесса. На мезоуровне структура исследуемых аэрогелей представляет из себя систему шарообразных (вторичных) кластеров (рисунок 3.2).

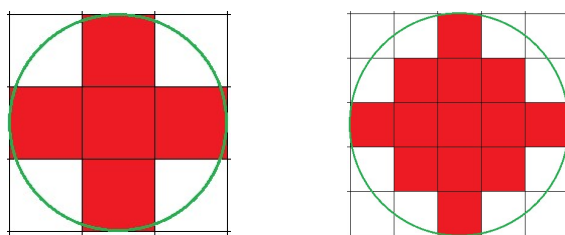


Рисунок 3.2 – Пример шарообразных (вторичных) кластеров

Суть метода состоит в том, что хаотично двигающиеся частицы аэрогеля, размещенные на поле, агрегируют сначала в более крупные кластеры, а затем в единую структуру. Для реализации данного метода была разработана клеточно-автоматная модель.

Отличием разработанной модели от классической модели на основе метода DLCA является то, что в качестве начальных частиц, которые размещаются на поле и затем объединяются в единую структуру, принимаются не первичные глобулы, а вторичные кластеры. Структуры исследуемых аэрогелей представляют из себя кластеры, состоящие из первичных глобул небольшого (2-5 нм) диаметра.

В свою очередь, первичные глобулы образуют вторичные кластеры частиц большего размера (десятки нанометров).

Модель имеет следующие допущения:

- Пространство, в котором производится моделирование, состоит из клеток одинакового размера, кубической формы.
- Каждая клетка может иметь одно из 3 состояний: "неорганическое вещество", "органическое вещество", "пора".
- В начале процесса есть только вторичные кластеры, которые затем агрегируют в единую структуру.
- Каждый вторичный кластер представляет собой совокупность соседних клеток с состоянием "органическое вещество" либо "неорганическое вещество", он имеет сферическую или круглую форму для трехмерного и двухмерного случаев соответственно. Диаметр кластеров подбирается эмпирически.
- Вторичные кластеры движутся хаотично, имитируя броуновское движение, при этом они не испытывают влияния никаких внешних сил.

Вторичные кластеры размещаются на поле таким образом, чтобы они не перекрывали друг друга. Случайным образом задается начальный вектор скорости для каждого кластера. Векторы скорости имеют одинаковый модуль, равный одной клетке за одну итерацию. Кластеры начинают движение и при соприкосновении агрегируют друг с другом в более крупные кластеры.

При агрегации кластеров образуется новый более крупный кластер, который имеет скорость движения 1 клетка за итерацию и вектор скорости, направленный так же, как вектор скорости кластера, с которым произошло столкновение. Расчет по модели продолжается до тех пор, пока все кластеры не агрегируют в единую структуру.

На рисунке 3.3 представлен алгоритм модели на основе метода DLCA.



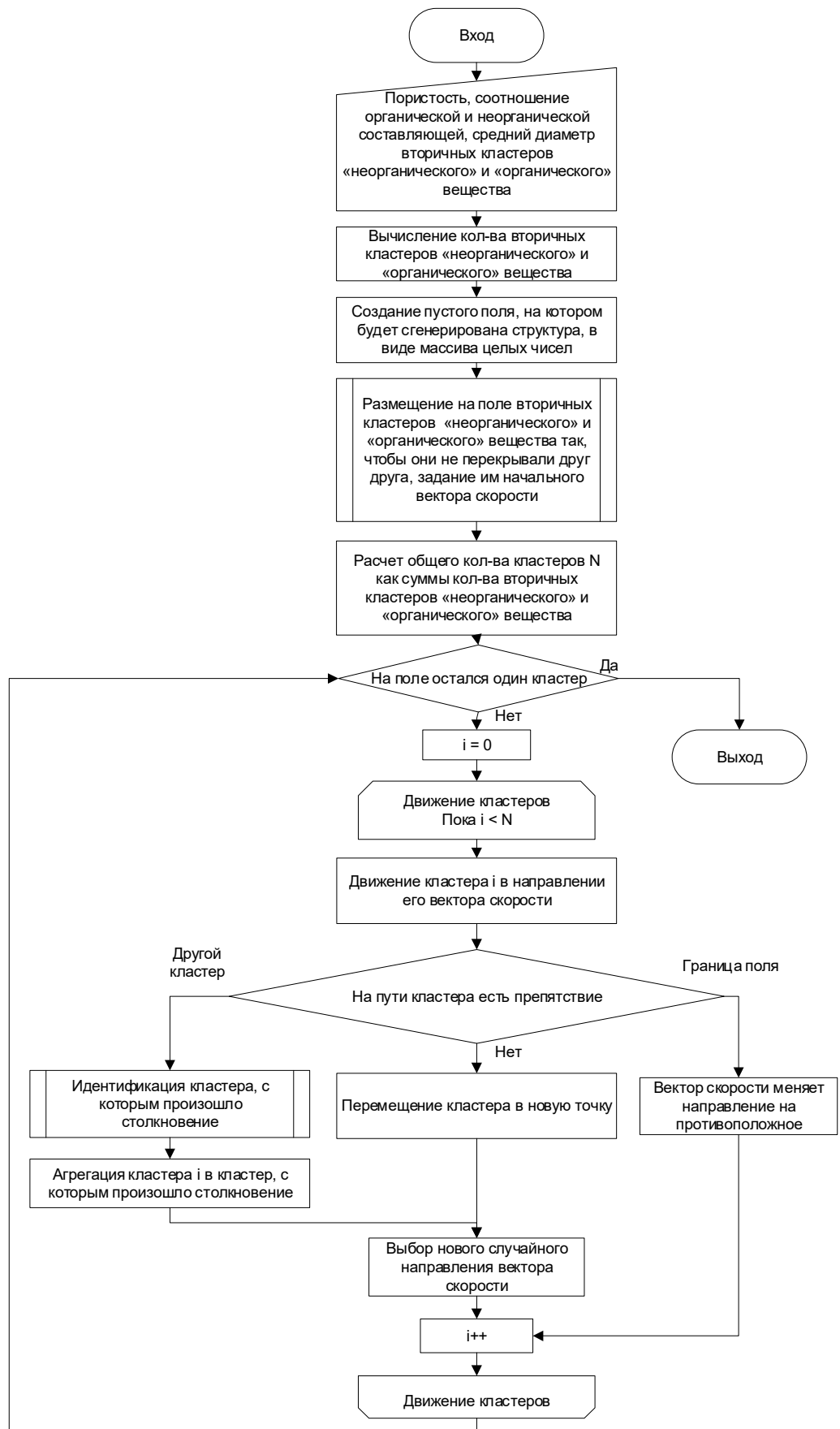


Рисунок 3.3 – Алгоритм модели на основе метода DLCA

Входными параметрами модели являются пористость образца, соотношение количества неорганического вещества к количеству органического и диаметр вторичных кластеров органического и неорганического вещества.

### 3.2 Методы оценки структурных характеристик модельных структур

Для проверки соответствия модельных структур экспериментальным было использовано два параметра структуры – удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам.

Для того чтобы оценить данные параметры у модельных структур были разработаны алгоритмы расчета удельной площади поверхности и распределения пор по размерам.

Для нахождения удельной площади поверхности модельного образца производится подсчет тех граней клетки с веществом, соседями которых не являются другие клетки с веществом. Площади всех этих граней суммируются, что дает удельную площадь поверхности модельного образца.

Для расчета распределения пор по размерам был реализован алгоритм, разработанный в [4], адаптированный для лучшего выполнения поставленной задачи. Блок-схема адаптированного алгоритма расчета распределения пор по размерам приведена на рисунке 3.4.

Алгоритм имитирует реальный процесс азотной порометрии [157].

В алгоритме за пору определенного диаметра принимается шар данного диаметра. Работа алгоритма может быть описана следующим образом: в не занятое веществом пространство структуры вписываются шары с заданным диаметром. Если в объем шара не входят клетки, занимаемые веществом, а количество клеток других шаров не превышает заданной доли от объема, то считается, что шар удалось вписать. Диаметр шара изменяется от большего к меньшему. После этого подсчитываются суммарные объемы вписанных шаров каждого диаметра.



Рисунок 3.4 – Блок-схема алгоритма расчета распределения пор по размерам

Результатом работы алгоритма является доля объема вписанных шаров каждого диаметра от общего объема вписанных шаров. По сравнению с [4] алгоритм был упрощен следующим образом: в предлагаемом алгоритме не происходит разбиение клеток сетки по шагу  $h$ , и дискретизация структуры равна шагу сетки.

### 3.3 Вычислительный эксперимент по генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, проверка адекватности моделей

В ходе работы был проведен вычислительный эксперимент для оценки результатов которого использовались экспериментально полученные характеристики образцов 1-6, описанных во второй главе.

В образцах данной серии менялось соотношение растворителя (этилена или ацетона) к другим реагентам. Все остальные соотношения оставались без изменений.

В данных образцах присутствуют макропоры, которые не могут быть измерены с помощью азотной порометрии. Было проведено моделирование только области с мезопорами, т.к. для участков, содержащих макропоры, отсутствует какая-либо информация, кроме общего объема пор (рисунок 3.5).

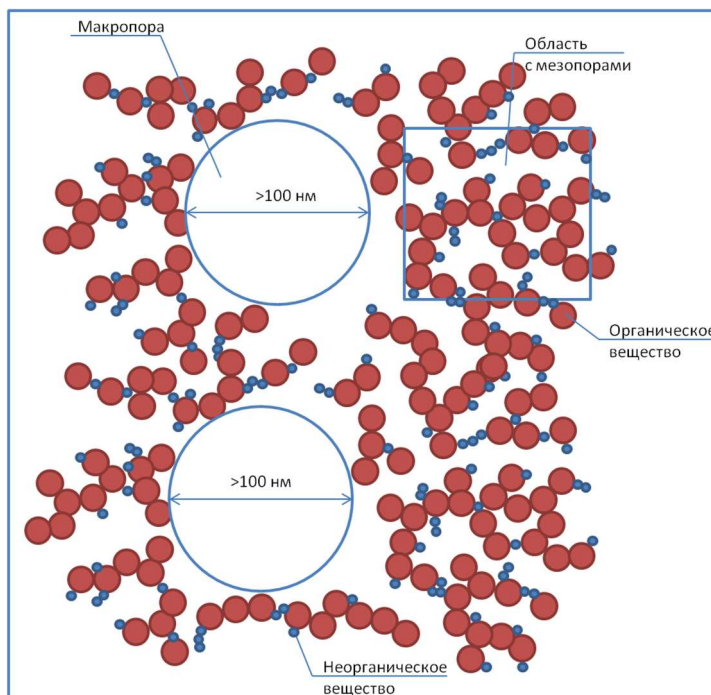


Рисунок 3.5 – Схематичное изображение структуры аэрогеля, содержащего макропоры

На рисунке 3.6 представлена модельная структура образца 1, полученная с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор. Красные клетки соответствуют "органическому веществу", серые – "неорганическому веществу".

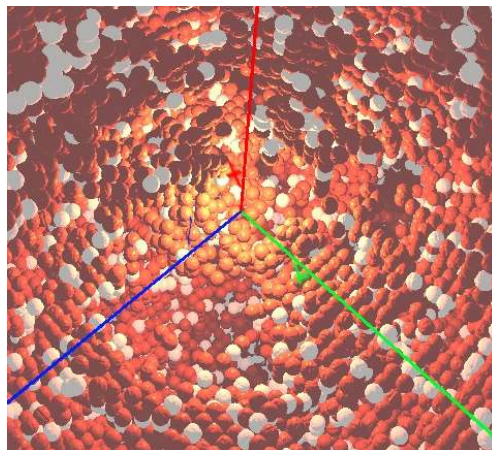


Рисунок 3.6 - Часть модельной структуры образца 1

На рисунках 3.7-3.16 представлены части модельных структур образцов 2-6.

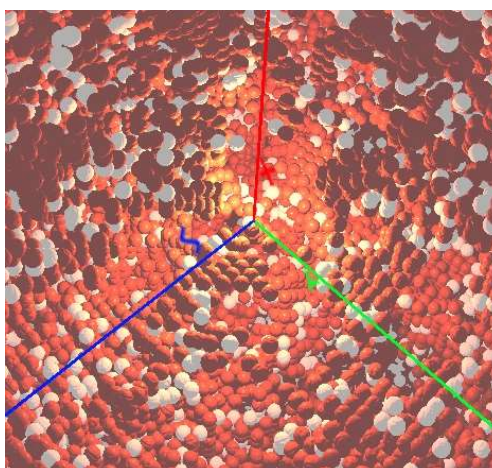


Рисунок 3.7 - Часть модельной структуры образца 2

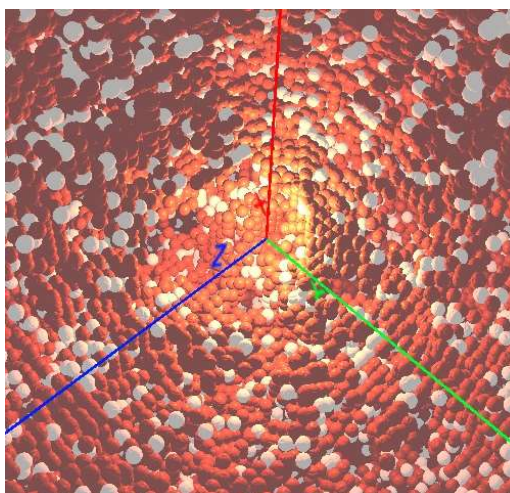


Рисунок 3.8 - Часть модельной структуры образца 3



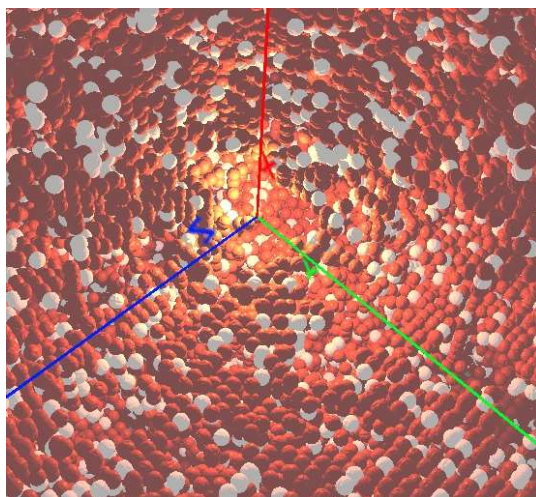


Рисунок 3.9 - Часть модельной структуры образца 4 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

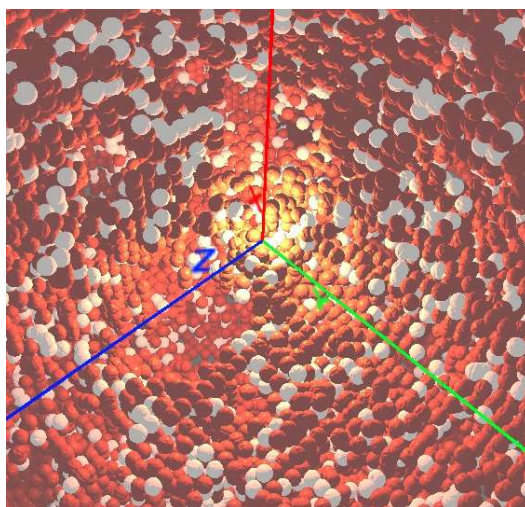


Рисунок 3.10 - Часть модельной структуры образца 5 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

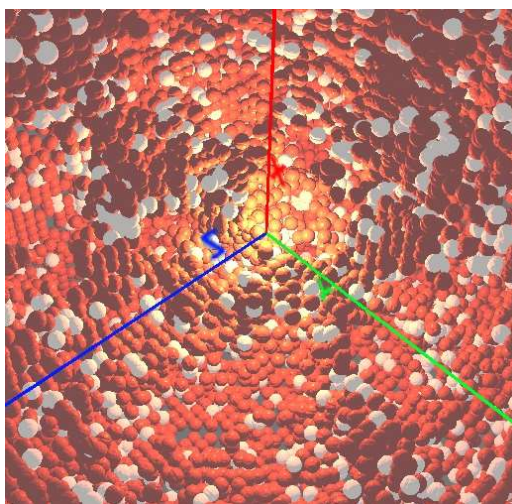


Рисунок 3.11 - Часть модельной структуры образца 6 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

На рисунках 3.12-3.17 представлены структуры, полученные с помощью модели на основе метода DLCA (зеленым показаны границы поля генерации):

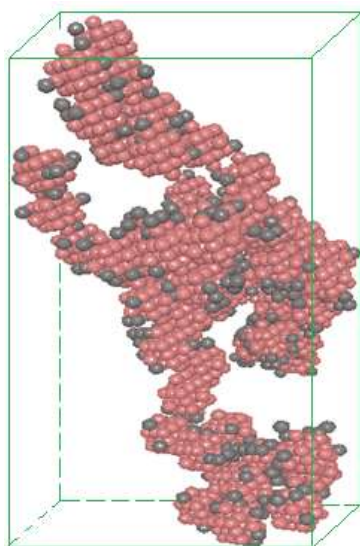


Рисунок 3.12 - Часть модельной структуры образца 1

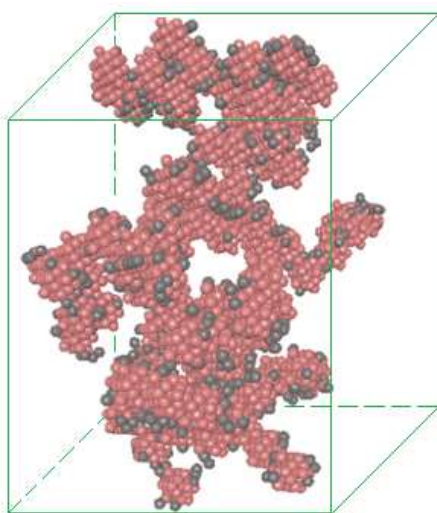


Рисунок 3.13 - Часть модельной структуры образца 2

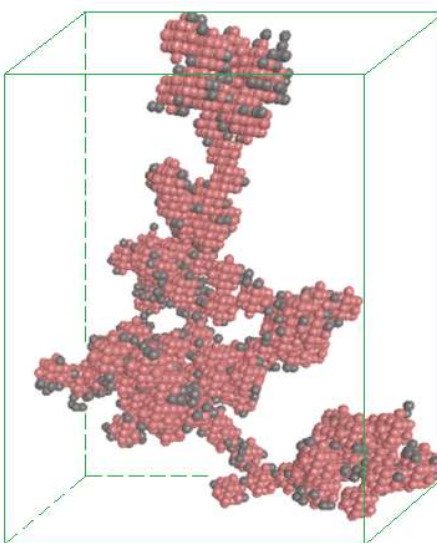


Рисунок 3.14 - Часть модельной структуры образца 3

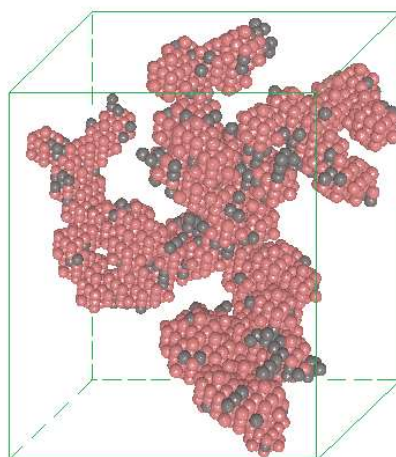


Рисунок 3.15 - Часть модельной структуры образца 4 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

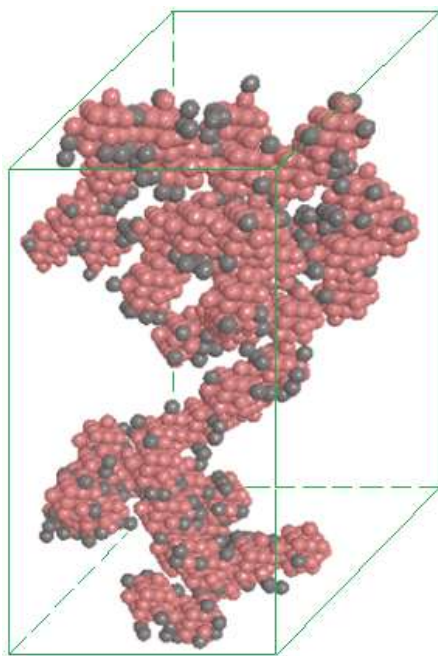


Рисунок 3.16 - Часть модельной структуры образца 5 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

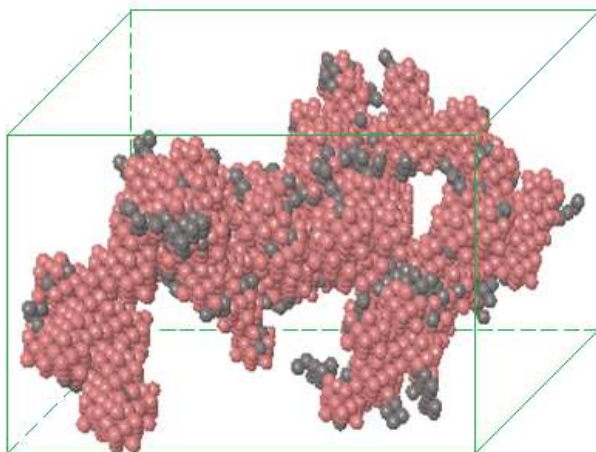


Рисунок 3.17 - Часть модельной структуры образца 6 (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )



Как видно на изображениях структур, модельные образцы содержат открытые поры, образующие единую сеть, что соответствует структуре реальных аэрогелей. В экспериментальных образцах от 1 к 3 увеличивается общий объем мезопор, а диаметр мезопор увеличивается. В экспериментальных образцах от 4 к 6 диаметр мезопор уменьшается. Модельные структуры отражают данную тенденцию.

Как можно заметить, в случае структур, полученных с помощью модели на основе метода DLCA, клетки "неорганического" и "органического" вещества образуют единый кластер, в котором четко можно различить вторичные кластеры, которые имеют различный диаметр в случае "неорганического" и "органического" веществ.

Полученные с помощью модели на основе метода DLCA модельные структуры занимают объем пространства генерации неравномерно. На рисунках 3.12-3.17 зеленым показаны реальные границы генерации модельных структур - они, как правило, имеют четко различимую вытянутую форму. Таким образом, модель на основе метода DLCA не позволяет получить образец заданных геометрических размеров в отличие от модели на основе метода перекрывающихся пор. Для повышения точности моделирования можно комбинировать обе модели, генерируя структуру с чередующимися вытянутыми участками структуры, полученными с помощью модели на основе метода DLCA, и участками, полученными с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор.

На рисунках 3.18-3.23 представлены дифференциальные кривые распределения пор по размерам для экспериментальных образцов и модельных структур, полученных с помощью модели на основе метода DLCA ( —●— — эксперимент, — — модель):

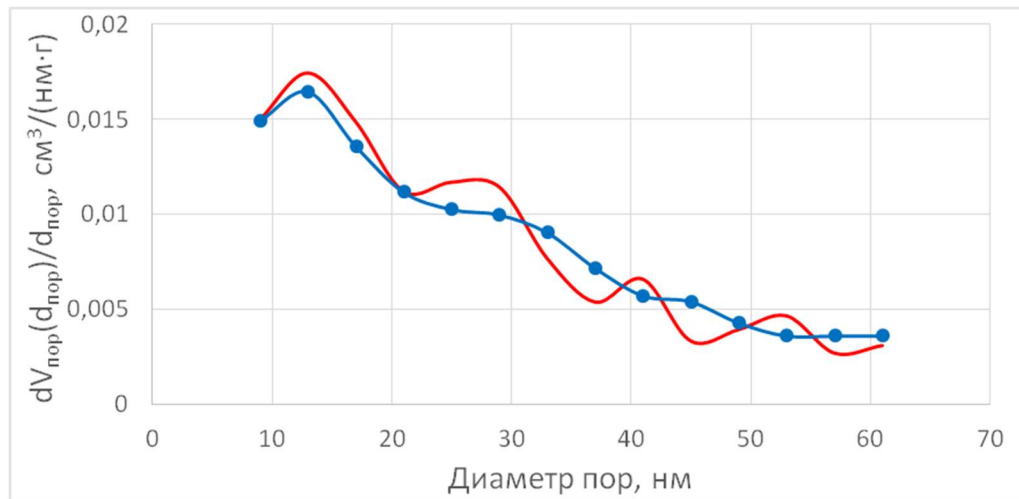


Рисунок 3.18 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 1

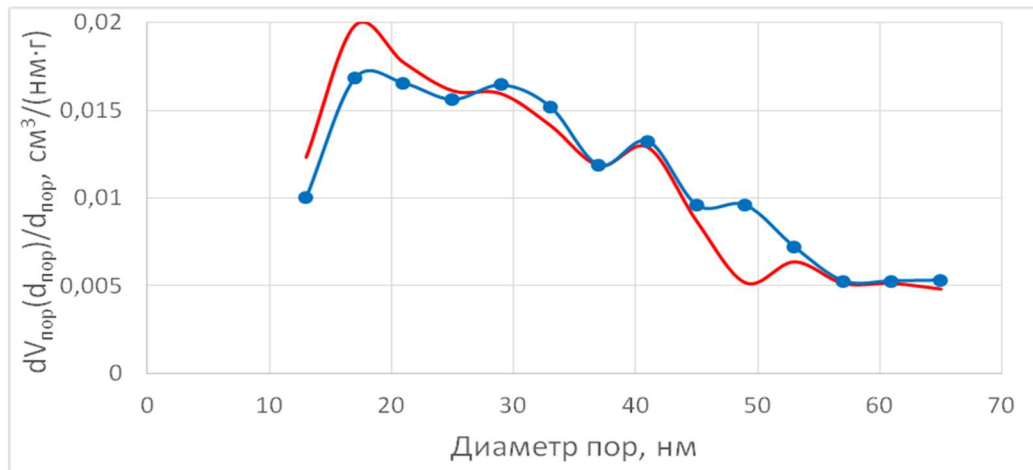


Рисунок 3.19 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 2



Рисунок 3.20 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 3

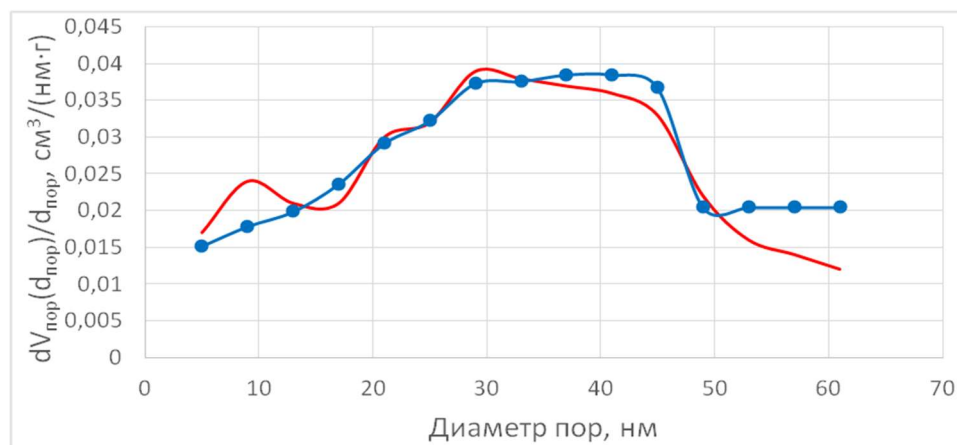


Рисунок 3.21 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 4 (при  $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ )

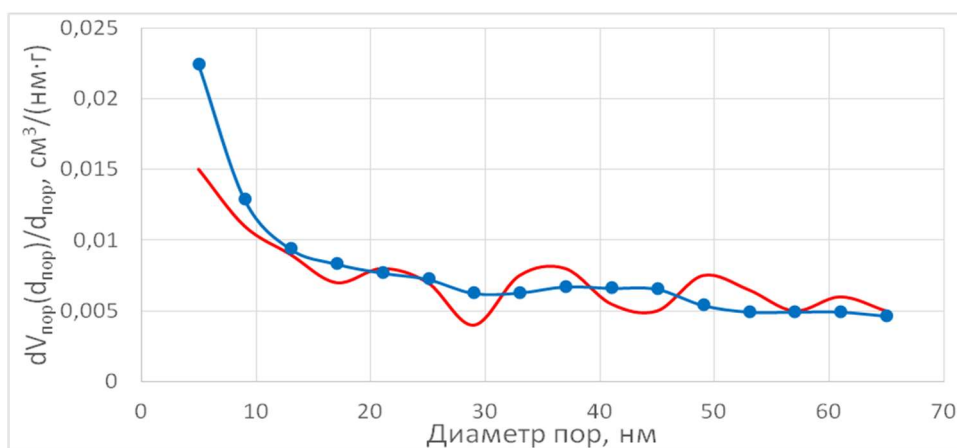


Рисунок 3.22 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 5 (при  $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ )

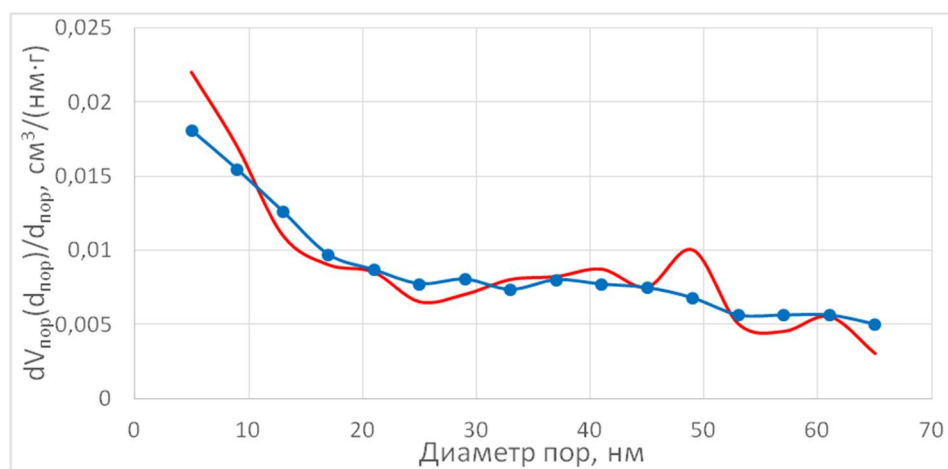


Рисунок 3.23 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для образца 6 (при  $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ )

Для оценки отклонения экспериментальных величин от расчетных здесь и далее была использована средняя относительная ошибка:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i^{\text{расч}} - x_i^{\text{эксп}})}{x_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где  $x_i^{\text{расч}}$  - расчетное  $i$ -е значение величины,  $x_i^{\text{эксп}}$  - экспериментальное  $i$ -е значение величины,  $n$  - количество значений.

В таблице 3.1 представлены значения средней относительной ошибки для модели на основе метода DLCA ( $\bar{\varepsilon}_{\text{dlca}}$ ).

Таблица 3.1 – Сравнение распределения пор по размерам экспериментальных образцов и модельных структур, полученных с помощью модели на основе метода DLCA.

| № образца | $\bar{\varepsilon}_{\text{dlca}}, \%$ |
|-----------|---------------------------------------|
| 1         | 15                                    |
| 2         | 17                                    |
| 3         | 9                                     |
| 4         | 13                                    |
| 5         | 17                                    |
| 6         | 13                                    |

Как видно, средняя относительная ошибка не превышает 17%. Конечная структура аэрогеля имеет во многом случайный характер, поэтому отклонение ниже 17% означает допустимое соответствие экспериментальных и расчетных кривых. В дальнейшем точность моделирования будет повышаться.

В таблице 3.2 приведено сравнение удельной площади поверхности для экспериментальных образцов и полученных с помощью метода перекрывающихся пор структур.

Таблица 3.2 – Сравнение удельной площади поверхности экспериментальных образцов и полученных с помощью метода перекрывающихся пор структур:

| Образец                                 | $S_{уд. \text{ эксп.}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $S_{уд. \text{ пп.}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $\bar{\varepsilon}, \%$ | $S_{уд. \text{ dlca}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $\bar{\varepsilon}, \%$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| 1                                       | 357                                           | 361                                         | 1                       | 350                                          | 2                       |
| 2                                       | 342                                           | 331                                         | 3                       | 363                                          | 6                       |
| 3                                       | 343                                           | 364                                         | 6                       | 333                                          | 3                       |
| 4<br>(при $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 300                                           | 291                                         | 3                       | 320                                          | 7                       |
| 5<br>(при $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 166                                           | 172                                         | 4                       | 170                                          | 2                       |
| 6<br>(при $t_{ст} = 60^\circ\text{C}$ ) | 200                                           | 202                                         | 1                       | 188                                          | 6                       |

Как видно из представленных кривых распределения пор по размерам и значений удельной площади поверхности, в обоих случаях модельные структуры соответствуют экспериментальным. Таким образом, структуры, полученные с помощью обеих моделей, могут быть использованы в дальнейшем как для прогнозирования свойств кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, так и для моделирования структуры кремний-углеродных аэрогелей на их основе.

Модель на основе метода перекрывающихся пор дает более адекватную структуру КРФ аэрогеля, чем модель на основе метода DLCA, однако требует больше данных – кроме пористости и соотношения неорганической и органической составляющих в качестве входного параметра необходимо распределение пор по размерам.

Таким образом, в тех случаях, когда распределение пор по размерам экспериментальных образцов известно, более целесообразно использовать модель перекрывающихся пор, так как она позволяет получить более адекватные структуры.

Было проведено сравнение быстродействия обеих моделей. На рисунке 3.25 представлены графики зависимости скорости генерации структуры от ее размера для обеих моделей:

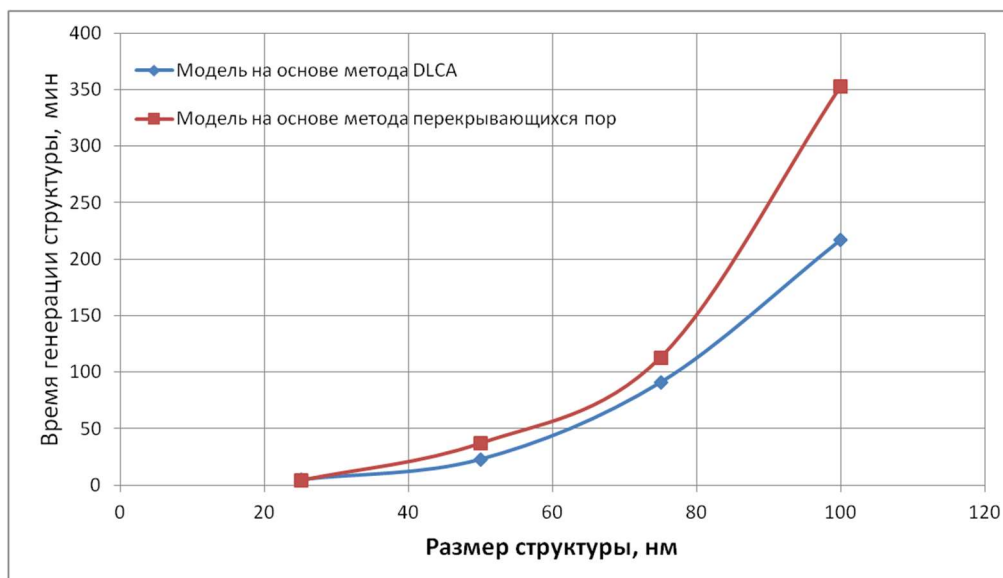


Рисунок 3.25 - Сравнение быстродействия работы алгоритмов моделей на основе метода перекрывающихся пор и метода DLCA

Из рисунка 3.25 видно, что модель на основе метода DLCA работает быстрее, чем модель на основе метода перекрывающихся пор. Кроме того, стоит отметить, что с увеличением размера образца время генерации резко возрастает.

Таким образом, разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур гибридных КРФ аэрогелей на основе метода ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации (Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA), отличающаяся от ранее существующих моделей тем, что при моделировании учитывается наличие вторичных кластеров различного размера для органической и неорганической составляющих, что более полно соответствует реальной физико-химической природе гибридных аэрогелей и позволяет использовать эту синтезированную структуру как на нано-, так и на мезоуровне в дальнейших расчетах теплопроводности, механических свойств, заменяя натурных эксперимент вычислительным, что в свою очередь позволяет рассчитывать оптимальную структуру материала для разных целей.

Разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур гибридных КРФ аэрогелей на основе предложенного метода перекрывающихся пор, отличающаяся от модели на основе метода DLCA использованием в качестве входных параметров модели реальных экспериментальных данных по распределению пор по размерам, применив интерполяцию интегральной кривой распределения пор по размерам для нахождения соотношения объемов пор различного с последующим размещением пор в генерируемой структуре с определенной долей перекрытия, что позволяет точнее и быстрее по сравнению с DLCA генерировать структуры, но требует большего объема экспериментальных данных.

По проведенным работам в рамках третьей главы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны две клеточно-автоматные модели генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей – модель на основе метода перекрывающихся пор и модель на основе метода DLCA.
2. Проведено 144 вычислительных эксперимента по генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей (по 72 для каждой модели).
3. Проверена адекватность моделей. Доказано, что полученные модельные структуры полностью адекватны экспериментальным.
4. Полученные структуры могут быть использованы в дальнейшем для прогнозирования свойств аэрогелей данного типа.
5. Исследовано быстроедействие разработанных моделей, проведено их сравнение.
6. Даны рекомендации по использованию разработанных моделей.

## Глава 4. Компьютерное моделирование структур кремний-углеродных аэрогелей

После генерации структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, следующим этапом моделирования является генерация структур кремний-углеродных аэрогелей – имитация процесса пиролиза. В главе будет описана модель пиролиза, которая позволяет генерировать структуры кремний-углеродных аэрогелей на основе сгенерированных структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.

### 4.1 Описание модели пиролиза кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей и получение структуры кремний-углеродных аэрогелей

Была разработана клеточно-автоматная модель, которая воспроизводит процесс пиролиза в структурах пористых материалов, состоящих из неорганических и органических веществ.

Принцип модели заключается в нахождении пор, которые присутствуют в структуре с помощью алгоритма расчета распределения пор по размеру, описанном в п. 3.3. Центры найденных пор являются центрами пиролиза. С определенной вероятностью диаметр поры увеличивается, и все клетки с "органическим" веществом, которые попали внутрь нового диаметра, удаляются.

Разработанная модель имеет следующие допущения:

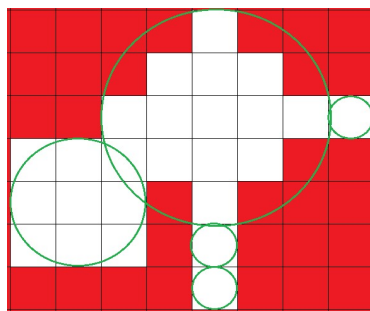


Рисунок 4.1 – Пример пор КРФ аэрогеля  
(белый – "пора", красный – "органическое  
вещество", зеленый – контур пор)

- Пространство, в котором производится моделирование, состоит из клеток одинакового размера.
- Каждая клетка может иметь одно из 4 состояний: "неорганическое вещество", "органическое вещество", "углерод", "пора".
- Каждая пора представляет собой совокупность соседних клеток, имеющих состояние "пора", имеет сферическую форму, может перекрываться с



другими порами (рисунок 4.1).

– Пиролиз органического вещества происходит по границе "органическое вещество"-"пора".

– Во время пиролиза происходит увеличение пор и удаление "органического вещества" внутри новой области поры.

– Каждая пора увеличивается с различной вероятностью, которая зависит от диаметра поры по формуле

$$P = 0,02 \cdot d_{пор}, \quad (4.1)$$

где  $P$  – вероятность увеличения диаметра поры,  $P \in [0,1]$ ;  $d_{пор}$  – диаметр поры, нормированный по нанометрам. Данная зависимость была получена эмпирическим путем, при проведении большого количества вычислительных экспериментов на тестовых структурах.

Алгоритм разработанной модели может быть представлен следующим набором шагов:

1. Поиск пор структуры и расчет вероятности пиролиза для каждой поры.
2. Каждая найденная пора увеличивает диаметр с рассчитанной для нее вероятностью – ее диаметр увеличивается на заданный шаг, а все "органическое вещество", оказавшееся внутри нового диаметра, удаляется.
3. П.2 повторяется до тех пор, пока не будет удалена заданная доля "органического вещества".
4. Замена всех клеток "органическое вещество" на "углерод".

Входными параметрами модели является модельная структура КРФ аэрогеля, а также заданное соотношение неорганической составляющей к углероду в экспериментальном образце. Суть алгоритма заключается в поиске пор, содержащихся в структуре. Их центры являются центрами пиролиза. В зависимости от диаметра поры, на каждой итерации диаметр поры с определенной вероятностью увеличивается, а "органическое вещество", оказавшееся внутри нового диаметра, удаляется. Вероятность увеличения диаметра для каждой поры вычисляется отдельно на каждой итерации в зависимости от диаметра. При этом было выявлено, что с определенным приближением зависимость данной вероятности от диаметра поры можно считать линейной.

После удаления нужного количества "органического вещества" оставшееся "органическое вещество" заменяется на "углерод".

На рисунке 4.2 представлена блок-схема алгоритма модели.

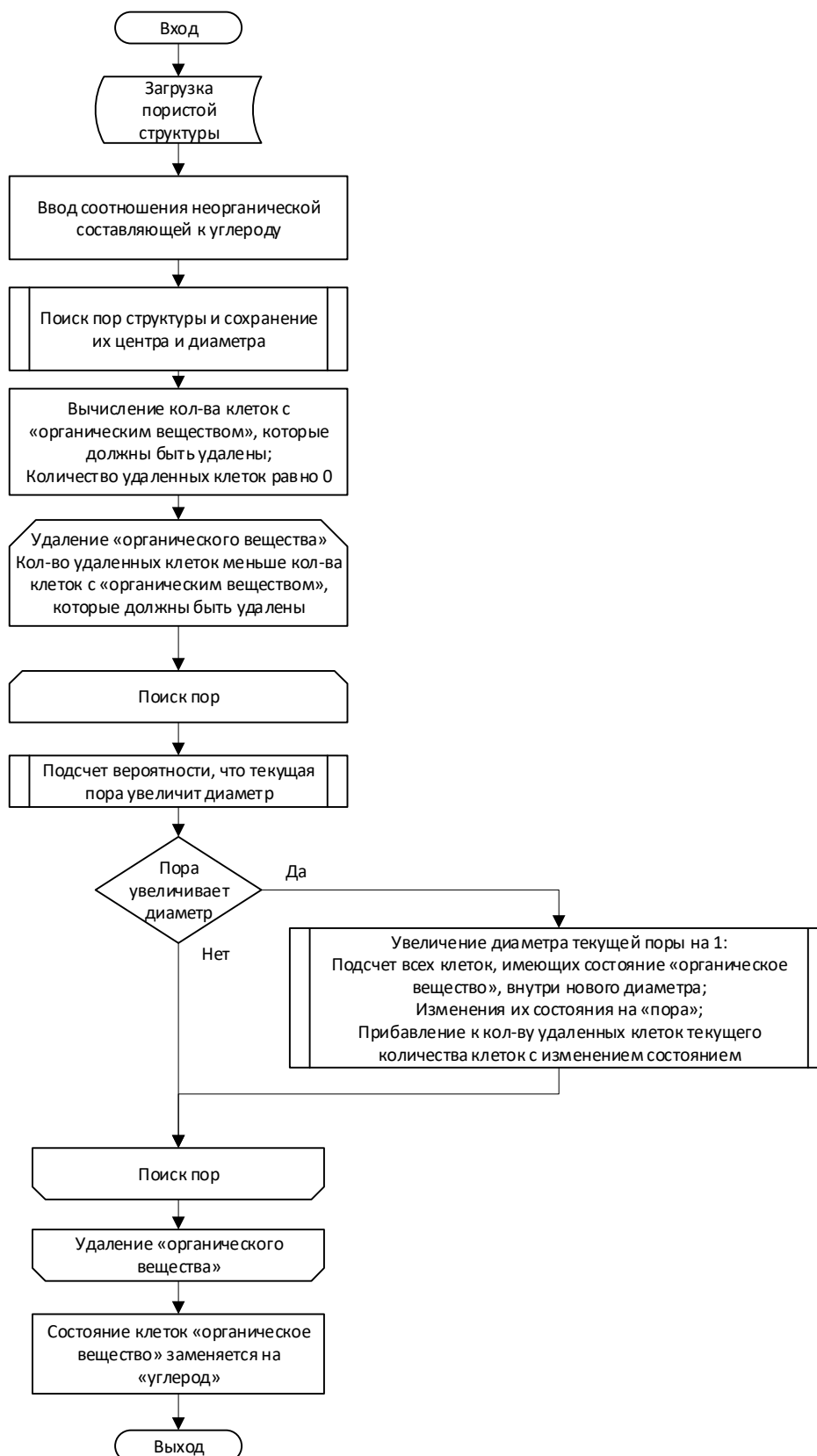


Рисунок 4.2 – Блок-схема алгоритма пиролиза

## 4.2 Вычислительный эксперимент по генерации структур кремний-углеродных аэрогелей, проверка адекватности моделей

Используя разработанные модель и алгоритм процесса пиролиза, был проведен вычислительный эксперимент для экспериментальных образцов. Как и для кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей критериями идентичности структур являются удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам.

На рисунке 4.3 представлены модельные структуры образца 1 до и после пиролиза. Структура до пиролиза была получена с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор. В представленных модельных структурах красные клетки соответствуют "органическому веществу", черные – "углероду", серые – "неорганическому веществу".

На рисунках 4.4-4.9 представлены части модельных структур образцов 2-6 до и после пиролиза.

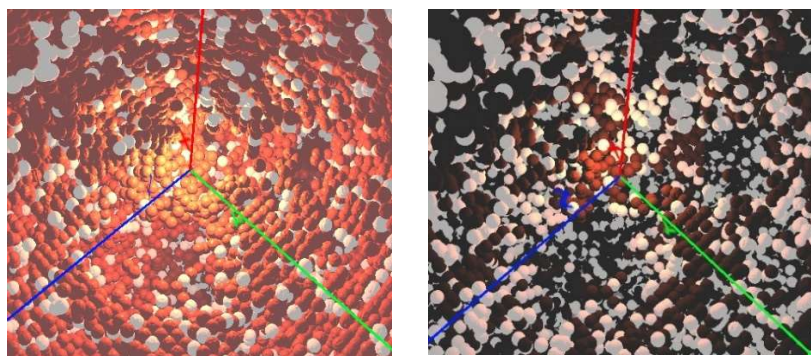


Рисунок 4.3 – Части модельных структур, соответствующих образцу 1 до (слева) и после (справа) пиролиза

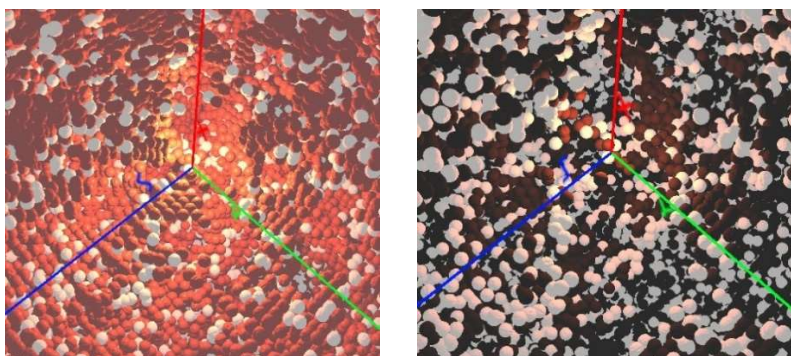


Рисунок 4.4 – Части модельных структур, соответствующих образцу 2 до (слева) и после (справа) пиролиза

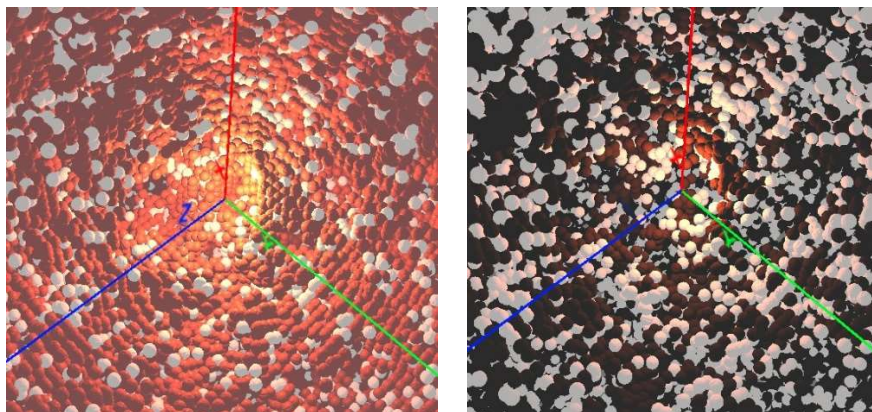


Рисунок 4.5 – Части модельных структур, соответствующих образцу 3 до (слева) и после (справа) пиролиза

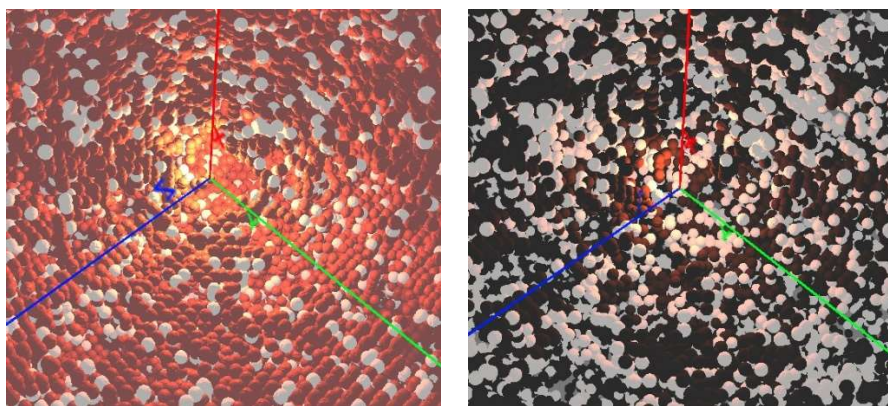


Рисунок 4.6 – Части модельных структур, соответствующих образцу 4 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

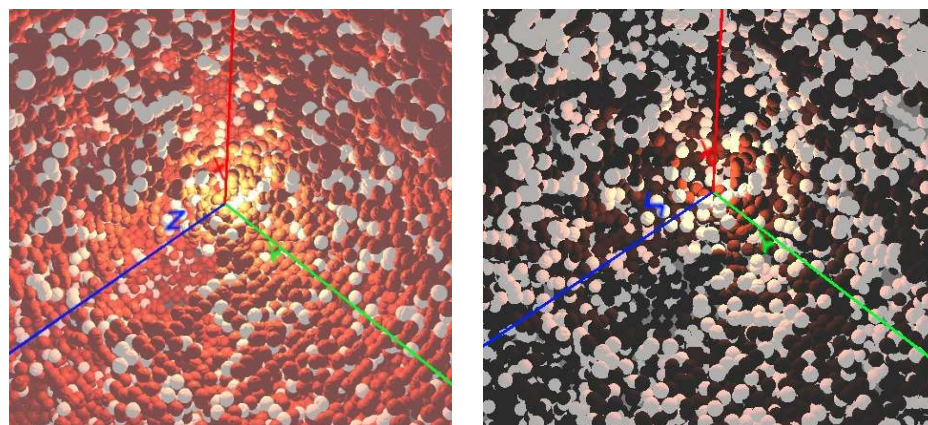


Рисунок 4.7– Части модельных структур, соответствующих образцу 5 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )



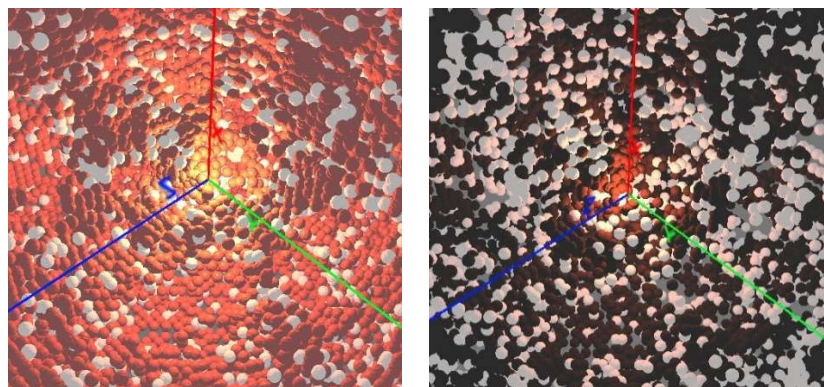


Рисунок 4.8 – Части модельных структур, соответствующих образцу 6 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

Далее приведены части модельных структур до и после пиролиза, где исходные структуры КРФ аэрогелей были получены с помощью модели на основе метода DLCA (рисунки 4.9-4.14).

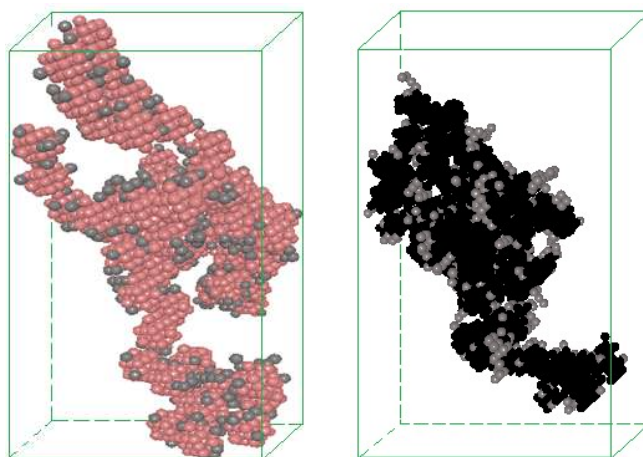


Рисунок 4.9 – Части модельных структур, соответствующие образцу 1 до (слева) и после (справа) пиролиза

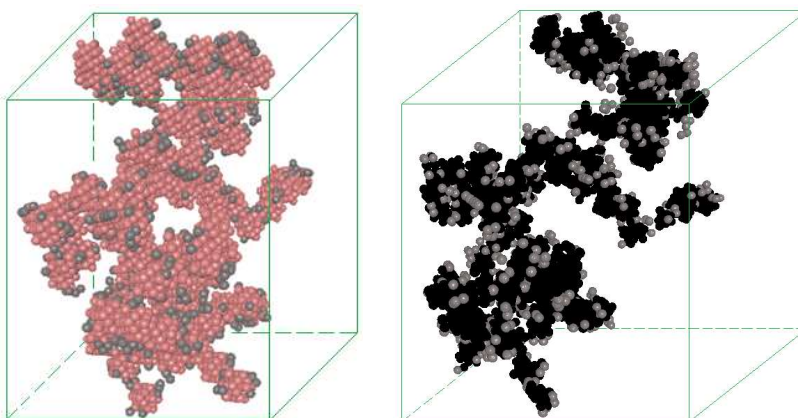


Рисунок 4.10 – Части модельных структур, соответствующие образцу 2 до (слева) и после (справа) пиролиза

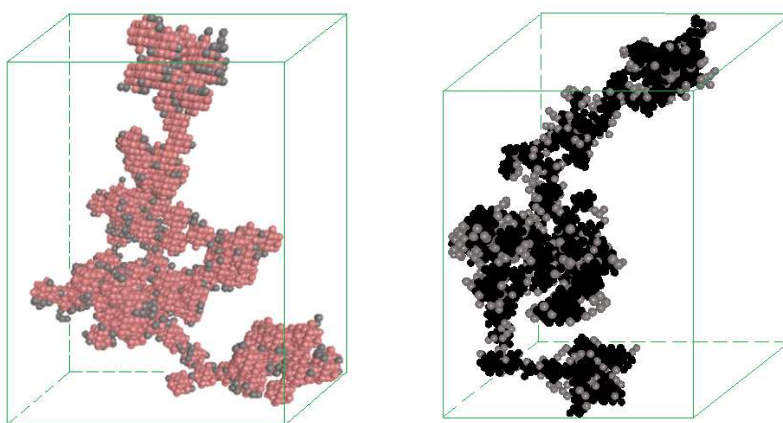


Рисунок 4.11 – Части модельных структур, соответствующие образцу 3 до (слева) и после (справа) пиролиза

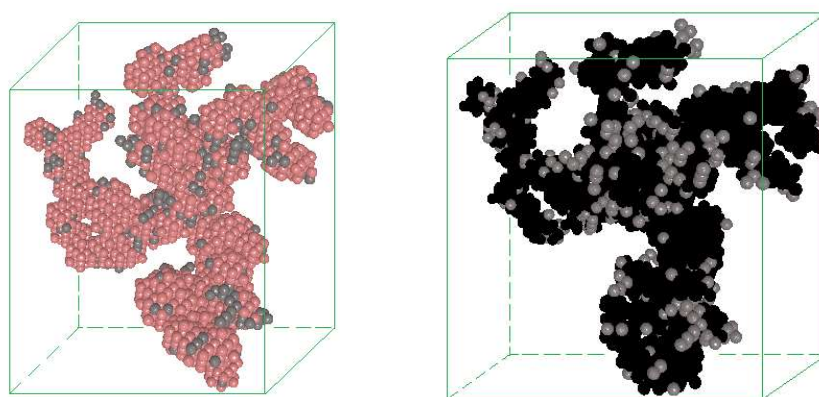


Рисунок 4.12 – Части модельных структур, соответствующие образцу 4 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

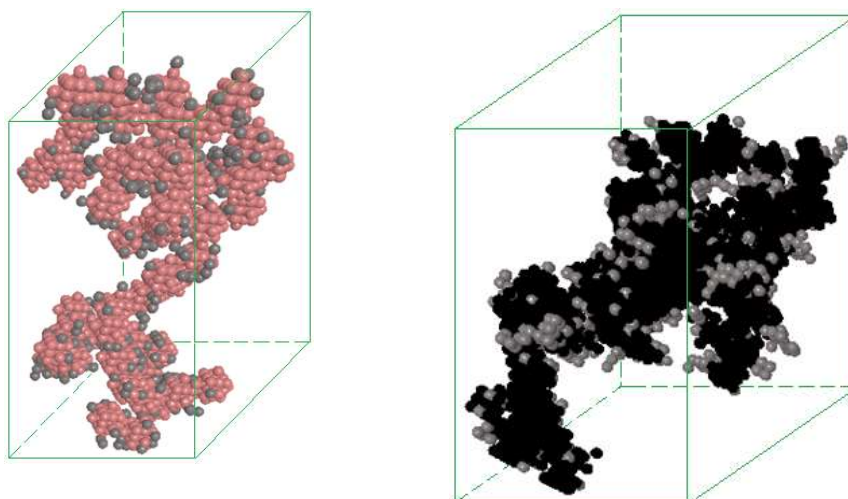


Рисунок 4.13 – Части модельных структур, соответствующие образцу 5 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

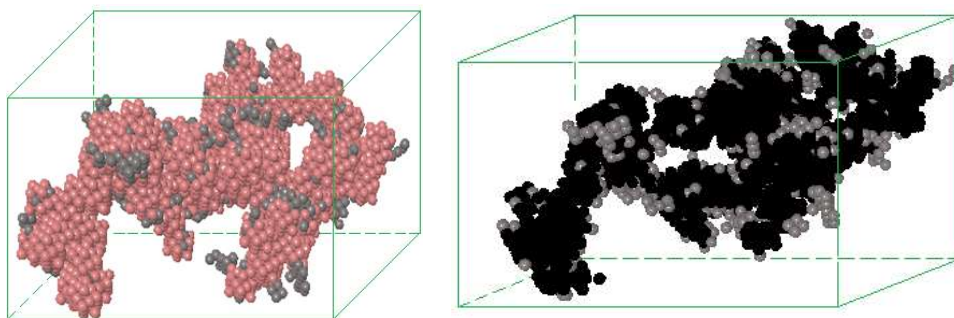


Рисунок 4.14 – Части модельных структур, соответствующие образцу 6 до (слева) и после (справа) пиролиза (при  $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ )

Во всех структурах после пиролиза происходит значительное увеличение диаметра имеющихся мезопор, что соответствует экспериментальным данным.

На рисунках 4.15 – 4.20 приведены дифференциальные кривые распределения пор по размерам (—●— эксперимент, — расчетная кривая, где исходные структуры КРФ аэрогелей были получены с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор, — расчетная кривая, где исходные структуры КРФ аэрогелей были получены с помощью модели на основе метода DLCA):

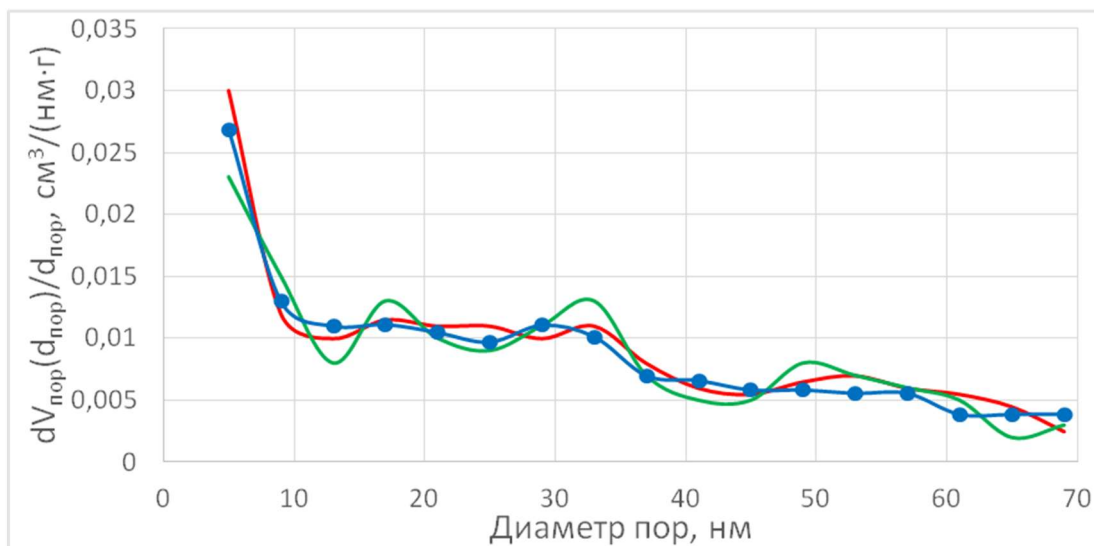


Рисунок 4.15 – Распределение пор по размерам для образца 1

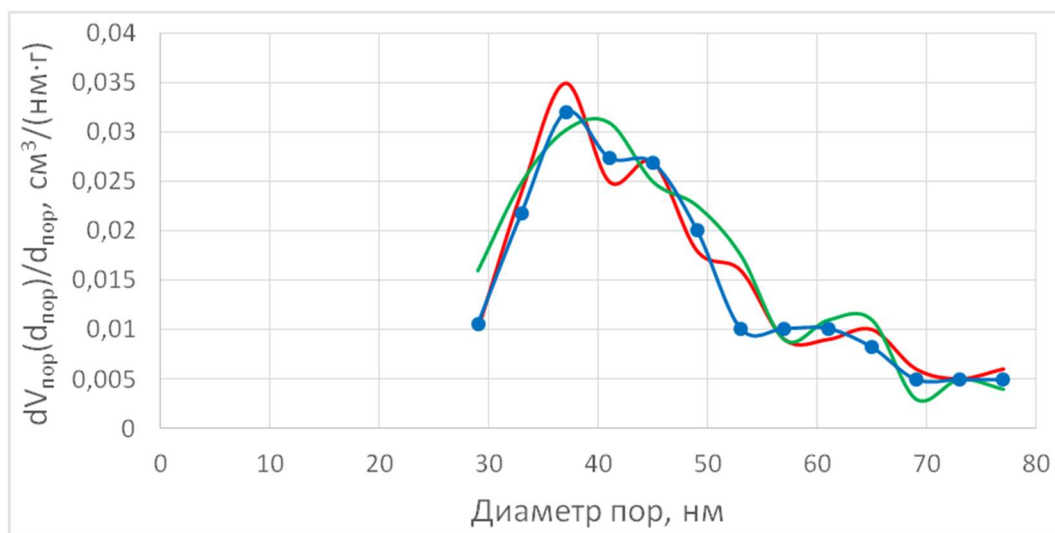


Рисунок 4.16 – Распределение пор по размерам для образца 2

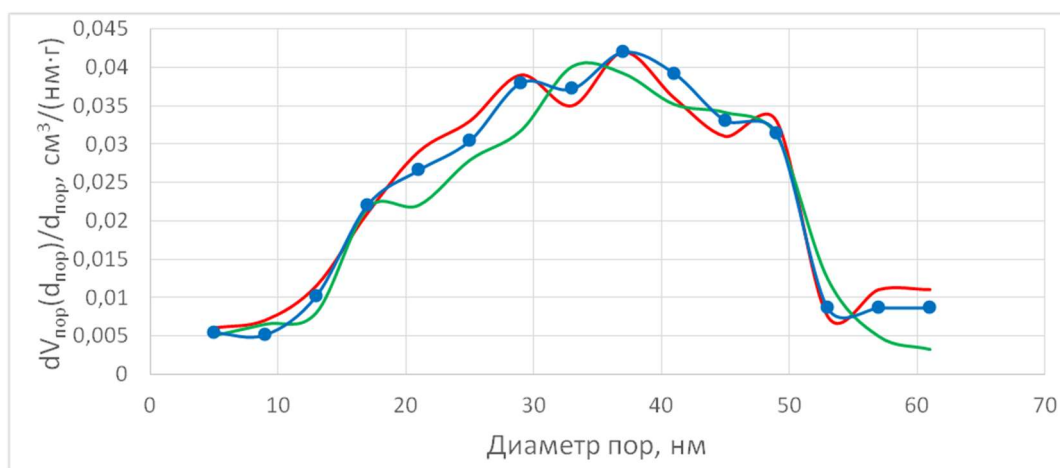
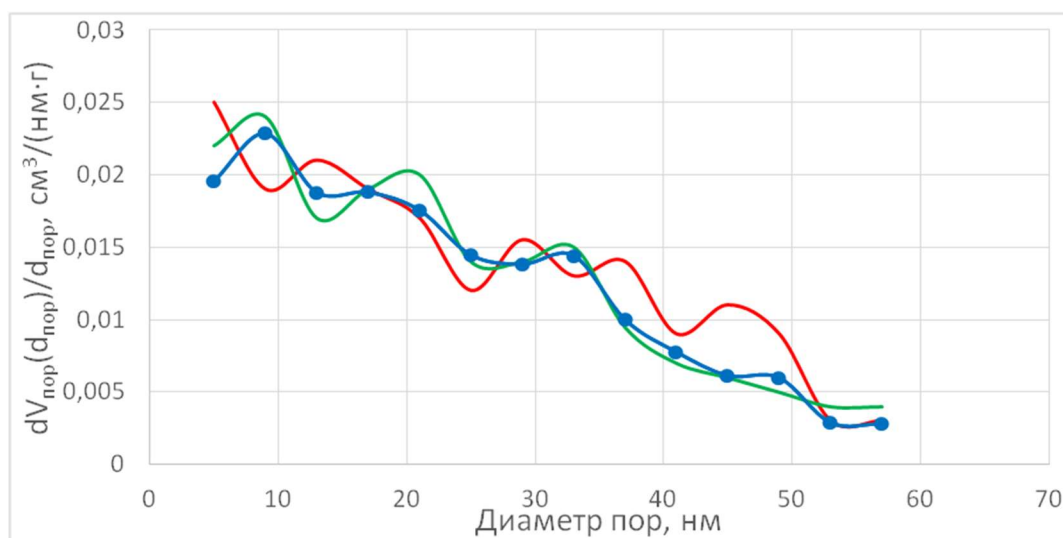


Рисунок 4.17 – Распределение пор по размерам для образца 3

Рисунок 4.18 – Распределение пор по размерам для образца 4  
(при  $t_{\text{ct}} = 60^\circ\text{C}$ )



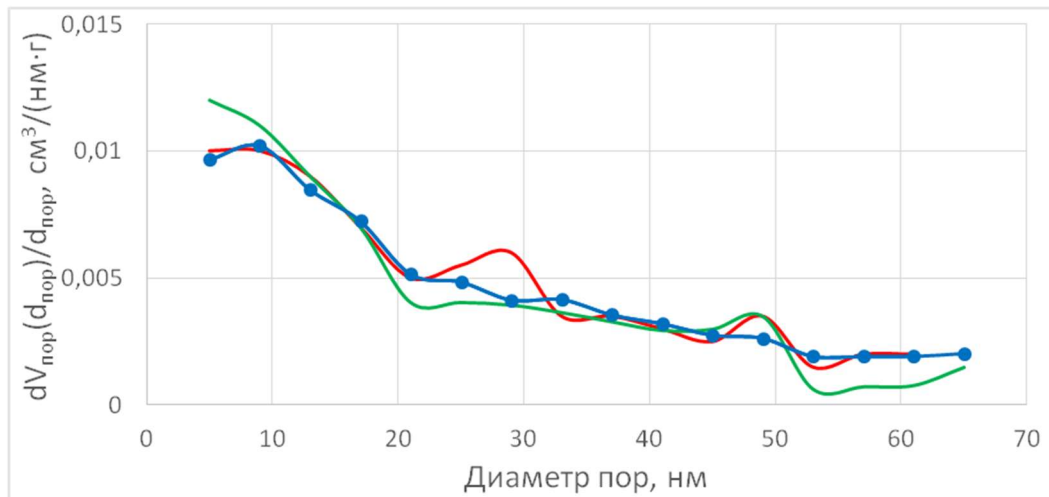


Рисунок 4.19 – Распределение пор по размерам для образца 5  
(при  $t_{ct} = 60^\circ\text{C}$ )

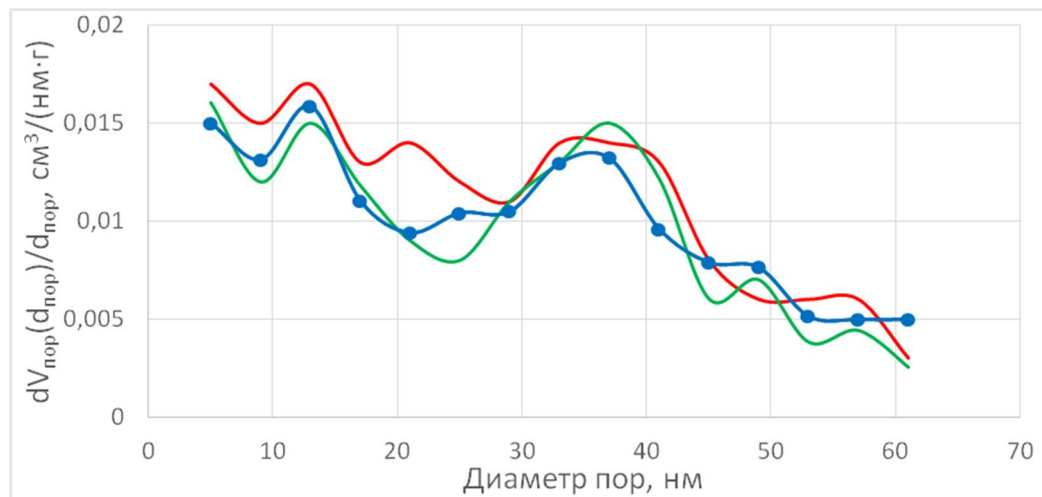


Рисунок 4.20 – Распределение пор по размерам для образца 6  
(при  $t_{ct} = 60^\circ\text{C}$ )

Из представленных графиков распределения пор по размерам видно, что в структурах после пиролиза происходит смещение кривой вправо и увеличение диаметра крупных (30-50 нм) мезопор по сравнению со структурами до пиролиза, что соответствует экспериментальным данным.

В таблице 4.1 представлено сравнение кривых распределения пор по размерам экспериментальных образцов и модельных структур - средние относительные ошибки для КУ структур, исходные КРФ структуры для которых были получены с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор ( $\bar{\epsilon}_{исх. \text{пп.}}$ ) и на основе метода DLCA ( $\bar{\epsilon}_{исх. \text{DLCA}}$ ).

Таблица 4.1 – Сравнение распределения пор по размерам экспериментальных образцов и модельных структур

| № образца | $\bar{\varepsilon}_{\text{исх. пп.}}, \%$ | $\bar{\varepsilon}_{\text{исх. DLCA}}, \%$ |
|-----------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1         | 14                                        | 19                                         |
| 2         | 12                                        | 18                                         |
| 3         | 14                                        | 22                                         |
| 4         | 13                                        | 22                                         |
| 5         | 12                                        | 22                                         |
| 6         | 14                                        | 17                                         |

Как видно из таблицы 4.1, средняя относительная ошибка не превышает 22%. Стоит отметить, что те КУ структуры, исходные КРФ структуры для которых были получены с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор более точно соответствуют экспериментальным образцам.

В таблице 4.2 приведено сравнение удельной площади поверхности для экспериментальных образцов и модельных структур:

Таблица 4.2 – Сравнение удельной площади поверхности образцов после пиролиза и модельных структур

| № образца                                      | $S_{\text{уд. образец}}, \text{м}^2/\text{г}$ | Исходные КРФ<br>структуры получены<br>методом<br>перекрывающихся пор |                         | Исходные КРФ<br>структуры получены<br>методом DLCA |                         |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
|                                                |                                               | $S_{\text{уд. модель}}, \text{м}^2/\text{г}$                         | $\bar{\varepsilon}, \%$ | $S_{\text{уд. модель}}, \text{м}^2/\text{г}$       | $\bar{\varepsilon}, \%$ |
| 1                                              | 358                                           | 401                                                                  | 11                      | 372                                                | 4                       |
| 2                                              | 544                                           | 567                                                                  | 4                       | 512                                                | 6                       |
| 3                                              | 439                                           | 492                                                                  | 11                      | 499                                                | 14                      |
| 4<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ ) | 723                                           | 700                                                                  | 3                       | 672                                                | 7                       |
| 5<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ ) | 462                                           | 478                                                                  | 3                       | 476                                                | 3                       |
| 6<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^\circ\text{C}$ ) | 462                                           | 430                                                                  | 7                       | 490                                                | 6                       |

Как видно из таблицы, средняя относительная ошибка не превышает 14%.

Из результатов вычислительного эксперимента видно, что модельные структуры кремний-углеродных аэрогелей адекватны экспериментальным. Стоит отметить, что кремний-углеродные образцы, полученные из модельных структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, полученных с помощью модели на основе метода DLCA, менее точно соответствуют экспериментальным образцам.

Было проведено исследование быстродействия работы модели. На рисунке 4.21 представлен график зависимости скорости генерации структуры от ее размера.

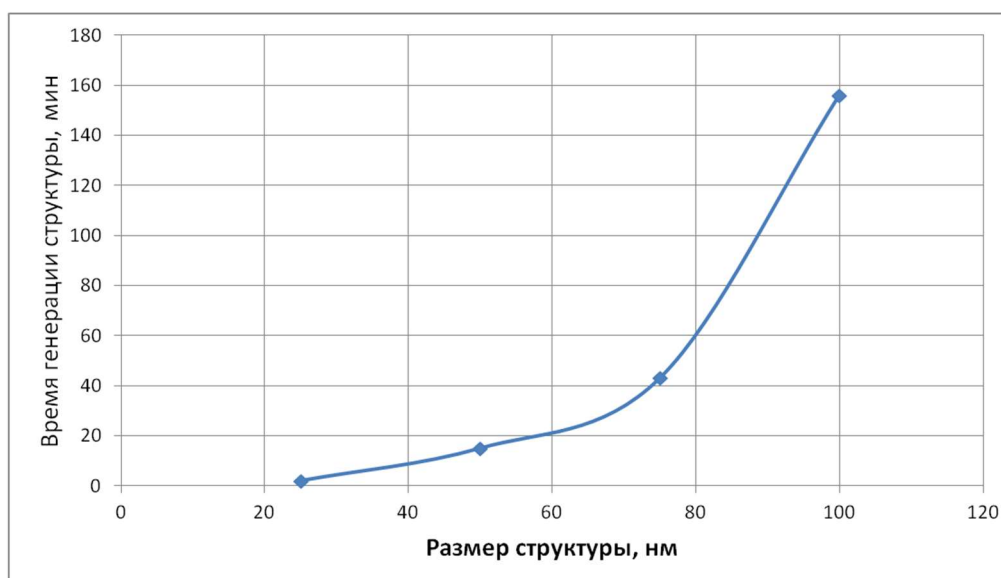


Рисунок 4.21 - Исследование быстродействия работы модели пиролиза

Из рисунка 4.21 видно, что при увеличении размера образца время генерации структуры резко возрастает. Кроме того, стоит отметить, что данная модель работает существенно быстрее по сравнению с моделями генерации структуры КРФ аэрогеля.

По проведенным работам в рамках четвертой главы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур КУ аэрогелей, которые получены из кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей пиролизом. В ней используются в качестве исходных данных сгенерированные структуры по моделям DLCA и перекрывающихся пор и

алгоритм удаления резорцинол-формальдегидной составляющей вдоль границы "вещество-пора" с вероятностью, рассчитанной по построенной эмпирической зависимости, что позволяет отразить процесс замены кластера одного вещества на неравноценный кластер другого вещества (процесс пиролиза) с изменением характера распределения пор по размерам.

2. Проведено 72 вычислительных эксперимента по генерации структур кремний-углеродных аэрогелей.

3. Проверена адекватность модели. Доказано, что полученные модельные структуры полностью адекватны экспериментальным.

4. Полученные структуры могут быть использованы в дальнейшем для прогнозирования свойств аэрогелей данного типа.

5. Исследовано быстроедействие разработанной модели.

## Глава 5. Моделирование свойств кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

Полученные ранее модельные структуры могут быть использованы для того, чтобы прогнозировать различные свойства кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей. Имея возможность рассчитывать свойства аэрогелей по их модельным структурам, можно провести большое количество вычислительных экспериментов для определения зависимости свойств аэрогеля от его структуры. На основе этих данных будут даны рекомендации по получению аэрогеля с нужными свойствами. В главе представлены описания моделей, на основании которой можно рассчитать теплопроводность и механические свойства аэрогелей по сгенерированным ранее структурам и приведены результаты вычислительных экспериментов.

### 5.1 Разработка модели и алгоритма расчета теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

#### 5.1.1 Описание модели и алгоритма расчета теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

Теплопроводность пористых материалов зависит от состава материала, пористости и характера пор, влажности и температуры, при которой протекает процесс теплопередачи. Для определения теплопроводности аэрогеля необходимо понять, от каких структурных характеристик она зависит.

Ранее сгенерированные структуры представляют собой двух- или трехмерную матрицу, клетки которой представляют собой кубы с длиной ребра  $l$ . Находящиеся на одной вертикали клетки образуют "столбцы" (рисунок 5.1). В клетке может содержаться газовая ( $G$ ) или твердая фазы. Твердая фаза, в свою очередь, может быть представлена "неорганическим" ( $T_1$ ) и "органическим" ( $T_2$ ) веществом. Суть модели заключается в расчете коэффициента теплопроводности каждого столбца структуры по отдельности. Коэффициент теплопроводности структуры рассчитывается как усредненный коэффициент теплопроводности всех столбцов.

Если обозначить индексом  $j$  столбец структуры, то коэффициент теплопроводности структуры  $\lambda_{\text{аэрогеля}}$  может быть выражен следующим образом:

$$\lambda_{\text{аэрогеля}} = \frac{\sum_{j=1}^{N_{\text{ст}}} \lambda_{\text{ст}}^j}{N_{\text{ст}}} \quad (5.1)$$

где  $\lambda_{\text{ст}}^j$  – коэффициент теплопроводности столбца  $j$ ,  $N_{\text{ст}}$  – количество столбцов в модельной структуре образца.

Каждый столбец состоит из клеток, которые могут содержать твердую или газовую фазы (рисунок 5.1). Коэффициент теплопроводности не является аддитивной величиной, поэтому непосредственный расчет коэффициента теплопроводности столбца как суммы коэффициентов теплопроводности каждой клетки не представляется возможным. В этом случае целесообразен переход к термическому сопротивлению, которое, в свою очередь, является аддитивной величиной, т.е. термическое сопротивление столбца можно представить как сумму термических сопротивлений составляющих его клеток.

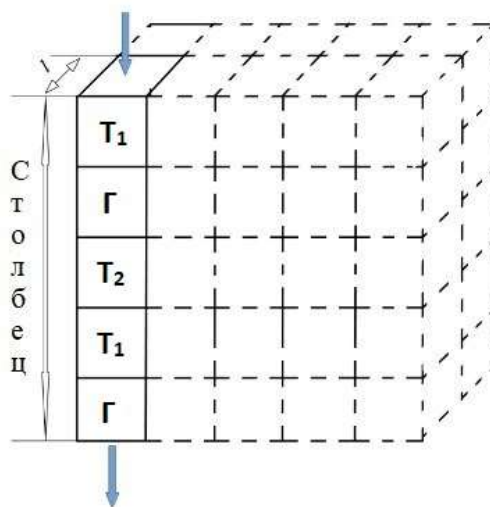


Рисунок 5.1 – Представление образца для моделирования теплопроводности аэрогеля

Таким образом, коэффициент теплопроводности столбца структуры  $j$  –  $\lambda_{\text{ст}}^j$  можно представить как величину, обратную сумме термических сопротивлений каждой  $i$  клетки –  $R_{\text{кл}}^i$  столбца  $j$ :

$$\lambda_{\text{ст}}^j = \frac{N_{\text{кл}}^j}{l \cdot \sum_{i=1}^{N_{\text{кл}}^j} R_{\text{кл}}^i} \quad (5.2)$$

где  $R_{\text{кл}}^i$  – термическое сопротивление  $i$  клетки столбца  $j$ ,  $N_{\text{кл}}^j$  – количество клеток в столбце  $j$ ,  $l$  – размер клетки.

Термическое сопротивление клетки  $i$  –  $R_{\text{кл}}^i$  рассчитывается как величина, обратная коэффициенту теплопроводности клетки  $i$  –  $\lambda_{\text{кл}}^i$ :

$$R_{\text{кл}}^i = \frac{1}{l \cdot \lambda_{\text{кл}}^i} \quad (5.3)$$

где  $\lambda_{\text{кл}}^i$  – коэффициент теплопроводности клетки  $i$ ,  $l$  – размер клетки.

В свою очередь, коэффициент теплопроводности клетки  $i$  –  $\lambda_{\text{кл}}^i$  рассчитывается по-разному, в зависимости от фазы, которая содержится в клетке – газовой или твердой.

Коэффициент теплопроводности клетки, которая содержит газовую фазу  $\lambda_g$ , рассчитывается следующим образом:

$$\lambda_g = \frac{\Pi \lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p_g}} \quad (5.4)$$

где  $\Pi$  – пористость аэрогеля;  $\lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы при нормальных условиях;  $p_{1/2}$  – давление газовой фазы, при котором коэффициент теплопроводности газовой фазы в два раза меньше коэффициента теплопроводности газовой фазы при нормальных условиях  $\lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}$ ,  $p_g$  – давление воздуха.

Коэффициент теплопроводности клетки, которая содержит одну из твердых фаз  $\lambda_{\text{т}}^k$  (обозначим индексом  $k$  твердую фазу – "неорганическое" или "органическое" вещество), рассчитывается следующим образом:

$$\lambda_{\text{т}}^k = \lambda_{\text{в}}^k \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}^k} \frac{c}{c_{\text{в}}^k} \quad (5.5)$$

где  $\lambda_{\text{в}}^k$  – коэффициент теплопроводности вещества  $k$  при нормальных условиях,  $\rho$  – плотность аэрогеля,  $\rho_{\text{в}}^k$  – плотность вещества  $k$  аэрогеля;  $c$  – скорость звука в аэрогеле;  $c_{\text{в}}^k$  – скорость звука в веществе  $k$  аэрогеля.

На рисунке 5.2 представлена схема алгоритма расчета теплопроводности аэрогеля.

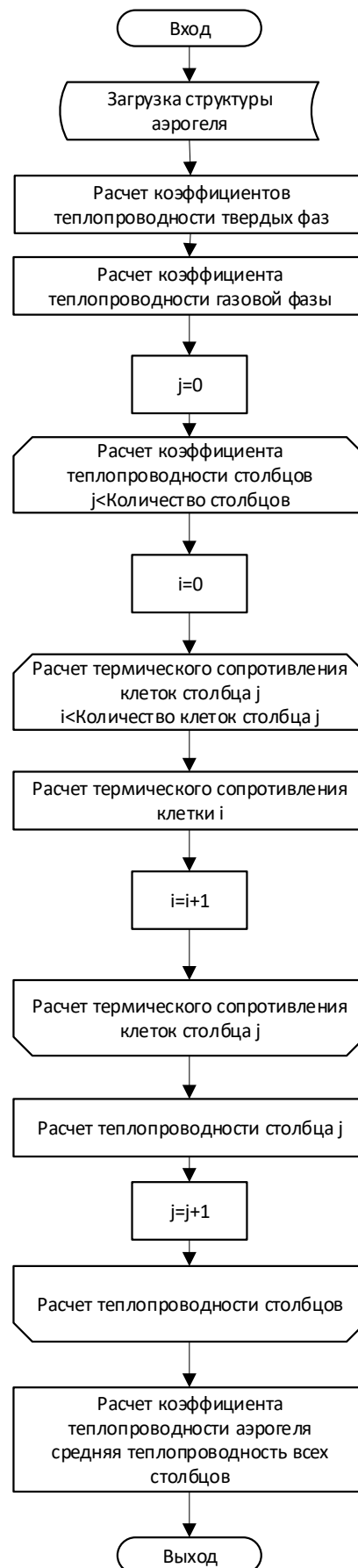


Рисунок 5.2 – Алгоритм расчета коэффициента теплопроводности аэрогеля



Для расчета коэффициента теплопроводности аэрогеля  $\lambda_{\text{аэрогеля}}$  по данному алгоритму необходимо провести разбиение структуры на элементарные объемы, каждый из которых может иметь одно из трех состояний: "неорганическое вещество", "органическое вещество", "газовая фаза".

Следующий шаг – это прохождение по каждому столбцу структуры  $j$  и расчет его теплопроводности через термические сопротивления клеток  $i$  столбца по формулам 5.3-5.5 (рисунок 5.3).

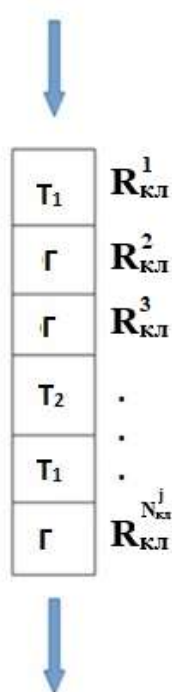


Рисунок 5.3 – Расчет термического сопротивления столбца структуры

После расчета коэффициента теплопроводности каждого "столбца" происходит усреднение значения теплопроводности по всем "столбцам" по формуле 5.1. Полученная величина является теплопроводностью всей структуры  $\lambda_{\text{аэрогеля}}$ .

Описанная модель была использована при расчетах коэффициента теплопроводности модельных структур кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей.

### 5.1.2 Вычислительный эксперимент по прогнозированию теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, проверка адекватности моделей

Разработанная модель по прогнозированию теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей была апробирована на описанных в главах 3 и 4 структурах, соответствующих образцам 1-6, указанных выше. В таблицах 5.1 и 5.2 приведены расчетные и экспериментальные значения теплопроводности для исследуемых образцов КРФ и КУ аэрогелей соответственно.

Таблица 5.1 – Экспериментальные и расчетные значения коэффициента теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

| № образца                                        | Коэффициент теплопроводности экспериментальный,<br>$\lambda_{\text{эксп}}$ , Вт/(м·К) | Коэффициент теплопроводности расчетный,<br>$\lambda_{\text{рас}}$ , Вт/(м·К) | $\bar{\varepsilon}$ , % |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1                                                | 0,028                                                                                 | 0,025                                                                        | 11                      |
| 2                                                | 0,024                                                                                 | 0,026                                                                        | 8                       |
| 3                                                | 0,026                                                                                 | 0,025                                                                        | 4                       |
| 4<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,037                                                                                 | 0,033                                                                        | 11                      |
| 5<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,036                                                                                 | 0,035                                                                        | 3                       |
| 6<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,028                                                                                 | 0,025                                                                        | 11                      |

Таблица 5.2 – Экспериментальные и расчетные значения коэффициента теплопроводности кремний-углеродных аэрогелей

| № образца                                        | Теплопроводность<br>экспериментальная,<br>$\lambda_{\text{эксп}}$ , Вт/(м·К) | Теплопроводность<br>расчетная,<br>$\lambda_{\text{рас}}$ , Вт/(м·К) | $\bar{\varepsilon}$ , % |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1                                                | 0,031                                                                        | 0,031                                                               | 0                       |
| 2                                                | 0,031                                                                        | 0,030                                                               | 3                       |
| 3                                                | 0,033                                                                        | 0,030                                                               | 9                       |
| 4<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,040                                                                        | 0,042                                                               | 5                       |
| 5<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,041                                                                        | 0,040                                                               | 2                       |
| 6<br>(при $t_{\text{ст}} = 60^{\circ}\text{C}$ ) | 0,035                                                                        | 0,032                                                               | 9                       |

Средняя относительная ошибка составляет не более 9%. Из этого можно сделать вывод, что модель способна рассчитывать коэффициент теплопроводности образцов с достаточной точностью.

## 5.2 Разработка модели и алгоритма расчета механических свойств кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

### 5.2.1 Описание модели и алгоритма расчета модуля Юнга кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Для расчета модуля Юнга исследуемых аэрогелей была разработана клеточно-автоматная модель.

Рассматривается только нагрузка, приложенная к верхней грани образца, направленная вертикально вниз вдоль оси OZ (одноосное сжатие).

Разработанная модель имеет следующие допущения:

- Модельная структура образца, для которого рассчитываются механические свойства, представляет собой трехмерную матрицу, клетки которой представляют собой кубы с длиной ребра  $l$ .
- Каждая клетка может иметь одно из трех состояний: "Вещество с

нагрузкой", "Вещество без нагрузки" или "Пора", причем состояние клетки "Вещество с нагрузкой" характеризуется ее модулем Юнга (модуль Юнга органической или неорганической составляющих).

– Силы (имитация процесса деформации при сжатии) прикладываются к клеткам, находящимся в верхнем (первом) слое образца, и направлены вертикально вниз. К клеткам с состоянием "Пора" силы не прикладываются.

– Клетки верхнего (первого слоя), не имеющие состояния "Пора" считаются "точками приложения сил". Клетки нижнего (последнего слоя), не имеющие состояния "Пора" считаются "точками опоры".

– Нагрузка, созданная прикладываемыми силами, представляет собой кратчайшую последовательность соприкасающихся гранями клеток от верхнего (первого) слоя ("точек приложения сил") до нижнего (последнего) слоя (рисунок 5.4).

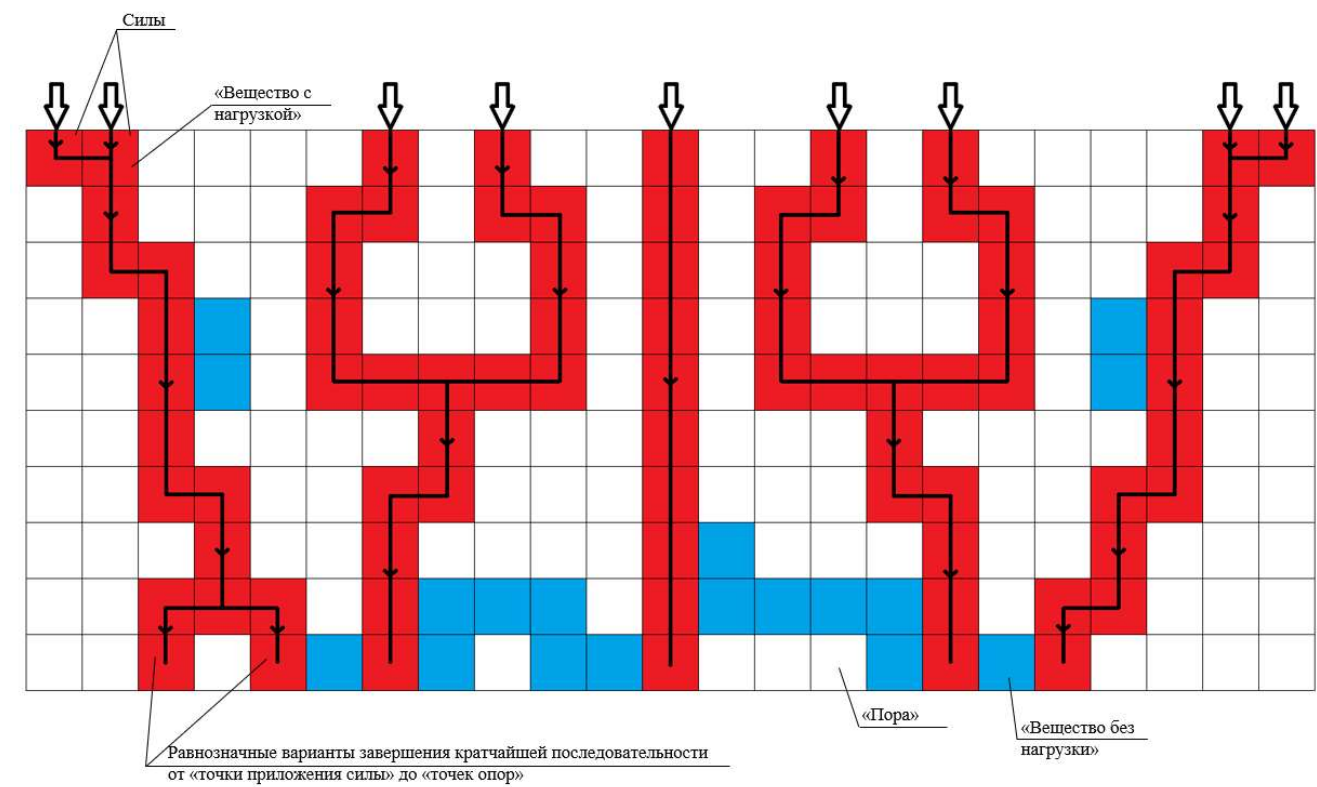


Рисунок 5.4 – Иллюстрация основного допущения модели

(■ – "Вещество без нагрузки", ■ – "Вещество с нагрузкой", □ – "Пора",

➔ – кратчайшие пути от "точек приложения сил" в верхнем слое до "точек опоры")

Исходными параметрами, которые необходимы для расчета модуля Юнга  $E_{\text{аэрогеля}}$  образца аэрогеля, являются исходная модельная структура аэрогеля,

размер клетки  $l$  и модули Юнга органического и неорганического веществ структуры.

Суть модели заключается в следующем: к верхней грани образца приложена сила  $F$ , которая направлена вертикально вниз вдоль оси OZ. Таким образом модуль Юнга пористого образца аэрогеля  $E_{\text{аэрогеля}}$  можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{аэрогеля}} = \frac{F}{\varepsilon_{\text{аэрогеля}} S_{\text{аэрогеля}}} \quad (5.10)$$

где  $F$  - сила, приложенная к образцу, а  $\varepsilon_{\text{аэрогеля}}$  и  $S_{\text{аэрогеля}}$  - относительное удлинение образца и площадь верхней грани образца соответственно. Площадь верхней грани образца и приложенная сила являются заранее известными величинами. В рамках модели структура представлена трехмерной матрицей, которая состоит из клеток одинакового размера  $l$ . Клетки структуры, которые имеют одинаковое значение координаты  $z$ , образуют единый слой. Обозначим  $N_z$  общее число слоев структуры. Далее, если индексом  $j$  обозначить слой структуры, а индексом  $i$  - клетку на слое  $j$ ,  $\varepsilon_{\text{аэрогеля}}$  может быть выражено как среднее относительное удлинение всех слоев структуры:

$$\varepsilon_{\text{аэрогеля}} = \frac{\sum_{j=1}^{N_z} \varepsilon_j}{N_z} \quad (5.11)$$

где  $\varepsilon_j$  - относительное удлинение слоя  $j$ , а  $N_z$  - общее число слоев структуры. В свою очередь,  $\varepsilon_j$  может быть выражено как среднее удлинение каждой клетки  $i$  в слое  $j$ :

$$\varepsilon_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{нагр}}^j} \varepsilon_i}{N_{\text{нагр}}^j} \quad (5.12)$$

где  $\varepsilon_i$  - относительное удлинение клетки  $i$ , а  $N_{\text{нагр}}^j$  - общее число клеток слоя  $j$ , которые имеют нагрузку. Относительное удлинение клетки  $\varepsilon_i$  может быть рассчитано следующим образом:

$$\varepsilon_i = \frac{F}{E_i S_{\text{нагр}}^j} \quad (5.13)$$

$$S_{\text{нагр}}^j = N_{\text{нагр}}^j \cdot l_0 \quad (5.14)$$

где  $E_i$  - модуль Юнга клетки  $i$ ,  $S_{\text{нагр}}^j$  - площадь слоя  $j$ , которая имеет нагрузку.

Из 5.10-5.14 видно, что единственной неизвестной величиной, необходимой для расчета модуля Юнга образца, является количество клеток каждого слоя  $j$ , которые имеют нагрузку. Стоит отметить, что нагрузку имеют не все клетки слоя, которые не являются "порой" - аэрогель содержит большое количество свисающих ветвей, которые не несут на себе нагрузку [144]. Поэтому, главной задачей при расчете модуля Юнга аэрогеля является корректный учет только тех ветвей структуры, которые несут на себе нагрузку. Выдвинутые выше допущения позволяют убрать из расчета те части структуры, которые не несут нагрузку.

Описание алгоритма:

1. Всем клеткам загруженной структуры, которые не имеют состояние "Пора", устанавливается состояние "Вещество без нагрузки".

2. На структуре располагаются "точки приложения сил". В случае одноосного сжатия нагрузка приложена к верхней грани образца, поэтому всем клеткам "Вещество без нагрузки" верхнего слоя структуры устанавливается состояние "Вещество с нагрузкой".

3. На структуре располагаются "точки опоры".

4. Обозначим  $N_{\text{прил.сил}}$  количество "точек приложения сил", а  $N_{\text{опоры}}$  - количество "точек опоры". Выбирается одна из "точек приложения сил"  $k$ . Ищется кратчайшая последовательность от данной "точки приложения сил" до каждой "точки опоры"  $m$ . Через клетки "Пора" последовательность проходить не может.

5. Выбирается самая короткая последовательность из найденных в п.3.

6. Пункты 3-4 повторяются до тех пор, пока не будут найдены самые короткие последовательности для всех "точек приложения сил".

7. Всем клеткам "Вещество без нагрузки", которые находятся в найденных последовательностях, устанавливается состояние "Вещество с нагрузкой".

8. Выбирается один из слоев структуры  $j$ . Для него рассчитывается количество клеток, которые имеют нагрузку  $N_{\text{нагр}}^j$ .

9. Рассчитывается относительное удлинение  $\varepsilon_j$  по формулам 5.12-5.14.

10. Пункты 8-9 повторяются до тех пор, пока не будут найдены значения относительного удлинения  $\varepsilon_j$  для всех слоев структуры  $N_z$ .

11. Рассчитывается относительное удлинение модельного образца аэрогеля  $\varepsilon_{\text{аэрогеля}}$  по формуле 5.11.

12. Рассчитывается модуль Юнга  $E_{\text{аэрогеля}}$  модельного образца аэрогеля по формуле 5.10.

Найденное значение  $E_{\text{аэрогеля}}$  является модулем Юнга модельной структуры.

Блок-схема алгоритма разработанной модели представлена на рисунке 5.5.

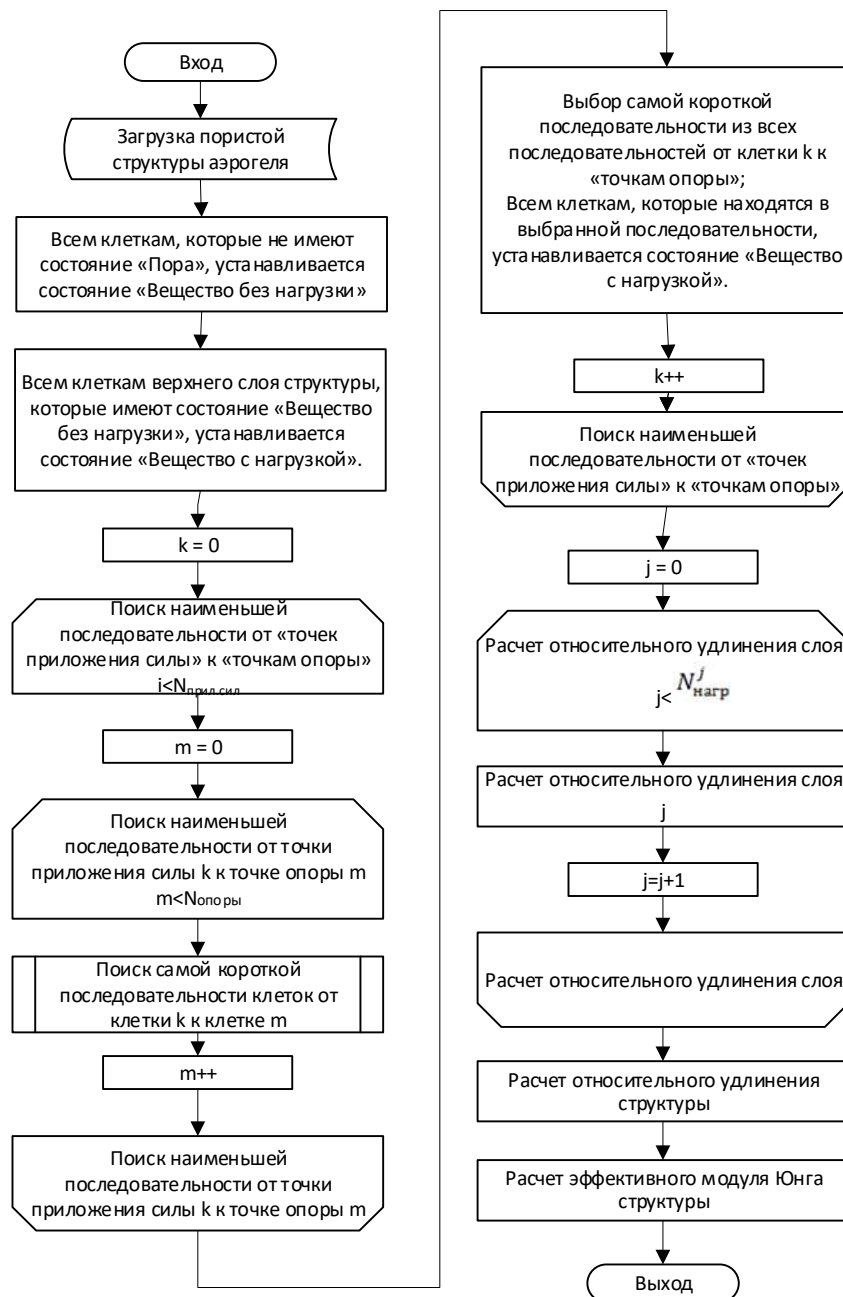


Рисунок 5.5– Алгоритм расчета модуля Юнга

Разработанная модель позволяет убрать из расчета модуля упругости большое количество свисающих ветвей структуры аэрогеля, которые присутствуют в структуре аэрогеля, но не принимают на себя нагрузку.

### 5.2.2 Вычислительный эксперимент по прогнозированию модуля Юнга кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, проверка адекватности модели

Разработанная модель по расчету модуля Юнга была апробирована на аэрогелях на основе диоксида кремния. Экспериментальные данные были взяты из литературных источников [137-139]. На рисунке 5.6 представлено сравнение экспериментальных и расчетных данных.

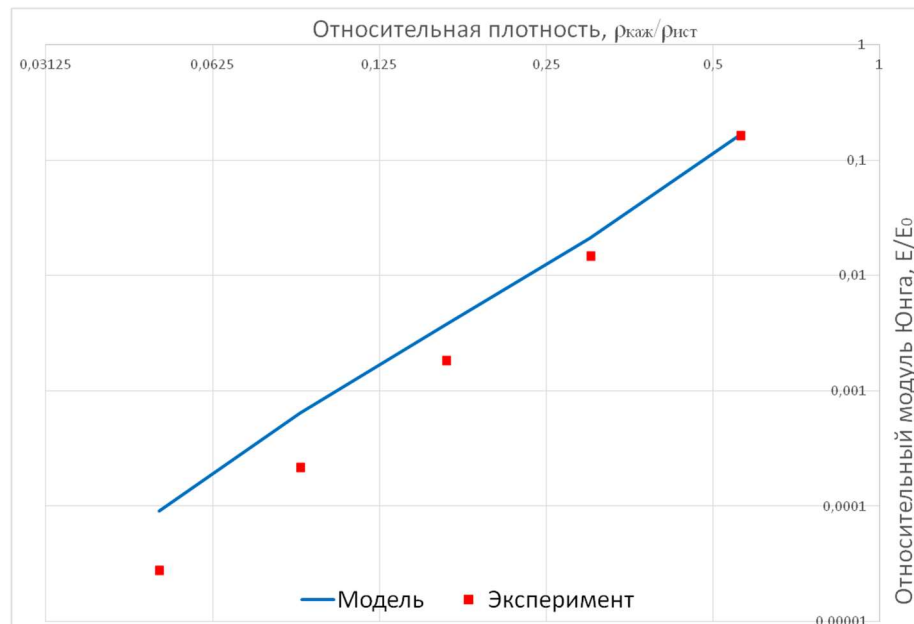


Рисунок 5.6 - Расчетные и экспериментальные значения модуля Юнга аэрогелей на основе диоксида кремния

Далее модель была апробирована на модельных структурах кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, полученных в главе 3. В таблице 5.3 приведены расчетные и экспериментальные значения модуля Юнга для исследуемых образцов:



Таблица 5.3 - Экспериментальные и расчетные значения теплопроводности кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей

| № образца | $\frac{E_{\text{эксп}}}{E_0}$ | $E_{\text{эксп}},$<br>Н/мм <sup>2</sup> | $\frac{E_{\text{выч}}}{E_0}$ | $E_{\text{выч}},$<br>Н/мм <sup>2</sup> | $\bar{\varepsilon}, \%$ |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| 1         | 0,032                         | 1,05                                    | 0,031                        | 1,00                                   | 5                       |
| 2         | 0,045                         | 1,47                                    | 0,045                        | 1,45                                   | 2                       |
| 3         | 0,049                         | 1,60                                    | 0,049                        | 1,61                                   | 0                       |
| 4         | 0,031                         | 1,03                                    | 0,029                        | 0,94                                   | 9                       |
| 5         | 0,026                         | 0,85                                    | 0,026                        | 0,84                                   | 0                       |
| 6         | 0,020                         | 0,66                                    | 0,022                        | 0,71                                   | 8                       |

Средняя относительная ошибка составляет не более 9%. Из этого можно сделать вывод, что модель способна прогнозировать модуль Юнга образцов с достаточной точностью.

### 5.3 Выдача рекомендаций для получения аэрогеля с заданными свойствами

На основе реализованных модулей генерации структуры, расчета коэффициента теплопроводности, расчета модуля Юнга аэрогелей был разработан программный комплекс, который включает в себя следующие модули: 1) модуль генерации пористых структур КРФ аэрогелей с помощью двух моделей: модель на основе метода перекрывающихся пор и метода DLCA; 2) модуль генерации пористых структур КУ аэрогелей; 3) модуль расчета теплопроводности; 4) модуль расчета механических свойств. Программный комплекс позволяет подобрать структуру аэрогеля, соответствующую значениям коэффициента теплопроводности и модуля Юнга введенными пользователем, получить структурные характеристики (распределение пор по размерам, площадь удельной

поверхности) и рекомендации по методике получения данного образца. На рисунке 5.7 представлена схема работы программного комплекса.

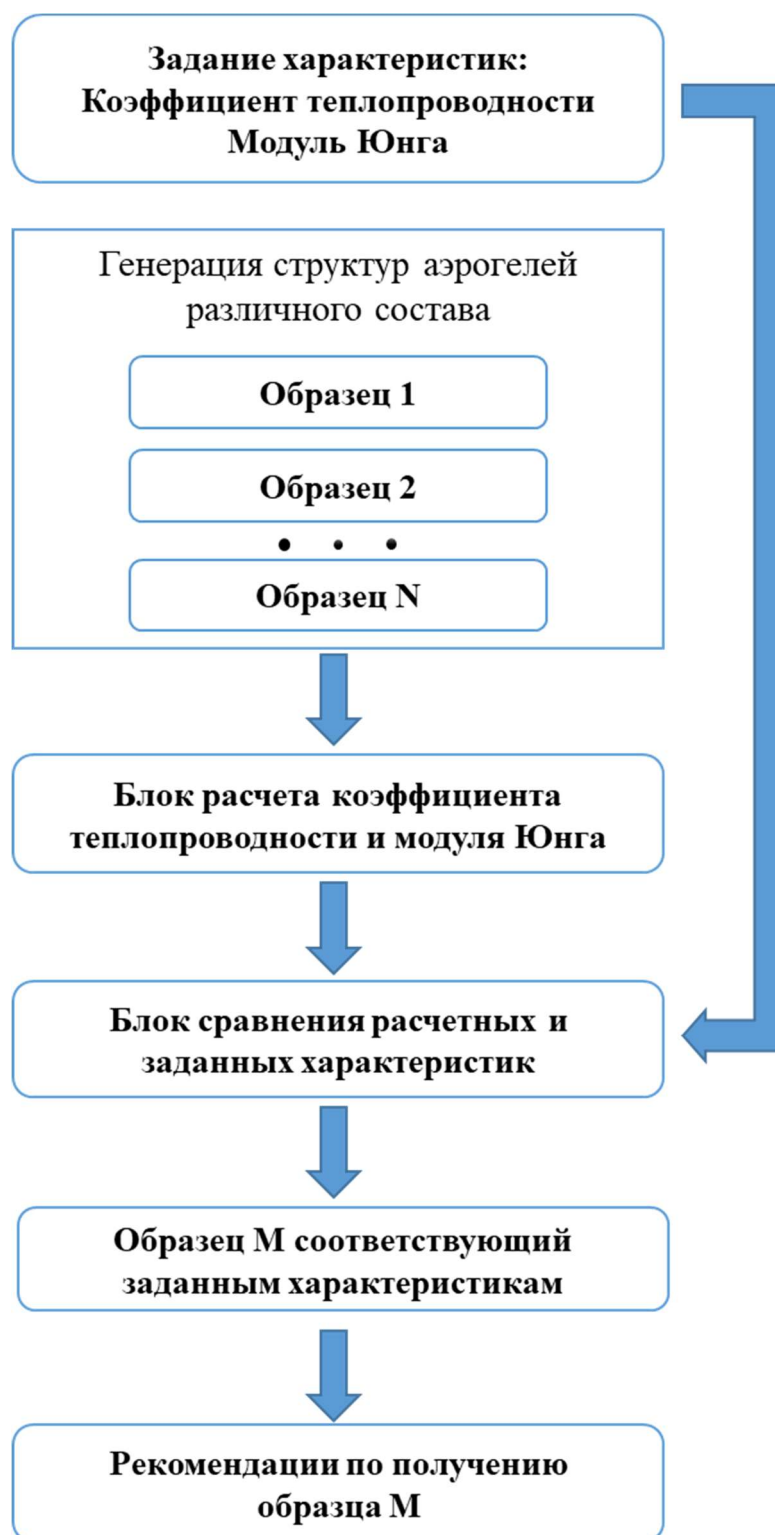


Рисунок 5.7 – Схема работы программного комплекса

На основе анализа характеристик сгенерированных структур аэрогелей пользователь может выбрать подходящий для его целей и задач образец и получить рекомендации по методике получения.

Для демонстрации работы программного комплекса был проведен вычислительный эксперимент, целью которого являлось генерация структур КРФ аэрогелей с заданными коэффициентом теплопроводности и модуля Юнга. Для этого был получен набор структур КРФ аэрогелей. Для каждой структуры рассчитывались значения коэффициента теплопроводности и модуля Юнга, варьируемыми параметрами при генерации структур были доля диоксида кремния и пористость образца. На рисунке 5.8 приведены зависимости расчетного значения коэффициента теплопроводности КРФ аэрогелей от входных параметров программного комплекса.

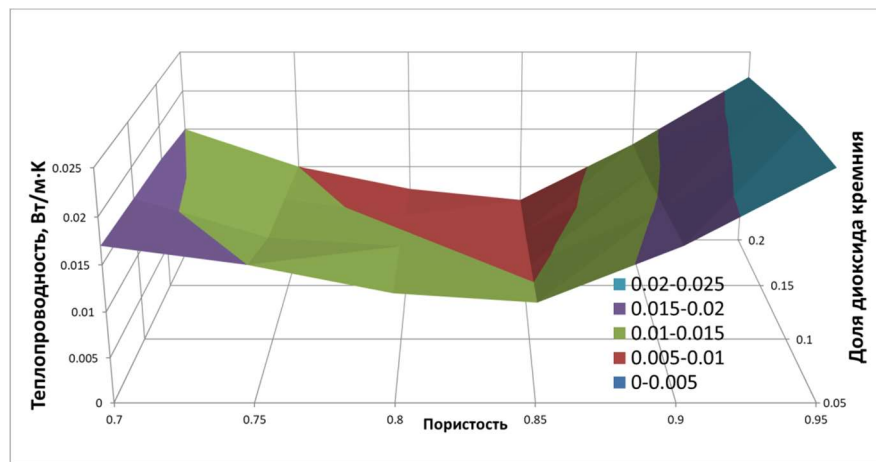


Рисунок 5.8 – Зависимость расчетного значения коэффициента теплопроводности от входных параметров

На рисунке 5.9 приведены зависимости расчетного значения модуля Юнга КРФ аэрогелей от входных параметров программного комплекса.

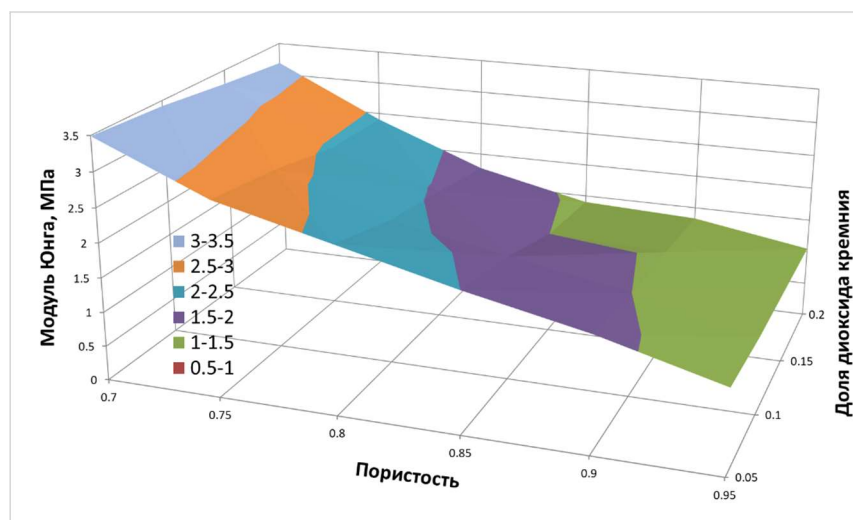


Рисунок 5.9 – Зависимость расчетного значения модуля Юнга от входных параметров

Было выявлено, что зависимость коэффициента теплопроводности от пористости имеет минимум. Прочностные характеристики КРФ аэрогеля улучшаются при уменьшении пористости. При уменьшении доли диоксида углерода увеличивается коэффициент теплопроводности и улучшаются прочностные характеристики. Решение о выборе методики получения КРФ аэрогеля зависит от конкретного применения образца и соответствующих требований к его свойствам и может быть выполнено только исследователем.

По проведенным работам в рамках пятой главы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана клеточно-автоматная модель, позволяющая рассчитывать теплопроводность образцов КРФ и КУ аэрогелей.
2. Разработана клеточно-автоматная модель, позволяющая рассчитывать механические свойства (модуль Юнга) образцов КРФ и КУ аэрогелей.
3. Проведены вычислительные эксперименты по расчету теплопроводности КРФ и КУ аэрогелей и модуля Юнга КРФ аэрогелей.
4. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, проверена адекватность разработанных моделей. Средняя относительная ошибка составляет не более 9%.
5. Предложены рекомендации для поиска характеристических структур аэрогеля, обеспечивающей заданные свойства: теплопроводность и модуль Юнга.
6. На основе разработанных моделей создано программное обеспечение, получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс получения КРФ аэрогелей, изучено влияние разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры КРФ аэрогелей и их вторичных кластеров, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки.

2. Изучен процесс пиролиза КРФ аэрогелей и его влияние на структуру КУ аэрогелей, а также сделаны рекомендации по оптимальному выбору температурного режима пиролиза.

3. Проведены аналитические исследования полученных КРФ и КУ аэрогелей, позволяющие сделать вывод о влиянии степени разбавления на площадь удельной поверхности, объём пор. Показано, что с увеличением степени разбавления наблюдается увеличение объёма мезопор. Предложен механизм структурообразования для КРФ аэрогелей.

4. Разработаны лабораторные методики по получению КРФ и КУ аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению КРФ аэрогелей.

5. Разработаны клеточно-автоматные модели и алгоритмы генерации структур КРФ аэрогелей: модель на основе метода перекрывающихся пор и модель на основе метода DLCA. Проведено сравнения моделей, даны рекомендации по использованию разработанных моделей.

6. Разработана клеточно-автоматная модель и алгоритм процесса пиролиза КРФ аэрогелей, позволяющая генерировать структуры КУ аэрогелей.

7. На основе разработанных моделей генерации структур КРФ и КУ аэрогелей проведены вычислительные эксперименты и проведена оценка адекватности моделей. Модельные структуры соответствуют экспериментальным образцам, отклонение составило не более 17%.

8. Разработаны клеточно-автоматные модели и алгоритмы прогнозирования теплопроводности и модуля Юнга КРФ и КУ аэрогелей. На основе моделей прогнозирования теплопроводности и механических свойств (модуля Юнга) проведены вычислительные эксперименты, отклонение от экспериментальных

данных составило не более 9%.

9. Исследована возможность применения разработанных моделей для получения аэрогелей с заданными свойствами.

10. На основе разработанных моделей и алгоритмов создан программный комплекс, получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ (Приложение 5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии // М.: Химия. – 1976. – 496 с.
2. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: Учеб. пособие для вузов // М.: Высшая школа. – 1991. – 400 с.
3. Кафаров В. В., Мешалкин В. П. Анализ и синтез химико-технологических систем // М.: Химия. – 1991. – 432 с.
4. Колнооченко А. В. Моделирование структур аэрогелей и массопереноса в них с применением высокопроизводительных вычислений: дисс. ... канд. ф.-м. наук. – Москва, 2013. – 156 с.
5. Smirnova I., Arlt W. Synthesis of silica aerogels and their application as drug delivery system // Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. – 2004. – vol. 381.
6. Omranpour H., Motahari S. Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – vol. 379. – pp. 7-11.
7. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. / Brinker C. J., Scherer G. W.: Academic press, 2013 – 908 p.
8. Rao A. V., Haranath D. Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – vol. 30, № 2-3. – pp. 267-273.
9. Гришечко Л. И. Исследование процессов синтеза из древесного лигнина жидких углеводородов и аэрогелей: дисс. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2014. – 150 с.
10. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and Characterization of Organic Aerogels by The Lignin-Resorcinol-Formaldehyde Copolymer // Bioresources. – 2011. – vol. 6, № 2. – pp. 1262-1272.

11. García-González C., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydrate Polymers. – 2011. – vol. 86, № 4. – pp. 1425-1438.
12. García-González C., Uy J., Alnaief M., Smirnova I. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method // Carbohydrate polymers. – 2012. – vol. 88, № 4. – pp. 1378-1386.
13. Horga R., Di Renzo F., Quignard F. Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases // Applied Catalysis A: General. – 2007. – vol. 325, № 2. – pp. 251-255.
14. Mehling T., Smirnova I., Guenther U., Neubert R. Polysaccharide-based aerogels as drug carriers // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2009. – vol. 355, № 50-51. – pp. 2472-2479.
15. Pekala R., Schaefer D. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling // Macromolecules. – 1993. – vol. 26, № 20. – pp. 5487-5493.
16. White R. J., Antonio C., Budarin V. L., Bergström E., Thomas-Oates J., Clark J. H. Polysaccharide-Derived Carbons for Polar Analyte Separations // Advanced Functional Materials. – 2010. – vol. 20, № 11. – pp. 1834-1841.
17. White R. J., Budarin V. L., Clark J. H. Pectin-Derived Porous Materials // Chemistry-A European Journal. – 2010. – vol. 16, № 4. – pp. 1326-1335.
18. Бахтиярова А. В., Ёлкин В. А., Спицын А. А., Рошин В. И. Получение углеродистых материалов и адсорбентов из целлолигнина, полученного от ксилитной варки // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2015. № 213. – С. 242-252.
19. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников //. – 1953.
20. Кузнецов Б. Н., Данилов В. Г., Яценкова О. В., Ибрагимова Е. Ф., Иванченко Н. М. Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия. – 2009. – Т.2, №2. – С. 156-164 .



21. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. / Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. – Москва: Экология, 1991. – 320 с.
22. Кузнецова С. А., Данилов В. Г., Яценкова О. В., Иванченко Н. М., Александрова Н. Б. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и серно-кислотного катализатора // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия. – 2008. – Т.2, №1. – С. 181-189 .
23. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. “Blue glue”: A new precursor of carbon aerogels // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – vol. 158. – pp. 272-280.
24. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина //М.: Наука. – 1973. – 293 с.
25. Хуснутдинов И. Ш., Ахметзянов А. М., Гаврилов В. И., Заббаров Р. Р., Ханова А. Г. Исследование 1, 1-диэтоксизтана как компонента дизельного топлива // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 11. – С. 119-122.
26. Brandt R., Fricke J. Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range // Journal of non-crystalline solids. – 2004. – vol. 350. – pp. 131-135.
27. Jakab E., Faix O., Till F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1997. – vol. 40. – pp. 171-186.
28. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы // М.: Лесн. пром-сть. – 1990. – 312 с.
29. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – vol. 129, № 3. – pp. 1221-1232.

30. Dabbagh H. A., Zamani M. Catalytic conversion of alcohols over alumina–zirconia mixed oxides: Reactivity and selectivity // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – vol. 404, № 1-2. – pp. 141-148.
31. Kadib A. E., Molvinger K., Cacciaguerra T., Bousmina M., Brunel D. Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – vol. 142, № 1. – pp. 301–307.
32. Leventis N., Sotiriou-Leventis C., Zhang G., Rawashdeh A.-M. M. Nanoengineering Strong Silica Aerogels // *Nano Lett.* – 2002. – vol. 2, № 9. – pp. 957–960.
33. Djelad A., Morsli A., Robitzer M., Bengueddach A., Renzo F. d., Quignard F. Sorption of Cu(II) Ions on Chitosan-Zeolite X Composites: Impact of Gelling and Drying Conditions // *Molecules*. – 2016. – vol. 21, № 1. – pp. 109.
34. Investigation of silica-carbon composites produced from silica-formaldehyde-resorcinol aerogels / M. Gordienko, I. Makarova, P. Tsygankov et al. // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. — Vol. 17 of Section Cartography and GIS. — Albena, Bulgaria, 2017. — P. 187–194.
35. Гордиенко М. Г., Макарова И. С., Цыганков П. Ю., Меньшуткина Н. В. Получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей совместным гидролизом и анализ их свойств // *Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации*. – 2017. – С. 393-394.
36. Chen K., Bao Z., Du A., Zhu X., Wu G., Shen J., Zhou B. Synthesis of resorcinol–formaldehyde/silica composite aerogels and their low-temperature conversion to mesoporous silicon carbide // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – vol. 149, № 1. – pp. 16-24.
37. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Gu L., Cui S., Yang M. Synthesis of monolithic mesoporous silicon carbide from resorcinol–formaldehyde/silica composites // *Materials Letters*. – 2013. – vol. 99. – pp. 108-110.
38. Li W., Reichenauer G., Fricke J. Carbon aerogels derived from cresol–resorcinol–formaldehyde for supercapacitors // *Carbon*. – 2002. – vol. 40, № 15. – pp. 2955-2959.

39. Pekala R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde // *Journal of materials science*. – 1989. – vol. 24, № 9. – pp. 3221-3227.
40. Mulik S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Time-efficient acid-catalyzed synthesis of resorcinol– formaldehyde aerogels // *Chemistry of Materials*. – 2007. – vol. 19, № 25. – pp. 6138-6144.
41. Mulik S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Macroporous electrically conducting carbon networks by pyrolysis of isocyanate-cross-linked resorcinol-formaldehyde aerogels // *Chemistry of Materials*. – 2008. – vol. 20, № 22. – pp. 6985-6997.
42. Лебедев И. В., Тыртышников А. Ю., Иванов С. И., Меньшутин Н. В. Моделирование нанопористых структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей // *Программные продукты и системы*. – 2018. – Т. 31, № 3. – С. 561-566.
43. Lu P., Huang Q., Mukherjee A., Hsieh Y.-L. Effects of polymer matrices to the formation of silicon carbide (SiC) nanoporous fibers and nanowires under carbothermal reduction // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – vol. 21, № 4. – pp. 1005-1012.
44. Wang H., Li X.-d., Yu J.-s., Kim D.-p. Fabrication and characterization of ordered macroporous PMS-derived SiC from a sacrificial template method // *Journal of Materials Chemistry*. – 2004. – vol. 14, № 9. – pp. 1383-1386.
45. Wang K., Cheng Y.-B., Wang H. Growth of SiC whiskers by carbothermal reduction of mesoporous silica-carbon composites infiltrated with SiC nuclei // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2009. – vol. 45, № 1. – pp. 10-12.
46. Xu H., Zhang H., Huang Y., Wang Y. Porous carbon/silica composite monoliths derived from resorcinol–formaldehyde/TEOS // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – vol. 356, № 20-22. – pp. 971-976.
47. Czakkel O., Marthi K., Geissler E., László K. Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – vol. 86, № 1-3. – pp. 124-133.
48. Kocklenberg R., Mathieu B., Blacher S., Pirard R., Pirard J.-P., Sobry R., Van den Bossche G. Texture control of freeze-dried resorcinol–formaldehyde gels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – vol. 225. – pp. 8-13.

49. Aravind P. R., Ratke L., Kolbe M., Soraru G. D. Gels dried under supercritical and ambient conditions: a comparative study and their subsequent conversion to silica-carbon composite aerogels // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2013. – vol. 67, № 3. – pp. 592-600.
50. Lu A.-H., Spliethoff B., Schüth F. Aqueous synthesis of ordered mesoporous carbon via self-assembly catalyzed by amino acid // *Chemistry of Materials*. – 2008. – vol. 20, № 16. – pp. 5314-5319.
51. Kumar R., Gupta S. S., Katiyar S., Raman V. K., Varigala S. K., Pradeep T., Sharma A. Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization // *Carbon*. – 2016. – vol. 99. – pp. 375-383.
52. Kong Y., Zhong Y., Shen X., Cui S., Fan M. Effect of silica sources on nanostructures of resorcinol-formaldehyde/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – vol. 197. – pp. 77-82.
53. *Aerogels handbook*. / Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. M.: Springer Science & Business Media, 2011. – 965 p.
54. Brandt A. Multi-level adaptive solutions to boundary-value problems // *Mathematics of computation*. – 1977. – vol. 31, № 138. – pp. 333-390.
55. Hwang T.-M., Lin W.-W., Wang W.-C., Wang W. Numerical simulation of three dimensional pyramid quantum dot // *Journal of computational physics*. – 2004. – vol. 196, № 1. – pp. 208-232.
56. *Nano and molecular electronics handbook* / Lyshevski S. E.: CRC Press, 2016. – 912p.
57. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. – 1996. – vol. 77, № 18. – pp. 3865.
58. Perdew J. P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // *Physical Review B*. – 1996. – vol. 54, № 23. – pp. 16533.

59. Perdew J. P., Kurth S., Zupan A., Blaha P. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation // Physical review letters. – 1999. – vol. 82, № 12. – pp. 2544.
60. Reith M. Nano-engineering in Science and Technology: an Introduction to the World of Nano-design. / Rieth M.: World Scientific, 2003. – 163 p.
61. Voskoboynikov O., Lee C., Tretyak O. Spin-orbit splitting in semiconductor quantum dots with a parabolic confinement potential // Physical Review B. – 2001. – vol. 63, № 16. – pp. 165306.
62. Wang W., Hwang T.-M. Numerical simulation of three-dimensional vertically aligned quantum dot array // International Conference on Computational Science –Springer, 2005. – pp. 908-911.
63. Поттер Д. Вычислительные методы в физике // М.: Мир, 1975. - 392 с.
64. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of computational chemistry. – 1993. – vol. 14, № 11. – pp. 1347-1363.
65. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical review. – 1964. – vol. 136, № 3B. – pp. B864.
66. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical review. – 1965. – vol. 140, № 4A. – pp. A1133.
67. Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry // Book Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry / EditorOxford University Press, New York, 1989.
68. Cramer C. J. Essential of computational chemistry // 2nd John Wiley and Sons. – 2004. – pp. 46.
69. Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods / Kohanoff J.: Cambridge University Press, 2006. – 348p.
70. Introduction to computational chemistry. / Jensen F.: John wiley & sons, 2017. – 620p.

71. Montanari B., Ballone P., Jones R. Density functional study of crystalline analogs of polycarbonates // *Macromolecules*. – 1998. – vol. 31, № 22. – pp. 7784-7790.
72. Montanari B., Ballone P., Jones R. Density functional study of polycarbonate. 2. Crystalline analogs, cyclic oligomers, and their fragments // *Macromolecules*. – 1999. – vol. 32, № 10. – pp. 3396-3404.
73. Sun H., Mumby S. J., Maple J. R., Hagler A. T. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – vol. 116, № 7. – pp. 2978-2987.
74. Van Duin A. C., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W. A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – vol. 105, № 41. – pp. 9396-9409.
75. Zelikman E., Alperstein D., Mechrez G., Suckeveriene R., Narkis M. Study of interactions between single-wall carbon nanotubes and surfactant using molecular simulations // *Polymer bulletin*. – 2013. – vol. 70, № 4. – pp. 1195-1204.
76. Allen M., Tildesley D. *Computer Simulation of Liquids* / New York: Oxford University Press, 1987 - 385 p.
77. Frenkel D., Smit B., Chabalowski C. *Molecular simulation* // Book *Molecular simulation* / Editor Academic Press, San Diego, 2002. – 664 p.
78. Harmandaris V., Floudas G., Kremer K. Temperature and pressure dependence of polystyrene dynamics through molecular dynamics simulations and experiments // *Macromolecules*. – 2010. – vol. 44, № 2. – pp. 393-402.
79. Monticelli L., Salonén E., Ke P. C., Vattulainen I. Effects of carbon nanoparticles on lipid membranes: a molecular simulation perspective // *Soft Matter*. – 2009. – vol. 5, № 22. – pp. 4433-4445.
80. Schneider G., Nusser K., Willner L., Falus P., Richter D. Dynamics of entangled chains in polymer nanocomposites // *Macromolecules*. – 2011. – vol. 44, № 15. – pp. 5857-5860.
81. Shaw D. E., Maragakis P., Lindorff-Larsen K., Piana S., Dror R. O., Eastwood M. P., Bank J. A., Jumper J. M., Salmon J. K., Shan Y. Atomic-level characterization of the structural dynamics of proteins // *Science*. – 2010. – vol. 330, № 6002. – pp. 341-346.

82. Assad S. M., Lim C. C. Statistical equilibrium distributions of baroclinic vortices in a rotating two-layer model at low Froude numbers // *Geophysical and Astrophysical Fluid Dynamics*. – 2006. – vol. 100, № 6. – pp. 503-524.
83. Yang J.-S., Yang C.-L., Wang M.-S., Chen B.-D., Ma X.-G. Crystallization of alkane melts induced by carbon nanotubes and graphene nanosheets: a molecular dynamics simulation study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – vol. 13, № 34. – pp. 15476-15482.
84. Caballero J., Poblete H., Navarro C., Alzate-Morales J. H. Association of nicotinic acid with a poly (amidoamine) dendrimer studied by molecular dynamics simulations // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2013. – vol. 39. – pp. 71-78.
85. Germann T. C., Kadau K. Trillion-atom molecular dynamics becomes a reality // *International Journal of Modern Physics C*. – 2008. – vol. 19, № 09. – pp. 1315-1319.
86. Steinhauser M. O., Hiermaier S. A review of computational methods in materials science: examples from shock-wave and polymer physics // *International journal of molecular sciences*. – 2009. – vol. 10, № 12. – pp. 5135-5216.
87. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines // *The journal of chemical physics*. – 1953. – vol. 21, № 6. – pp. 1087-1092.
88. *Computational Materials Science: the simulation of materials microstructures and properties.* / Raabe D.: Wiley-VCH, 1998. – 380 p.
89. *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation.* / Drexler K. E.: John Wiley & Sons, Inc., 1992. – 557 p.
90. Stoneham A. M., Harding J. H. Not too big, not too small: The appropriate scale // *Nature materials*. – 2003. – vol. 2, № 2. – pp. 77.
91. Faller R. Automatic coarse graining of polymers // *Polymer*. – 2004. – vol. 45, № 11. – pp. 3869-3876.
92. Müller-Plathe F. Scale-hopping in computer simulations of polymers // *Soft Materials*. – 2002. – vol. 1, № 1. – pp. 1-31.

93. Buxton G. A., Balazs A. C. Predicting the mechanical and electrical properties of nanocomposites formed from polymer blends and nanorods // *Molecular Simulation*. – 2004. – vol. 30, № 4. – pp. 249-257.
94. Peng G., Qiu F., Ginzburg V. V., Jasnow D., Balazs A. C. Forming supramolecular networks from nanoscale rods in binary, phase-separating mixtures // *Science*. – 2000. – vol. 288, № 5472. – pp. 1802-1804.
95. Yan L.-T., Balazs A. C. Self-assembly of nanorods in ternary mixtures: promoting the percolation of the rods and creating interfacially jammed gels // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – vol. 21, № 37. – pp. 14178-14184.
96. Yan L.-T., Maresov E., Buxton G. A., Balazs A. C. Self-assembly of mixtures of nanorods in binary, phase-separating blends // *Soft Matter*. – 2011. – vol. 7, № 2. – pp. 595-607.
97. Thompson R. B., Ginzburg V. V., Matsen M. W., Balazs A. C. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites // *Science*. – 2001. – vol. 292, № 5526. – pp. 2469-2472.
98. Zhu X., Wang L., Lin J., Zhang L. Ordered nanostructures self-assembled from block copolymer tethered nanoparticles // *Acs Nano*. – 2010. – vol. 4, № 9. – pp. 4979-4988.
99. Buxton G. A., Balazs A. C. Simulating the morphology and mechanical properties of filled diblock copolymers // *Physical Review E*. – 2003. – vol. 67, № 3. – pp. 031802.
100. Kuksenok O., Travasso R. D., Balazs A. C. Dynamics of ternary mixtures with photosensitive chemical reactions: Creating three-dimensionally ordered blends // *Physical Review E*. – 2006. – vol. 74, № 1. – pp. 011502.
101. Travasso R. D., Buxton G. A., Kuksenok O., Good K., Balazs A. C. Modeling the morphology and mechanical properties of sheared ternary mixtures // *The Journal of chemical physics*. – 2005. – vol. 122, № 19. – pp. 194906.
102. Carmesin I., Kremer K. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions // *Macromolecules*. – 1988. – vol. 21, № 9. – pp. 2819-2823.



103. Hoogerbrugge P., Koelman J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics // EPL (Europhysics Letters). – 1992. – vol. 19, № 3. – pp. 155.
104. Dzwinel W., Yuen D. A. A two-level, discrete particle approach for large-scale simulation of colloidal aggregates // International Journal of Modern Physics C. – 2000. – vol. 11, № 05. – pp. 1037-1061.
105. Dzwinel W., Yuen D. A. A two-level, discrete-particle approach for simulating ordered colloidal structures // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – vol. 225, № 1. – pp. 179-190.
106. Gibson J. B., Chen K., Chynoweth S. Simulation of particle adsorption onto a polymer-coated surface using the dissipative particle dynamics method // Journal of colloid and interface science. – 1998. – vol. 206, № 2. – pp. 464-474.
107. Elliott J., Windle A. A dissipative particle dynamics method for modeling the geometrical packing of filler particles in polymer composites // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – vol. 113, № 22. – pp. 10367-10376.
108. Грачев Н. Е., Дмитриев А. В., Сенин Д. С. Моделирование динамики газа при помощи решеточного метода Больцмана // Вычислительные методы и программирование. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 227-231.
109. Chen S., Doolen G. D. Lattice Boltzmann method for fluid flows // Annual review of fluid mechanics. – 1998. – vol. 30, № 1. – pp. 329-364.
110. Cahn J. W. Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamic basis // The Journal of chemical physics. – 1959. – vol. 30, № 5. – pp. 1121-1124.
111. Cahn J. W., Hilliard J. E. Spinodal decomposition: A reprise // Acta Metallurgica. – 1971. – vol. 19, № 2. – pp. 151-161.
112. Ginzburg V. V., Gibbons C., Qiu F., Peng G., Balazs A. C. Modeling the dynamic behavior of diblock copolymer/particle composites // Macromolecules. – 2000. – vol. 33, № 16. – pp. 6140-6147.
113. Ginzburg V. V., Qiu F., Balazs A. C. Three-dimensional simulations of diblock copolymer/particle composites // Polymer. – 2002. – vol. 43, № 2. – pp. 461-466.

114. He G., Balazs A. C. Modeling the dynamic behavior of mixtures of diblock copolymers and dipolar nanoparticles // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2005. – vol. 2, № 1. – pp. 99-107.
115. Sun D. W., Sun Z. Y., Li H. F., An L. J. Effects of Asymmetric Interaction Energies on the Microphase Separation Behavior of H-shaped (AC) B (CA) Ternary Block Copolymer Systems: A Real-Space SCF Study // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2010. – vol. 19, № 2-3. – pp. 100-112.
116. Yang P., Tong C., Zhu Y. The self-consistent field study of the adsorption of flexible homo-polymers onto two neutral cylindrical objects // *Polymer*. – 2012. – vol. 53, № 15. – pp. 3403-3408.
117. Yang Y., Qiu F., Tang P., Zhang H. Applications of self-consistent field theory in polymer systems // *Science in China Series B*. – 2006. – vol. 49, № 1. – pp. 21-43.
118. Смирнов Б. М. Аэрогели // *Успехи физических наук*. – 1987. – Т. 152, № 5. – С. 133-157.
119. *Fractals and disordered systems* / Bunde A., Havlin S.: Springer Science & Business Media, 2012. – 428 p.
120. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы // М.: Институт компьютерных исследований. – 2002. – Т. 656. – С. 12.
121. Меньшутин Н. В., Колнооченко А. В., Катаевич А. М. Исследование и моделирование структур неорганических аэрогелей // *Теоретические основы химической технологии*. – 2014. – Т. 48, № 3. – С. 344-348.
122. Математическое и компьютерное моделирование. Вводный курс / Тарасевич Ю. Ю. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 144 с.
123. Неравновесная поликонденсация / Коршак В. В., Виноградова С. В.: Наука М., 1972. – 445 с.
124. Поликонденсация: физико-химические основы и математическое моделирование. / Силинг М. И.: Химия, 1988. – 255 с.
125. Rinewalt J., Noles W., Comer J. Modeling of particle aggregation processes // *Book Modeling of particle aggregation processes* / Editor SCSCCC, 1992. – pp. 58-65.

126. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems. / Markutsya S.: ProQuest, 2008.
127. Тыртышников А. Ю., Лебедев И. В., Иванов С. И., Меньшутин Н. В. Сравнение алгоритмов DLA и RLA при моделировании пористых структур // Программные продукты и системы. – 2017. – Т. 30, № 4. – С. 758-764.
128. Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. / Debye P. J. W., Nernst W., Smoluchowski M., Sommerfeld A., Lorentz H. A.: BG Teubner, 1914. – 196 p.
129. Scheuerpflug P., Morper H.-J., Neubert G. Low-temperature thermal transport in silica aerogels // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1991. – vol. 24, № 8. – pp. 1395.
130. Introduction to percolation theory. / Stauffer D., Aharony A.: CRC press, 1994. – 180 p.
131. Nilsson O., Ruschenpohler G., Gross J., Fricke J. Correlation between thermal conductivity and elasto-mechanical properties of compressed porous media // High Temp.--High Press. – 1988. – vol. 21, № 3. – pp. 267-274.
132. Fundamentals of statistical thermal physics. / Reif F.: McGraw-Hill Kogakusha, 1965. – 635 p.
133. Каганер М.Г. Тепловая изоляция в технике низких температур//М.: Машиностроение. – 1969. – 275 с.
134. Thermal Radiation Heat Transfer: The blackbody, electromagnetic theory, and material properties. / Siegel R., Howell J. R.: Scientific and Technical Information Division, National Aeronautics and Space Administration, 1968. – 1072 p.
135. Groß J., Fricke J. Scaling of elastic properties in highly porous nanostructured aerogels // Nanostructured Materials. – 1995. – vol. 6, № 5-8. – pp. 905-908.
136. Woignier T., Pelous J., Phalippou J., Vacher R., Courtens E. Elastic properties of silica aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – vol. 95. – pp. 1197-1202.
137. Woignier T., Phalippou J. Mechanical strength of silica aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – vol. 100, № 1-3. – pp. 404-408.

138. Woignier T., Reynes J., Alaoui A. H., Beurroies I., Phalippou J. Different kinds of structure in aerogels: relationships with the mechanical properties // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – vol. 241, № 1. – pp. 45-52.
139. Ma H., Zheng X., Luo X., Yi Y., Yang F. Simulation and Analysis of Mechanical Properties of Silica Aerogels: From Rationalization to Prediction // *Materials*. – 2018. – vol. 11, № 2. – pp. 214.
140. Ma H.-S., Roberts A. P., Prévost J.-H., Jullien R., Scherer G. W. Mechanical structure–property relationship of aerogels // *Journal of non-crystalline solids*. – 2000. – vol. 277, № 2-3. – pp. 127-141.
141. Calemczuk R., De Goer A., Salce B., Maynard R., Zarembowitch A. Low-temperature properties of silica aerogels // *EPL (Europhysics Letters)*. – 1987. – vol. 3, № 11. – pp. 1205.
142. Gross J., Reichenauer G., Fricke J. Mechanical properties of SiO<sub>2</sub> aerogels // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1988. – vol. 21, № 9. – pp. 1447.
143. Lemay J. D. Mechanical Structure-Property Relationships of Microcellular, Low Density Foams // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 1990. – vol. 207.
144. Pabst W., Gregorová E. Young's modulus of isotropic porous materials with spheroidal pores // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – vol. 34, № 13. – pp. 3195-3207.
145. Murillo J. S. R., Bachlechner M. E., Campo F. A., Barbero E. J. Structure and mechanical properties of silica aerogels and xerogels modeled by molecular dynamics simulation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – vol. 356, № 25-27. – pp. 1325-1331.
146. Cellular solids: structure and properties. / Gibson L. J., Ashby M. F.: Cambridge university press, 1999. – 532 p.
147. Campbell T., Kalia R. K., Nakano A., Shimojo F., Tsuruta K., Vashishta P., Ogata S. Structural correlations and mechanical behavior in nanophase silica glasses // *Physical review letters*. – 1999. – vol. 82, № 20. – pp. 4018.

148. Gross J., Scherer G. W. Structural efficiency and microstructural modeling of wet gels and aerogels // *Journal of sol-gel science and technology*. – 1998. – vol. 13, № 1-3. – pp. 957-960.
149. Duffours L., Woignier T., Phalippou J. Plastic behaviour of aerogels under isostatic pressure // *Journal of non-crystalline solids*. – 1995. – vol. 186. – pp. 321-327.
150. Sun Y., Shi D., Yang X., Mi C., Feng J., Jiang Y. Stress State Analysis of Iosipescu Shear Specimens for Aerogel Composite with Different Properties in Tension and Compression // *Procedia Engineering*. – 2013. – vol. 67. – pp. 517-524.
151. Lei J., Liu Z., Yeo J., Ng T. Y. Determination of the Young's modulus of silica aerogels—an analytical–numerical approach // *Soft Matter*. – 2013. – vol. 9, № 47. – pp. 11367-11373.
152. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Li W., Ebbsjö I. Molecular dynamics methods and large-scale simulations of amorphous materials // *Amorphous Insulators and Semiconductors*. – 1996. – vol. 33. – pp. 151-213.
153. Vashishta P., Kalia R. K., Rino J. P., Ebbsjö I. Interaction potential for SiO<sub>2</sub>: a molecular-dynamics study of structural correlations // *Physical Review B*. – 1990. – vol. 41, № 17. – pp. 12197.
154. Zhao J.-J., Duan Y.-Y., Wang X.-D., Wang B.-X. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – vol. 46, № 1. – pp. 015304.
155. Смолин И. Ю., Еремин М. О., Макаров П. В., Буякова С. П., Кульков С. Н., Евтушенко Е. П. Численное моделирование механического поведения модельных хрупких пористых материалов на мезоуровне // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. – 2013. – № 5 (25). – С. 78-90.
156. Волкова А. В. Исследование структуры углеродных нанотрубок и оксидных наноматериалов, имеющих поры с осевой симметрией, с использованием адсорбции азота: дисс. канд. хим. наук. – Москва, 2015. – 125 с.

**Приложение 1. Лабораторная методика получения кремний-  
резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве  
источников кремния тетраэтоксисилана и  
аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом  
органического и неорганического зольей**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева  
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной  
и инновационной деятельности



В.М. Непочатов

«*В.М. Непочатов*» 2017 г.

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА**

получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве  
источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с  
совместным гидролизом органического и неорганического зольей  
(Проект, версия 4)

Руководитель МУНЦТТ РХТУ им. Д.И. Менделеева  
д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

## Содержание

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Введение                                                                                                                                                                                                                                                             | 3  |
| 2   | Продукты получения                                                                                                                                                                                                                                                   | 3  |
| 3   | Область применения                                                                                                                                                                                                                                                   | 3  |
| 4   | Цель и назначение методики                                                                                                                                                                                                                                           | 3  |
| 5   | Требования к проведению работ, используемым материалам                                                                                                                                                                                                               | 3  |
| 6   | Приборы и оборудование                                                                                                                                                                                                                                               | 4  |
| 7   | Материалы и реактивы                                                                                                                                                                                                                                                 | 4  |
| 8   | Изложение последовательности операций                                                                                                                                                                                                                                | 7  |
| 8.1 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического зольей                                            | 7  |
| 8.2 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с увеличенным содержанием АЭАПТМС                                                                                                                                                                                 | 7  |
| 8.3 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с заниженным содержанием формальдегида                                                                                                                                                                            | 8  |
| 8.4 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей при условии увеличения в рецептуре содержания силанов относительно резорцинола с одновременным увеличением концентрации формальдегида для обеспечения полимеризации молекул формальдегида между собой и с АЭАПТМС | 8  |
| 8.5 | Сверхкритическая сушка кремний-резорцинол-формальдегидных гелей                                                                                                                                                                                                      | 9  |
| 9   | Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств                                                                                                                                                       | 11 |
| 10  | Требования к безопасной эксплуатации                                                                                                                                                                                                                                 | 11 |
| 11  | Заключение                                                                                                                                                                                                                                                           | 13 |



## **1 Введение**

Данная методика описывает процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического зольей.

В методике описаны стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлено описание необходимого оборудования.

## **2 Продукты получения**

Продуктами получения являются кремний-органические аэрогели (композиты) с равномерным распределением органической и неорганической составляющей.

## **3 Область применения**

Полученные по данной методике кремний-органические аэрогели (композиты) могут быть использованы как термоизоляционные материалы, адсорбенты для углекислого газа (в порах аэрогеля), полуфабрикаты для получения кремний-углеродных материалов.

## **4 Цель и назначение методики**

Целью настоящей методики является пошаговое описание процесса получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического зольей.

## **5 Требования к наработке образцов**

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления кремний-органических аэрогелей (композитов). Последовательность выполняемых операций должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех реактивов, которые перечислены в пункте «материалы и реактивы» (п. 7 методики). Используемые материалы должны соответствовать классу ХЧ (химический чистый), если иное не указано в п. 7 данной методики. Используемые реактивы должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, его концентрации, даты производства и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки. Работы с легколетучими органическими растворителями, соляной кислотой необходимо проводить под вытяжкой. К работе допускается персонал, не имеющий противопоказаний по состоянию здоровья и прошедший инструктаж по технике



безопасности работы в химической лаборатории, о чем должна иметься запись в соответствующем журнале.

## 6 Приборы и оборудование

Магнитная мешалка, мерные цилиндры, емкости, формы для гелирования, сушижаровой шкаф, сверхкритический реактор высокого давления с обвязкой.

## 7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта приведена в таблице 1. Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Обозначение НД                           | Сорт или артикул | Показатели, обязательные для проверки                                  | Примечания |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1                                                    | 2                                        | 3                | 4                                                                      | 5          |
| резорцинол                                           | CAS 1108-46-3                            | ХЧ               | Массовая доля осн. вещества, не менее 99,7 %                           |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание фенола не более 0,09 %                                      |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание железа не более 0,009 %                                     |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание пирокатехина не более 0,1 %                                 |            |
| формальдегид                                         | ГОСТ 1625-89                             | ХЧ               | Массовая доля формальдегида не менее 37 %                              |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля метанола 4-8 %                                           |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту не более 0,04 % |            |
| тетраэтоксисилан                                     | CAS 108-32-7                             | ХЧ               | содержание спирта не более 0,6                                         |            |
|                                                      |                                          |                  | содержание основного компонента не менее 98 %                          |            |
|                                                      |                                          |                  | удельный вес при 25 С 0.9100-0.9500 г/см <sup>3</sup>                  |            |
|                                                      |                                          |                  | плотность при 25 С 0.9300-0.9500 г/см <sup>3</sup>                     |            |
|                                                      |                                          |                  | содержание хлорид-иона менее 0,1 %                                     |            |
| аминоэтиламинопропилтриметоксисилан                  | CAS 1760-24-3, ТУ 2637-214-40245042-2008 | ХЧ               | Содержание основного компонента не менее 95 %                          |            |
|                                                      |                                          |                  | Плотность при 20 С 1015 – 1050 кг/м <sup>3</sup>                       |            |

| 1                                   | 2                          | 3           | 4                                                                                                    | 5 |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
|                                     |                            |             | Показатель преломления<br>1,4420-1,4480                                                              |   |
| абсолютизированный этиловый спирт   | ГОСТ Р<br>51652-2000       | 1 сорт      | Объемная доля этилового спирта не менее 96,0 %                                                       |   |
|                                     |                            |             | Массовая концентрация свободных кислот в пересчете на безводный спирт не более 20 мг/дм <sup>3</sup> |   |
|                                     |                            |             | Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный этиловый спирт не более 0,05 %              |   |
| изопропиловый спирт                 | ГОСТ<br>9805-84            | Технический | Массовая доля изопропилового спирта не менее 87                                                      |   |
|                                     |                            |             | Цветность по платино-кобальтовой шкале, не более 10                                                  |   |
|                                     |                            |             | Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, % не более 0,001                               |   |
|                                     |                            |             | Массовая доля сернистых соединений в пересчете на серу, % не более 0,0001                            |   |
|                                     |                            |             | Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на группу СО, %, не более 0,8                      |   |
| диоксид углерода (СО <sub>2</sub> ) | CAS 124-38-9, ГОСТ 8050-85 | 1 сорт      | Чистый углекислый газ не менее 99,8%                                                                 |   |
|                                     |                            |             | Процент водяных паров при температуре 20 С и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.)                     |   |
|                                     |                            |             | Процент минеральных масел и различных примесей, мг/кг, не более 0,1 мг/кг                            |   |

Таблица 2 – Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)                                        | Класс взрывоопасности | Характеристика пожароопасных свойств |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| резорцинол                                           | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, | 4                     | трудногорюч                          |

|                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |   |                 |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------|
|                                     | учащением пульса, судорогами, цианозом.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |   |                 |
| формальдегид                        | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | - | горюч           |
| тетраэтоксисилан                    | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4 | огнеопасен      |
| аминоэтиламинопропилтриметоксисилан | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4 | огнеопасен      |
| абсолютизированный этиловый спирт   | Поступивший в организм этиловый спирт действует на кору головного мозга. При этом наступает опьянение с характерным алкогольным «возбуждением». В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга. При этом может наступить состояние длительного глубокого наркоза с потерей рефлексов и угнетением жизненно важных центров. Под влиянием этилового спирта может наступить смерть в результате паралича дыхательного центра. | 3 | огнеопасен      |
| изопропиловый спирт                 | Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3 | огнеопасен      |
| диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ) | Вызывает головные боли, расстройства слуха, а так же обморочные состояния.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4 | пожаробезопасен |



## 8 Изложение последовательности операций

### 8.1 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического золь с увеличенным содержанием АЭАПТМС

Мольные соотношения реагентов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Мольные соотношения реагентов

|                            | Соотношение реагентов, моль |       |       |
|----------------------------|-----------------------------|-------|-------|
|                            | М4-6                        | М4-7  | М4-8  |
| Резорцинол                 | 0,005                       | 0,005 | 0,005 |
| Формальдегид (37% раствор) | 0,01                        | 0,01  | 0,01  |
| ТЭОС                       | 0,004                       | 0,003 | 0,002 |
| АЭАПТМС                    | 0,002                       | 0,003 | 0,004 |
| Этанол                     | 0,3                         | 0,3   | 0,3   |
| Вода                       | 0,01                        | 0,01  | 0,01  |

Расчеты ведут по резорцинолу.

- а) В стеклянной емкости растворяют резорцинол в воде. В другой стеклянной емкости растворяют ТЭОС и АЭАПТМС в абсолютном этиловом спирте. Полученные растворы соединяют и выдерживают 30 мин для гидролиза реагентов.
- б) В полученную смесь при перемешивании вводят раствор формальдегида, разливают в емкости требуемой формы и размера, например, по цилиндрическим формам (10×50 мм), закрывают парафиновой пленкой и фольгой для предотвращения испарения растворителя из реакционной смеси, и оставляют на сутки для гелирования при температуре 60 °С в сухожаровом шкафу.
- в) После формирования геля проводят пятикратную промывку образцов ацетоном с целью удаления остатков непрореагировавших веществ и замены растворителя (удаление остатков воды). Для этого образец помещают в ацетон и выдерживают сутки, через сутки сливают растворитель и добавляют свежий и т.д.

### 8.2 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей с заниженным содержанием формальдегида

Мольные соотношения реагентов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Мольные соотношения реагентов

|                            | Соотношение реагентов, моль |
|----------------------------|-----------------------------|
|                            | М4-9                        |
| Резорцинол                 | 0,005                       |
| Формальдегид (37% раствор) | 0,007                       |
| ТЭОС                       | 0,001                       |
| АЭАПТМС                    | 0,004                       |
| Этанол                     | 0,3                         |
| Вода                       | 0,01                        |

Расчеты ведут по резорцинолу. Последовательность приготовления гелей соответствует пп. а-в раздела 8.1 настоящей методики.

#### 8.4 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей при условии увеличения в рецептуре содержания силанов относительно резорцинола с одновременным увеличением концентрации формальдегида для обеспечения полимеризации молекул формальдегида между собой и с АЭАПТМС

Мольные соотношения реагентов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Мольные соотношения реагентов

| Реагенты                   | Соотношение реагентов, моль |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | М4-11                       | М4-12 | М4-14 | М4-15 | М4-21 | М4-22 | М4-23 |
| Резорцинол                 | 0.013                       | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| Формальдегид (37% раствор) | 0.069                       | 0.271 | 0.407 | 0.204 | 0.069 | 0.069 | 0.069 |
| ТЭОС                       | 0.024                       | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.024 | 0.024 | 0.024 |
| АЭАПТМС                    | 0.004                       | 0.005 | 0.01  | 0.01  | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| Ацетон                     | 0.11                        | 0.14  | 0.14  | 0.14  | 0,14  | 0,17  | 0,20  |

Расчеты ведут по резорцинолу.

- В стеклянной емкости растворяют резорцинол в ацетоне при постоянном перемешивании.
- В полученный раствор при перемешивании вводят ТЭОС и АЭАПТМС и перемешивают в течение 10 мин.
- В полученный раствор при перемешивании вводят тонкой струйкой раствор формальдегида, перемешивают еще 10 мин, разливают по формам и оставляют в покое при комнатной температуре на сутки.
- После формирования геля проводят пятикратную промывку образцов ацетоном с целью удаления остатков непрореагировавших веществ. При необходимости проводят замену растворителя на изопропанол.

Образцы М4-16-М4-17, М4-19-М4-26 готовят в том же порядке, только в п. «в») добавляют тепловую обработку геля в герметичной форме в сухожаровом шкафу при 50-60 °С в течение 24 часов.

#### **8.4 Сверхкритическая сушка кремний-резорцинол-формальдегидных гелей**

- а) Готовые монолиты алкогеля геля поместить в реактор, предварительно заполненный на 1/3 объема ацетоном. Эскиз и схема реактора представлены на рисунках 1 и 2, соответственно. Следуя инструкции по эксплуатации установки сверхкритической сушки, реактор необходимо герметизировать, включить нагревательную рубашку и выдержать в течение 30 мин для установления температуры 40 °С и давления 100 атм.
- б) Для набора давления открыть вентиль подачи диоксида углерода. Повышение давления необходимо отслеживать с помощью манометра. Набрать давление 60 атм. Закрыть вентиль. Включить мембранный насос. Снова открыть вентиль и набрать давление 80 атм. Выставить частоту мембранного насоса на 10 и подождать, пока не установится давление 100 атм.
- в) Вытеснение растворителя из объема реактора проводят в течение 1 часа при давлении 100 атм, температуре 40 °С и расходе сверхкритического диоксида углерода 100 н.л/ч, сбор растворителя необходимо осуществлять в сепараторе.
- г) По завершении вытеснения растворителя необходимо постепенно повышать мощность мембранного насоса для достижения давления 120 атм.
- д) Замену растворителя на сверхкритический диоксид углерода внутри монолитов алкогеля проводят в течение 8 часов при давлении 120 атм, температуре 40°С, расходе сверхкритического диоксида углерода 32 н.л/ч.
- е) Сброс давления производят в течение 1 часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 н. л/ч.
- ж) После сброса давления прекращают нагрев реактора, производят его разгерметизацию и достают готовые монолиты аэрогеля.



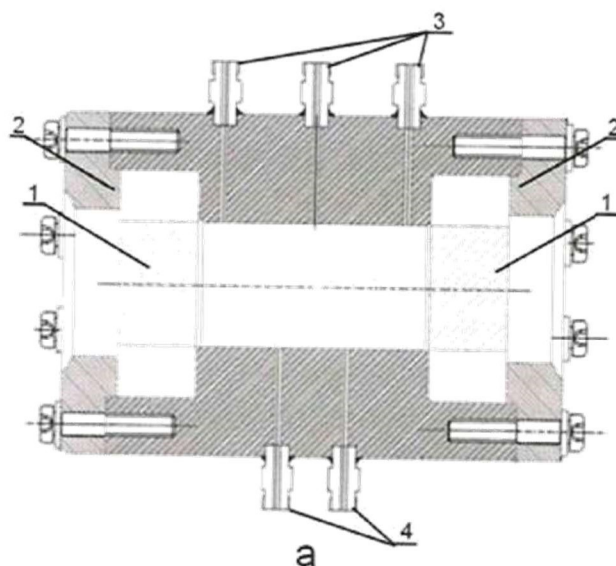


Рисунок 1 – Сверхкритический реактор. Эскиз реактора:

1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2- боковые фланцы, 3 – входные патрубки,  
4 – выходные патрубки

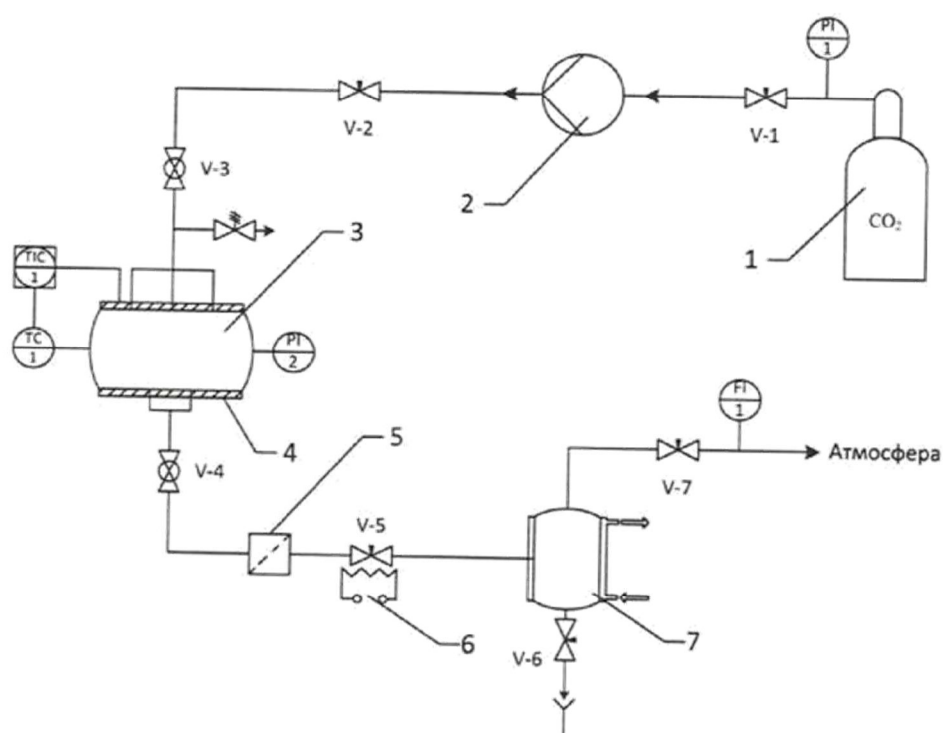


Рисунок 2 – Схема установки: 1- баллон с жидким  $\text{CO}_2$ ; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термopара; FI – расходомер

## 9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры и давления среды осуществляется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Для измерения потока выходящего газа используется расходомер (FI-1). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями V-4 и V-5.

## 10 Требования к безопасной эксплуатации

Основные свойства реактивов, характеризующие их токсичность и опасность приведены в таблице 4. При работе необходимо соблюдать технику охраны труда, работать в лабораторном халате, защитных химически стойких силиконовых перчатках и защитных очках. При работе с легколетучими вещества требуется проведение работ под вытяжкой и обеспечение регулярного проветривания помещения. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком.

Таблица 4 – Требования к безопасной эксплуатации

| Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества -%масс.), отходов производств | Класс опасности (ГОСТ 12.1.07-76) | Агрегатное состояние при нормальных условиях | Плотность паров газа по воздуху | Удельный вес для твердых и жидких веществ в г/см <sup>3</sup> | Растворимость в воде, % масс       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1                                                                                            | 2                                 | 3                                            | 4                               | 5                                                             | 6                                  |
| 1. Резорцинол                                                                                | 3                                 | Твердое вещество                             | -                               | 1,27                                                          | 140 г/100 мл                       |
| 2. Формальдегид                                                                              | 2                                 | газ                                          |                                 | 1,09 (водный раствор)                                         | 40 %                               |
| 3. ТЭОС                                                                                      | 4                                 | жидкость                                     | -                               | 0,935                                                         | смешивается                        |
| 4. АЭАПТМС                                                                                   | 3                                 | жидкость                                     | -                               | 1,03                                                          | гидролизуетс с выделением метанола |
| 5. Этиловый спирт                                                                            | 4                                 | жидкость                                     | 1,02                            | 0,7893                                                        | 100                                |
| 6. Изопропиловый спирт                                                                       | 3                                 | Жидкость                                     | 1,05                            | 1,41                                                          | 100                                |
| 7. Диоксид углерода                                                                          | 4                                 | Газ                                          | 1,51                            | Не определен                                                  | 1600 мг/л                          |
| Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии                                          | Температура, С°                   |                                              |                                 |                                                               |                                    |



| Воды (да, нет)                                                 | Кислой среды | Кипения                                                                                                                                                                                               | Плавления | Самовоспламенения | Воспламенения                                                                                                                                                                                                                                                     | Вспышки       | Начала экзотермического разложения |
|----------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| 1. нет                                                         | нет          | 280,8                                                                                                                                                                                                 | 110       | -                 | -                                                                                                                                                                                                                                                                 | 127           | -                                  |
| 2. нет                                                         | нет          | -19                                                                                                                                                                                                   | -118      | 499               | -                                                                                                                                                                                                                                                                 | 154           | -                                  |
| 3. нет                                                         | нет          | 166-169                                                                                                                                                                                               | -82,5     | 220. 6            | 45                                                                                                                                                                                                                                                                | 48            | -                                  |
| 4. нет                                                         | нет          | -                                                                                                                                                                                                     | -         | 85                |                                                                                                                                                                                                                                                                   | 49            | -                                  |
| 5. нет                                                         | нет          | +78,4                                                                                                                                                                                                 | -114,3    | 400               | 18                                                                                                                                                                                                                                                                | 16            | -                                  |
| 6. нет                                                         | нет          | 82,4                                                                                                                                                                                                  | -89,5     | 459               | 400                                                                                                                                                                                                                                                               | 12            | Не определена                      |
| 7. нет                                                         | нет          | -57                                                                                                                                                                                                   | -78       | Не определена     | Не определена                                                                                                                                                                                                                                                     | Не определена | Не определена                      |
| ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений |              | Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)                                                                                                                                      |           |                   | Литература                                                                                                                                                                                                                                                        |               |                                    |
| Резорцинол: 5 мг/м <sup>3</sup>                                |              | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, учащением пульса, судорогами, цианозом.                                                          |           |                   | <a href="http://medside.ru/rezortsin">http://medside.ru/rezortsin</a>                                                                                                                                                                                             |               |                                    |
| Формальдегид: 0,05 мг/м <sup>3</sup>                           |              | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека.                                                                                                    |           |                   | <a href="http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html">http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html</a>                                                                                                                                                         |               |                                    |
| Тетраэтоксисилан: 20 мг/м <sup>3</sup>                         |              | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                            |           |                   | <a href="http://albionchem.ru/">http://albionchem.ru/</a>                                                                                                                                                                                                         |               |                                    |
| АЭАПТМС: не установлена                                        |              | При попадании в глаза вызывает необратимые последствия. При попадании на кожу может вызвать аллергическую реакцию. Вредно при вдыхании. Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями. |           |                   | <a href="http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetilaminopropiltrimetoksisilan/">http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetilaminopropiltrimetoksisilan/</a> |               |                                    |

|                                                       |                                                                                  |                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Абсолютизированный<br>этиловый спирт:<br>10 300 мг/кг | Опьянение,<br>угнетение функций как<br>спинного, так и продолговатого<br>мозга.  | <a href="http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html">http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html</a>                                                             |
| Изопропанол:<br>max. 10 мг/м <sup>3</sup>             | Наркотическое действие, при<br>превышении ПДК - отравление                       | <a href="http://ru.wikipedia.org">http://ru.wikipedia.org</a>                                                                                         |
| Углекислый газ:<br>10 мг/г                            | Вызывает головные боли,<br>расстройства слуха, а так же<br>обморочные состояния. | <a href="http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vvestvo">http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vvestvo</a> |

## 11 Заключение

Проект лабораторной методики разработан в рамках выполнения работ по Соглашению о предоставлении субсидии от «30» ноября 2015 г №14.583.21.0014 и предназначен для внутреннего пользования для наработки объектов испытаний на 1 этапе выполнения работ. Для увеличения производительности допускается пропорциональное увеличение количества реагентов. В соответствии с Соглашением возможна корректировка методики в случае не достижения требуемых показателей получаемых материалов.

Старший лаборант

МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



П.Ю. Цыганков

**Приложение 2. Лабораторная методика получения кремний-  
резорцинол-формальдегидных аэрогелей разной плотности с  
использованием в качестве источников кремния  
метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева  
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке

А.А. Щербина

21 ноября 2017 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА  
получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей разной плотности с  
использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и  
аминопропиламиноэтилтриметоксисилана  
(Проект, версия 5)

Руководитель МУНЦТТ РХТУ им. Д.И. Менделеева  
д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2017

## Содержание

|     |                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Введение                                                                                                                                                                                                         | 3  |
| 2   | Продукты получения                                                                                                                                                                                               | 3  |
| 3   | Область применения                                                                                                                                                                                               | 3  |
| 4   | Цель и назначение методики                                                                                                                                                                                       | 3  |
| 5   | Требования к проведению работ, используемым материалам                                                                                                                                                           | 3  |
| 6   | Приборы и оборудование                                                                                                                                                                                           | 4  |
| 7   | Материалы и реактивы                                                                                                                                                                                             | 4  |
| 8   | Изложение последовательности операций                                                                                                                                                                            | 6  |
| 8.1 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в форме монолитов                | 6  |
| 8.2 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в форме сферических частиц       | 7  |
| 8.3 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в виде частиц неправильной формы | 8  |
| 8.4 | Сверхкритическая сушка кремний-резорцин-формальдегидных гелей                                                                                                                                                    | 8  |
| 9   | Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств                                                                                                   | 9  |
| 10  | Требования к безопасной эксплуатации                                                                                                                                                                             | 11 |
| 11  | Заключение                                                                                                                                                                                                       | 13 |



## **1 Введение**

Данная методика описывает процесс получения кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана.

В методике описаны стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидных гелей, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлено описание необходимого оборудования.

## **2 Продукты получения**

Продуктами получения являются кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели разной плотности.

## **3 Область применения**

Полученные по данной методике кремний-органические аэрогели (композиты) могут быть использованы как термоизоляционные материалы, адсорбенты для углекислого газа (в порах аэрогеля), полуфабрикаты для получения кремний-углеродных материалов.

## **4 Цель и назначение методики**

Целью настоящей методики является пошаговое описание процесса получения кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана.

## **5 Требования к наработке образцов**

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Последовательность выполняемых операций должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех реактивов, которые перечислены в пункте «материалы и реактивы» (п. 7 методики). Используемые материалы должны соответствовать классу ХЧ (химический чистый), если иное не указано в п. 7 данной методики. Используемые реактивы должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, его концентрации, даты производства и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки. Работы с легколетучими органическими растворителями, соляной кислотой необходимо проводить под вытяжкой. К работе допускается персонал, не имеющий противопоказаний по состоянию здоровья и прошедший инструктаж по технике безопасности работы в химической лаборатории, о чем должна иметься запись в соответствующем журнале.

## 6 Приборы и оборудование

Магнитная мешалка, мерные цилиндры, емкости, формы для гелирования, муфельная печь, центрифуга, сверхкритический реактор высокого давления с обвязкой.

## 7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта приведена в таблице 1. Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Обозначение НД                           | Сорт или артикул | Показатели, обязательные для проверки                                                                | Примечания |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1                                                    | 2                                        | 3                | 4                                                                                                    | 5          |
| метилтриметоксисилан                                 | CAS 1185-55-3                            | ХЧ               | Содержание основного вещества не менее 99,0                                                          |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание хлора менее 30 %                                                                          |            |
| аминоэтиламинопропилтриметоксисилан                  | CAS 1760-24-3, ТУ 2637-214-40245042-2008 | ХЧ               | Содержание основного компонента не менее 95 %                                                        |            |
|                                                      |                                          |                  | Плотность при 20 С 1015 – 1050 кг/м <sup>3</sup>                                                     |            |
|                                                      |                                          |                  | Показатель преломления 1,4420-1,4480                                                                 |            |
| изопропиловый спирт                                  | ГОСТ 9805-84                             | Технический      | Массовая доля изопропилового спирта не менее 87                                                      |            |
|                                                      |                                          |                  | Цветность по платино-кобальтовой шкале, не более 10                                                  |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, % не более 0,001                               |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля сернистых соединений в пересчете на серу, % не более 0,0001                            |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на группу СО, %, не более 0,8                      |            |
| абсолютизированный этиловый спирт                    | ГОСТ Р 51652-2000                        | 1 сорт           | Объемная доля этилового спирта не менее 96,0 %                                                       |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая концентрация свободных кислот в пересчете на безводный спирт не более 20 мг/дм <sup>3</sup> |            |

| 1                                   | 2                          | 3      | 4                                                                                       | 5 |
|-------------------------------------|----------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---|
|                                     |                            |        | Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный этиловый спирт не более 0,05 % |   |
| резорцинол                          | CAS 1108-46-3              | ХЧ     | Массовая доля осн. вещества, не менее 99,7 %                                            |   |
|                                     |                            |        | Содержание фенола не более 0,09 %                                                       |   |
|                                     |                            |        | Содержание железа не более 0,009 %                                                      |   |
|                                     |                            |        | Содержание пирокатехина не более 0,1 %                                                  |   |
| формальдегид (раствор)              | ГОСТ 1625-89               | ХЧ     | Массовая доля формальдегида не менее 37 %                                               |   |
|                                     |                            |        | Массовая доля метанола 4-8 %                                                            |   |
|                                     |                            |        | Массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту не более 0,04 %                  |   |
| диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ) | CAS 124-38-9, ГОСТ 8050-85 | 1 сорт | Чистый углекислый газ не менее 99,8%                                                    |   |
|                                     |                            |        | Процент водяных паров при температуре 20 С и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.)        |   |
|                                     |                            |        | Процент минеральных масел и различных примесей, мг/кг, не более 0,1 мг/кг               |   |

Таблица 2 – Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)                                                                                                                                         | Класс взрывоопасности | Характеристика пожароопасных свойств |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 1                                                    | 2                                                                                                                                                                                                     | 3                     | 4                                    |
| метилтриметоксисилан                                 | -                                                                                                                                                                                                     | 4                     | опасен                               |
| аминоэтиламинопропил-триметоксисилан                 | При попадании в глаза вызывает необратимые последствия. При попадании на кожу может вызвать аллергическую реакцию. Вредно при вдыхании. Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями. | 3                     | огнеопасен                           |



| 1                                   | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 3 | 4               |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------|
| изопропиловый спирт                 | Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3 | огнеопасен      |
| абсолютизированный этиловый спирт   | Поступивший в организм этиловый спирт действует на кору головного мозга. При этом наступает опьянение с характерным алкогольным «возбуждением». В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга. При этом может наступить состояние длительного глубокого наркоза с потерей рефлексов и угнетением жизненно важных центров. Под влиянием этилового спирта может наступить смерть в результате паралича дыхательного центра. | 3 | огнеопасен      |
| резорцинол                          | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, учащением пульса, судорогами, цианозом.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4 | трудногорюч     |
| формальдегид                        | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | - | горюч           |
| диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ) | Вызывает головные боли, расстройства слуха, а так же обморочные состояния.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4 | пожаробезопасен |

## 8 Изложение последовательности операций

### 8.1 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в форме монолитов

Массовые соотношения реагентов приведены в таблице 3.



Таблица 3 – Мольные соотношения реагентов

| Вещества                               | M5-1 (М) | M5-2 (М) | M5-3 (М) | M5-4 (М) |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Резорцинол, г                          | 0,31     | 0,39     | 0,46     | 0,55     |
| Раствор формальдегида, г               | 0,9      | 1,16     | 1,35     | 1,62     |
| Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан, г | 0,62     | 0,79     | 0,93     | 1,11     |
| Метилтриметоксисилан, г                | 0,76     | 0,97     | 1,13     | 1,36     |
| Этанол, г                              | 8,04     | 7,76     | 7,04     | 6,72     |

- а) Для каждого образца реагенты помещают в стеклянную емкость и смешивают в течение 10 мин до получения однородного золя. Затем разливают полученный раствор в емкости требуемой формы и размера, например, в пластиковые шприцы объемом 5 мл, закрывают парафиновой пленкой для предотвращения испарения растворителя оставляют на сутки для гелирования.
- б) Через сутки гели помещают в изопропанол и оставляют на сутки в муфельной печи при температуре 60 °С для удаления непрореагировавших веществ.
- в) Далее проводят замену растворителя на изопропанол в течение 5 дней. Растворитель заменяют на свежий каждые 24 часа.

## **8.2 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в форме сферических частиц**

Массовые соотношения реагентов приведены в таблице 3. Нумерация образцов отличается символом, взятым в скобки: М5-1 (ЧС), М5-2 (ЧС), М5-3 (ЧС), М5-4(ЧС).

- а) Резорцинол растворяют в этаноле. При перемешивании туда же вводят метилтриметоксисилан и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан. Оставляют на магнитной мешалке.
- б) В стеклянную или пластиковую емкость наливают гексан в объеме не менее чем в 3 раза превышающем объем раствора резорцинола и алкоксисиланов. В емкость погружают лопасти верхнеприводной мешалки. Устанавливают заданную скорость вращения: М5-1 (ЧС) получают при 200 и 400 об/мин; М5-2 (ЧС) получают при 400 и 600 об/мин; М5-3 (ЧС) получают при 600 и 800 об/мин; М5-4 (ЧС) получают при 800 и 1000 об/мин. Скорость перемешивания указывают в названии образца в скобках через обратный слеш, например: «М5-1 (ЧС/200).
- в) В раствор резорцинола и алкоксисиланов вводят при перемешивании требуемое количества формальдегида и прокапывают его в емкость с несмешиваемой фазой при постоянном перемешивании. Емкость накрывают пленкой, оставляя зазор для

вала мешалки. Оставляют на мешалке на 2 часа для отвердевания сформированных сферических частиц геля.

- г) По завершении 2 часов останавливают перемешивание, дают осесть частицам под действием силы тяжести, выдерживая их не менее 10 часов, сливают гексан.
- д) Частицы промывают изопропиловым спиртом следующим образом: помещают в четное количество стаканов для центрифуги суспензию частиц, при этом стараясь уравновесить стаканы. Заливают равным количеством изопропилового спирта, встряхивают в течение 5 мин. И отделяют от растворителя на центрифуге. Жидкую фракцию сливают, к оставшейся суспензии доливают новую порцию изопропанола и повторяют последовательность действий не менее 5 раз.
- е) Полученные частицы геля помещают в изопропанол и оставляют на сутки в муфельной печи при температуре 60 °С для удаления непрореагировавших веществ.
- ж) Далее проводят замену растворителя на изопропанол в течение 5 дней. Растворитель заменяют на свежий каждые 24 часа.

### **8.3 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана в виде частиц неправильной формы**

Массовые соотношения реагентов приведены в таблице 3. Нумерация образцов отличается символом, взятым в скобки: М5-1 (ЧН), М5-2 (ЧН), М5-3 (ЧН), М5-4(ЧН).

- а) В соответствии с разделом 8.1 пп. а-б получают монолиты геля.
- б) Монолиты геля помещают в изопропанол и измельчают при помощи вращающихся ножей или терок.
- в) Частицы осаждают центрифугированием, промывают несколько раз изопропиловым спиртом.
- г) Далее проводят замену растворителя на изопропанол в течение 5 дней. Растворитель заменяют на свежий каждые 24 часа.

### **8.4 Сверхкритическая сушка кремний-резорцин-формальдегидных гелей**

- а) Готовые монолиты алкогеля геля поместить в реактор, предварительно заполненный на 1/3 объема изопропиловым спиртом. Эскиз и схема реактора представлены на рисунках 1 и 2, соответственно. Следуя инструкции по эксплуатации установки сверхкритической сушки, реактор необходимо герметизировать, включить нагревательную рубашку и выдержать в течение 30 мин для установления температуры 40 °С и давления 100 атм.

- б) Для набора давления открыть вентиль подачи диоксида углерода. Повышение давления необходимо отслеживать с помощью манометра. Набрать давление 60 атм. Закрыть вентиль. Включить мембранный насос. Снова открыть вентиль и набрать давление 80 атм. Выставить частоту мембранного насоса на 10 и подождать, пока не установится давление 100 атм. .
- в) Вытеснение растворителя из объема реактора проводят в течение 1 часа при давлении 100 атм, температуре 40 °С и расходе сверхкритического диоксида углерода 100 н.л/ч, сбор растворителя необходимо осуществлять в сепараторе.
- г) По завершении вытеснения растворителя необходимо постепенно повышать мощность мембранного насоса для достижения давления 120 атм.
- д) Замену растворителя на сверхкритический диоксид углерода внутри монолитов алкоголя проводят в течение 8 часов при давлении 120 атм, температуре 40°С, расходе сверхкритического диоксида углерода 32 н.л/ч.
- е) Сброс давления производят в течение 1 часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 н. л/ч.
- ж) После сброса давления прекращают нагрев реактора, производят его разгерметизацию и достают готовые монолиты аэрогеля.

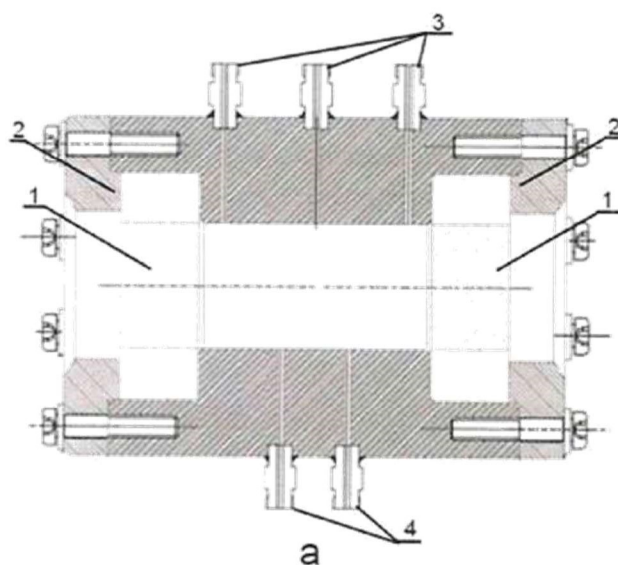


Рисунок 1 – Сверхкритический реактор. Эскиз реактора:

- 1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2- боковые фланцы, 3 – входные патрубки,  
4 – выходные патрубки



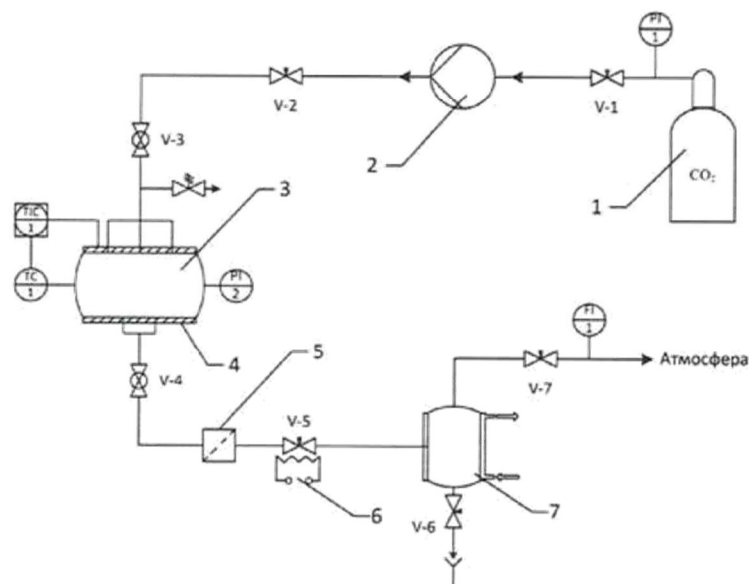


Рисунок 2 – Схема установки: 1- баллон с жидким  $\text{CO}_2$ ; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термопара; FI – расходомер

## 9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры и давления среды осуществляется термопарой (ТС-1) и манометром (PI-2). Для измерения потока выходящего газа используется расходомер (FI-1). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями V-4 и V-5.

## 10 Требования к безопасной эксплуатации

Основные свойства реактивов, характеризующие их токсичность и опасность приведены в таблице 4. При работе необходимо соблюдать технику охраны труда, работать в лабораторном халате, защитных химически стойких силиконовых перчатках и защитных очках. При работе с легколетучими веществами требуется проведение работ под вытяжкой и обеспечение регулярного проветривания помещения. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком.

Таблица 4 – Требования к безопасной эксплуатации

| Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества -%масс.), отходов производств | Класс опасности (ГОСТ 12.1.07-76) | Агрегатное состояние при нормальных условиях | Плотность паров газа по воздуху | Удельный вес для твердых и жидких веществ в г/см <sup>3</sup> | Растворимость в воде, % масс        |         |                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------|------------------------------------|
| 1                                                                                            | 2                                 | 3                                            | 4                               | 5                                                             | 6                                   |         |                                    |
| 1. Метилтриметоксисилан                                                                      | 4                                 | жидкость                                     | -                               | 0,955                                                         | смешивается                         |         |                                    |
| 2. АЭАПТМС                                                                                   | 3                                 | жидкость                                     | -                               | 1,03                                                          | гидролизуется с выделением метанола |         |                                    |
| 3. Изопропиловый спирт                                                                       | 3                                 | Жидкость                                     | 1,05                            | 1,41                                                          | 100                                 |         |                                    |
| 4. Абсолютизированный этиловый спирт                                                         | 4                                 | жидкость                                     | 1,02                            | 0,7893                                                        | 100                                 |         |                                    |
| 5. Резорцинол                                                                                | 3                                 | Твердое вещество                             | -                               | 1,27                                                          | 140 г/100 мл                        |         |                                    |
| 6. Формальдегид                                                                              | 2                                 | газ                                          |                                 | 1,09 (водный раствор)                                         | 40 %                                |         |                                    |
| 7. Диоксид углерода                                                                          | 4                                 | Газ                                          | 1,51                            | Не определен                                                  | 1600 мг/л                           |         |                                    |
| Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии                                          |                                   | Температура, С°                              |                                 |                                                               |                                     |         |                                    |
| Воды (да, нет)                                                                               | Кислой среды                      | Кипения                                      | Плавления                       | Самовоспламенения                                             | Воспламенения                       | Вспышки | Начала экзотермического разложения |
| 1. нет                                                                                       | нет                               | 101-103                                      | -                               | -                                                             | -                                   | -       | -                                  |

|                                                                |     |                                                                                                                                                                                                       |        |               |                                                                                                                                                                                                                                                                   |               |               |
|----------------------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| 2. нет                                                         | нет | -                                                                                                                                                                                                     | -      | 85            |                                                                                                                                                                                                                                                                   | 49            | -             |
| 3. нет                                                         | нет | 82,4                                                                                                                                                                                                  | -89,5  | 459           | 400                                                                                                                                                                                                                                                               | 12            | Не определена |
| 4. нет                                                         | нет | +78,4                                                                                                                                                                                                 | -114,3 | 400           | 18                                                                                                                                                                                                                                                                | 16            | -             |
| 5. нет                                                         | нет | 280,8                                                                                                                                                                                                 | 110    | -             | -                                                                                                                                                                                                                                                                 | 127           | -             |
| 6. нет                                                         | нет | -19                                                                                                                                                                                                   | -118   | 499           | -                                                                                                                                                                                                                                                                 | 154           | -             |
| 7. нет                                                         | нет | -57                                                                                                                                                                                                   | -78    | Не определена | Не определена                                                                                                                                                                                                                                                     | Не определена | Не определена |
| ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений |     | Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)                                                                                                                                      |        |               | Литература                                                                                                                                                                                                                                                        |               |               |
| МТМС: 12,3 мг/г                                                |     | -                                                                                                                                                                                                     |        |               | -                                                                                                                                                                                                                                                                 |               |               |
| АЭАПТМС: не установлена                                        |     | При попадании в глаза вызывает необратимые последствия. При попадании на кожу может вызвать аллергическую реакцию. Вредно при вдыхании. Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями. |        |               | <a href="http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetilaminopropiltrimetoksisilan/">http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetilaminopropiltrimetoksisilan/</a> |               |               |
| Изопропанол: max. 10 мг/м³                                     |     | Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                               |        |               | <a href="http://ru.wikipedia.org">http://ru.wikipedia.org</a>                                                                                                                                                                                                     |               |               |
| Абсолютизированный этиловый спирт: 10 300 мг/кг                |     | Опьянение, угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.                                                                                                                                |        |               | <a href="http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html">http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html</a>                                                                                                                                                                         |               |               |
| Резорцинол: 5 мг/м³                                            |     | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, учащением пульса, судорогами, цианозом.                                                          |        |               | <a href="http://medside.ru/rezortsin">http://medside.ru/rezortsin</a>                                                                                                                                                                                             |               |               |
| Формальдегид: 0,05 мг/м³                                       |     | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека.                                                                                                    |        |               | <a href="http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html">http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html</a>                                                                                                                                                         |               |               |
| Углекислый газ: 10 мг/г                                        |     | Вызывает головные боли, расстройства слуха, а так же обморочные состояния.                                                                                                                            |        |               | <a href="http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vestvo">http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vestvo</a>                                                                                                               |               |               |

## 11 Заключение

Проект лабораторной методики разработан в рамках выполнения работ по Соглашению о предоставлении субсидии от «30» ноября 2015 г №14.583.21.0014 и предназначен для внутреннего пользования для наработки объектов испытаний на 1 этапе выполнения работ. Для увеличения производительности допускается пропорциональное увеличение количества реагентов. В соответствии с Соглашением возможна корректировка методики в случае не достижения требуемых показателей получаемых материалов.

Старший лаборант

МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



П.Ю. Цыганков

**Приложение 3. Лабораторная методика получения кремний-  
углеродных композитов путем пиролиза кремний-органических  
аэрогелей**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева  
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке



А.А. Щербина

2017 г.

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА**

получения кремний-углеродных композитов путем пиролиза кремний-органических  
аэрогелей  
(Проект, версия 5)

Руководитель МУНЦТТ РХТУ им. Д.И. Менделеева  
д.т.н., профессор

Н.В. Меньшутина

Москва, 2017



## Содержание

|     |                                                                                                                     |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Введение                                                                                                            | 3  |
| 2   | Продукты получения                                                                                                  | 3  |
| 3   | Область применения                                                                                                  | 3  |
| 4   | Цель и назначение методики                                                                                          | 3  |
| 5   | Требования к проведению работ, используемым материалам                                                              | 3  |
| 6   | Приборы и оборудование                                                                                              | 3  |
| 7   | Материалы и реактивы                                                                                                | 4  |
| 8   | Изложение последовательности операций                                                                               | 7  |
| 8.1 | Получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, как полупродуктов для производства кремний-углеродных гелей | 7  |
| 8.2 | Пиролиз кремний-органических аэрогелей                                                                              | 8  |
| 9   | Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств      | 10 |
| 10  | Требования к безопасной эксплуатации                                                                                | 11 |
| 11  | Заключение                                                                                                          | 13 |

## **1 Введение**

Данная методика описывает процесс получения кремний-углеродных композитов путем пиролиза кремний-органических аэрогелей.

В методике описаны стадии проведения пиролиза, приведен список необходимых материалов и реактивов, представлено описание необходимого оборудования.

## **2 Продукты получения**

Продуктами получения являются кремний-углеродные композиты.

## **3 Область применения**

Полученные по данной методике кремний-углеродные композиты могут быть использованы как материалы для адсорбции паров воды и газов, а также в качестве материалов для создания датчиков газа.

## **4 Цель и назначение методики**

Целью настоящей методики является пошаговое описание процесса получения кремний-углеродных композитов путем пиролиза кремний-органических аэрогелей.

## **5 Требования к проведению работ, используемым материалам**

Необходимо обеспечить периодическое техническое обслуживание оборудования, используемого в процессе приготовления кремний-углеродных композитов. Последовательность выполняемых операций должна в полной мере соответствовать данной методике. Допускается использование только тех реактивов, которые перечислены в пункте «материалы и реактивы» (п. 7 методики). Используемые материалы должны соответствовать классу ХЧ (химический чистый), если иное не указано в п. 7 данной методики. Используемые реактивы должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, его концентрации, даты производства и сроков хранения. Должны быть соблюдены основные требования безопасности: во время работы, необходимо надевать лабораторный халат, при работе с реактивами необходимо использовать защитные перчатки и лабораторные очки. Работы с легколетучими органическими растворителями, соляной кислотой необходимо проводить под вытяжкой. К работе допускается персонал, не имеющий противопоказаний по состоянию здоровья и прошедший инструктаж по технике безопасности работы в химической лаборатории, о чем должна иметься запись в соответствующем журнале.

## **6 Приборы и оборудование**

Магнитная мешалка, мерные цилиндры, емкости, формы для гелирования, сушильный шкаф, центрифуга, сверхкритический реактор высокого давления с обвязкой, пиролизная установка с обвязкой, электропечь камерная для термообработки материалов в защитной атмосфере с обвязкой.

## 7 Материалы и реактивы

Краткая характеристика сырья, полупродуктов, готового продукта приведена в таблице 1. Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Обозначение НД                           | Сорт или артикул | Показатели, обязательные для проверки                                                                | Примечания |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1                                                    | 2                                        | 3                | 4                                                                                                    | 5          |
| резорцинол                                           | CAS 1108-46-3                            | ХЧ               | Массовая доля осн. вещества, не менее 99,7 %                                                         |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание фенола не более 0,09 %                                                                    |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание железа не более 0,009 %                                                                   |            |
|                                                      |                                          |                  | Содержание пирокатехина не более 0,1 %                                                               |            |
| формальдегид                                         | ГОСТ 1625-89                             | ХЧ               | Массовая доля формальдегида не менее 37 %                                                            |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля метанола 4-8 %                                                                         |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту не более 0,04 %                               |            |
| тетраэтоксисилан                                     | CAS 108-32-7                             | ХЧ               | содержание спирта не более 0,6                                                                       |            |
|                                                      |                                          |                  | содержание основного компонента не менее 98 %                                                        |            |
|                                                      |                                          |                  | удельный вес при 25 С 0.9100-0.9500 г/см <sup>3</sup>                                                |            |
|                                                      |                                          |                  | плотность при 25 С 0.9300-0.9500 г/см <sup>3</sup>                                                   |            |
|                                                      |                                          |                  | содержание хлорид-иона менее 0,1 %                                                                   |            |
| аминоэтиламинопропилтриметоксисилан                  | CAS 1760-24-3, ТУ 2637-214-40245042-2008 | ХЧ               | Содержание основного компонента не менее 95 %                                                        |            |
|                                                      |                                          |                  | Плотность при 20 С 1015 – 1050 кг/м <sup>3</sup>                                                     |            |
|                                                      |                                          |                  | Показатель преломления 1,4420-1,4480                                                                 |            |
| абсолютизированный этиловый спирт                    | ГОСТ Р 51652-2000                        | 1 сорт           | Объемная доля этилового спирта не менее 96,0 %                                                       |            |
|                                                      |                                          |                  | Массовая концентрация свободных кислот в пересчете на безводный спирт не более 20 мг/дм <sup>3</sup> |            |

|                                     |                            |                                      |                                                                                         |  |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--|
|                                     |                            |                                      | Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный этиловый спирт не более 0,05 % |  |
| изопропиловый спирт                 | ГОСТ 9805-84               | Технический                          | Массовая доля изопропилового спирта не менее 87                                         |  |
|                                     |                            |                                      | Цветность по платино-кобальтовой шкале, не более 10                                     |  |
|                                     |                            |                                      | Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, % не более 0,001                  |  |
|                                     |                            |                                      | Массовая доля сернистых соединений в пересчете на серу, % не более 0,0001               |  |
|                                     |                            |                                      | Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на группу СО, %, не более 0,8         |  |
| диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ) | CAS 124-38-9, ГОСТ 8050-85 | 1 сорт                               | Чистый углекислый газ не менее 99,8%                                                    |  |
|                                     |                            |                                      | Процент водяных паров при температуре 20 С и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.)        |  |
|                                     |                            |                                      | Процент минеральных масел и различных примесей, мг/кг, не более 0,1 мг/кг               |  |
|                                     |                            |                                      | Показатель преломления 1,4420-1,4480                                                    |  |
| метилтриметоксисилан                | CAS 1185-55-3              | ХЧ                                   | Содержание основного вещества не менее 99,0                                             |  |
|                                     |                            |                                      | Содержание хлора менее 30 %                                                             |  |
| азот                                | ГОСТ 9293 - 74             | Азот газообразный технический 1 сорт | Объемная доля азота не менее 99,6 %                                                     |  |
|                                     |                            |                                      | Объемная доля кислорода не более 0,4 %                                                  |  |
|                                     |                            |                                      | Объемная доля водяного пара не более 0,009 %                                            |  |



Таблица 2 – Токсичность, пожаро- и взрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готового продукта

| Наименование сырья, полупродуктов, готового продукта | Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Класс взрывоопасности | Характеристика пожароопасных свойств |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 1                                                    | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 3                     | 4                                    |
| резорцинол                                           | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, учащением пульса, судорогами, цианозом.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4                     | трудногорюч                          |
| формальдегид                                         | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -                     | горюч                                |
| тетраэтоксисилан                                     | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4                     | огнеопасен                           |
| аминоэтиламинопропилтриметоксисилан                  | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4                     | огнеопасен                           |
| абсолютизированный этиловый спирт                    | Поступивший в организм этиловый спирт действует на кору головного мозга. При этом наступает опьянение с характерным алкогольным «возбуждением». В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга. При этом может наступить состояние длительного глубокого наркоза с потерей рефлексов и угнетением жизненно важных центров. Под влиянием этилового спирта может наступить смерть в результате паралича дыхательного центра. | 3                     | огнеопасен                           |
| изопропиловый спирт                                  | Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3                     | огнеопасен                           |
| диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )                  | Вызывает головные боли, расстройства слуха, а так же обморочные состояния.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4                     | пожаробезопасен                      |

| 1                    | 2                                                                                                                             | 3               | 4        |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------|
| Метилтриметоксисилан | -                                                                                                                             | 4               | опасен   |
| Азот                 | наркотическое действие азота на центральную нервную систему (угнетение высших функций головного мозга) при повышении давления | Не взрывоопасен | Не горюч |

## 8 Изложение последовательности операций

### 8.1 Получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, как полупродуктов для производства кремний-углеродных гелей

Кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели получают в соответствии с лабораторными методиками, разработанными в РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках работ по Соглашению от «30» ноября 2015 г № 14.583.21.0014. Соответствие между образцами кремний-углеродных композитов и кремний-резорцинол-формальдегидными аэрогелями приведены в таблице 3 с указанием реквизитов используемой лабораторной методики.

Таблица 3 – Соответствие между номерами кремний-углеродных композитов и исходных кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

| Кремний-углеродный композит | Кремний-органический полупродукт | Реквизиты лабораторной методики                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                           | 2                                | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| М6-1                        | М4-1                             | Лабораторная методика получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического золь (Проект, версия 3), утверждена РХТУ им. Д.И. Менделеева «14» октября 2016 г. |
| М6-2                        | М4-2                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-3                        | М4-3                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-4                        | М4-4                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-5                        | М4-5                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-34                       | М4-6                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-35                       | М4-7                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-36                       | М4-8                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-37                       | М4-9                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-38                       | М4-10                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-6                        | М5-1 (М)                         | Лабораторная методика получения кремний-резорцинол-формальдегидных гелей разной плотности с использованием в качестве источников кремния метилтриметоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана (Проект, версия 3), утверждена РХТУ им. Д.И. Менделеева «02» декабря 2016 г.                                             |
| М6-7                        | М5-2 (М)                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-8                        | М5-3 (М)                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-9                        | М5-4 (М)                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| М6-25                       | М5-1 (ЧС) или М5-1 (ЧН)          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

|       |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M6-26 | M5-2 (ЧС) или M5-2 (ЧН) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-27 | M5-3 (ЧС) или M5-3 (ЧС) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-28 | M5-4 (ЧС) или M5-4 (ЧС) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-39 | M7-1                    | Лабораторная методика получение кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана с отдельным гидролизом органического и неорганических золь с переменным pH (Проект, версия 3), утверждена РХТУ им. Д.И. Менделеева «02» декабря 2016 г. |
| M6-40 | M7-2                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-41 | M7-3                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-42 | M7-4                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-43 | M7-5                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-44 | M4-11                   | Лабораторная методика получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана и аминопропиламиноэтилтриметоксисилана с совместным гидролизом органического и неорганического золь (Проект, версия 4), утверждена РХТУ им. Д.И. Менделеева «03» апреля 2017 г.                |
| M6-45 | M4-21                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-46 | M4-22                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-47 | M4-23                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-48 | M4-16                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-49 | M4-24                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-50 | M4-25                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| M6-51 | M4-26                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |

## 8.2 Пиролиз кремний-органических аэрогелей

- а) Образцы кремний-органических материалов помещают в огнеупорные керамические тигли, которые загружают в специальный контейнер из жаропрочной стали, который в свою очередь устанавливается в рабочую камеру печи. Внешнюю дверь печи, закрепленную на раме, которая крепится к печи при помощи шарниров, поднимают и фиксируют при помощи противовеса-утяжелителя, установленного с обратной стороны рамы.
- б) При помощи пульта управления электропечью необходимо включить печь при помощи автоматического выключателя, переведя его в положение ВКЛ. При этом, на приборной панели загорятся выключатели контроля наличия фаз А, В, С. Далее необходимо включить выключатель электропитания на пульте для работы термоконтроллера, самописца и индикатора тока.
- в) Открыть вентиль для подачи инертного газа (азота) в систему, при этом убедиться, по показаниям манометра и расходомера, что баллон наполнен азотом и газ поступает в систему. Выставить расход азота в течении первых 20 минут равным 15 л/мин. для вытеснения кислорода из трассы и металлической камеры. Через 20 мин. Сократить расход азота до 3-5 л/мин.



- г) Установить на пульте управления печи при помощи задатчика на термоконтроллере параметры нагрева лежащие в диапазоне от 700 до 1000 °С, скорость нагрева 5 град./мин. Включить нагрев печи, нажав и удерживая на передней панели термоконтроллера кнопку НАГРЕВ, пока не загорится светодиод Н и дополнительные зеленые светодиоды на линейках индикатора тока.
- д) После прогрева печи необходимо выдержать материал в течение 2 часов, постоянно отслеживая показатели остаточного давления газа (азота) в баллоне, чтобы при необходимости переключить подачу газа по на запасную линию.
- е) Через два часа необходимо отключить нагрев печи при помощи кнопки НАГРЕВ и дождаться снижения температуры нагревательных элементов до 350-400 °С. Приоткрыть на расстояние не более 1 см дверь печи, чтобы обеспечить более быстрое остывание. Выключить выключатель электропитания, выключить печь, переведя автоматический выключатель в положение ВЫКЛ.
- ж) Перекрыть подачу азота в камеру, установленную в печи.
- з) При полном остывании печи открыть дверь и извлечь камеру с образцами кремний-углеродных композитов из печи.

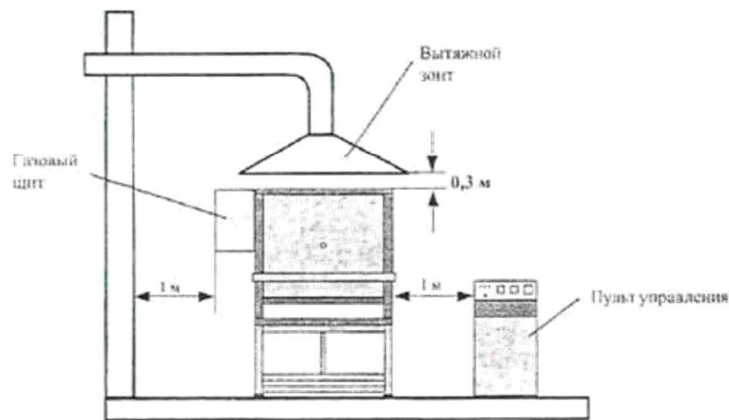


Рисунок 1 – Установка печи под вытяжным колпаком и пульта управления



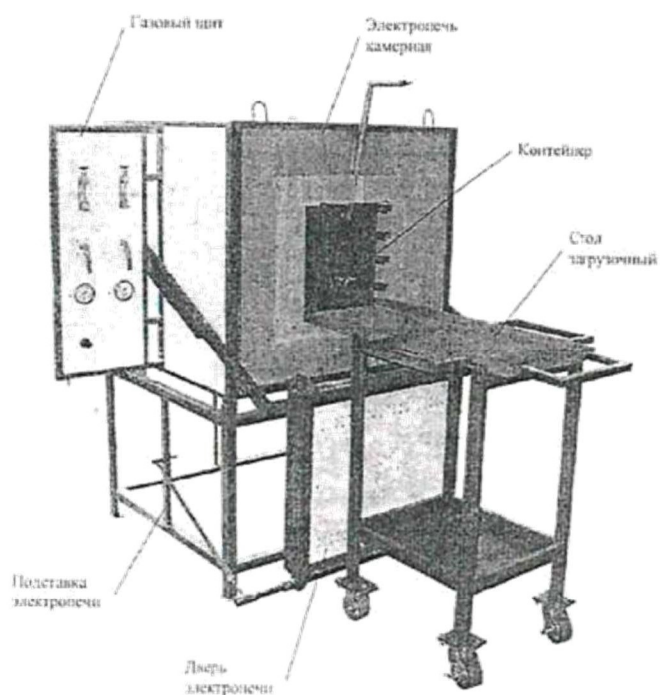


Рисунок 2 – Элементы электропечи

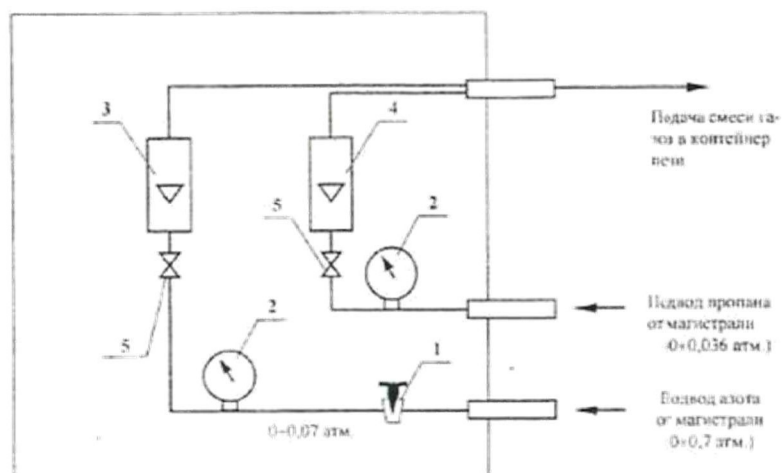


Рисунок 3 – Схема подвода газа к электропечи: 1 – редуктор стабилизации давления; 2 – измеритель напора; 3, 4 – ротаметр; 5 – клапан шаровый

## 9 Описание схемы контрольно-измерительных приборов, автоматики (КИПиА), блокировок и предохранительных устройств

Контроль температуры осуществляется встроенным термоконтроллером в соответствии с заданной программой. Скорость потока инертного газа (3,4) отслеживается

по показаниям ротаметра, напорметра (2) и регулируется при помощи вентиля шарового (5).

### 10 Требования к безопасной эксплуатации

Основные свойства реактивов, характеризующие их токсичность и опасность приведены в таблице 4 приведенных в п. 8.1 лабораторных методик. При работе необходимо соблюдать технику охраны труда, работать в лабораторном халате, защитных химически стойких силиконовых перчатках и защитных очках. При работе с легколетучими вещества требуется проведение работ под вытяжкой и обеспечение регулярного проветривания помещения. Отходы химических веществ собираются в специальные емкости, после чего утилизируются в соответствии с установленным порядком. Размещение, эксплуатация и техническое обслуживание электропечи должны проводиться в строгом соответствии с требованиями следующих документов: «Правила устройства электроустановок», Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей, «Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», «Правила безопасности в газовом хозяйстве».

Таблица 4 – Требования к безопасной эксплуатации

| Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества -%масс.), отходов производств | Класс опасности (ГОСТ 12.1.07-76) | Агрегатное состояние при нормальных условиях | Плотность паров газа по воздуху | Удельный вес для твердых и жидких веществ в г/см <sup>3</sup> | Растворимость в воде, % масс      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1                                                                                            | 2                                 | 3                                            | 4                               | 5                                                             | 6                                 |
| 1. Резорцинол                                                                                | 3                                 | Твердое вещество                             | -                               | 1,27                                                          | 140 г/100 мл                      |
| 2. Формальдегид                                                                              | 2                                 | газ                                          |                                 | 1,09 (водный раствор)                                         | 40 %                              |
| 3. ТЭОС                                                                                      | 4                                 | жидкость                                     | -                               | 0,935                                                         | смешивается                       |
| 4. АЭАПТМС                                                                                   | 3                                 | жидкость                                     | -                               | 1,03                                                          | гидролизует с выделением метанола |
| 5. Этиловый спирт                                                                            | 4                                 | жидкость                                     | 1,02                            | 0,7893                                                        | 100                               |
| 6. Изопропиловый спирт                                                                       | 3                                 | Жидкость                                     | 1,05                            | 1,41                                                          | 100                               |
| 7. Диоксид углерода                                                                          | 4                                 | Газ                                          | 1,51                            | Не определен                                                  | 1600 мг/л                         |
| 8. Метилтриметоксисилан                                                                      | 4                                 | жидкость                                     | -                               | 0,955                                                         | смешивается                       |
| 9. Азот                                                                                      | 2                                 | газ                                          | -                               | 0,808                                                         | 0,0154 мл/мл                      |

| Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии            |              | Температура, С°                                                                                                                              |           |                   |                                                                                                           |               |                                    |
|----------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| Воды (да, нет)                                                 | Кислой среды | Кипения                                                                                                                                      | Плавления | Самовоспламенения | Воспламенения                                                                                             | Вспышки       | Начала экзотермического разложения |
| 1. нет                                                         | нет          | 280,8                                                                                                                                        | 110       | -                 | -                                                                                                         | 127           | -                                  |
| 2. нет                                                         | нет          | -19                                                                                                                                          | -118      | 499               | -                                                                                                         | 154           | -                                  |
| 3. нет                                                         | нет          | 166–169                                                                                                                                      | -82,5     | 220. 6            | 45                                                                                                        | 48            | -                                  |
| 4. нет                                                         | нет          | -                                                                                                                                            | -         | 85                |                                                                                                           | 49            | -                                  |
| 5. нет                                                         | нет          | +78,4                                                                                                                                        | -114,3    | 400               | 18                                                                                                        | 16            | -                                  |
| 6. нет                                                         | нет          | 82,4                                                                                                                                         | -89,5     | 459               | 400                                                                                                       | 12            | Не определена                      |
| 7. нет                                                         | нет          | -57                                                                                                                                          | -78       | Не определена     | Не определена                                                                                             | Не определена | Не определена                      |
| 8. нет                                                         | нет          | 101-103                                                                                                                                      | -         | -                 | -                                                                                                         | -             | -                                  |
| 9. нет                                                         |              | -195,75                                                                                                                                      | -209,86   | -                 | -                                                                                                         | -             | -                                  |
| ПДК или ОБУВ в воздухе рабочей зоны производственных помещений |              | Характеристика токсичности (взаимодействие на организм человека)                                                                             |           |                   | Литература                                                                                                |               |                                    |
| Резорцинол:<br>5 мг/м <sup>3</sup>                             |              | Проявляется слабостью, шумом в ушах, головокружением, обморочным состоянием, расстройствами дыхания, учащением пульса, судорогами, цианозом. |           |                   | <a href="http://medside.ru/rezortsin">http://medside.ru/rezortsin</a>                                     |               |                                    |
| Формальдегид:<br>0,05 мг/м <sup>3</sup>                        |              | Вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека.                                           |           |                   | <a href="http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html">http://www.dishisvobodno.ru/formaldehyde.html</a> |               |                                    |

|                                                    |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тетраэтоксисилан:<br>20 мг/м <sup>3</sup>          | Раздражение кожи, слизистых глаз, токсичное воздействие при вдыхании пыли, при превышении ПДК - отравление                                                                                            | <a href="http://albionchem.ru/">http://albionchem.ru/</a>                                                                                                                                                                                                           |
| АЭАПТМС:<br>не установлена                         | При попадании в глаза вызывает необратимые последствия. При попадании на кожу может вызвать аллергическую реакцию. Вредно при вдыхании. Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями. | <a href="http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetila_minopropiltrimetoksisilan/">http://itwpenta.ru/catalogue/prochee_apprety_smazki_polimernye_dobavki_i_dr1/apprety/aminoetila_minopropiltrimetoksisilan/</a> |
| Абсолютизированный этиловый спирт:<br>10 300 мг/кг | Опьянение, угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга.                                                                                                                                | <a href="http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html">http://www.xumuk.ru/toxicchem/46.html</a>                                                                                                                                                                           |
| Изопропанол:<br>max. 10 мг/м <sup>3</sup>          | Наркотическое действие, при превышении ПДК - отравление                                                                                                                                               | <a href="http://ru.wikipedia.org">http://ru.wikipedia.org</a>                                                                                                                                                                                                       |
| Углекислый газ:<br>10 мг/г                         | Вызывает головные боли, расстройства слуха, а так же обморочные состояния.                                                                                                                            | <a href="http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vvestvo">http://www.bovenit.ru/informaciya/uglekislyj-gaz-toksichnoe-vvestvo</a>                                                                                                               |
| МТМС:<br>12,3 мг/г                                 | -                                                                                                                                                                                                     | -                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| -                                                  | наркотическое действие азота на центральную нервную систему (угнетение высших функций головного мозга) при повышении давления                                                                         | <a href="https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B7%D0%BE%D1%82">https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B7%D0%BE%D1%82</a>                                                                                                                                         |

## 11 Заключение

Проект лабораторной методики разработан в рамках выполнения работ по Соглашению о предоставлении субсидии от «30» ноября 2015 г №14.583.21.0014 и предназначен для внутреннего пользования для наработки объектов испытаний на 1 этапе выполнения работ. В соответствии с Соглашением возможна корректировка методики в случае не достижения требуемых показателей получаемых материалов.

Старший лаборант

МУНЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева



П.Ю. Цыганков



## Приложение 4. Отдельные главы лабораторного регламента по получению кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Технологическая схема производства в соответствии с требованиями ОСТ 64-02-003-2002 приведена на рисунке 1.1. Технологическая схема включает две стадии вспомогательных работ (ВР) и две основные стадии технологического процесса (ТП).

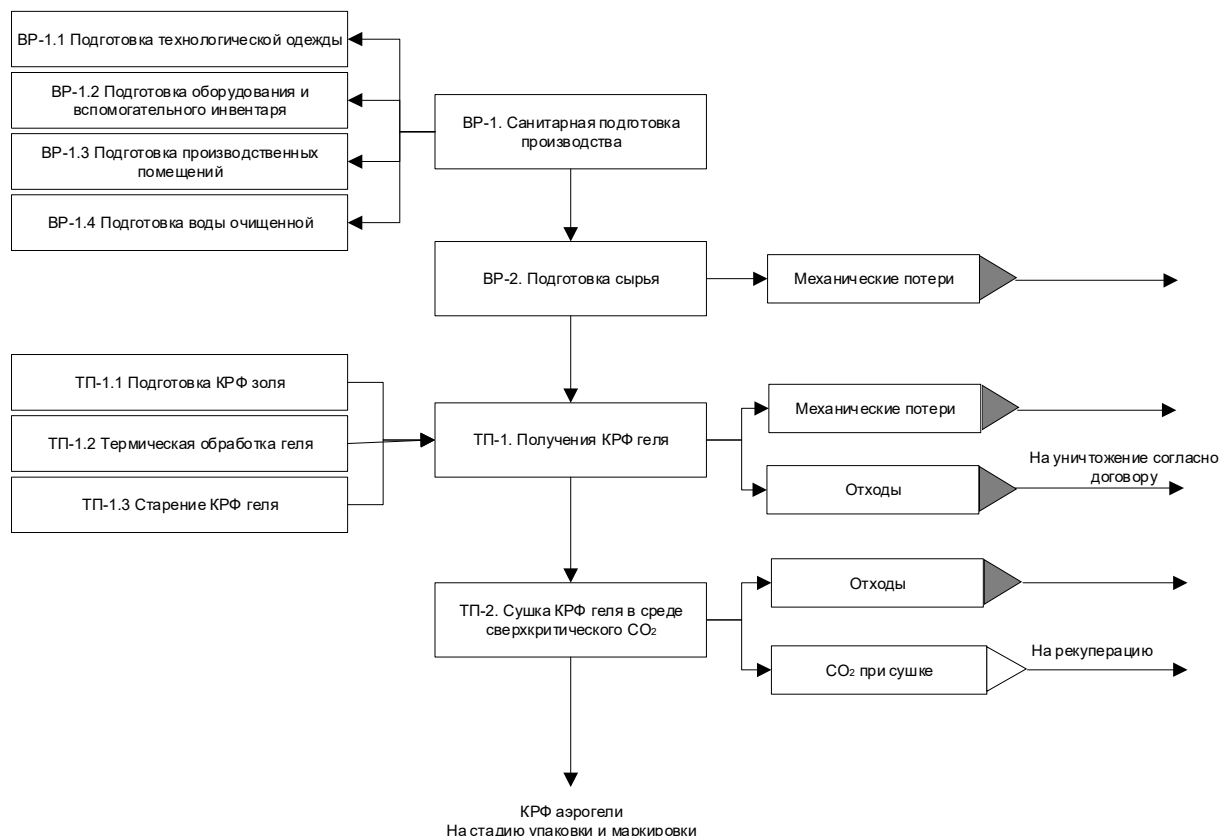


Рисунок 1.1—Технологическая схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Аппаратурная схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей приведена на рисунке 1.2. Спецификация оборудования приведена в таблице 1.1. Изложение технологического процесса включает в себя описание стадии подготовки сырья (ВР-2), на которой происходит отвешивание, стадию технологического процесса (ТП-1), включающую три подстадии: получение кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1), термическая обработка геля (ТП-1.2), старение кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-3.3) и вторую стадию технологического процесса, а именно сушку кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2).

Таблица 1.1

## Сертификация оборудования

| Обозначение | Наименование                                    | Количество | Примечание                                                                                                                                                          |
|-------------|-------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1           | 2                                               | 3          | 4                                                                                                                                                                   |
| ВТ-1        | Весы технические                                | 1          | Точность взвешивания 0,01                                                                                                                                           |
| Е-1         | Ёмкость                                         | 1          | Материал емкости: стекло                                                                                                                                            |
| Ф-1         | Форма                                           | 1          | Материал емкости: пластик                                                                                                                                           |
| Е-2         | Ёмкость                                         | 1          | Материал емкости: стекло, нержавеющая сталь. Для контроля уровня используется датчик уровня                                                                         |
| М-1         | Мешалка верхнеприводная                         | 1          | Скорость перемешивания от 60 до 1200 об/мин                                                                                                                         |
| ШС-1        | Шкаф сушильный                                  | 1          |                                                                                                                                                                     |
| Д-1         | Декантатор                                      | 1          | Оснащён датчиком уровня для контроля уровня жидкости                                                                                                                |
| Б-1         | Баллон с углекислым газом под высоким давлением | 1          |                                                                                                                                                                     |
| НП-1        | Насос пневматический                            | 1          |                                                                                                                                                                     |
| Р-1         | Реактор высокого давления                       | 1          | Оснащён термопарой для контроля температуры и манометром для контроля давления среды. Для измерения потока выходящего газа используется расходомер. Скорость потока |

| Обозначение | Наименование | Количество | Примечание                                     |
|-------------|--------------|------------|------------------------------------------------|
| 1           | 2            | 3          | 4                                              |
|             |              |            | выходящего газа<br>регулируется<br>вентильями. |
| С-1         | Сепаратор    | 1          |                                                |

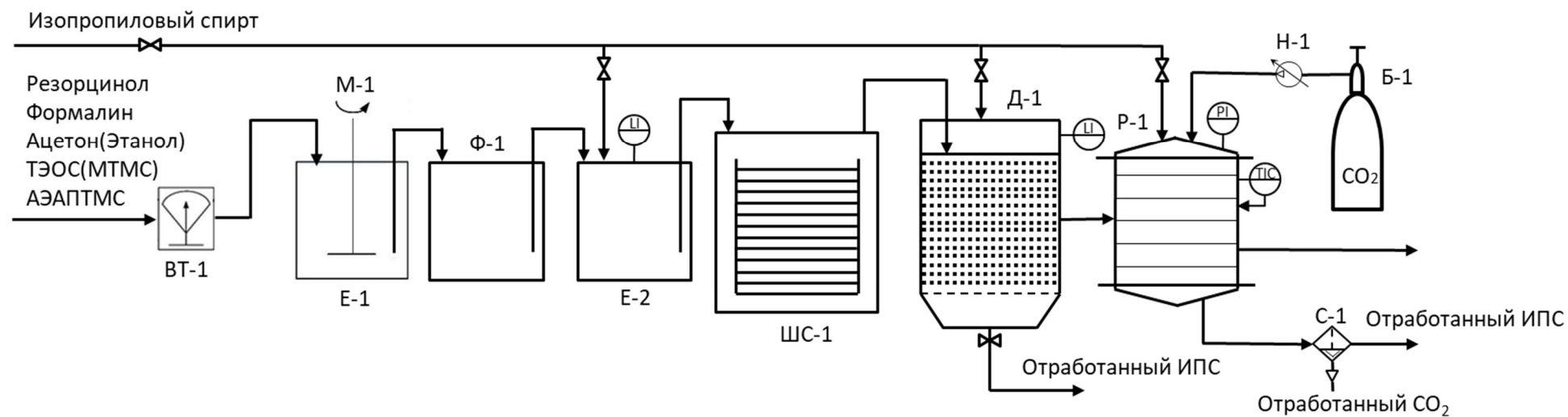


Рисунок 1.2 – Аппаратурная схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей



Материальный баланс стадии подготовки сырья для образцов 8а-8г приведен в таблицах 1.2-1.5.

Таблица 1.2

Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 8а

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,02910       | 0,02910                     | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | 96                                     | 0,75580       | 0,72550                     | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | 99                                     | 0,07140       | 0,07070                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,05830       | 0,05540                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,08460       | 0,03130                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82530                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,2467        | 3,73740                     | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,02880       | 0,02880                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,74820       | 0,71830                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,07070       | 0,0700                      | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,05770       | 0,05480                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,08380       | 0,08380                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,2150        | 2,79710                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00030       | 0,00030                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,00760       | 0,00730                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,00070       | 0,00070                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00060       | 0,00060                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00080       | 0,00030                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03250       | 0,02830                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,2467        | 3,73740                     | -       | -           | -              |

Таблица 1.3

Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 8б

## I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,03510       | 0,03510                     | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | 96                                     | 0,69840       | 0,67050                     | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | 99                                     | 0,08730       | 0,08640                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,07110       | 0,06750                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,10440       | 0,03860                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82530                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,24380       | 3,73740                     | -       | -           | -              |

## II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,03470       | 0,03470                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,69140       | 0,66380                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,08640       | 0,08560                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,07040       | 0,06690                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,10340       | 0,03820                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21150       | 2,79710                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00040       | 0,00040                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,00700       | 0,00670                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,00090       | 0,00090                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00070       | 0,00070                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00100       | 0,00040                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03250       | 0,02830                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,24380       | 3,73740                     | -       | -           | -              |

Таблица 1.4

Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 8в

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,04190       | 0,04190                     | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | 96                                     | 0,64060       | 0,61500                     | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | 99                                     | 0,10280       | 0,10180                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,08460       | 0,08040                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,12290       | 0,04550                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,8253                      | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,2403        | 3,70990                     | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,04140       | 0,04140                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,6342        | 0,60890                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,10180       | 0,10080                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,08380       | 0,07960                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,12160       | 0,04500                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21500       | 2,79710                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00040       | 0,00040                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,00640       | 0,00620                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,00100       | 0,00100                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00080       | 0,00080                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00120       | 0,00050                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03250       | 0,02830                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,2403        | 3,70990                     | -       | -           | -              |

Таблица 1.5

Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 8г

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,04840       | 0,04840                     | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | 96                                     | 0,59140       | 0,56110                     | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | 99                                     | 0,11970       | 0,11850                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,09770       | 0,09280                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,14260       | 0,05270                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82530                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,24720       | 3,70550                     | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,04790       | 0,04790                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,58540       | 0,56200                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,11850       | 0,11730                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,09670       | 0,09190                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,14110       | 0,05220                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21500       | 2,79710                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00050       | 0,00050                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Этанол                                   | 96                                     | 0,00590       | 0,00570                     | -       | -           | -              |
| 3                 | МТМС                                     | 99                                     | 0,00120       | 0,00120                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00100       | 0,00090                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00140       | 0,00050                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03250       | 0,02830                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,24720       | 3,70550                     | -       | -           | -              |

Сырьё поступает на склад сырья и материалов в упаковке производителя. Отдел контроля качества (ОКК) проводит входной контроль сырья. Результаты входного контроля каждой серии сырья отражаются в нормативной документации. В производство передают только серии сырья, разрешенные к использованию, имеющие положительное заключение ОКК и

сопровождающиеся аналитическим листом. Все работы проводят с применением средств индивидуальной защиты органов дыхания и кожи (маска, перчатки). Рассмотрим процесс производства на примере образца 8а. На технических весах ВТ-1 производят отвешивание 28,8 г резорцинола (КТ-1-ВР-2), 748,2г этанола (КТ-2-ВР-2), 70,7 г МТМС (КТ-3-ВР-2), 57,7 г АЭАПТМС (КТ-4-ВР-2) и 83,8 г формалина (КТ-5-ВР-2), с точностью до  $\pm 0,01$ г. Максимальные потери на отвешивание указаны в таблицах 1.2-1.5. Материальный баланс стадии приготовления кремний-резорцинол-формальдегидного золя приведен в таблицах 1.6-1.9.

В предварительно подготовленную емкость Е-1 вводят 28,8 г резорцинола и 718,3 г этанола, полученные на стадии ВР-2. Далее в емкость Е-1 при постоянном перемешивании мешалкой верхнеприводной М-1 со скоростью 200 об/мин (КТ-1-ТП-1.1) вводят полученный со стадии ВР-2 отвешенные АЭАПТМС массой 54,8 г, МТМС массой 70 г и формалин массой 31 г. Перемешивание ведут до полного смешения всех компонентов. Полученный раствор должен быть прозрачным без посторонних включений, видимых глазу (КТ-2-ТП-1.1). После этого золь переливают в форму Ф-1 для гелирование при температуре 25°C (КТ-3-ТП-1.1) в течение 24 часов (КТ-4-ТП-1.1) и кремний-резорцинол-формальдегидный гель передают на стадию ТП-1.2

Таблица 1.6

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 8а

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                                 |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|---------------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                                 |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основног<br>о<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                                 |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,02880       | -                               | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | -                                      | 0,74820       | -                               | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | -                                      | 0,07070       | -                               | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,05770       | -                               | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | -                                      | 0,08380       | -                               | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 0,98920       | -                               | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов | Содержание<br>основного | Израсходовано |  |         |
|----------|-------------------------------|-------------------------|---------------|--|---------|
|          |                               |                         | Масса         |  | Объём,  |
|          |                               |                         |               |  | Кол-во, |

|                         | и сырья                                             | вещества, % | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль | л | шт. |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|---------|-----------------------------|---------|---|-----|
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -           | 0,23860 | -                           | -       | - | -   |
| <b>«Б» Отходы</b> нет   |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Этанол                                              | -           | 0,74820 | -                           | -       | - | -   |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -           | 0,00240 |                             | -       | - | -   |
| <b>Итого:</b>           |                                                     | -           | 0,98920 | -                           | -       | - | -   |

Таблица 1.7

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 8б

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,03470       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | -                                      | 0,69140       | -                           | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | -                                      | 0,08640       | -                           | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,07040       | -                           | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | -                                      | 0,10340       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 0.98630       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,29200       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы нет   |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Этанол                                              | -                                      | 069140        |                             |         |             |                |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-                                       | -                                      | 0.00290       |                             | -       | -           | -              |

|               |                    |   |        |   |   |   |   |
|---------------|--------------------|---|--------|---|---|---|---|
|               | вавшие<br>вещества |   |        |   |   |   |   |
| <b>Итого:</b> |                    | - | 0,9863 | - | - | - | - |

Таблица 1.8

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 8в

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,04140       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Этанол                                   | -                                      | 0,63420       | -                           | -       | -           | -              |
| 3          | МТМС                                     | -                                      | 0,10180       | -                           | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,08380       | -                           | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | -                                      | 0,12160       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 0,98290       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,34520       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        | нет           |                             |         |             |                |
| 1                | Этанол                                              | -                                      | 0,63420       |                             |         |             |                |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00350       |                             | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 0,98290       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.9

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 8г

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|----------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|          |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|          |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |

| <b>«А». Сырьё</b> |          |   |         |   |   |   |   |
|-------------------|----------|---|---------|---|---|---|---|
| <b>1</b>          | Резорцин | - | 0,04790 | - | - | - | - |
| <b>2</b>          | Этанол   | - | 0,58540 | - | - | - | - |
| <b>3</b>          | МТМС     | - | 0,11850 | - | - | - | - |
| <b>4</b>          | АЭАПТМС  | - | 0,09670 | - | - | - | - |
| <b>5</b>          | Формалин | - | 0,14110 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>     |          | - | 0,98970 | - | - | - | - |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во.<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,40020       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        | нет           |                             |         |             |                |
| 1                | Этанол                                              | -                                      | 0,58540       | -                           | -       | -           | -              |
|                  |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00400       |                             | -       | -           | --             |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 0,98970       | -                           | -       | -           | -              |

Материальный баланс стадии термической обработки геля приведён в таблицах 1.10-1.13.

По истечению 24 часов кремний-резорцинол-формальдегидный гель помещают в ёмкость Е-2 и трижды промывают 196,50 г изопропилового спирта (всего 589,5 г спирта) (КТ-1-ТП-1.2). После промывки от непрореагировавших веществ в ёмкость Е-2 с гелем добавляют 393 г изопропилового спирта (КТ-2-ТП-1.2). Термическая обработка кремний-резорцинол-формальдегидного геля проводится в сушильном шкафу ШС-1 в течение 24 часов (КТ-3-ТП-1.2) при температуре 60°C (КТ-4-ТП-1.2). После проведения термической обработки изопропиловый спирт сливается и гель передается на следующую стадию.

Таблица 1.10

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для образца 8а

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов | Содержание<br>основного | Израсходовано |  |             |
|----------|-------------------------------|-------------------------|---------------|--|-------------|
|          |                               |                         | Масса         |  | Объём,<br>л |



|                   | и сырья                                             | вещества, % | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль | л | шт. |
|-------------------|-----------------------------------------------------|-------------|---------|-----------------------------|---------|---|-----|
| <b>«А». Сырьё</b> |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                 | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -           | 0,23860 | -                           | -       | - | -   |
| 2                 | Изопропило-<br>вый спирт                            | -           | 0,98250 | -                           | -       | - | -   |
| <b>Итого:</b>     |                                                     | -           | 1,22110 | -                           | -       | - | -   |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                                              | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                                                       |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                                      | 0,23620       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,97270       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                                      | 0,00240       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,00980       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                                      | 1,22110       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.11

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 8б

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-  | -                                      | 0,29200       | -                           | -       | -           | -              |

|               |                     |   |         |   |   |   |   |
|---------------|---------------------|---|---------|---|---|---|---|
|               | ный гель            |   |         |   |   |   |   |
| 2             | Изопропиловый спирт | - | 0,98250 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                     | - | 1,27450 | - | - | - | - |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                                              | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                                                       |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                                      | 0,28910       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,97270       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                                      | 0,00290       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,00980       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                                      | 1,27450       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.12

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 8в

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,34520       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,98250       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 1,32770       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| № | Наименование | Содержание | Израсходовано |
|---|--------------|------------|---------------|
|---|--------------|------------|---------------|

| п/п              | полупродуктов<br>и сырья                                                              | основного<br>вещества, % | Масса   |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                          | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                          |         |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                        | 0,23620 | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                          |         |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                        | 0,97270 | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                          |         |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                        | 0,00350 | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                        | 0,00980 | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                        | 1,32770 | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.13

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 8г

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,40020       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,98250       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 1,38270       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-                   | -                                      | 0,39620       | -                           | -       | -           | -              |

|                   |                                                  |   |         |   |   |   |   |
|-------------------|--------------------------------------------------|---|---------|---|---|---|---|
|                   | формальдегидный гель после термической обработки |   |         |   |   |   |   |
| <b>«Б» Отходы</b> |                                                  |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>          | Изопропиловый спирт                              | - | 0,97270 | - | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b> |                                                  |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>          | Непрореагировавшие вещества                      | - | 0,00400 | - | - | - | - |
| <b>2</b>          | Изопропиловый спирт                              | - | 0,00980 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>     |                                                  | - | 1,7174  | - | - | - | - |

Старение геля проводится в декантаторе при комнатной температуре путем промывания кремний-резорцинол-формальдегидного геля 393 г изопропилового спирта (КТ-1-ТП-1.3) в течение 5 суток (всего 1965 г спирта). По завершению данной стадии гель передаётся на вторую стадию технологического процесса- сушку кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля приведен в таблицах 1.14-1.17.

Таблица 1.14

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 8а

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,23620       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,9650        | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,2012        | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|----------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|          |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|          |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |

|                         |                                                     |   |         |   |   |   |   |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|---|---------|---|---|---|---|
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                     |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | - | 0,2339  | - | - | - | - |
| <b>«Б» Отходы</b>       |                                                     |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>                | Изопропило-<br>вый спирт                            | - | 1,94540 | - | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                     |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | - | 0,00240 | - | - | - | - |
| <b>2</b>                | Изопропило-<br>вый спирт                            | - | 0,01960 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>           |                                                     | - | 2,20120 | - | - | - | - |

Таблица 1.15

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 8б

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| <b>«А». Сырьё</b> |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| <b>1</b>          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,28910       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>2</b>          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>Итого:</b>     |                                                     | -                                      | 2,25410       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадийи (суммарно):

| №<br>п/п                | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                         |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                         |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                       | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,28620       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>«Б» Отходы</b>       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                       | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,94540       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |

|               |                             |   |         |   |   |   |   |
|---------------|-----------------------------|---|---------|---|---|---|---|
| 1             | Непрореагировавшие вещества | - | 0,00240 | - | - | - | - |
| 2             | Изопропиловый спирт         | - | 0,01960 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                             | - | 2,25410 | - | - | - | - |

Таблица 1.16

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 8в

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,34170       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,30670       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,33830       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,94540       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00240       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,01960       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 2,30670       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.17

**Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 8г**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,39620       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,36120       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,39220       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,94540       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00400       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,01960       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 2,36120       | -                           | -       | -           | -              |

Материальный баланс второго технологического процесса-сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> приведён в таблицах 1.18-1.21.

Таблица 1.18

**Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2) для образца 8а**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,23390       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,30000       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 0,53390       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                                         |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                                      | 0,23150       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,29700       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                                      | 0,00230       | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,00300       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                                      | 0,53390       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.19

Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-  
резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2)  
для образца 8б

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-                   | -                                      | 0,28620       | -                           | -       | -           | -              |



|               |                      |   |         |   |   |   |   |
|---------------|----------------------|---|---------|---|---|---|---|
|               | формальдегидный гель |   |         |   |   |   |   |
| 2             | Изопропиловый спирт  | - | 0,30000 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                      | - | 0,58620 | - | - | - | - |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                                         |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                                      | 0,28330       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,29700       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                                      | 0,00230       | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,00300       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                                      | 0,5862        | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.20

Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2)  
для образца 8в

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,33830       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,30000       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 0,63830       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| № | Наименование | Содержание | Израсходовано |
|---|--------------|------------|---------------|
|---|--------------|------------|---------------|

| п/п          | полупродуктов<br>и сырья                                | основного<br>вещества, % | Масса   |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|--------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|---------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                          | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                          |         |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                        | 0,33490 | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                          |         |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                        | 0,29700 | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                          |         |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                        | 0,00340 | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                        | 0,00300 | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                        | 0,6383  | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.21

Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2) для образца 8г

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,39220       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,30000       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 0,69220       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-  | -                                      | 0,38830       | -                           | -       | -           | -              |

|                   |                             |   |         |   |   |   |   |
|-------------------|-----------------------------|---|---------|---|---|---|---|
|                   | ный аэрогель                |   |         |   |   |   |   |
| <b>«Б» Отходы</b> |                             |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>          | Изопропиловый спирт         | - | 0,29700 | - | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b> |                             |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>          | Непрореагировавшие вещества | - | 0,00390 | - | - | - | - |
| <b>2</b>          | Изопропиловый спирт         | - | 0,00300 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>     |                             | - | 0,69220 | - | - | - | - |

Готовый кремний-резорцинол-формальдегидный гель помещают в реактор высокого давления Р-1 на 300 г наполненный изопропиловым спиртом (КТ-1-ТП-2). Реактор герметизируют, включают нагревательную рубашку и выдерживают в течение 30 минут (КТ-2-ТП-2) для установления температуры 40°C (КТ-3-ТП-2) и давления 100 атм (КТ-4-ТП-2). Для набора давления открывают вентиль подачи диоксида углерода. Когда давление достигает 60 атм (КТ-5-ТП-2) следует включить пневматический насос НП-1.

В течение часа при давлении 100 атм (КТ-6-ТП-2), температуре 40°C и расходе диоксида углерода 100 н.л/ч (КТ-7-ТП-2) происходит вытеснение растворителя из объема реактора и сбор его в сепараторе С-1. Для завершения вытеснения необходимо повысить давление в реакторе до 120 атм (КТ-8-ТП-2), что позволяет начать вытеснение изопропилового спирта из объема образца, которое осуществляется в течение 8 часов (КТ-9-ТП-2) при давлении 120 атм, температуре 40°C и расходе диоксида углерода 32 н.л/ч (КТ-10-ТП-2) из баллона Б-1.

Сброс давления в реакторе высокого давления проходит в течение часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 н.л/ч (КТ-11-ТП-2). После понижения давления снижают температуру, проводят разгерметизацию реактора и достают готовый кремний-резорцинол-формальдегидный аэрогель, который далее отправляют на упаковку и маркировку.

Перечень важнейших контрольных точек производства кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей приведен в таблице 1.22.

Таблица 1.22

## Перечень важнейших контрольных точек производства

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
| ВР-2.Подготовка сырья                                           | КТ-1-ВР-1                     | Масса резорцинола, г                                      | 28,8                                             | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-2-ВР-1                     | Масса этанола, г                                          | 748,2                                            | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ВР-1                     | Масса МТМС, г                                             | 70,7                                             | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ВР-1                     | Масса АЭАПТМС, г                                          | 57,7                                             | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-5-ВР-1                     | Масса формалина, г                                        | 83,8                                             | Весы                       | Оператор в протоколе                                                |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб                            | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля     | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                          | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                              | 6                                                                   |
|                                                                                            |                               |                                                           |                                                  |                                | производства серии                                                  |
| ТП-1.1 Получение кремний-резорцинол-формальдегидного геля<br>Мешалка верхнеприводная (М-1) | КТ-1-ТП-1.1                   | Скорость перемешивания, об/мин                            | 200                                              | Панель мешалки верхнеприводной | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                                            | КТ-2-ТП-1.1                   | Растворение реагентов                                     | Однородный раствор без включений, видимых глазу  | Визуально                      | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                                            | КТ-3-ТП-1.1                   | Время гелирования, ч                                      | 24                                               | Часы                           | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-1.2 Термическая обработка геля                                                          | КТ-1-ТП-1.2                   | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 250                                              | Датчик уровня                  | Оператор в протоколе производства                                   |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
|                                                                 |                               |                                                           |                                                  |                            | серии                                                               |
|                                                                 | КТ-2-ТП-1.2                   | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 500                                              | Датчик уровня              | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ТП-1.2                   | Уровень изопропилового спирта, г                          | 2500                                             | Датчик уровня              | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ТП-1.2                   | Температура термической обработки                         | 60                                               | Панель сушильного шкафа    | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-1.3. Старение кремний-резорцинол-формальдегидного геля       | КТ-1-ТП-1.3                   | Масса изопропилового спирта, г                            | 1965                                             | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-2. Сушка кремний-резорцинол-                                 | КТ-1-ТП-2                     | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 382                                              | Весы                       | Оператор в протоколе производства                                   |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
| формальдегидного геля в среде сверхкритического CO <sub>2</sub> |                               |                                                           |                                                  |                            | серии                                                               |
|                                                                 | КТ-2-ТП-2                     | Время набора температуры и давления, ч                    | 0,5                                              | Часы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ТП-2                     | Температура в реакторе, °С                                | 40                                               | Термопара                  | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 100                                              | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-5-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 60                                               | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-6-ТП-2                     | Температура в                                             | 40                                               | Термопара                  | Оператор в                                                          |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
|                                                                 |                               | реакторе, °C                                              |                                                  |                            | протоколе производства серии                                        |
|                                                                 | КТ-7-ТП-2                     | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 100                                              | Расходомер                 | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-8-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 120                                              | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-9-ТП-2                     | Время, ч                                                  | 8                                                | Часы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-10-ТП-2                    | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 32                                               | Расходомер                 | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-11-ТП-2                    | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 60                                               | Расходомер                 | Оператор в протоколе                                                |



| Наименование<br>стадий, места<br>измерения<br>параметров или<br>отбора проб | Наименование<br>объекта<br>контроля | Наименование<br>контролируемого<br>параметра,<br>единицы<br>измерений | Регламентированный<br>норматив (значение<br>параметра) | Методы и<br>средства<br>контроля | Кто производит<br>контроль и в<br>каком<br>документе<br>регистрирует<br>результаты |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                           | 2                                   | 3                                                                     | 4                                                      | 5                                | 6                                                                                  |
|                                                                             |                                     |                                                                       |                                                        |                                  | производства<br>серии                                                              |

Технологическая схема производства в соответствии с требованиями ОСТ 64-02-003-2002 приведена на рисунке 1.1. Технологическая схема включает две стадии вспомогательных работ (ВР) и две основные стадии технологического процесса (ТП).

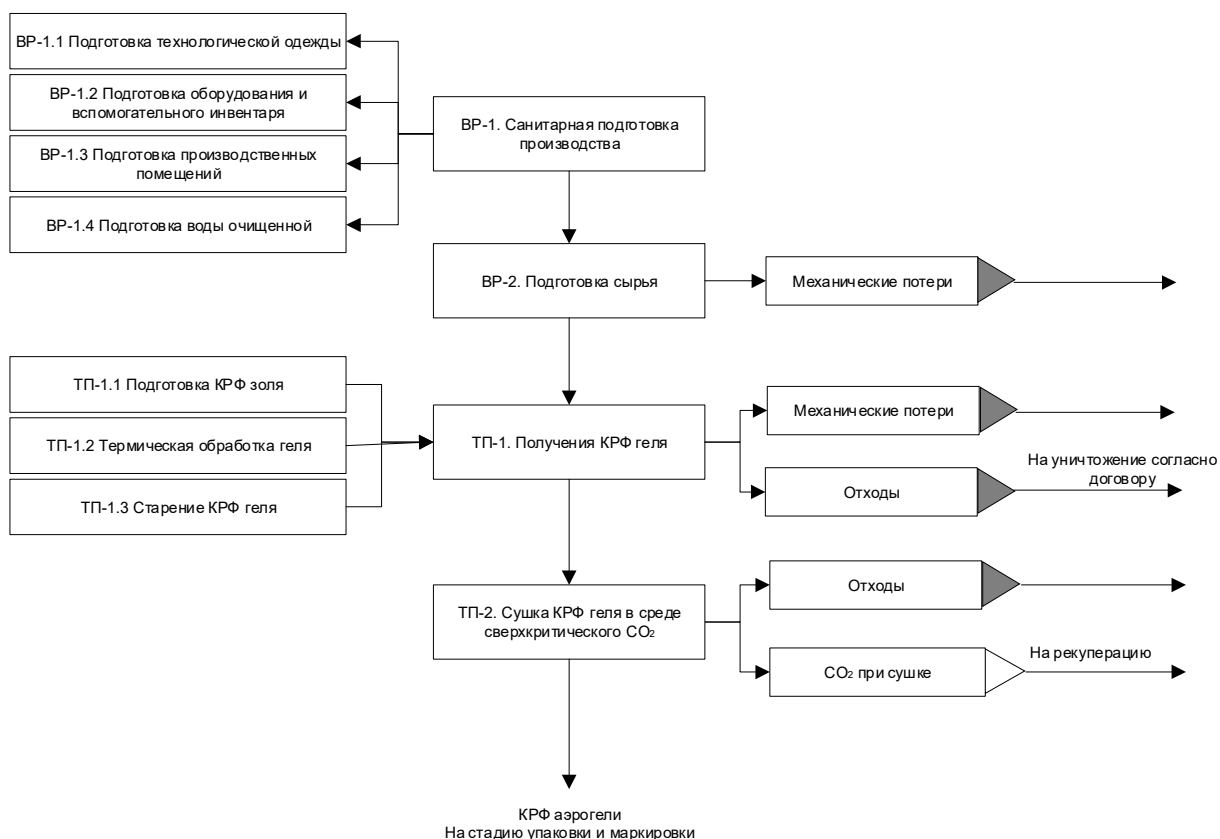


Рисунок 1.1—Технологическая схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей

Аппаратурная схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей приведена на рисунке 1.2. Спецификация оборудования приведена в таблице 1.1. Изложение технологического процесса включает в себя описание стадии подготовки сырья (ВР-2), на которой происходит отвешивание, стадию технологического процесса (ТП-1), включающую три подстадии: получение кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1), термическая обработка геля (ТП-1.2), старение кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-3.3) и вторую стадию технологического процесса, а именно сушку кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (ТП-2).

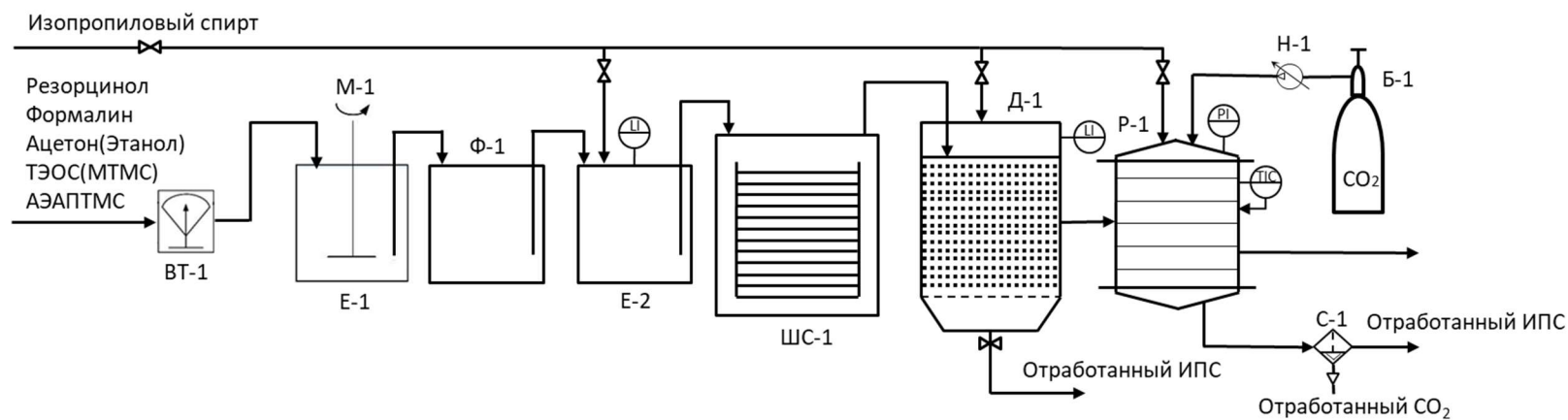
Таблица 1.1

#### Сертификация оборудования

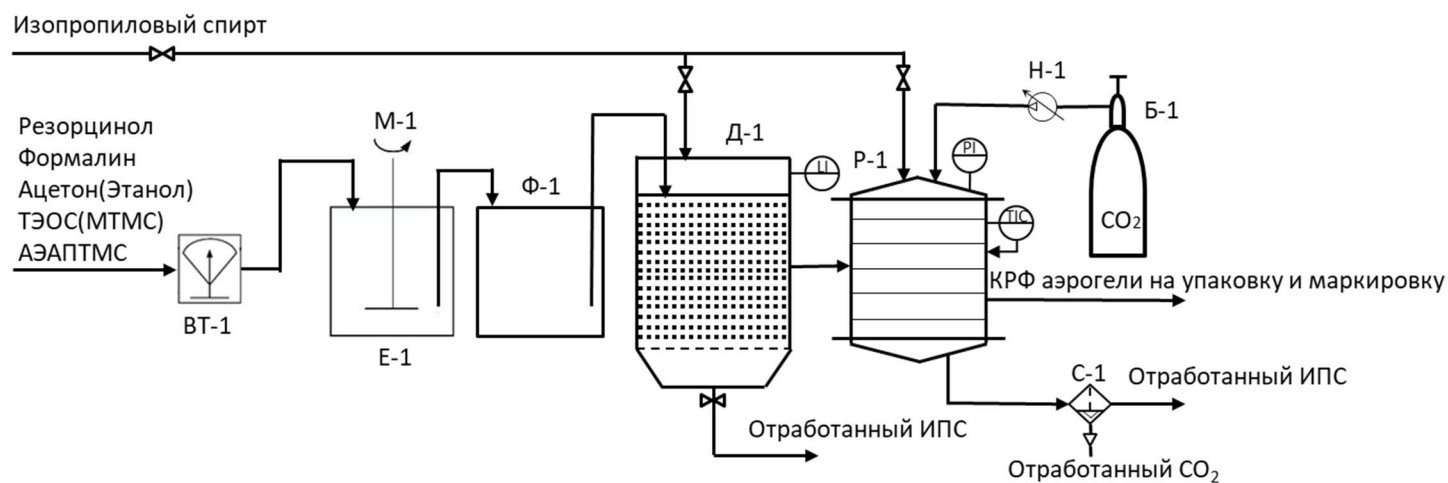
| Обозначение | Наименование | Количество | Примечание |
|-------------|--------------|------------|------------|
|-------------|--------------|------------|------------|

| 1    | 2                                               | 3 | 4                                                                                                                                                                                               |
|------|-------------------------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ВТ-1 | Весы технические                                | 1 | Точность взвешивания 0,01                                                                                                                                                                       |
| Е-1  | Ёмкость                                         | 1 | Материал емкости: стекло                                                                                                                                                                        |
| Ф-1  | Форма                                           | 1 | Материал емкости: пластик                                                                                                                                                                       |
| Е-2  | Ёмкость                                         | 1 | Материал емкости: стекло, нержавеющая сталь. Для контроля уровня используется датчик уровня                                                                                                     |
| М-1  | Мешалка верхнеприводная                         | 1 | Скорость перемешивания от 60 до 1200 об/мин                                                                                                                                                     |
| ШС-1 | Шкаф сушильный                                  | 1 | -                                                                                                                                                                                               |
| Д-1  | Декантатор                                      | 1 | Оснащён датчиком уровня для контроля уровня жидкости                                                                                                                                            |
| Б-1  | Баллон с углекислым газом под высоким давлением | 1 | -                                                                                                                                                                                               |
| НП-1 | Насос пневматический                            | 1 | -                                                                                                                                                                                               |
| Р-1  | Реактор высокого давления                       | 1 | Оснащён термпарой для контроля температуры и манометром для контроля давления среды. Для измерения потока выходящего газа используется расходомер. Скорость потока выходящего газа регулируется |

| Обозначение | Наименование | Количество | Примечание  |
|-------------|--------------|------------|-------------|
| 1           | 2            | 3          | 4           |
|             |              |            | вентильями. |
| С-1         | Сепаратор    | 1          | -           |



а



б

Рисунок 1.2 – Аппаратурная схема на производство кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей с термообработкой (а) и без термообработки (б)

Материальный баланс стадии подготовки сырья для образцов 9-9.3 приведен в таблицах 1.2-1.5.

Таблица 1.2

Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 9

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,08198       | 0,08198                     | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,37209       | 0,37209                     | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,28543       | 0,27972                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,04536       | 0,04309                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,13697       | 0,05068                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82533                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,16933       | 3,65289                     | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,08116       | 0,08116                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,36837       | 0,36837                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,28258       | 0,27692                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,04491       | 0,04266                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,13560       | 0,05017                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21503       | 2,79708                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00082       | 0,00082                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,00372       | 0,00372                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,00285       | 0,00280                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00045       | 0,00043                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00137       | 0,00051                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03247       | 0,02825                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,16933       | 3,65289                     | -       | -           | -              |

Таблица 1.3

## Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 9.1

## I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,07320       | 0,07320                     | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,41528       | 0,41528                     | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,25485       | 0,24975                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,04050       | 0,03848                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,12229       | 0,04525                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82533                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,15362       | 3,64729                     | -       | -           | -              |

## II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,07247       | 0,07247                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,41112       | 0,41112                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,25230       | 0,24725                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,04010       | 0,03809                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,12107       | 0,04480                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21503       | 2,79708                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00073       | 0,00073                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,00415       | 0,00415                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,00255       | 0,00251                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00041       | 0,00039                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00122       | 0,00045                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03247       | 0,02825                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,15362       | 3,64729                     | -       | -           | -              |

Таблица 1.4

## Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 9.2

## I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,06588       | 0,06588                     | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,44850       | 0,44850                     | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,22936       | 0,22477                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,03645       | 0,03463                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,11007       | 0,04072                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82533                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,13776       | 3,63983                     | -       | -           | -              |

## II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,06522       | 0,06522                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,44401       | 0,44401                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,22707       | 0,22253                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,03610       | 0,03428                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,10896       | 0,04032                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21503       | 2,79708                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00066       | 0,00066                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,00448       | 0,00448                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,00229       | 0,00225                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00037       | 0,00034                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00110       | 0,00041                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03247       | 0,02825                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,13776       | 3,63983                     | -       | -           | -              |



Таблица 1.5

## Материальный баланс стадии подготовки сырья (ВР-2) для образца 9.3

## I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,06002       | 0,06002                     | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,47674       | 0,47674                     | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,20897       | 0,20479                     | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,03321       | 0,03155                     | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | 37                                     | 0,10028       | 0,03710                     | -       | -           | -              |
| 6          | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,24750       | 2,82533                     | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 4,12672       | 3,63553                     | -       | -           | -              |

## II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукты |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,05942       | 0,05942                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,47197       | 0,47197                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,20688       | 0,20275                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,03288       | 0,03123                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,09928       | 0,03673                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 3,21503       | 2,79708                     | -       | -           | -              |
| «Б» Потери        |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                 | Резорцин                                 | -                                      | 0,00060       | 0,00060                     | -       | -           | -              |
| 2                 | Ацетон                                   | -                                      | 0,00477       | 0,00477                     | -       | -           | -              |
| 3                 | ТЭОС                                     | 98                                     | 0,00209       | 0,00205                     | -       | -           | -              |
| 4                 | АЭАПТМС                                  | 95                                     | 0,00033       | 0,00031                     | -       | -           | -              |
| 5                 | Формалин                                 | 37                                     | 0,00100       | 0,00037                     | -       | -           | -              |
| 6                 | Изопропило-<br>вый спирт                 | 87                                     | 0,03247       | 0,02825                     | -       | -           | -              |
| Итого:            |                                          | -                                      | 4,12672       | 3,63553                     | -       | -           | -              |

Сырьё поступает на склад сырья и материалов в упаковке производителя. Отдел контроля качества (ОКК) проводит входной контроль сырья. Результаты входного контроля каждой серии сырья отражаются в нормативной документации. В производство передают только серии сырья, разрешенные к использованию, имеющие положительное заключение ОКК и

сопровождающиеся аналитическим листом. Все работы проводят с применением средств индивидуальной защиты органов дыхания и кожи (маска, перчатки). Рассмотрим процесс производства на примере образца 9. На технических весах ВТ-1 производят отвешивание 81,98 г резорцинола (КТ-1-ВР-2), 372,09 г ацетона (КТ-2-ВР-2), 285,43 г ТЭОС (КТ-3-ВР-2), 45,36 г АЭАПТМС (КТ-4-ВР-2) и 136,97 г формалина (КТ-5-ВР-2), с точностью до  $\pm 0,01$  г. Максимальные потери на отвешивание указаны в таблицах 1.2-1.5. Материальный баланс стадии приготовления кремний-резорцинол-формальдегидного золя приведен в таблицах 1.6-1.9.

В предварительно подготовленную емкость Е-1 вводят 81,16 г резорцинола и 368,37 г ацетона, полученные на стадии ВР-2. Далее в емкость Е-1 при постоянном перемешивании мешалкой верхнеприводной М-1 со скоростью 200 об/мин (КТ-1-ТП-1.1) вводят полученный со стадии ВР-2 отвешенные АЭАПТМС массой 44,91 г, ТЭОС массой 282,58 г и формалин массой 135,60 г. Перемешивание ведут до полного смешения всех компонентов. Полученный раствор должен быть прозрачным без посторонних включений, видимых глазу (КТ-2-ТП-1.1). После этого золь переливают в форму Ф-1 для гелирования при температуре 25°C (КТ-3-ТП-1.1) в течение 24 часов (КТ-4-ТП-1.1) и кремний-резорцинол-формальдегидный гель передают на стадию ТП-1.2

Таблица 1.6

**Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 9**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                                 |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|---------------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                                 |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основног<br>о<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                                 |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,08116       | -                               | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,36837       | -                               | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | -                                      | 0,28258       | -                               | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,04491       | -                               | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | -                                      | 0,13560       | -                               | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 0,92183       | -                               | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов | Содержание<br>основного | Израсходовано |  |                |
|----------|-------------------------------|-------------------------|---------------|--|----------------|
|          |                               |                         | Масса         |  | Объём, Кол-во, |

|                         | и сырья                                             | вещества, % | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль | л | шт. |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|---------|-----------------------------|---------|---|-----|
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -           | 0,54424 | -                           | -       | - | -   |
| <b>«Б» Отходы</b>       |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Ацетон                                              | -           | 0,36837 | -                           | -       | - | -   |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| 1                       | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -           | 0,00922 |                             | -       | - | -   |
| <b>Итого:</b>           |                                                     | -           | 0,92183 | -                           | -       | - | -   |

Таблица 1.7

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 9.1

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п          | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                   |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                   |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| <b>«А». Сырьё</b> |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| <b>1</b>          | Резорцин                                 | -                                      | 0,07320       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>2</b>          | Ацетон                                   | -                                      | 0,41528       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>3</b>          | ТЭОС                                     | -                                      | 0,25485       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>4</b>          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,04050       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>5</b>          | Формалин                                 | -                                      | 0,12229       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>Итого:</b>     |                                          | -                                      | 0,90612       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п                | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                         |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                         |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                       | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,48178       | -                           | -       | -           | -              |
| <b>«Б» Отходы</b>       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                       | Ацетон                                              | -                                      | 0,41528       | -                           |         |             |                |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |

|               |                             |   |         |   |   |   |   |
|---------------|-----------------------------|---|---------|---|---|---|---|
| 1             | Непрореагировавшие вещества | - | 0,00906 |   | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                             | - | 0,90612 | - | - | - | - |

Таблица 1.8

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 9.2

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Резорцин                                 | -                                      | 0,06588       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Ацетон                                   | -                                      | 0,44850       | -                           | -       | -           | -              |
| 3          | ТЭОС                                     | -                                      | 0,22936       | -                           | -       | -           | -              |
| 4          | АЭАПТМС                                  | -                                      | 0,03645       | -                           | -       | -           | -              |
| 5          | Формалин                                 | -                                      | 0,11007       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                          | -                                      | 0,89026       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,43286       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Ацетон-                                             | -                                      | 0,44850       | -                           | -       | -           | -              |
|                  |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00890       |                             | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 0,89026       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.9

Материальный баланс стадии получения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.1) для образца 9.3

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов | Содержание<br>основного | Израсходовано |        |         |
|----------|-------------------------------|-------------------------|---------------|--------|---------|
|          |                               |                         | Масса         | Объём, | Кол-во, |

|                   | и сырья  | вещества, % | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль | л | шт. |
|-------------------|----------|-------------|---------|-----------------------------|---------|---|-----|
| <b>«А». Сырьё</b> |          |             |         |                             |         |   |     |
| <b>1</b>          | Резорцин | -           | 0,05942 | -                           | -       | - | -   |
| <b>2</b>          | Ацетон   | -           | 0,47197 | -                           | -       | - | -   |
| <b>3</b>          | ТЭОС     | -           | 0,20688 | -                           | -       | - | -   |
| <b>4</b>          | АЭАПТМС  | -           | 0,03288 | -                           | -       | - | -   |
| <b>5</b>          | Формалин | -           | 0,09928 | -                           | -       | - | -   |
| <b>Итого:</b>     |          | -           | 0,87043 | -                           | -       | - | -   |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,38976       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Ацетон                                              | -                                      | 0,47197       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00870       |                             | -       | -           | --             |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 0,87043       | -                           | -       | -           | -              |

Материальный баланс стадии термической обработки геля приведён в таблицах 1.10-1.13.

По истечению 24 часов кремний-резорцинол-формальдегидный гель помещают в емкость Е-2 и трижды промывают 196,50 г изопропилового спирта (всего 589,5 г спирта) (КТ-1-ТП-1.2). После промывки от непрореагировавших веществ в ёмкость Е-2 с гелем добавляют 393 г изопропилового спирта (КТ-2-ТП-1.2). Термическая обработка кремний-резорцинол-формальдегидного геля проводится в сушильном шкафу ШС-1 в течение 24 часов (КТ-3-ТП-1.2) при температуре 60°C (КТ-4-ТП-1.2). После проведения термической обработки изопропиловый спирт сливается и гель передается на следующую стадию.

Таблица 1.10

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 9

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| № | Наименование | Содержание | Израсходовано |
|---|--------------|------------|---------------|
|---|--------------|------------|---------------|

| п/п        | полупродуктов<br>и сырья                            | основного<br>вещества, % | Масса   |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|---------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                          | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                          |         |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                        | 0,54424 | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                        | 0,98250 | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                        | 1,52670 | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                                              | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                                                       |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                                      | 0,53880       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,97268       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                                      | 0,00544       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,00980       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                                      | 1,52670       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.11

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 9.1

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-                   | -                                      | 0,48178       | -                           | -       | -           | -              |

|               |                      |   |         |   |   |   |   |
|---------------|----------------------|---|---------|---|---|---|---|
|               | формальдегидный гель |   |         |   |   |   |   |
| 2             | Изопропиловый спирт  | - | 0,98250 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                      | - | 1,46430 | - | - | - | - |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                                              | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                                                       |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                                      | 0,47700       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,97268       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                                      | 0,00482       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,00980       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                                      | 1,46430       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.12

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 9.2

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,43286       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,98250       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 1,41540       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                                              | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                                                       |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                                                       |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | -                                      | 0,42850       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,97268       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                                                       |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | -                                      | 0,00433       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | -                                      | 0,00982       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                                                       | -                                      | 1,41540       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.13

Материальный баланс стадии термической обработки геля (ТП-1.2) для  
образца 9.3

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,38976       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,98250       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 1,37230       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                          |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                          |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                          |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний                                  | -                                      | 0,38590       | -                           | -       | -           | -              |



|                   |                                                             |   |         |   |   |   |   |
|-------------------|-------------------------------------------------------------|---|---------|---|---|---|---|
|                   | резорцинол-формальдегидный гель после термической обработки |   |         |   |   |   |   |
| <b>«Б» Отходы</b> |                                                             |   |         |   |   |   |   |
| 1                 | Изопропиловый спирт                                         | - | 0,97268 | - | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b> |                                                             |   |         |   |   |   |   |
| 1                 | Непрореагировавшие вещества                                 | - | 0,00390 | - | - | - | - |
| 2                 | Изопропиловый спирт                                         | - | 0,00982 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>     |                                                             | - | 1,37230 | - | - | - | - |

Старение геля проводится в декантаторе при комнатной температуре путем промывания кремний-резорцинол-формальдегидного геля 393 г изопропилового спирта (КТ-1-ТП-1.3) в течение 5 суток (всего 1965 г спирта) в декантаторе Д-1. По завершению данной стадии гель передаётся на вторую стадию технологического процесса- сушку кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля приведен в таблицах 1.14-1.17.

Таблица 1.14

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 9

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,53880       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,50380       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |    |         |             |                |
|----------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|----|---------|-------------|----------------|
|          |                                          |                                        | Масса         |    |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|          |                                          |                                        | кг            | кг | кг/моль |             |                |

|                         |                                                                                       |   |         |                       |   |   |   |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---|---------|-----------------------|---|---|---|
|                         |                                                                                       |   |         | основного<br>вещества |   |   |   |
| <b>«А». Полупродукт</b> |                                                                                       |   |         |                       |   |   |   |
| 1                       | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель после<br>термической<br>обработки | - | 0,53340 | -                     | - | - | - |
| <b>«Б» Отходы</b>       |                                                                                       |   |         |                       |   |   |   |
| 1                       | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | - | 1,94535 | -                     | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b>       |                                                                                       |   |         |                       |   |   |   |
| 1                       | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                                                   | - | 0,00539 | -                     | - | - | - |
| 2                       | Изопропило-<br>вый спирт                                                              | - | 0,01960 | -                     | - | - | - |
| <b>Итого:</b>           |                                                                                       | - | 2,50380 | -                     | - | - | - |

Таблица 1.15

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-  
формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 9.1

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,47700       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,44200       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,53340       | -                           | -       | -           | -              |

| <b>«Б» Отходы</b> |                             |   |         |   |   |   |   |
|-------------------|-----------------------------|---|---------|---|---|---|---|
| <b>1</b>          | Изопропиловый спирт         | - | 1,94535 | - | - | - | - |
| <b>«В» Потери</b> |                             |   |         |   |   |   |   |
| <b>1</b>          | Непрореагировавшие вещества | - | 0,00477 | - | - | - | - |
| <b>2</b>          | Изопропиловый спирт         | - | 0,01960 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b>     |                             | - | 2,44200 | - | - | - | - |

Таблица 1.16

Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 9.2

I - Израсходовано на стадии (суммарно):

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,42850       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,39350       | -                           | -       | -           | -              |

II - Получено на стадии (суммарно):

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,47220       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,94535       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00429       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,01960       | -                           | -       | -           | -              |

|               |   |         |   |   |   |   |
|---------------|---|---------|---|---|---|---|
| <b>Итого:</b> | - | 2,39350 | - | - | - | - |
|---------------|---|---------|---|---|---|---|

Таблица 1.17

**Материальный баланс стадии старения кремний-резорцинол-формальдегидного геля (ТП-1.3) для образца 9.3**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,38590       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,96500       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 2,3509        | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п         | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|                  |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|                  |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Полупродукт |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,38200       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 1,94535       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери       |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1                | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                 | -                                      | 0,00386       | -                           | -       | -           | -              |
| 2                | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,01960       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:           |                                                     | -                                      | 2,3509        | -                           | -       | -           | -              |

Материальный баланс второго технологического процесса-сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> приведён в таблицах 1.18-1.21.

Таблица 1.18

**Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2) для образца 9**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,53340       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,30000       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 0,83340       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                                         |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                                      | 0,52810       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,29700       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                                      | 0,00533       | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,00300       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                                      | 0,83340       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.19

**Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2) для образца 9.1**

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов | Содержание<br>основного | Израсходовано |  |                   |
|----------|-------------------------------|-------------------------|---------------|--|-------------------|
|          |                               |                         | Масса         |  | Объём,<br>Кол-во, |

|                   | и сырья                                             | вещества, % | кг      | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль | л | шт. |
|-------------------|-----------------------------------------------------|-------------|---------|-----------------------------|---------|---|-----|
| <b>«А». Сырьё</b> |                                                     |             |         |                             |         |   |     |
| <b>1</b>          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -           | 0,47220 | -                           | -       | - | -   |
| <b>2</b>          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -           | 0,30000 | -                           | -       | - | -   |
| <b>Итого:</b>     |                                                     | -           | 0,77220 | -                           | -       | - | -   |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                                         |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                                      | 0,46750       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,29700       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                                      | 0,00472       | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,00300       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                                      | 0,77220       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.20

Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-  
резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2)  
для образца 9.2

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,42420       | -                           | -       | -           | -              |

|               |                     |   |         |   |   |   |   |
|---------------|---------------------|---|---------|---|---|---|---|
| 2             | Изопропиловый спирт | - | 0,30000 | - | - | - | - |
| <b>Итого:</b> |                     | - | 0,72420 | - | - | - | - |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п     | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья                | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|--------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|              |                                                         |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|              |                                                         |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Продукт |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | -                                      | 0,42000       | -                           | -       | -           | -              |
| «Б» Отходы   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,29700       | -                           | -       | -           | -              |
| «В» Потери   |                                                         |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1            | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | -                                      | 0,00424       | -                           | -       | -           | -              |
| 2            | Изопропило-<br>вый спирт                                | -                                      | 0,00300       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:       |                                                         | -                                      | 0,72420       | -                           | -       | -           | -              |

Таблица 1.21

Материальный баланс технологического процесса сушки кремний-резорцинол-формальдегидного геля в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (ТП-2)  
для образца 9.3

**I - Израсходовано на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п   | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья            | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |                             |         |             |                |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-----------------------------|---------|-------------|----------------|
|            |                                                     |                                        | Масса         |                             |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|            |                                                     |                                        | кг            | кг<br>основного<br>вещества | кг/моль |             |                |
| «А». Сырьё |                                                     |                                        |               |                             |         |             |                |
| 1          | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный гель | -                                      | 0,38200       | -                           | -       | -           | -              |
| 2          | Изопропило-<br>вый спирт                            | -                                      | 0,30000       | -                           | -       | -           | -              |
| Итого:     |                                                     | -                                      | 0.68200       | -                           | -       | -           | -              |

**II - Получено на стадии (суммарно):**

| №<br>п/п | Наименование<br>полупродуктов<br>и сырья | Содержание<br>основного<br>вещества, % | Израсходовано |    |         |             |                |
|----------|------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|----|---------|-------------|----------------|
|          |                                          |                                        | Масса         |    |         | Объём,<br>л | Кол-во,<br>шт. |
|          |                                          |                                        | кг            | кг | кг/моль |             |                |

|                     |                                                         |   |         |                       |   |   |   |
|---------------------|---------------------------------------------------------|---|---------|-----------------------|---|---|---|
|                     |                                                         |   |         | основного<br>вещества |   |   |   |
| <b>«А». Продукт</b> |                                                         |   |         |                       |   |   |   |
| 1                   | Кремний<br>резорцинол-<br>формальдегид-<br>ный аэрогель | - | 0,37820 | -                     | - | - | - |
| <b>«Б». Отходы</b>  |                                                         |   |         |                       |   |   |   |
| 1                   | Изопропило-<br>вый спирт                                | - | 0,29700 | -                     | - | - | - |
| <b>«В». Потери</b>  |                                                         |   |         |                       |   |   |   |
| 1                   | Непрореагиро-<br>вавшие<br>вещества                     | - | 0,00382 | -                     | - | - | - |
| 2                   | Изопропило-<br>вый спирт                                | - | 0,00300 | -                     | - | - | - |
| <b>Итого:</b>       |                                                         | - | 0,68200 | -                     | - | - | - |

Готовый кремний-резорцинол-формальдегидный гель помещают в реактор высокого давления Р-1 на 300 г наполненный изопропиловым спиртом (КТ-1-ТП-2). Реактор герметизируют, включают нагревательную рубашку и выдерживают в течение 30 минут (КТ-2-ТП-2) для установления температуры 40°C (КТ-3-ТП-2) и давления 100 атм (КТ-4-ТП-2). Для набора давления открывают вентиль подачи диоксида углерода. Когда давление достигает 60 атм (КТ-5-ТП-2) следует включить пневматический насос НП-1.

В течение часа при давлении 100 атм (КТ-6-ТП-2), температуре 40°C и расходе диоксида углерода 100 н.л/ч (КТ-7-ТП-2) происходит вытеснение растворителя из объема реактора и сбор его в сепараторе С-1. Для завершения вытеснения необходимо повысить давление в реакторе до 120 атм (КТ-8-ТП-2), что позволяет начать вытеснение изопропилового спирта из объема образца, которое осуществляется в течение 8 часов (КТ-9-ТП-2) при давлении 120 атм, температуре 40°C и расходе диоксида углерода 32 н.л/ч (КТ-10-ТП-2) из баллона Б-1.

Сброс давления в реакторе высокого давления проходит в течение часа при расходе сверхкритического диоксида углерода 60 н.л/ч (КТ-11-ТП-2). После понижения давления снижают температуру, проводят разгерметизацию реактора и достают готовый кремний-резорцинол-формальдегидный аэрогель, который далее отправляют на упаковку и маркировку.

Перечень важнейших контрольных точек производства кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей приведен в таблице 1.22.



Таблица 1.22

## Перечень важнейших контрольных точек производства

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
| ВР-2.Подготовка сырья                                           | КТ-1-ВР-1                     | Масса резорцинола, г                                      | 81,16                                            | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-2-ВР-1                     | Масса ацетона, г                                          | 368,37                                           | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ВР-1                     | Масса ТЭОС, г                                             | 285,43                                           | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ВР-1                     | Масса АЭАПТМС, г                                          | 45,36                                            | Весы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-5-ВР-1                     | Масса формалина, г                                        | 136,97                                           | Весы                       | Оператор в протоколе                                                |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб                            | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля     | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                          | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                              | 6                                                                   |
|                                                                                            |                               |                                                           |                                                  |                                | производства серии                                                  |
| ТП-1.1 Получение кремний-резорцинол-формальдегидного геля<br>Мешалка верхнеприводная (М-1) | КТ-1-ТП-1.1                   | Скорость перемешивания, об/мин                            | 200                                              | Панель мешалки верхнеприводной | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                                            | КТ-2-ТП-1.1                   | Растворение реагентов                                     | Однородный раствор без включений, видимых глазу  | Визуально                      | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                                            | КТ-3-ТП-1.1                   | Время гелирования, ч                                      | 24                                               | Часы                           | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-1.2 Термическая обработка геля                                                          | КТ-1-ТП-1.2                   | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 250                                              | Датчик уровня                  | Оператор в протоколе производства                                   |

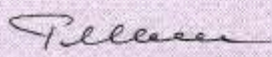
| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
|                                                                 |                               |                                                           |                                                  |                            | серии                                                               |
|                                                                 | КТ-2-ТП-1.2                   | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 500                                              | Датчик уровня              | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ТП-1.2                   | Время термической обработки, ч                            | 24                                               | Часы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ТП-1.2                   | Температура термической обработки                         | 60                                               | Панель сушильного шкафа    | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-1.3. Старение кремний-резорцинол-формальдегидного геля       | КТ-1-ТП-1.3                   | Уровень изопропилового спирта, г                          | 2500                                             | Датчик уровня              | Оператор в протоколе производства серии                             |
| ТП-2. Сушка кремний-резорцинол-                                 | КТ-1-ТП-2                     | Уровень изопропилового спирта, мл                         | 382                                              | Весы                       | Оператор в протоколе производства                                   |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
| формальдегидного геля в среде сверхкритического CO <sub>2</sub> |                               |                                                           |                                                  |                            | серии                                                               |
|                                                                 | КТ-2-ТП-2                     | Время набора температуры и давления, ч                    | 0,5                                              | Часы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-3-ТП-2                     | Температура в реакторе, °C                                | 40                                               | Термопара                  | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-4-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 100                                              | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-5-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 60                                               | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-6-ТП-2                     | Температура в                                             | 40                                               | Термопара                  | Оператор в                                                          |

| Наименование стадий, места измерения параметров или отбора проб | Наименование объекта контроля | Наименование контролируемого параметра, единицы измерений | Регламентированный норматив (значение параметра) | Методы и средства контроля | Кто производит контроль и в каком документе регистрирует результаты |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1                                                               | 2                             | 3                                                         | 4                                                | 5                          | 6                                                                   |
|                                                                 |                               | реакторе, °C                                              |                                                  |                            | протоколе производства серии                                        |
|                                                                 | КТ-7-ТП-2                     | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 100                                              | Расходомер                 | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-8-ТП-2                     | Давление в реакторе, атм                                  | 120                                              | Монометр                   | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-9-ТП-2                     | Время, ч                                                  | 8                                                | Часы                       | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-10-ТП-2                    | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 32                                               | Расходомер                 | Оператор в протоколе производства серии                             |
|                                                                 | КТ-11-ТП-2                    | Расход диоксида углерода, н.л/ч                           | 60                                               | Расходомер                 | Оператор в протоколе                                                |

| Наименование<br>стадий, места<br>измерения<br>параметров или<br>отбора проб | Наименование<br>объекта<br>контроля | Наименование<br>контролируемого<br>параметра,<br>единицы<br>измерений | Регламентированный<br>норматив (значение<br>параметра) | Методы и<br>средства<br>контроля | Кто производит<br>контроль и в<br>каком<br>документе<br>регистрирует<br>результаты |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                           | 2                                   | 3                                                                     | 4                                                      | 5                                | 6                                                                                  |
|                                                                             |                                     |                                                                       |                                                        |                                  | производства<br>серии                                                              |

## Приложение 5. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <p><b>РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ</b></p>  <p style="font-size: 24pt; font-weight: bold;">СВИДЕТЕЛЬСТВО</p> <p>о государственной регистрации программы для ЭВМ</p> <p style="font-size: 18pt; font-weight: bold;">№ 2017661970</p> <p style="text-align: center;"><b>Модуль генерации структур нанопористых материалов с<br/>помощью алгоритма RLCA</b></p> <p>Правообладатель: <i>Федеральное государственное бюджетное<br/>образовательное учреждение высшего образования «Российский<br/>химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»<br/>(РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)</i></p> <p>Авторы: <i>Иванов Святослав Игоревич (RU), Тыртышников Андрей<br/>Юрьевич (RU), Лебедев Игорь Витальевич (RU), Меньшуткина<br/>Наталья Васильевна (RU)</i></p> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-end; padding-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: right;"> <p>Заявка № <b>2017619054</b></p> <p>Дата поступления <b>07 сентября 2017 г.</b></p> <p>Дата государственной регистрации<br/>в Реестре программ для ЭВМ <b>25 октября 2017 г.</b></p> <p>Руководитель Федеральной службы<br/>по интеллектуальной собственности</p> <p style="text-align: right;">  <b>Г.П. Ивлиев</b> </p> </div> </div> |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017662230

**Модуль расчета процесса пиролиза в кремний-органических  
аэрогелях**

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Российский  
химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)**

Авторы: **Тыртышников Андрей Юрьевич (RU), Лебедев Игорь  
Витальевич (RU), Иванов Святослав Игоревич (RU), Митрофанов  
Игорь Владимирович (RU), Гордиенко Мария Геннадьевна (RU),  
Меньшуткина Наталья Васильевна (RU)**

Заявка № 2017619052

Дата поступления 07 сентября 2017 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 01 ноября 2017 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев



## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017661992

**Модуль генерации кремний-органических аэрогелей с  
закрытыми порами**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Российский  
химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»  
(РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Лебедев Игорь Витальевич (RU), Иванов Святослав  
Игоревич (RU), Тыртышников Андрей Юрьевич (RU),  
Меньшуткина Наталья Васильевна (RU)*

Заявка № 2017619053

Дата поступления 07 сентября 2017 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 25 октября 2017 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев