

Polymeric Aerogels: Preparation, Properties and Applications

Mehdi Haj, Hassan Fattahi*, Yones Mosaei Oskoei
North-West Institute of Science and Technology, Malek-ashtar University of
Technology, Urmia, Iran

Received: 10 August 2014, Accepted: 7 September 2014

Abstract

Aerogels are nanostructured materials with the lowest density compared to other materials and according to their composition; they have special applications in different fields. Aerogels are synthesized in a first step by low-temperature traditional sol-gel chemistry. While in the final step most wet gels are dried by evaporation to produce xerogels, aerogels are dried by other techniques, essentially supercritical drying. These materials with bulk density of 0.003-0.35 g/cm³ are known as the lightest solid materials. Also, aerogels have the lowest thermal conductivity in comparison with other solid materials. Some polymeric nanoaerogels are: resorcinol-formaldehyde, polyurethane, cellulosic, cross-linked polymer and biopolymer-containing aerogels. Depending on the synthesis process, structure, physical and mechanical properties, these nanomaterials can be used in various industries including electronics, optics, mechanics, aerospace, medical, pharmaceutical and etc. In this paper, the aerogel production procedure is briefly reviewed and then types of polymeric aerogels, their synthesis, properties and special applications are summarized.

Key Words

polymeric aerogel,
resorcinol-formaldehyde,
natural polymer,
carbon aerogel,
sol-gel

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: fattahi@mut.ac.ir

ایروژل‌های پلیمری: تهیه، خواص و کاربردها

مهدی حج، حسن فتاحی*، یونس موسائی اسکوئی

ارومیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری شمال غرب

دریافت: ۱۳۹۳/۵/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۱۶

ایروژل‌ها موادی با ساختار نانو محسوب می‌شوند که کمترین چگالی را نسبت به سایر مواد به خود اختصاص داده‌اند. با توجه به ساختار و ترکیب این مواد، آنها دارای کاربردهای ویژه‌ای در زمینه‌های مختلف هستند. در مرحله اول، ایروژل‌ها با شیمی متداول سل-ژل و در دمای کم سنتز می‌شوند. در مرحله نهایی، که اغلب ژل‌ها با تبخیر معمولی خشک شده و زروژل‌ها تولید می‌شوند، ایروژل‌ها با فرایند خشک کردن ابربحرانی خشک می‌شوند. این مواد با چگالی حجمی معادل $0.3-0.35 \text{ g/cm}^3$ به عنوان سبک‌ترین مواد جامد شناخته شده‌اند. همچنین، ایروژل‌ها نسبت به سایر مواد جامد، کمترین مقدار رسانندگی گرمایی را دارند. ایروژل‌های پلیمری دسته‌ای از ایروژل‌ها هستند که براساس ترکیب شیمیایی به چند دسته از جمله زورسینول-فرمالدهید، پلی‌یورتان، سلولوزی، پلیمرهای دارای پیوند عرضی و ایروژل‌های حاوی زیست‌پلیمرها تقسیم‌بندی می‌شوند. بسته به نوع فرایند، ساختار و خواص فیزیکی و مکانیکی ایجاد شده، این نانومواد می‌توانند در صنایع مختلف از جمله الکترونیک، اپتیک، مکانیک، هوافضا، پزشکی و دارویی و سایر صنایع استفاده شوند. در این مقاله، ابتدا به طور اجمالی به فرایند کلی تولید ایروژل‌ها و سپس به انواع ایروژل‌های پلیمری، فرایندهای تولید، خواص آنها و در نهایت به کاربردهای ویژه این نانومواد اشاره شده است.

چکیده



مهدی حج



حسن فتاحی



یونس موسائی اسکوئی

واژگان کلیدی

ایروژل پلیمری،
زورسینول-فرمالدهید،
پلیمر طبیعی،
ایروژل کربنی،
سل-ژل

مقدمه

اول رشد اتصالات ذرات با رسوب‌دهی مجدد سیلیکای حل شده از سطح ذرات روی اتصالات بین ذرات اثر می‌گذارد. دوم، اثر انحلال ذرات کوچکتر و رسوب روی ذرات بزرگتر است. این دو سازوکار همزمان، اما با سرعت‌های متفاوت عمل می‌کنند [۵]. خشک کردن ژل مرحله‌ای بحرانی است. انقباض ژل‌ها در طول مرحله خشک کردن با فشار مویبندی کنترل می‌شود. گرادیان فشار مویبندی داخل حفره‌ها، باعث آسیب مکانیکی می‌شود. کشش مویبندی در طول مرحله خشک کردن ممکن است به ۲۰۰-۱۰۰ MPa برسد که منجر به افت حجمی و ترک خوردگی می‌شود.

انواع ایروژل‌های پلیمری

ایروژل‌های رزورسینول - فرمالدهید

برای نخستین بار، ایروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید (RF) از واکنش پلیمر شدن تراکمی رزورسینول با فرمالدهید در محیط آبی با استفاده از Na_2CO_3 (به عنوان کاتالیزور) سنتز و ژل‌های مرطوب با CO_2 ابربحرانی خشک شدند.

پلیمر رزورسینول-فرمالدهید به عنوان یک رزین فنولی طبقه‌بندی می‌شود. در واقع، محصولات تراکمی فنول-فرمالدهید اولین پلیمرهای سنتزی هستند که در اوایل قرن بیستم با نام تجاری باکالیت معرفی شدند. از این رو، شیمی رزین فنولی که اطلاعات بسیار گسترده‌ای درباره آن وجود دارد، می‌تواند برای درک شیمی سنتز ایروژل RF استفاده شود. در مرحله اول، رزورسینول با فرمالدهید واکنش داده و رزورسینول هیدروکسی‌متیل‌دار شده را تشکیل می‌دهد. در مرحله دوم، گروه‌های هیدروکسی‌متیل با یکدیگر متراکم می‌شوند تا خوشه‌های نانومتری تشکیل شوند. سپس، این خوشه‌ها با شیمی مشابهی دارای پیوند عرضی شده و ژل تشکیل می‌شود. تشکیل خوشه‌ها با پارامترهای سل-ژل مختلف مانند دما، pH و غلظت واکنشگرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. اگرچه اولین ایروژل RF با واکنش پلیمر شدن تراکمی رزورسینول و فرمالدهید در محیط آبی و در مجاورت کاتالیزور سدیم کربنات سنتز شد [۶]، در حال حاضر منابع علمی مختلفی وجود ایروژل‌های بر پایه فنول و فرمالدهید را نشان می‌دهند [۷].

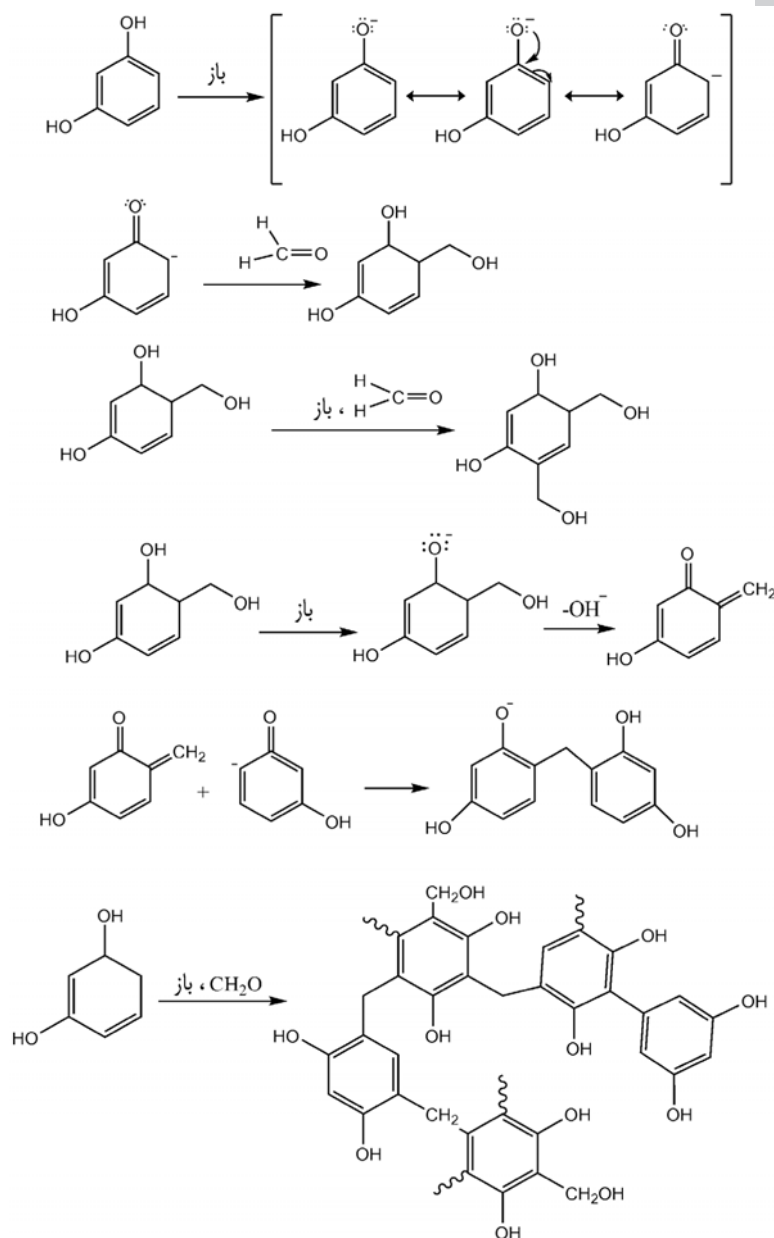
واکنش رزورسینول و فرمالدهید غالباً منجر به تشکیل پل‌های متیلن بین دو مولکول رزورسینول می‌شود. دلیل آن مربوط به واکنش‌پذیری بیشتر رزورسینول است. این ماده مونومری سه‌عاملی است که می‌تواند به سه‌اکی والان از فرمالدهید اضافه شود. مشتقات رزورسینول استخلاف شده با تشکیل متراکم می‌شوند. سپس، نانوخوشه‌ها از راه گروه‌های $\text{CH}_2\text{-OH}$ موجود در سطح دارای

ایروژل‌ها را می‌توان به عنوان موادی با کمترین چگالی نسبت به هر ماده شناخته شده دیگر، تعریف کرد. اصولاً ایروژل ژلی خشک با چگالی کم، تخلخل زیاد با چارچوب جامد است که قطر حفره‌ها در محدوده ۱ تا ۱۰۰ nm است. ایروژل‌ها بیشتر به دلیل چگالی بسیار کم مورد توجه قرار گرفته‌اند. چگالی این مواد در محدوده $0.011-0.05 \text{ g/cm}^3$ است. فناوری تولید ایروژل‌ها بر پایه فرایند شیمیایی سل-ژل است که به خودی خود جدید نیست. آنچه که از اهمیت بسزایی برخوردار است، بهینه‌سازی فرایند تولید ایروژل (فرایند سل-ژل) و قابلیت تولید محصولات ترکیبی جدید از این مواد است. واژه ایروژل بیشتر به ساختار داخلی تا به نوع مواد آن منسوب می‌شود. بنابراین، ساخت ایروژل‌ها از مواد اولیه مختلف امکان‌پذیر است. ایروژل‌ها و فرایندهای تولید آنها متناسب با کاربردهای ویژه بسیار متنوع و متغیراند [۱،۲].

خلاصه‌ای از فرایند تولید ایروژل‌ها

ایروژل‌ها دارای شبکه جامد نانوساختاری هستند که با واکنش به حالت مایع ناشی از فرایند پلیمر شدن، موجب تشکیل پیوند بین اتم‌های آزاد شده از مولکول‌های پیش‌ماده می‌شود. ذرات جامد کلونیدی سیلیسی پراکنده (برای مثال نانوذرات با اندازه زیر $1 \mu\text{m}$) یا اولیگومرهای خطی در مراحل اولیه فرایند سل-ژل تشکیل می‌شوند. در مرحله دوم، این ذرات اولیه که هنوز در حلال مایع قرار دارند، می‌توانند به یکدیگر متصل شده و ساختار ژلی با شبکه سه‌بعدی تشکیل دهند که در یک ظرف محدود شده است. دگرگونی‌های پی‌درپی و تبدیل سل به ژل موجب فرایند ژل شدن می‌شود. تغییر ناگهانی از مرحله مایع به جامد، استحاله سل-ژل نامیده می‌شود. ژل‌های به دست آمده، به‌عنوان کلونیدی یا پلیمری شناخته می‌شوند. این ژل به نوع ذرات تشکیل دهنده شبکه و اینکه این ذرات به شکل نانو یا خطی (مانند پلیمر) هستند، بستگی دارد [۳،۴]. از پارامترهایی که روی خواص ایروژل نهایی اثرگذار است، نوع حلال استفاده شده است. معمولاً این حلال نوعی الکل است، ولی می‌تواند استون یا اتیل استواستات نیز باشد.

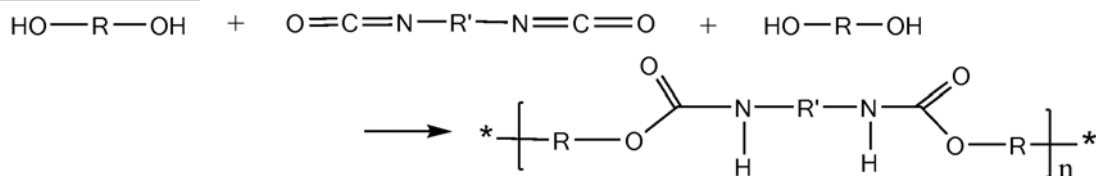
پارامترهایی نظیر اندازه ذرات اصلی، توزیع اندازه تخلخل‌ها و چگالی، در نانوساختار کردن ژل نهایی نقش بسزایی دارند. پیرسازی ژل، پیش از خشک کردن به استحکام ساختار آن کمک می‌کند و خطر شکستن آن را کاهش می‌دهد. در این مرحله، برخی واکنش‌های تشکیل ژل کامل می‌شود. در طول مرحله پیرسازی، دو سازوکار مختلف ممکن است بر ساختار و خواص ژل اثر کند.



طرح ۱- سازوکار سنتز ایروژل‌های RF کاتالیز شده با باز [۲].

(اندازه حفره‌های کوچک‌تر از ۵۰ nm) و مساحت زیاد دارند، این ایروژل‌ها برای گستره وسیعی از کاربردها مانند جداسازی (نظیر کروماتوگرافی مایع کارآمد، HPLC)، مواد ذخیره‌کننده هیدروژن، پیل سوختی، آندهای باتری‌های لیتیومی و الکترودهای ابرخازن‌ها در نظر گرفته می‌شوند [۱۰، ۱۱]. این تنوع گسترده از پتانسیل و کاربردهای موجود تا حد زیادی مربوط به خواص قابل تنظیم ایروژل‌های کربنی RF است. خواص قابل تنظیم ایروژل‌های کربنی RF مانند مساحت سطح، حجم و توزیع اندازه حفره به راحتی مربوط به شرایط سنتز و فراورش هستند که طیف گسترده‌ای از مواد نانوساختار را با ویژگی‌های بی‌نظیر تولید می‌کنند.

پیوند عرضی می‌شوند. معمولاً برای کاتالیز بازی، واکنش در محیط آبی و در مجاورت سدیم کربنات یا یک کاتالیزور بازی مشابه انجام می‌گیرد. ژل شدن به گرما دادن تا دمای زیاد و به مدت زمان طولانی نیاز دارد [۸، ۹]. طرح ۱ سازوکار سنتز ایروژل‌های زوروسینول-فرمالدهید را در محیط بازی نشان می‌دهد. ایروژل‌های زوروسینول-فرمالدهید، پیش‌ماده‌های تهیه ایروژل‌های کربنی هستند. ایروژل‌های کربنی در اثر پیرولیز (یا کربنی شدن) ایروژل‌های RF در اتمسفر خنثی تهیه می‌شوند. از آنجا که ایروژل‌های کربنی ترکیبی از رسانایی الکتریکی را با خواص نوعی ایروژل‌ها مانند چگالی کم، ساختار نیمه‌متخلخل باز



طرح ۲- تشکیل یورتان با واکنش‌های (پلیمر شدن) تراکمی خطی دی‌ال‌ها با ایزوسیانات‌ها [۲].

رزورسینول-فرمالدهید، ژل‌های مرطوب پلی‌یورتان نیز از مسیر پلیمر شدن تراکمی سنتز می‌شوند. در ادامه، ایروژل‌ها معمولاً با خشک کردن سیال ابربحرانی ژل‌های مرطوب آلی سنتز می‌شوند [۱۸].

واکنش‌های شیمیایی درگیر در فرایند سل-ژل، مشابه واکنش‌هایی است که منجر به پلی‌یورتان‌های استاندارد می‌شود. پیش‌ماده‌ها شامل پلی‌ال‌ها (گاهی پلی‌ال‌های طبیعی مانند اریتریتول یا ساکاروز) هستند و عمل پیوندزنی عرضی با استفاده از ایزوسیانات‌های چندعاملی انجام می‌شود (طرح ۲). سرعت تراکم به شدت وابسته به نوع الکل است. پلی‌ال‌های نوع اول تقریباً ده مرتبه سریع‌تر از پلی‌ال‌های با گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم واکنش می‌دهند [۱۹، ۲۰]. واکنش‌ها در حلال‌های آلی (عمدتاً دی‌متیل سولفوکسید، DMSO) انجام می‌گیرند و با کاتالیزورهای استاندارد استفاده شده در سنتز پلی‌یورتان‌ها مانند نمک‌های فلزی و آمین‌های نوع سوم کاتالیز می‌شوند.

ایروژل‌های سلولوزی

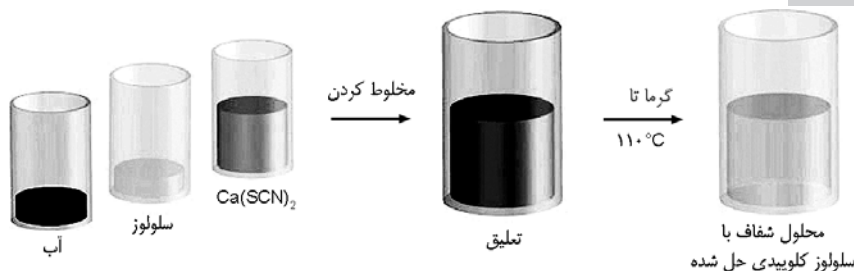
سلولوز و مشتقات آن یک درشت‌مولکول خطی طبیعی است که سالانه به مقدار زیادی در حدود یک میلیارد تن عمدتاً توسط گیاهان تولید می‌شود. سلولوز در داخل رشته‌ها و لیفچه‌ها سازمان‌دهی شده و نواحی بلوری و بی‌شکل با یکدیگر مخلوط می‌شوند. اگرچه سلولوز آبدوست بوده و در آب به مقدار قابل توجهی متورم می‌شود، ولی در آب و اغلب حلال‌های آلی نامحلول است. با این حال، سلولوز زیست‌تخریب‌پذیر است، از این‌رو ایروژل‌های سلولوزی می‌توانند به عنوان مواد سبز در نظر گرفته شوند. پلیمر سلولوزی می‌تواند با اسیدهای غلیظ و در دماهای زیاد به واحدهای گلوکوز شکسته شود. از آنجا که سلولوز از نظر شیمیایی بسیار پایدار است، تولید ایروژل‌ها از آن نیاز به فناوری یا فرایندی دارد که سلولوز را به لیفچه‌های اولیه یا حتی زنجیرهای پلیمری تفکیک کند، بدون اینکه عمل تخریب یا مشتق‌سازی انجام شود. سپس این اجزا، مجدداً به یک ژل متخلخل با چگالی کم تبدیل می‌شوند که می‌توان آن را خشک کرد تا ایروژل‌های با ساختار سه‌بعدی تولید

تلاش برای حصول و تنظیم ویژگی‌های فیزیکی مورد انتظار، منجر به ایجاد زمینه جدیدی از ایروژل‌های آلی شده است که با مواد خام و خواص مشابه رزورسینول و فرمالدهید تهیه می‌شوند. الزامات اصلی برای یک ایروژل آلی، شامل وجود مونومرهای چندعاملی و قابلیت حصول چگالی پیوند عرضی زیاد است. منابع علمی متعددی ایروژل‌های آلی فنول-فورفورال را به عنوان جایگزین ارزان‌تری برای ایروژل‌های RF مطرح کرده‌اند [۱۲، ۱۳]. رنگ قرمز تیره ایروژل‌های RF به‌کارگیری آنها را در کاربردهای نوری مشخص محدود می‌کند، زیرا در این کاربردها موادی مورد نیازند که نور را عبور دهند یا بی‌رنگ باشند. این نیاز ویژه منجر به توسعه ایروژل‌های ملامین-فرمالدهید شده است [۱۴]. همانند RF، ایروژل‌های ملامین-فرمالدهید (MF) سبک وزن و فوق‌العاده متخلخل هستند.

از جمله سایر ایروژل‌های آلی که اخیراً توسط ناصری و همکاران [۱۵] به عنوان جایگزین ایروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید در نظر گرفته شده، ایروژل فنول-فرمالدهید است. در این کار پژوهشی، برای ارائه راهکار جدید کاهش قیمت و زمان در فرایند ساخت ایروژل‌های نووالاک، واکنش اولیگومر نووالاک با هگزامین به عنوان ماده ارزان‌قیمت بررسی شده است. آنها انجام پلیمر شدن در محیط اشباع از بخار حلال را برای کاهش زمان فرایند به عنوان روش جدیدی برای غلبه بر محدودیت دمای پلیمر شدن در روش سل-ژل پیشنهاد کرده‌اند. نتایج این پژوهش نشان داده است، با انجام پلیمر شدن در محیط اشباع از بخار حلال در مقایسه با روش مرسوم، زمان لازم برای ساخت ژل از ۵ روز به ۵ ساعت کاهش می‌یابد و هیچ نوع جمع‌شدگی نیز در مرحله خشک کردن ژل در شرایط محیط مشاهده نمی‌شود.

ایروژل‌های پلی‌یورتان

طی سال‌های اخیر، استفاده از ایروژل‌های پلی‌یورتان در عایق‌کاری گرمایی توسعه یافته است. این نوع ایروژل‌ها کاربردهای دیگری را نیز داشته‌اند، مثلاً به عنوان پیش‌ماده برای کربن‌های نانو ساختار نیز در نظر گرفته شده‌اند [۱۶، ۱۷]. در مقایسه با ایروژل‌های مشابه مانند



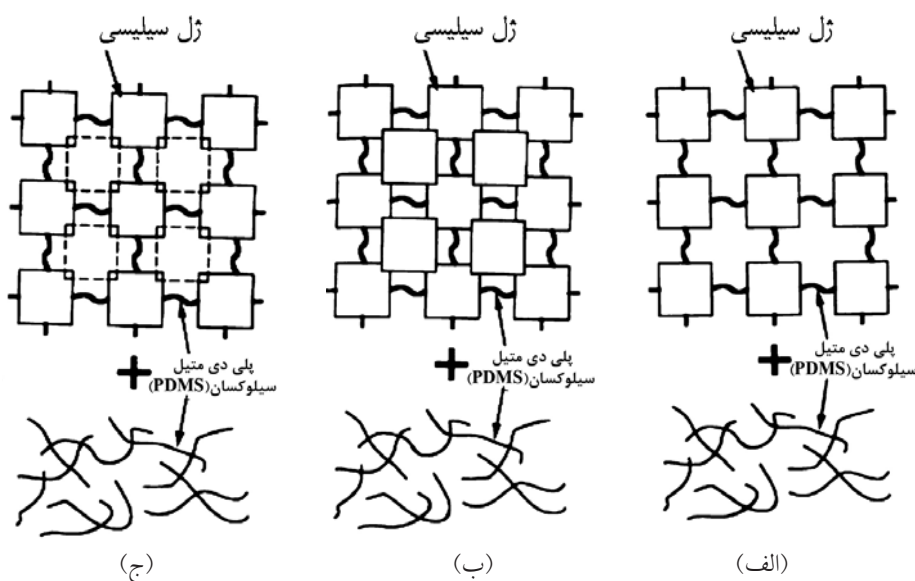
شکل ۱- فرایند توسعه یافته برای تولید ایروژل‌های سلولوز [۲].

شوند. متحمل یک انتقال سل-ژل برگشت‌پذیر در دمای حدود 80°C می‌شود [۲۱، ۲۲].

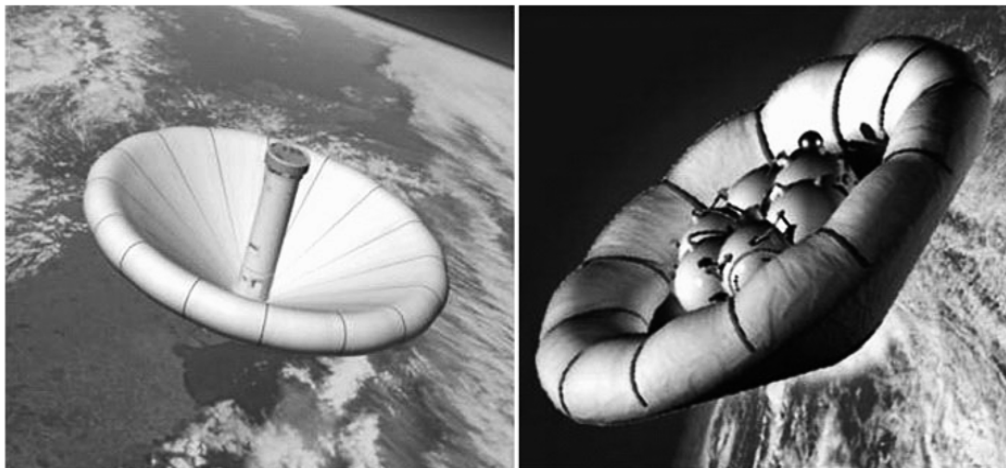
ایروژل‌های پلیمری پیوند عرضی یافته

ایروژل‌ها می‌توانند در اثر ترکیب با پلیمرها و افزایش استحکام کششی، بسیار قوی‌تر شوند. پلیمرها به مواد سل-ژل سیلیسی به منظور حل مشکل انقباض و ترک‌برداری حین خشک کردن، اضافه می‌شوند. ژل‌های مرطوب طی خشک شدن در فشار محیط دچار انقباض زیادی می‌شوند. انقباض موجب ایجاد تنش شده و باعث ایجاد ترک می‌شود. در نتیجه کیفیت زروژل‌های نهایی را کاهش می‌دهد. ترکیب‌های پلیمر/سل-ژل به منظور رفع مشکل انقباض و ترک‌برداری حین خشک شدن بررسی شده‌اند. مشخص شده است، این مواد از نظر اپتیکی شفاف هستند. این خاصیت، انجام پژوهش‌های بیشتر را در باره کاربردهای اپتیکی ترکیب‌های پلیمر/سل-ژل امکان‌پذیر کرده است [۲۳].

در شکل ۱ یکی از روش‌های سنتز این نوع ایروژل‌ها که توسط Jin و همکاران ارائه شده، آمده است [۲۱]. در این روش از ایزوسیانات‌ها استفاده نمی‌شود و سلولوز خام نیمه‌بلوری است. همچنین، شکل‌شناسی آن می‌تواند با ترکیبی از نواحی کاملاً بلوری و غیربلوری توضیح داده شود. برای تهیه ژل‌های سلولوز لازم است تا شکل‌شناسی سلولوز و الیاف آن تغییر داده شود. این کار با استفاده از حلال مناسب قابل دستیابی است [۲۲]. حلال باید قابلیت شکستن شبکه گسترده پیوندهای هیدروژنی در زنجیر پلیمر سلولوز را بدون القای واکنش‌های جانبی داشته باشد. Jin و همکاران از ذوب نمک هیدرات به عنوان عامل انحلال استفاده کرده‌اند که مخلوطی از آب و $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ با ترکیبی نزدیک به عدد کوئوردیناسیون کاتیون نمک $(\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ است. محلول داغ کلسیم تیوسیانات و آب با نسبت $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ برابر 1.4 mol/mol دارای دمای ذوبی در حدود $110-120^{\circ}\text{C}$ است و



شکل ۲- سه مدل Mackenzie برای کامپوزیت‌های پلیمر/سل-ژل دسته دوم: (الف) مدل I، (ب) مدل II و (ج) مدل III [۲۴].



شکل ۳- کاهش سرعت قابل تورم استفاده شده در فضاپیما [۲۹].

خواص مکانیکی ضعیف و شکنندگی زیاد آنها، بسیار محدود است [۲۷]. تقویت ایروژل‌های سیلیسی با واکنش پلیمر با سطح سیلانول به منظور ایجاد پوشش روی سازه سیلیسی، روش مؤثری برای افزایش استحکام مکانیکی ایروژل‌های خام و تقویت نشده است. این در حالی است که تخلخل این ایروژل‌های تقویت شده پلیمری و خواص عایقی آنها حفظ می‌شود [۲۵]. ترکیب یک آمین روی سطح اجزای ژل سیلیسی با واکنش تترائلوکوسی سیلان با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکوسی سیلان (APTES) باعث تقویت با اولیگومرهای محدود شده با اپوکسی یا سیانواکریلات می‌شود [۲۸]. همچنین، واکنش‌پذیری سطح سیلیس را با ایزوسیانات‌ها افزایش می‌دهد. از کاربردهای ایروژل‌های انعطاف‌پذیر، استفاده در کاهش سرعت قابل تورم (شکل ۳) به منظور کاهش سرعت فضاپیما هنگام ورود به جو زمین و جلوگیری از سقوط است.

ایروژل‌های کربنی پلیمری

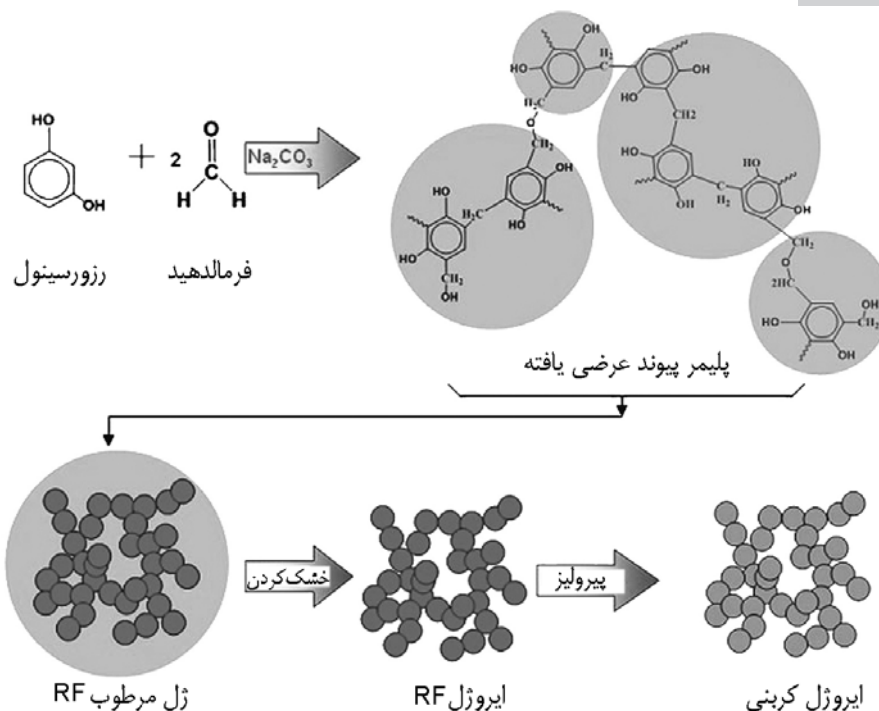
ایروژل‌های کربنی پلیمری دسته خاصی از ایروژل‌ها هستند که از پیرولیز پیش‌ماده‌های آلی مشتق می‌شوند. ایروژل‌های کربنی [۵] از سامانه زوروسینول- فرمالدهید، ملامین- فرمالدهید، فنول- فورفورال (PF)، پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌یورتان تهیه می‌شوند. همان‌طور که سازوکار واکنش در شکل ۴ نشان می‌دهد، ژل‌های مرطوب RF معمولاً از راه فرایند سل-ژل با واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی زوروسینول و فرمالدهید در محیط آبی و کاتالیزور سدیم کربنات تهیه می‌شوند [۳۰]. ایروژل‌های کربنی نیز با پیرولیز پیش‌ماده‌های اصلی در داخل یک کوره لوله‌ای تحت جریان گاز آرگون (۰/۵-۰/۳ L/min) در دمای حدود ۱۰۵۰°C به دست می‌آیند. از کاربردهای مهم ایروژل‌های کربنی، کاربرد آنها در

با توجه به ارتباط شیمیایی بین پلیمر و اطراف شبکه سیلیسی، کامپوزیت‌های پلیمر/سل-ژل در دو دسته قرار می‌گیرند. در مواد دسته اول، شبکه پلیمری و معدنی به طور کامل مستقل از یکدیگرند. پیوند کووالانسی بین آنها وجود ندارد و برهم‌کنش‌ها فقط شامل نیروهای واندروالس و الکتروستاتیک یا پیوندهای هیدروژنی است. در مواد دسته دوم، بین اجزای پلیمری و معدنی پیوند کووالانسی برقرار است [۲۴].

مواد دسته دوم به سه مدل ممکن تقسیم‌بندی شده‌اند که نمایی از این تقسیم‌بندی در شکل ۲ به نمایش درآمده است. در مدل I، ذرات سیلیسی از هم جدا بوده، ولی با اتصالات پلیمری به یکدیگر متصل‌اند. در مدل II، همه ذرات سیلیسی دو به دو با یکدیگر و با ذرات میان‌نشین تشکیل یک شبکه پیوسته می‌دهند. مدل III، شامل یک حالت میان I و II است که تعدادی از ذرات سیلیسی به یکدیگر وصل بوده و تشکیل خوشه‌هایی می‌دهند که اتصالات کووالانسی بین ذرات سیلیس در خوشه‌ها و میان آنها برقرار است [۲۴].

ایروژل‌های پیوند عرضی یافته نسبت به سیلیس خالص خاصیت آبدوستی بسیار کمتری دارند. به عنوان مثال، نمونه‌های یکپارچه با چگالی توده $\rho_b = 0.45 \text{ g/cm}^3$ تقریباً ۸٪ w/w آب را در طول ۳ روز با در معرض قرار گرفتن در محیط مرطوب، به خود جذب می‌کند. در حالی که شبکه سیلیس طبیعی که ایروژل‌هایی با $\rho_b = 0.2 \text{ g/cm}^3$ تشکیل می‌دهند، تقریباً ۶۵٪ w/w آب جذب می‌کند [۲۵].

به دلیل ترکیب خواصی همچون چگالی کم، تخلخل و مساحت زیاد و منافذ در حد نانو، ایروژل‌های سیلیسی دارای کاربردهای زیادی از جمله عایق‌های گرمایی، آکوستیکی، اپتیکی، کاتالیزوری و سامانه‌های کروماتوگرافی هستند [۳، ۲۶]. ولی، کاربردهای ایروژل‌های یکپارچه در هوافضا، صنایع و زندگی روزمره به دلیل



شکل ۴- سازوکار واکنش سنتز ژل‌های مرطوب ایروژل‌ها و ایروژل‌های کربنی رزورسینول-فرمالدهید [۲،۳۱].

اسید و آلزینیک اسید، گروه‌های آویزان -COOH و -OH وجود دارند.

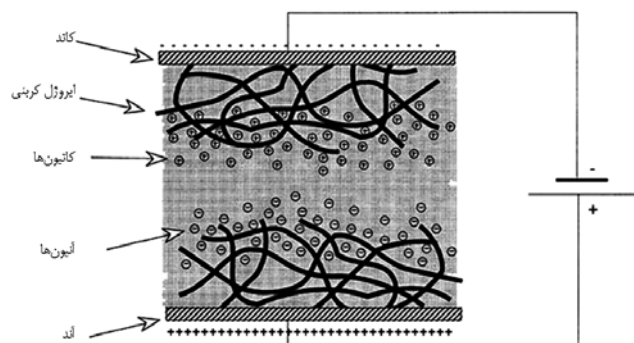
ایده تلاش برای سنتز ایروژل‌های کیتوسان-سیلیکا در اواخر ۱۹۹۰ توسط گروه پژوهشی در دانشگاه براون و آزمایشگاه ملی Lawrence Berkeley، آغاز شد. با وارد کردن کیتوسان و ترکیبات حاصل از سیلیکا مثل تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، ایروژل‌های ترکیبی در شرایط اسیدی تشکیل می‌شوند. این شرایط منجر به باز شدن ساختار سیلیکا می‌شود. کیتوسان در این شرایط دارای ساختار پیچشی تصادفی است (شکل ۶). بنابراین، می‌تواند در سرتاسر ساختار باز سیلیکا وجود داشته باشد. نمایی از این موضوع در شکل ۷ نشان داده شده است. در این شکل، خطوط پهن

ابرخازن‌هاست. اصولاً ایروژل‌ها به عنوان الکتروود دوگانه در ابرخازن‌ها کاربرد دارند. آنها مقاومت الکتریکی کمی در حدود $10^{-3} \Omega$ دارند. ظرفیت ویژه ایروژل‌های کربنی مشتق شده از ایروژل‌های آلی رزورسینول-فرمالدهید حدود 45 F/g در الکترولیت آبی است. مشکل اصلی از دید شیمی در این باره، قرار دادن برگشت‌پذیر مقدار زیادی از حامل‌های بار الکتریکی در شبکه ایروژل است. ایروژل‌های کربنی حاصل از پیرولیز ایروژل‌های پلی‌آکریلونیتریل می‌توانند به ظرفیت ویژه حدود 130 F/g در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید 5 M برسند. شکل ۵ نمایی از به‌کارگیری ایروژل‌های کربنی را در ابرخازن‌ها نشان می‌دهد [۳۲].

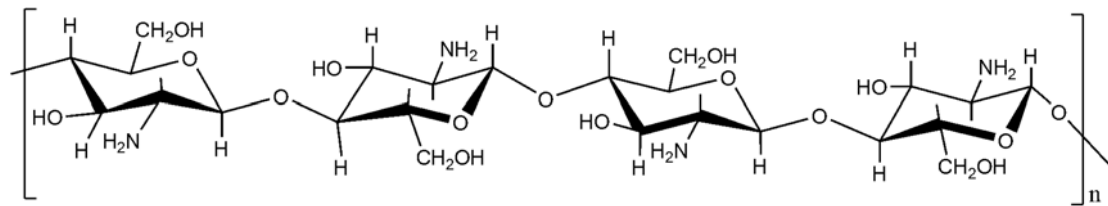
ایروژل‌های دارای زیست‌پلیمرها

دسته‌ای از ایروژل‌های هیبریدی آلی-معدنی، ترکیب زیست‌پلیمرهای آلی سیلیکاست. مهم‌ترین ایروژل‌ها در این گروه، شامل ترکیب کیتوسان یا سایر پلی‌ساکاریدهای حاوی گروه‌های عاملی هستند که به آنها قابلیت برهم‌کنش دوطرفی با ترکیبات ایروژلی مبتنی بر سیلیکا و ترکیباتی را می‌دهد که بعداً اضافه می‌شوند.

دسته دیگر می‌تواند یون‌های فلزی یا گستره‌هایی باشد که با NH_2 یا گروه‌های -OH- کربوهیدرات‌ها واکنش داده یا کوئوردینانس شود (درباره کیتوسان). برای پلی‌ساکاریدهای پکتیک



شکل ۵- ایروژل کربنی دولایه‌ای در ابرخازن‌ها [۳۲].



شکل ۶- ساختار کیتوسان به عنوان یک کیتین کاملاً آسیل زدایی شده [۳۳].

هستند. به خاطر سمیت کم، پلی ساکاریدهایی مانند نشاسته و آلژینات افزودنی‌های کاملاً متداول در فرمول‌بندی‌های غذایی و دارویی هستند. ترکیب ویژگی‌های ساختاری برجسته ایروژل‌ها با سازگاری فیزیولوژیکی و دسترسی به پلی ساکاریدها منجر به سامانه‌های رهش دارو با پتانسیل زیاد می‌شود. برای آلژینات [۳۶] و نشاسته [۳۷] امکان تولید ساختارهای کاملاً متخلخل به وسیله خشک کردن ابربحرانی با CO_2 گزارش شده است. بارگیری ایروژل‌های پلی ساکارید با داروها و رهش آنها اخیراً مطالعه شده است [۳۸]. مشابه ایروژل‌های سیلیکا، دو روش مختلف بارگیری استفاده شده است:

الف- افزایش دارو در حین آب‌گیری، پیش از استخراج CO_2 . محلول نهایی با محلول الکلی اشباع شده دارو که عمل بارگیری از آن اتفاق می‌افتد، جایگزین می‌شود و

ب- جذب داروی حل شده در CO_2 ابربحرانی پس از تکمیل استخراج CO_2 .

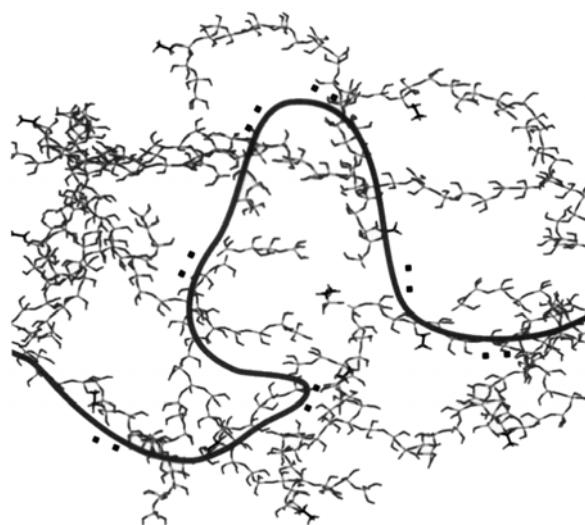
دو نوع مختلف نشاسته، نشاسته سیب‌زمینی و نشاسته اصلاح شده Eurylon 7 و دو نوع مختلف دارو، ایبوپروفن و پاراستامول استفاده شدند.

سیتیک‌های رهایش ترکیب‌های مختلف دارو-ماتریس، همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، کاملاً متمایز هستند. رهایش پاراستامول از هر دو نوع ایروژل نشاسته پس از ۲ ساعت مشابه پاراستامول خالص کامل می‌شود. در مقابل، رهایش ایبوپروفن وابسته به منبع نشاسته است، یک رهش سریع و مدت‌دار می‌تواند به ترتیب برای ایروژل‌های Eurylon 7 یا نشاسته سیب‌زمینی به دست آید. از آنجا که ایبوپروفن در مقیاس مولکولی جذب می‌شود، رهش آن وابسته به نوع ماتریس است. به علاوه، مقدار انحلال ایبوپروفن در یک pH مشخص بسیار کوچک‌تر از مقدار انحلال پاراستامول است. بنابراین، اختلاف سیتیک‌های رهایش در این بازه زمانی واضح‌تر است. ساختار ایروژل‌های Eurylon 7 به خاطر خواص مکانیکی ضعیف، نسبتاً سریع منقبض شده و باعث رهایش بسیار سریع ایبوپروفن می‌شود.

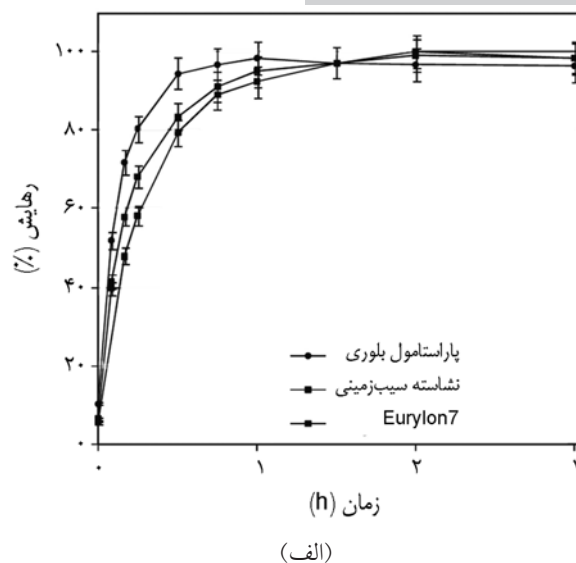
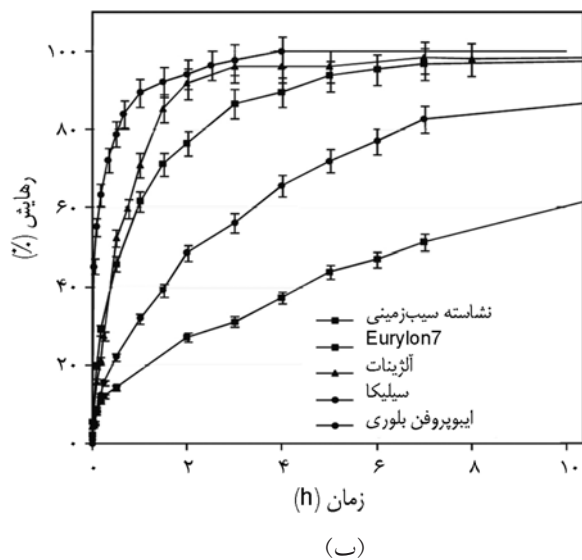
نشان دهنده کیتوسان و نقاط مربعی نمایانگر جفت الکترون‌های غیرپیوندی روی گروه‌های آمین هستند. این گروه‌های آمین و در دسترس بودن فیزیکی آنها، نوع واکنش‌های قابل انجام ایروژل‌های کیتوسان-سیلیکا را معین می‌کنند.

برای صنایع دارویی، در اغلب موارد زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری ضروری هستند. متأسفانه ایروژل‌های سیلیکا زیست‌سازگارند، ولی زیست‌تخریب‌پذیر نیستند. این نیاز می‌تواند با ماتریس‌های ساخته شده از مواد آلی رفع شود. بارگیری ایروژل‌های آلی با مواد دارویی توسط نویسنده‌های مختلف به شکل ثبت اختراع گزارش شده است. Berg و همکاران بارگیری ایروژل‌های آلی (رزورسینول-فرمالدهید) را با تستسترون آدیپات و ۵-فلوئورواوراسیل شرح داده‌اند. Lee و Gould [۳۵] ایروژل‌های آلی را با داروهایی مانند متادون و نالتکسون با روش هم‌ژل شدن، پیش از خشک کردن ابربحرانی بارگیری کرده‌اند. همچنین، ۵-فلوئورواوراسیل می‌تواند با این روش به داخل ایروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید وارد شود.

سایر ماتریس‌های امیدبخش برای رهایش دارو، پلی ساکاریدها



شکل ۷- یک مدل مفهومی از ایروژل کیتوسان-سیلیکا. خط پررنگ نشان دهنده کیتوسان است [۳۴].



شکل ۸- رهایش پاراستامول و ایوپروفن از ایروژل‌های پلی‌ساکارید در مقایسه با انحلال شکل بلوری (شرایط رهایش: روش ۳۸]. (pH=۷/۲ بافر فسفات در ۰/۲ M، ۳۷°C، Paddle

در حال حاضر، از چالش‌های موجود در تهیه این نوع ایروژل‌ها روش‌های خشک کردن زیر مرحله بحرانی آنهاست.

سلولوز از قدیمی‌ترین مواد در تهیه الیاف مورد استفاده در تولید پارچه‌هاست. ایروژل‌های سلولوزی متخلخل با رشته‌های نانوساختار برای اولین بار با استفاده از سل-ژل به طور یکپارچه به منظور به کارگیری در پارچه‌ها تهیه شده‌اند [۴۳، ۴۴]. انعطاف‌پذیری اولیه الیاف، استحکام، پایداری و ثبات در ایروژل‌های سلولوزی باعث شده است تا این نوع ایروژل‌ها به عنوان پارچه یا پوشش‌های عایق گرمایی مورد توجه قرار گیرند.

در ایروژل‌های پلیمری دارای پیوند عرضی، به دلیل ترکیب و مواد خاص استفاده شده، مواد شفافی تولید می‌شوند. در نتیجه این امکان به وجود می‌آید تا از ترکیب‌های پلیمر/سل-ژل در زمینه کاربردهای اپتیکی بیشتر استفاده شود. ایجاد پیوند عرضی در ایروژل‌های غیرسیلیکاتی و اثر چارچوب معدنی روی خواص این مواد به خاطر ساختار نیمه‌متخلخل آنها، خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیزوری به این ایروژل‌ها می‌دهد که موجب می‌شود تا برای استفاده در حسگرها، دی‌الکترونیک‌ها، جداسازها و کاتالیزورها در نظر گرفته شوند [۴۵]. همچنین، ایروژل‌های پلیمری پیوند عرضی یافته از دیدگاه حفاظت در برابر شوک‌های انفجاری حائز اهمیت هستند. این ایروژل‌ها قابلیت بسیار خوبی برای جذب امواج آکوستیک دارند و صدا را بهتر از یک اسفنج پلی‌یورتان در محدوده ۴۰۰ Hz تا ۵۰۰۰ Hz تضعیف می‌کنند. ایروژل‌های

برخی از خواص و کاربردهای ویژه انواع ایروژل‌های پلیمری

برخی از خواص ایروژل‌های RF مانند مساحت سطح، حجم تخلخل و توزیع اندازه تخلخل بستگی به شرایط سنتزی و فرایندی دارد که طیف گسترده‌ای از مواد نانوساختار با خواص منحصر به فرد را ایجاد می‌کنند. از جمله عوامل بسیار مهم که ویژگی‌های ایروژل‌های نهایی RF را معین می‌کند، نوع و غلظت کاتالیزور، pH سل و غلظت مونومرها در سل است. با تغییر pH سل، مساحت سطح و حجم تخلخل‌ها تغییر می‌یابد. در نهایت، این عوامل بر خواص مکانیکی ایروژل‌ها بسیار اثرگذار هستند. از جمله کاربردهای ایروژل‌های RF، استفاده در ساخت صافی‌های گازی و عایق‌های گرمایی و صوتی است. این نوع از ایروژل‌ها رسانندگی گرمایی بسیار کم در حدود ۰/۰۱۲ W/mK در شرایط محیطی نشان می‌دهند. این مقدار برای ایروژل‌های سیلیسی در حدود ۰/۰۱۶ W/mK گزارش شده است [۳۹، ۴۰]. همچنین، ایروژل‌های RF سفت‌تر و محکم‌تر از ایروژل‌های سیلیسی هستند. این موضوع باعث می‌شود تا عایق‌های گرمایی و جاذب‌های زیرقرمز بهتری از آنها ساخته شود [۴۱]. در نتیجه، می‌توان از این نوع ایروژل‌ها در نازل هواپیماهای جنگنده و موتور هلی‌کوپترها به منظور درمان ماندن از ردیابی موشک‌های گرمایی استفاده کرد.

پژوهش‌های انجام شده در باره ایروژل‌های پلی‌یورتان نشان می‌دهد، این نوع از ایروژل‌ها موادی بسیار سبک و دارای ساختار بسیار ریز با کاربردهای ویژه به عنوان عایق‌های گرمایی هستند [۴۲].

جدول ۱- خواص نانوایروژل‌های پلیمری.

مرجع	میانگین قطر حفره (nm)	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	چگالی (g/cm ³)	ایروژل‌های پلیمری
۴۹-۵۱	۱۰-۲۰	۳۰۰-۸۰۰	۰/۳-۰/۸	رزورسینول-فرمالدهید
۵۲،۵۳	۱۷-۲۰	۲۰۰-۲۵۰	۰/۱-۰/۳	پلی‌یورتان
۲،۵۴،۵۵	~۱۰۰	۱۸۰-۲۰۰	۰/۱-۰/۲	سلولوزی
۵۶-۵۸	~۵۰	۴۰۰-۱۰۰۰	۰/۰۳-۰/۶	کربنی (تهیه شده از ایروژل RF)
۵۹،۶۰	۴-۵	۸۰۰-۹۰۰	۰/۲-۰/۳	کیتوسان

می‌توان به ایروژل‌های پیوند عرضی یافته سیلیسی حاوی کیتوسان اشاره کرد که باعث می‌شود تا ترکیبات جاذب گاز را به درون لیاف و لباس‌ها وارد کرد و از آنها در محیط‌های شیمیایی خطرناک استفاده کرد. همچنین به دلیل ماهیت آبدوستی این مواد، می‌توان از آنها در پوشش‌های ویژه استفاده کرد.

برخی از خواص و ویژگی‌های انواع ایروژل‌های پلیمری به منظور مقایسه، در جدول ۱ آورده شده است.

نتیجه‌گیری

ایروژل‌ها مواد فوق‌سبکی هستند که از خواص مکانیکی، گرمایی، آکوستیکی و اپتیکی عالی برخوردارند. ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد، ناشی از ساختار نانو و روش تهیه آنهاست. در این مقاله، مراحل ساخت و خواص انواع ایروژل‌های پلیمری بررسی شده‌اند. این خواص بی‌نظیر باعث شده است تا ایروژل‌های پلیمری کاربردهای بسیار متعددی در صنایع مختلف از جمله هوافضا، الکترونیک، عایق‌کاری ساختمان، دارویی و پزشکی داشته باشند.

مراجع

- Soltan Dehghan M., Aerogel-From Technology to Application, Nanotechnology (In Persian), 11, 27-35, 2010.
- Aegerter M.A. and Prassas M., Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, Springer Science, New York, 2011
- Husing N. and Schubert U., Aerogel-Airy Materials: Chem-

پلیمری پیوند عرضی یافته سفت و محکم بوده و قابلیت جذب انرژی خیلی زیادی دارند. بنابراین از این مواد، می‌توان در ترکیب با ماده کولار به منظور کاهش چگالی سطحی زره‌های ضدگلوله و حفاظت مؤثر از نیروهای نظامی استفاده کرد.

ایروژل‌های کربنی پلیمری می‌توانند به عنوان الکتروود در سوپرکازن‌ها، باتری‌ها و پیل‌های سوختی به کار گرفته شوند. این قبیل ایروژل‌ها برای ذخیره انرژی زیاد در فضای کوچک بسیار کارآمد هستند و در ساخت تجهیزات الکتریکی که به ظرفیت انرژی زیاد و خواص ویژه‌ای از قبیل سرعت آزادسازی زیاد نیاز است، بسیار مؤثر و مفید هستند [۴۶،۴۷]. در یک پژوهش که اخیراً توسط کاظمی و همکاران [۴۸] انجام گرفته، برای بهبود کارایی حفاظت گرمایی ایروژل‌های کربنی، اثر افزودن ماده تغییر فاز منیزیم کلرید شش آبه مطالعه شده است. نتایج حاکی از آن است که استفاده از ماده تغییر فاز در درصد‌های کم اثر چندانی بر بهبود خواص گرمایی ایروژل کربنی ندارد. در حالی که با افزایش درصد ماده تغییر فاز، خواص گرمایی ایروژل بهبود می‌یابد.

ایروژل‌های حاوی زیست‌پلیمرها نیز دارای کاربردها و خواص ویژه‌ای هستند. افزون بر کاربردهای دارویی که به آنها اشاره شد،

istry, Structure and Properties, Angew. Chem. Int., 37, 22-45, 1998.

- Nakanishi K., Minakuchi H., Soga N., and Tanaka N., Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC, J. Sol Gel Sci. Technol., 13, 163-169, 1998.
- Soleimani Dorcheh A. and Abbasi M.H., Silica Aerogel; Syn-

- thesis, Properties and Characterization, J. Mater. Proc. Technol., 199, 10–26, 2008.
6. Pekala R., Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde, J. Mater. Sci., 24, 3221–3227, 1989.
 7. Wu D., Fu R., Sun Z., and Yu Z., Low-Density Organic and Carbon Aerogels from the Sol-Gel Polymerization of Phenol with Formaldehyde, J. Non-Cryst. Solids, 351, 915–921, 2005.
 8. Mulik S., Sotiriou-Leventis C., and Leventis N., Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, Chem. Mater., 19, 6138–6144, 2007.
 9. Mulik S., Sotiriou-Levetis C., and Leventis N., Acid-Catalyzed Time-Efficient Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels and Crosslinking with Isocyanates, Polym. Prepr., 47, 364–365, 2006.
 10. Berthon-Fabry S., Langohr D., Achard P., Charrier D., Djurado D., and Ehrburger-Dolle F., Anisotropic High-Surface-Area Carbon Aerogels, J. Non-Cryst. Solids, 350, 136–144, 2004.
 11. Farmer J., Fix D., Mack G., Pekala R., and Poco J., Capacitive Deionization of NH_4ClO_4 Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, J. Appl. Electrochem., 26, 1007–1018, 1996.
 12. Mendenhall R., Andrews G., Bruno J., and Albert D., Phenolic Aerogels by High-Temperature Direct Solvent Extraction, US Pat. 221520, 2000.
 13. Pekala R., Organic Aerogels from the Sol-Gel Polymerization of Phenolic-Furfural Mixtures, US Pat. 5476878 A 19951219, 1995.
 14. Wicks Z., Jones F., and Pappas S., Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 1, Applications, Properties, and Performance, Wiley, New York, 84–87, 1994.
 15. Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Razaghi Kashani M., Polymerization of Phenol Formaldehyde in Solvent-Saturated Vapor and Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Novalac Aerogel Produce, Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian), 26, 427-435, 2014.
 16. Biesmans G., Mertens A., Duffours L., Woignier T., and Phalippou J., Polyurethane Based Organic Aerogels and Their Transformation in to Carbon Aerogels, J. Non-Cryst. Solids, 225, 64–68, 1998.
 17. Guilminot E., Fischer F., Chatenet M., Rigacci A., Berthon-Fabry S., Achard P., and Chainet E., Use of Cellulose based Carbon Aerogels as Catalyst Support for PEM Fuel Cell Electrodes: Electrochemical Characterization, J. Power Sources, 166, 104–111, 2007.
 18. Perrut M. and Francais E., Process and Equipment for Drying Polymeric Aerogel in the Presence of a Supercritical Fluid, US Pat. 5,962,539, 1999.
 19. Woods G., The ICI Polyurethanes Book, Wiley, New York, 1990.
 20. Dieterich D. and Uhlig K., Polyurethanes., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, Weinheim, 2000.
 21. Jin H., Nishiyama Y., Wada M., and Kuga S., Nanofibrillar Cellulose Aerogels, Colloid. Surface. A: Physicochem., Eng. Aspects, 240, 63–67, 2004.
 22. Fischer S., Leipner H., Thummler K., Brendler E., and Peters J., Inorganic Molten Salts as Solvents for Cellulose, Cellulose, 10, 227–236, 2003.
 23. Hareid S., Anderson J., Einarsrud M.A., Hua D.W., and Smith D.M., Thermal and Temporal Aging of TMOS-Based Aerogel Precursors in Water, J. Non-Cryst. Solids, 185, 221–226, 1995.
 24. Hu Y. and Mackenzie J.D., Rubber-like Elasticity of Organically Modified Silicates, J. Mater. Sci., 27, 4415–4420, 1992.
 25. Zhang G., Dass A., Rawashdeh A.M.M., Thomas J., Council J.A., Sotiriou-Leventis C., Fabrizio E.F., Ilhan F., Vassilaras P., Scheiman D.A., McCorkle L., Palczer A., Johnston J.C., Meador M.A.B., and Leventis N., Isocyanate-Crosslinked Silica Aerogel Monoliths: Preparation and Characterization, J. Non-Cryst. Solids, 350, 152–164, 2004.
 26. Fricke J., Aerogels – Highly Tenuous Solids with Fascinating Properties, J. Non-Cryst. Solids, 100, 169–173, 1998.
 27. Parmenter K.E. and Milstein F., Mechanical Properties of Silica Aerogels, J. Non-Cryst Solids, 223, 179–189, 1998.
 28. Meador M.A.B., Fabrizio E.F., Ilhan F., Dass A., Zhang G., Vassilaras P., Johnston J.C., and Leventis N., Crosslinking Amine Modified Silica Aerogels with Epoxies: Mechanically Strong Lightweight Porous Materials, Chem. Mater., 17, 1085–1098, 2005.
 29. Aerogel applications, <http://spaceflightsystems.grc.nasa.gov/EFDP/STO/GCD/HIAD/>, 2013.
 30. Pekala R.W., Alviso C.T., Lu X., Gross J., and Fricke J., New Organic Aerogels based upon a Phenolic-Furfural Reaction, J. Non-Cryst. Solids, 188, 34–40, 1995.
 31. Czakkel O., Carbon Gels, http://doktori.bme.hu/bme_palya

- azat/hallgato/czakkel_orsolya/czakkel_orsolya_en/ index.html , 2010.
32. Gouerec P., Miousse D., Tran-Van F., and Dao L.H., Characterization of Pyrolyzed Polyacrylonitrile Aerogel Thin Films Used in Double-Layer Supercapacitors, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2, 221–226, 1999.
 33. Brack H.P., Tirmizi S.A., and Risen W.M. (Jr.), A Spectroscopic and Viscometric Study of the Metal Ion-Induced Gelation of the Biopolymer Chitosan, *Polymer*, 38, 2351–2362, 1997.
 34. Risen W.M. (Jr.) and Liu X., Chitosan Biopolymer-Silica Hybrid Aerogels, *Natural Fibers, Plastics and Composites*, Waltenberger F.T. and Weston N. (Eds.), Kluwer, Boston, 2004.
 35. Lee K. and Gould G., Aerogel Powder Therapeutic Agents, WO 02/051389 A2, 2001.
 36. Valentin R., Molvinger K., Quignard F., and Di Renzo F., Acidity of Alginate Aerogels Studied by FTIR Spectroscopy of Probe Molecules, *Macromolecular Symp.*, 230, 71–77, 2005.
 37. Glenn G.M. and Irving D.W., Starch-based Microcellular Foams, *Cereal Chem.*, 72, 155–161, 1995.
 38. Mehling T., Smirnova I., Guenther U., and Neubert R.H.H., Polysaccharide-based Aerogels as Drug Carriers, *J. Non-Cryst. Solids*, 355, 2472–2479, 2009.
 39. Yoldas B., Annen M., and Bostaph J., Chemical Engineering of Aerogel Morphology Formed under Nonsupercritical Conditions for Thermal Insulation, *Chem. Mater.*, 12, 2475–2484, 2000.
 40. Alviso C., Pekala R., Gross J., Lu X., Caps R., and Fricke J., Resorcinol-Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, 431, 521–525, 1996.
 41. Rettelbach T., Ebert H., Caps R., Fricke J., Alviso C., and Pekala R., Thermal Conductivity of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, *Therm. Cond.*, 23, 407–418, 1996.
 42. Lee J.K., Gould G.L., and Rhine W., Polyurea based Aerogel for a High Performance Thermal Insulation Material, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 49, 209–22, 2009.
 43. Schmenk B., Ratke L., and Gries T., Solution Spinning Process for Porous Cellulose Aerogel Filaments, Dorfel A. (Ed.), *Proceedings of the 2nd Aachen-Dresden International Textile Conference*, Dresden, December 04-05, 2008.
 44. Hacker H., Gries T., Popescu C., and Ratke L., Solution Spinning Process for Highly Porous, Nanostructured Cellulose Fibers, *Chem. Fiber. Int.*, 59, 85 – 87, 2009.
 45. Kozlowski K.L., *Silica Aerogels: Synthesis and Applications*, Materials Literature Seminar, 56-58, 2004.
 46. Wang J., Zhang S.Q., Shen J., Guo Y.Z., Attia S.M., Zhou B., Lai Z.Q., Zheng G.Z., and Gui Y.S., Electrical Transport Properties of Carbon Aerogels, *J. Porous Mater.*, 8, 167–170, 2001.
 47. Zhang B., Dong X., Song W., Wu D., Fu R., Zhao B., and Zhang M., Electrical Response and Adsorption Performance of Novel Composites from Polystyrene Filled with Carbon Aerogel in Organic Vapors, *Sensor Actuator B*, 132, 60–66, 2008.
 48. Kazemi A., Naseri I., and Bahramian A.R., Thermal Protection Performance of Carbon Aerogels Filled with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 26, 525-535, 2014.
 49. Barbieri O., Ehrburger-Dolle F., Rieker T., Pajonk G., Pinto N., and Venkateswara Rao A., Small-angle X-ray Scattering of a New Series of Organic Aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 109–115, 2001.
 50. Mulik S., Sotiriou-Levetis C., and Leventis N., Acid-catalyzed Time-efficient Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels and Crosslinking with Isocyanates, *Polym. Prepr.*, 47, 364–365, 2006.
 51. Conceicao F., Carrott P.J.M., and Ribeiro Carrott M.M.L., New Carbon Materials with High Porosity in the 1–7 nm Range Obtained by Chemical Activation with Phosphoric Acid of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels, *Carbon*, 47, 1874–1877, 2009.
 52. Biesmans G., Polyisocyanate Based Xerogel, US Pat. 6,063,826, 1999.
 53. Rigacci A., Marechal J.C., Repoux M., Moreno M., and Acharid P., Preparation of Polyurethane-based Aerogels and Xerogels for Thermal Superinsulation, *J. Non-Cryst. Solids*, 350, 372–378, 2004.
 54. Deng M., Zhou Q., Du A., Van Kasteren J., and Wang Y., Preparation of Nanoporous Cellulose Foams from Cellulose-ionic Liquid Solutions, *Mater. Lett.*, 63, 1851–1854, 2009.
 55. Thielemans W.A.W.I. and Davies R., Cellulose Nanoparticle Aerogels, Hydrogels and Organogels, US Pat. 20130018112 A1, 2013.
 56. Pekala R.W., Alviso C.T., Lu X., Gross J., and Fricke J., New Organic Aerogels based upon a Phenolic-Furfural Reaction, *J. Non-Cryst. Solids*, 188, 34–40, 1995.
 57. Pekala R.W., Organic Aerogels from the Polycondensation of

- Resorcinol with Formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 24, 3221–3227, 1989.
58. Alviso C.T., Pekala R.W., Gross J., Lu X., Caps R., and Fricke J., Resorcinol–Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres, *Micropor. Macropor. Mater.*, 431, 521–525, 1996.
59. Hu X., Ji S., Littrell K., and Risen W.M. (Jr.), Transparent Monolithic Metal Ion Containing Nanophase Aerogels, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 581, 353–362, 2000.
60. Ji S., Synthesis and Studies of Transparent, Monolithic Polymer-Silica Hybrid Aerogel Materials, PhD. Thesis, Brown University, 2001.