

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИСАХАРОДОВ В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И.А. Гордионок, Е.Н. Суслова, А.Е. Лебедев

Ирина Андреевна Гордионок (ORCID 0000-0001-8465-878X)*, Екатерина Николаевна Суслова (ORCID 0000-0001-8484-1744), Артем Евгеньевич Лебедев (ORCID 0000-0002-6765-7563)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, корп. 1, Москва, Российская Федерация, 125480

E-mail: irina.gordionok@yandex.ru*, suslova.ekaterina.nik@mail.ru, artem.evg.lebedev@gmail.com

В работе исследованы процессы гелеобразования и замены растворителя под давлением при получении органических аэрогелей. Экспериментальные исследования процесса гелеобразования под давлением проводились на примере растворов альгината натрия (AlgNa). Исследования включали в себя варьирование концентрации сшивающего агента – карбоната кальция (CaCO_3) и его влияние на физико-химические и структурные характеристики аэрогелей. После гелеобразования был проведен этап замены растворителя. По завершении данного этапа проводилась сверхкритическая сушка для получения органических аэрогелей. Полученные в ходе исследования образцы аэрогеля были исследованы аналитически с целью подтверждения их физико-химических и структурных свойств. Определялась сорбционная емкость материалов, истинная плотность, пористость, удельная площадь поверхности, объем и средний диаметр пор. Были выявлены особенности влияния параметров получения аэрогелей на их конечные свойства. Показано, что концентрации прекурсора незначительно влияют на пористость, удельную площадь поверхности, диаметр и объем пор полученных материалов. Истинная плотность образцов снижается с увеличением концентрации исходного раствора альгината натрия. В работе предложен новый способ получения органических аэрогелей путем совмещения процессов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате. В результате проведена апробация указанного способа и показано увеличение интенсивности процесса получения аэрогелей на основе альгината натрия по сравнению с применением обычного способа. Использование предлагаемого способа позволяет проводить все процессы последовательно в одном аппарате, за счет чего могут быть снижены капитальные затраты на перспективное производство рассматриваемых материалов. Кроме того, полученные результаты подтверждают возможность снижения время- и трудозатрат.

Ключевые слова: сверхкритические технологии, гелеобразование под давлением, замена растворителя под давлением, органический аэрогель, альгинат натрия, сорбционная емкость

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF GELATION OF POLYSACCHARIDE SOLUTIONS IN A CARBON DIOXIDE MEDIUM UNDER PRESSURE

I.A. Gordionok, E.N. Suslova, A.E. Lebedev

Irina A. Gordionok (ORCID 0000-0001-8465-878X)*, Ekaterina N. Suslova (ORCID 0000-0001-8484-1744), Artem E. Lebedev (ORCID 0000-0002-6765-7563)

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Geroyev Panfilovtsev st., bld. 1, 20, Moscow, 125480, Russia

E-mail: irina.gordionok@yandex.ru*, suslova.ekaterina.nik@mail.ru, artem.evg.lebedev@gmail.com

The processes of gelation and solvent replacement under pressure during the production of organic aerogels are investigated. Experimental studies of the gelation process under pressure were carried out using the example of sodium alginate (AlgNa) solutions. The studies included varying the concentration of the crosslinking agent, calcium carbonate (CaCO₃), and its effect on the physico-chemical and structural characteristics of aerogels. After gelation, a solvent replacement step was performed. At the end of this stage, supercritical drying was carried out to obtain organic aerogels. The aerogel samples obtained during the study were examined analytically in order to confirm their physico-chemical and structural properties. The sorption capacity of the samples, the true density, porosity, specific surface area, volume and average pore diameter were determined. The peculiarities of the influence of aerogel production parameters on their final properties were revealed. It has been shown that precursor concentrations have a negligible effect on porosity, specific surface area, diameter and pore volume of the obtained materials. The true density of the samples decreases with increasing concentration of the initial sodium alginate solution. The paper proposes a new method for producing organic aerogels by combining the processes of gelation, solvent replacement and supercritical drying in one apparatus. As a result, the specified method was tested and an increase in the intensity of the process of obtaining aerogels based on sodium alginate was shown compared with the use of the conventional method. The use of the proposed method allows all processes to be carried out sequentially in one device, due to which the capital costs for the prospective production of the materials in question can be reduced. In addition, the results obtained confirm the possibility of reducing time and labor costs.

Key words: supercritical technologies, gelation under pressure, solvent replacement under pressure, organic aerogel, sodium alginate, sorption capacity

Для цитирования:

Гордионов И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е. Исследование процессов гелеобразования растворов полисахаридов в среде диоксида углерода под давлением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 103–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7008.

For citation:

Gordionok I.A., Suslova E.N., Lebedev A.E. Investigation of the processes of gelation of polysaccharide solutions in a carbon dioxide medium under pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 103–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7008.

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели – это класс мезопористых материалов с открытыми порами, которые сочетают в себе множество уникальных физических и химических свойств. Высокая пористость (90-99%) и значение удельной площади поверхности (500-1200 м²/г), объем пор в диапазоне 5-100 нм, а также исключительно низкая плотность (0,01-0,5 г/см³) – вот некоторые из особенностей, которые делают аэрогели уникальными среди других твердых материалов [1-2]. Аэрогели являются отличными тепло- и акустическими изоляторами, сорбентами для поглощения газа и влаги, электрическими проводниками и датчиками в зависимости от их химического состава и физических характеристик [3-5].

Для изготовления аэрогелей могут быть использованы как неорганические, так и органические вещества. Неорганические аэрогели могут быть получены из оксидов металлов (титана, алю-

миния, железа и др.) и кремния. Большинство неорганических аэрогелей используются в качестве теплоизоляционных материалов [6].

Органические аэрогели могут быть синтезированы с применением полисахаридов (альгината натрия, хитозана, пектина, целлюлозы, лигнина и др.), а также белков. Применение органических веществ в качестве прекурсоров позволяет получать биосовместимые и биоразлагаемые материалы. Чаще всего такие аэрогели используют в медицине, фармацевтике и пищевой промышленности [7-9].

Процесс получения органических аэрогелей можно разделить на 3 основных этапа: получение гелей, замена растворителя и сверхкритическая сушка. Материалы могут быть изготовлены в различных формах, таких как монолиты, частицы, порошки, композитные покрытия и тонкие пленки, что представляет еще большой интерес с точки зре-

ния их коммерческого использования. В зависимости от формы получаемых материалов, можно выделить несколько методов получения гелей на основе полисахаридов:

1. Получение сферических макро- и микро-частиц **капельным методом**. Гель получают с помощью прокапывания водного раствора полисахарида через шприц или форсунку в сшивающий агент [10, 11].

2. Получение микрочастиц **масляно-эмульсионным методом**. Для этого метода гелеобразования готовят водно-масляную эмульсию [12], которая выступает в качестве дисперсионной среды. Параллельно готовится суспензия полисахарида. Далее при интенсивном перемешивании масло объединяют с дисперсной фазой (суспензией полисахарида). Для инициирования процесса гелеобразования добавляют подходящий сшивающий агент для выбранного полисахарида [13].

3. В статье [14] авторы предлагают новый метод гелеобразования – гелеобразование в среде диоксида углерода (CO_2). В этом методе (аналогично 1 и 2 методам) сначала готовится водный раствор полисахарида, который смешивают с сшивающим агентом при помощи гомогенизатора. Далее раствор помещают в реактор высокого давления и при подаче CO_2 иницируется процесс гелеобразования. Например, для альгината натрия в качестве сшивающего агента используется соль карбоната кальция, которая не растворима в водной среде в нейтральных условиях. В результате поступления в аппарат CO_2 pH раствора снижается и увеличивается растворимость карбоната кальция в водной среде. Далее ионы кальция (Ca^{2+}) замещают ионы натрия (Na^+) и происходит гелеобразование полисахарида.

После гелеобразования следует этап замены растворителя, который необходим для того, чтобы подготовить гели к сверхкритической сушке. Т.к. после гелеобразования в органических гелях находится вода, то ее необходимо заменить на растворитель, который неограниченно смешивается с сверхкритическим CO_2 . Обычно в качестве растворителя используют органические растворители, такие как этиловый и изопропиловый спирт, гексан, ацетон и т.д. [15]. На данный момент существуют две технологии замены растворителя под давлением: одностадийная и многостадийная. Для проведения процесса в органических гелях одностадийная замена растворителя не подходит, т.к. возникает сильный градиент концентраций, вследствие чего происходит значительная усадка гелей.

Следовательно, проводят многостадийную замену растворителя с поэтапным увеличением концентрации растворителя в гелях для минимизации возникновения напряжений в материале.

Для интенсификации процесса получения органических аэрогелей замену растворителя можно проводить под давлением. В сверхкритическом флюиде (СКФ) массообменные процессы протекают более интенсивно, что связано с более высокими значениями коэффициентов самодиффузии, меньшей величиной вязкости. За счёт повышенных давления и температуры СКФ способствует наиболее быстрому проникновению растворителя в поры геля, поэтому диффузия массообменных процессов происходит быстрее, чем в обычных условиях.

Следующей стадией для получения высокопористых материалов, таких как аэрогели, является сверхкритическая сушка (СК-сушка) [16]. В процессе СК-сушки в порах образцах не возникают границы раздела фаз и капиллярное давление, разрушающее пористую структуру. Благодаря этому можно получить материалы с развитой структурой, высокой пористостью и большой площадью удельной поверхности [17-19].

В данной работе исследовались процессы гелеобразования и замены растворителя под давлением в среде диоксида углерода растворов альгината натрия. Исследования включали в себя определение зависимости физико-химических и структурных характеристик органических аэрогелей от концентраций сшивающего агента и растворов полисахаридов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения процесса гелеобразования под давлением были приготовлены водные растворы альгината натрия (AlgNa) с массовыми концентрациями 1 и 2 масс.%. Растворы оставляли на магнитной мешалке на 12 ч. К приготовленным растворам полисахарида добавляли мелкодисперсный карбонат кальция (CaCO_3) и перемешивали на роторно-статорном гомогенизаторе при 1800 об/мин в течение 10 мин. Концентрации карбоната кальция и растворов полисахарида варьировались в соответствии с табл. 1, где Alg – соответствует названию полисахарида, первая цифра в названии образца – концентрация альгината натрия, вторая цифра – концентрация карбоната кальция (за единицу при концентрации альгината натрия 1% бралась концентрация карбоната кальция 0,183, а при

концентрации альгината натрия 2% бралась концентрация карбоната кальция 0,366).

Полученные суспензии помещали в чашки Петри и выдерживали в аппарате высокого давления при температуре 25 °С и давлении 50 бар в течение 12 ч. Схема аппарата представлена на рис. 1.

Таблица 1
Параметры проведения процесса гелеобразования под давлением

Table 1. Parameters of the gelation process under pressure

Название образца	Концентрация раствора альгината натрия, масс%	Концентрация CaCO ₃ , масс%
Alg 1-2	1	0,366
Alg 1-1		0,183
Alg 1-0,5		0,092
Alg 2-2	2	0,732
Alg 2-1		0,366
Alg 2-0,5		0,183

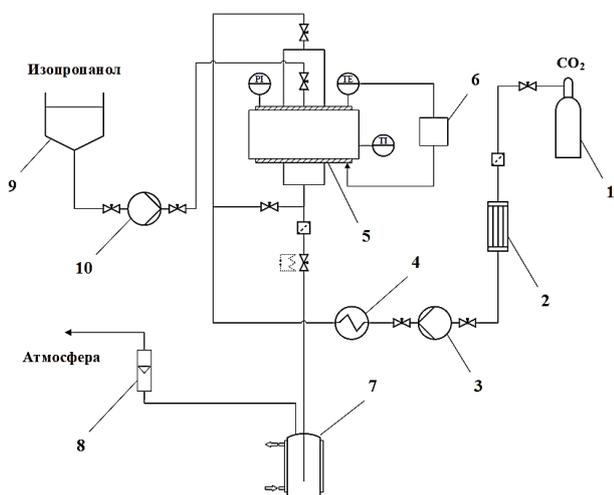


Рис. 1. Принципиальная схема установки объемом 250 мл для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон с CO₂, 2 – конденсор, 3 – поршневой насос высокого давления, 4 – термостат, 5 – аппарат высокого давления, 6 – система терморегулирования, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой снабженный пробоотборником, 8 – ротаметр, 9 – накопительная емкость, 10 – мембранный дозирующий насос, PI – манометр, TE – датчик температуры, TI – датчик температуры
Fig. 1. Schematic diagram of a 250 ml installation for supercritical processes: 1 – CO₂ cylinder, 2 – condenser, 3 – high-pressure piston pump, 4 – thermostat, 5 – high-pressure apparatus, 6 – temperature control system, 7 – separator with a cooling jacket equipped with a sampler, 8 – rotameter, 9 – storage tank, 10 – diaphragm metering pump, PI – pressure gauge, TE – temperature sensor, TI – temperature sensor

Так как давление нагнетается за счет подачи в аппарат CO₂, то в системе образуется слабая угольная кислота, из-за которой снижается pH среды. В кислой среде мелкодисперсный карбонат кальция диссоциирует с образованием катионов

кальция, которые инициируют процесс гелеобразования растворов полисахаридов.

После гелеобразования давление сбрасывали со скоростью 0,25 бар/ч. При медленном сбросе давления не образуется пузырьком газа, а следовательно, образуются мезопоры.

После сброса давления гели доставали из аппарата и помещали в дистиллированную воду на 12 ч, чтобы обеспечить самопроизвольное удаление диоксида углерода. Далее проводили многостадийную замену растворителя с постепенным повышением концентрации изопропилового спирта: 10-30-50-70-90-100-100 масс. %.

Для проведения процесса СК-сушки гели помещались в реактор высокого давления (рис. 1), в котором осуществляется сверхкритическая сушка. Параметры процесса: температура 40 °С, давление 120 бар и расход диоксида углерода 500 г/ч. Для осуществления процесса диоксид углерода из баллона 1 поступает в конденсатор 2, где переходит в жидкое состояние. Далее жидкий диоксид углерода с помощью поршневого насоса 3 через термостат 4, где происходит переход в сверхкритическое состояние, подается в аппарат высокого давления 5. Температура в нем поддерживается с помощью системы терморегулирования 6. Выходящая из аппарата 5 смесь изопропилового спирта и диоксида углерода после сброса давления до атмосферного поступает в сепаратор 7, где конденсируется растворитель (изопропиловый спирт), а диоксид углерода в газообразном состоянии выходит в атмосферу. Для контроля расхода диоксида углерода на выходе из аппарата установлен ротаметр 8. Таким образом, в аппарате высокого давления проводится сверхкритическая сушка при постоянном расходе CO₂ в течение не менее 6 ч до полного удаления растворителя из пор высушиваемого геля.

Для исследования сорбционных свойств [20] полученных аэрогелей измеряли массу материала после сверхкритической сушки. Далее аэрогель помещали в емкость с водой и измеряли его массу через 1 ч и 24 ч. Сорбционная емкость полученных материалов вычислялась по формуле (1):

$$CE = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Штангенциркуль с точностью 0,1 мм использовали для измерения линейных размеров, по которым рассчитывалась усадка материала по уравнению (2):

$$\text{Усадка} = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Для проведения азотной порометрии использовался порозиметр NOVA 2200e. Перед проведением азотной порометрии была измерена

масса исследуемых образцов. Далее каждый образец помещали в ячейку. При азотной порометрии азот конденсируется в порах аэрогеля при определенном давлении. Давление, которое установилось в приборе, соответствует определенному радиусу пор. Далее происходит обработка данных, прибор выдает кривые адсорбции и десорбции. На порозиметре также рассчитываются значение удельной поверхности по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET), удельный объем пор, распределение пор по размерам, средние диаметры мезопор по методу Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Истинная плотность образцов была исследована с помощью гелиевого пикнометра Anton Paar Ultrapyc 5000. При определении истинной плотности сначала определялась масса образцов. Далее материал помещался в ячейку гелиевого пикнометра. Гелиевый пикнометр для измерения истинной плотности аэрогеля состоит из эталонной и измерительной камер, соединенных между собой. Обе камеры оснащены измерительными датчиками температуры и давления.

В начале работы открывается баллон с гелием, который поступает в эталонную камеру. После газ поступает в измерительную камеру, в которой находится аэрогель. В процессе вычисления истинной плотности снимаются показания датчиков давления, составляются уравнения материального баланса, из которых находится объем образцов. Зная массу и объем, вычисляется истинная плотность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения усадки материалов были измерены средний диаметр (d_{cp}) и средняя высота (h_{cp}) непосредственно до и после сверхкритической сушки. Далее находили объем и вычисляли объемную усадку. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

При анализе табл. 2 видно, что наименьшая усадка наблюдалась у образцов с наибольшим содержанием карбоната кальция.

Результаты исследований сорбционной емкости аэрогелей представлены на рис. 2.

По полученным данным можно отметить, что снижение концентрации карбоната кальция приводит к значительному увеличению сорбционной емкости исследуемого материала. Вероятно, это связано с тем, что снижение концентрации сшивающего агента уменьшает степень сшивки биополимера. За счет этого большее количество

карбоксильных и гидроксильных групп альгинатных цепей остается доступными для гидролиза, что и увеличивает сорбционную емкость. Важно отметить, что увеличение концентрации альгината натрия в исходном растворе вызывает некоторое снижение сорбционной емкости, особенно через 24 ч после начала измерения. Возможно, при увеличении концентрации образуется меньше пор, что способствует уменьшению сорбционной емкости.

Таблица 2

Результаты расчета усадки аэрогелей после сверхкритической сушки

Table 2. Results of calculation of shrinkage of aerogels after supercritical drying

Образец	Объемная усадка, %
Alg 1-2	6
Alg 1-1	26
Alg 1-0.5	23
Alg 2-2	13
Alg 2-1	15
Alg 2-0.5	35

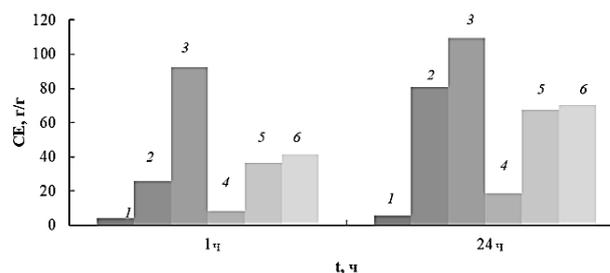


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости аэрогеля от времени: 1 – Alg 1-2; 2 – Alg 1-1; 3 – Alg 1-0,5; 4 – Alg 2-2; 5 – Alg 2-1; 6 – Alg 2-0,5

Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of the aerogel on the time: 1 – Alg 1-2; 2 – Alg 1-1; 3 – Alg 1-0.5; 4 – Alg 2-2; 5 – Alg 2-1; 6 – Alg 2-0.5

С помощью аналитического оборудования были определены структурные характеристики получаемых материалов, часть которых представлена в статье [19].

Была проведена азотная порометрия образцов, с помощью которой были определены удельная площадь поверхности по методу БЭТ, построено распределение пор по размерам, найдены средний диаметр и объем пор по методу БДХ.

По результатам азотной порометрии, графики изотерм которой представлены в статье [19], можно сделать вывод, что полученный материал – мезопористый, т.к. изотермы адсорбции/десорбции относятся к IV типу по классификации IUPAC. Адсорбция при исследовании с помощью азотной

порометрии шла по полимолекулярному механизму. На изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса, так как в мезопорах происходит капиллярная конденсация.

Физико-химические свойства также представлены в статье [21]. Описание результатов: при концентрации альгината натрия равной 1 масс.‰: пористость 0,97, при концентрации альгината натрия равной 2 масс.‰ - 0,96. Кажущаяся плотность образцов находится в пределах от 0,06 до 0,09, удельная поверхность находится в пределах от 420 до 470 м²/г. Истинная плотность и диаметр пор приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение истинной плотности и диаметра пор в зависимости от номера образца (концентрации альгината натрия и карбоната кальция)

Table 3. The effect of the sample number (concentrations of sodium alginate and calcium carbonate) on the change in the true density and diameter of the pores

Название образца	$\rho_{ист}$, г/см ³	D, нм
Alg 1-2	2,32	22
Alg 1-1	2,23	22
Alg 1-0,5	2,21	21
Alg 2-2	1,72	16
Alg 2-1	1,74	17
Alg 2-0,5	1,76	17

На основании результатов, представленных в табл. 3, можно сделать вывод, что истинная плотность образцов снижается с увеличением концентрации исходного раствора альгината натрия. Это может быть связано с механизмом образования альгинатных цепей и фибрилл, которые формируют внутреннюю структуру материала. При большей концентрации альгината натрия, ввиду стерического фактора, может происходить формирование менее плотных фибрилл.

Для подтверждения результатов было проведено 3 эксперимента для каждого образца. Погрешность составила 5%.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ, ЗАМЕНЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СК-СУШКИ

Процессы получения органических аэрогелей можно интенсифицировать путем проведения стадий гелеобразования, замены растворителя и СК-сушки в одном аппарате под давлением (рис. 3). Для интенсификации процессов получения аэрогелей стадию гелеобразования под давлением проводили в соответствии с разделом «Методика эксперимента». Однако после окончания процесса гелеобразования гели не извлекались из аппарата.

Непосредственно в аппарат далее подавалась смесь изопропилового спирта с водой с пошаговым увеличением концентрации спирта: 30-50-70-90-100-100-100 масс.%. При этом давление в аппарате поддерживалось путем подачи диоксида углерода. На каждом шаге замены растворителя систему выдерживали в течение 20 мин. После часть жидкой фазы сливалось из аппарата. Процесс замены растворителя проводили до достижения концентрации 99,9 масс.% изопропилового спирта. Концентрацию спирта определяли из удаленной части смеси с помощью плотномера. Далее в этом же аппарате проводили СК-сушку. Параметры проведения процесса СК-сушки представлены в разделе «Методика эксперимента».

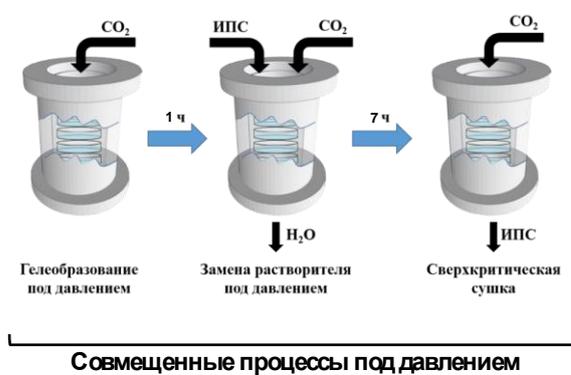


Рис. 3. Интенсификация процессов гелеобразования, замены растворителя и СК-сушки

Fig. 3. Intensification of the processes of gelation, solvent replacement and SC drying

Интенсификация процессов получения аэрогелей позволяет снизить количество технологических операций, так как в таком случае нет необходимости в реализации загрузки/выгрузки и набора/сброса давления между различными процессами. Кроме того, проведение каждой стадии процесса получения аэрогелей под давлением увеличивает интенсивность массообменных процессов и, таким образом, сокращает время и затраты растворителя.

Рассмотрим последовательно проведение всех стадий процесса получения аэрогелей в аппарате высокого давления (рис. 1). Гелеобразование под давлением проводится в соответствии с процессом, представленным выше в разделе «Методика эксперимента». После гелеобразования под давлением в том же аппарате (рис. 1) проводили замену растворителя с использованием рабочих линий, построенных с помощью теоретического расчета на языке программирования Python. Построение рабочих линий процесса замены растворителя под давлением описано в статье [22].

Процесс замены растворителя под давлением состоял из подачи растворителя из накопительной емкости 9 (рис. 1), в данном случае изопропилового спирта, удалении части смеси из аппарата для освобождения места и дальнейшего повторения шагов подачи изопропилового спирта и удаления части смеси из аппарата. В данном процессе важно, чтобы жидкая фаза покрывала гели. По завершении всех стадий замены растворителя проводилась сверхкритическая сушка.

Для проведения процесса СК-сушки из реактора высокого давления (рис. 1) удалялся спирт и подавался сверхкритический диоксид углерода. Параметры процесса: температура 40 °С, давление 120 бар и расход диоксида углерода 500 г/ч.

После сверхкритической сушки проводились аналитические исследования полученных материалов. Эксперимент повторялся трижды для повышения точности результатов. Сравнение характеристик аэрогелей, полученных в результате замены растворителя в обычных условиях (№1) и замены растворителя под давлением (№2), представлены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики аэрогелей, полученных при замене растворителя в обычных условиях и под давлением
Table 4. Characteristics of aerogels obtained by replacing the solvent under normal conditions and under pressure

№	$\rho_{\text{каж}}, \text{Г/СМ}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$D, \text{НМ}$	$V_{\text{ВН}}, \text{СМ}^3/\text{Г}$	$\rho_{\text{ист}}, \text{Г/СМ}^3$	ϕ
1	0,07	460	21	2,7	2,2	0,97
2	0,08	464	22	2,8	2,2	0,97

Из данных табл. 4 видно, что материалы, полученные в результате замены растворителя под давлением, обладают высокой пористостью, низкой плотностью и высокой площадью удельной поверхности. Образцы, полученные с помощью замены растворителя под давлением, имеют незначительные отличия, а значит процесс замены растворителя под давлением позволяет получать аэрогели высокого качества. Следовательно, данное исследование подтверждает возможность проведения всех стадий процесса получения аэрогелей в одном аппарате.

Таким образом, предложена новая технология для интенсификации основных стадий получения органических аэрогелей в одном аппарате высокого давления, а именно: гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки. Данная технология позволяет снизить затраты органических растворителей и времени, требуемого на процессы получения органических аэрогелей.

ВЫВОДЫ

В работе получены аэрогели на основе альгината натрия с применением процесса гелеобразования под давлением. Процесс проводится в среде диоксида углерода, что позволяет интенсифицировать массообмен, ускорить гелеобразование и получать аэрогели с высокой пористостью до 97% и развитой удельной поверхностью до 464 м²/г.

В результате экспериментального исследования было показано, что со снижением концентрации сшивающего агента, карбоната кальция, возрастает сорбционная способность аэрогелей. Вероятно, это связано с тем, что при гелеобразовании сшивка альгинатных цепей через бивалентные ионы Ca²⁺ происходит не полностью. Вследствие этого образующаяся структура обладает большей способностью к формированию водородных связей между молекулами воды, гидроксильными и карбоксильными группами цепочек альгината натрия при помещении аэрогеля в воду.

Полученные результаты могут быть использованы для реализации нового способа получения аэрогелей на основе биополимеров. Процесс гелеобразования под давлением может быть совмещен со стадиями замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате для интенсификации процессов получения аэрогелей на основе альгината натрия.

Интенсификация процессов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки с помощью проведения всех стадий получения аэрогелей в аппарате высокого давления позволяет сократить затраты изопропилового спирта в три раза и затраты времени в два раза, по сравнению с заменой растворителя в обычных условиях. Полученные результаты имеют большое значение для развития сверхкритических ресурсо- и энергоберегающих технологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Истинная плотность образцов получена с помощью аналитического оборудования Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00154.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The true density of the samples was obtained using the analytical equipment of the Center for Collective Use named after. DI. Mendeleev.

within the framework of government contract No. 13.TSKP.21.0009. The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 22-79-00154. The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Pierre A., Pajonk G.** // *Chem. Rev.* 2003. V. 102. P. 4243-65. DOI:10.1002/chin.200304237.
2. **Solimani A., Abbasi M.** // *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. V. 199. P. 10-26. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.
3. **Karaaslan M.A., Kadla J.F., Ko F.K.** Lignin-Based Aerogels. Lignin in Polymer Composites. Elsevier, 2016. P. 67-93. DOI: 10.1016/B978-0-323-35565-0.00005-9
4. **Wu X.-X., Zhang Y., Hu T.** // *Int. J. Biolog. Macromol.* 2021. V. 167. P. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.075.
5. **Braccini I., Pérez S.** // *Biomacromolecules.* 2001. V. 2. N 4. P. 1089-1096. DOI: 10.1021/bm010008g.
6. **García-González C.A., Uy J.J., Alnaief M., Smirnova I.** // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 88. N 4. P. 1378-1386. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.02.023.
7. **Alnaief M., Smirnova I.** // *J. Supercrit. Fluids.* 2011. V. 55. N 3. P. 1118-1123. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.10.006.
8. **Roy M.** Nanocrystalline and Disordered Carbon Materials. Functional Materials. Elsevier, 2012. P. 675-706. DOI: 10.1016/B978-0-12-385142-0.00017-9.
9. **Wang Z., Zhang Y., Dai D., Gu D., Chen C., Wang D., Bernard A.** // *Chinese J. Mech. Eng.: Add. Manufact. Front.* 2023. V. 2. Iss. 1. DOI: 10.1016/j.cjmeam.2023.100063.
10. **Gorle B. S. K., Smirnova I., Arlt W.** // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 52. N 3. P. 249-257. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.01.006.
11. **Garcia-Gonzalez C.A., Jin M., Gerth J., Alvarez-Lorenzo C., Smirnova I.** // *Carbohydr. Polym.* 2015. V. 117. P. 797-806. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.066.
12. **Baudron V., Gurikov P., Smirnova I.** // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 566. P. 58 – 69. DOI: 10.1002/cite.201855144.
13. **Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V.** // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 106. P. 115-121. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.07.011.
14. **Gurikov P., Raman S. P., Weinrich D.** // *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 11. P. 7812-7818. DOI:10.1039/C4RA14653K.
15. **Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P., Raman S., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L.** // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 106. P. 152 – 159. DOI: 10.1002/pamm.202000170.
16. **Шиндряев А.В., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 87-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6646.
Shindryaev A.V., Lebedev A.E., Menshutina N.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 12. P. 87-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6646.
17. **Brignole E., Pereda S.** Physical Properties and Thermodynamic Models. Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier, 2013. V. 3. P. 57–89. DOI: 10.1016/B978-0-444-56364-4.00004-2.
18. **Smith R., Inomata H., Peters C.** Underlying Thermodynamics and Practical Expressions. Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier, 2013. V. 4. P. 275–332. DOI: 10.1016/B978-0-444-52215-3.00005-2.
19. **Hong M.-H.** // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 446. P. 160–167. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.283.
20. **Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 3. P. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
21. **Гордионов И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.** // *Усп. в химии и хим. технологии.* 2022. Вып. 13(262). С. 57-60.
Gordionok I.A., Suslova E.N., Lebedev A.E. // *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2022. N 13(262). P. 57-60 (in Russian).
22. **Гордионов И.А., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.** // *Усп. в химии и хим. технологии.* 2022. Вып. 11 (260). С. 26-28.
Gordionok I.A., Suslova E.N., Lebedev A.E. // *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2022. N 11 (260). P. 26-28 (in Russian).

Поступила в редакцию 01.11.2023

Принята к опубликованию 16.02.2024

Received 01.11.2023

Accepted 16.02.2024