

Г 6  
А 992

**АЭРОГЕЛИ:  
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И  
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

**Москва  
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева



13513014

**АЭРОГЕЛИ: ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Утверждено  
Редакционным советом университета  
в качестве учебного пособия

Москва  
2020

УДК 544.774

ББК 24.6

A99

Авторы: Н. В. Меньшутина, П. Ю. Цыганков, Д. Д. Ловская,  
А. Е. Лебедев, Е. В. Гусева, Е. А. Лебедев

Рецензенты:

Академик РАН, главный научный специалист Московского  
государственного университета им. М.В. Ломоносова

*А. М. Егоров*

Доктор химических наук, профессор Российского химико-  
технологического университета им. Д.И. Менделеева

*И. Х. Аветисов*

**Аэрогели: основы получения и области применения:** учеб.  
A99 пособие / Н. В. Меньшутина, П. Ю. Цыганков, Д. Д. Ловская,  
А. Е. Лебедев, Е. В. Гусева, Е. А. Лебедев. – М.: РХТУ  
им. Д. И. Менделеева, 2020. – 140 с.  
ISBN 978-5-7237-1780-0

Приведены методологические основы процессов получения различных типов аэрогелей в лабораториях и в промышленности. Дана классификация аэрогелей и показано их применение для различных целей. Подробно рассмотрены лабораторные методики получения аэрогелей. Указаны взаимосвязи между параметрами процессов производства и конечными характеристиками аэрогелей. Рассмотрены основные аналитические методы для определения физико-химических, механических и прочих свойств аэрогелей как новых наноструктурированных материалов. Показана оценка безопасности аэрогелей для здоровья человека.

Предназначено для студентов, обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, магистратуры и аспирантуры по направлению 18.06.01 – Химическая технология.

УДК 544.774

ББК 24.6

Г6  
А 992

ISBN 978-5-7237-1780-0

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2020

© Меньшутина Н. В., Цыганков П. Ю.,  
Ловская Д. Д., Лебедев А. Е.,  
Гусева Е. В., Лебедев Е. А., 2020

37 <sup>11</sup> 2022 110  
ГПНТБ СО РАН  
ос. Публ. Науч.-тех.  
библиотека

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Классификация аэрогелей.....	6
2. Процессы получения аэрогелей различной природы в лабораторных условиях .....	16
2.1. Основные этапы получения аэрогелей .....	16
2.2. Процессы получения аэрогелей на основе диоксида кремния «золь-гель» методом .....	18
2.3. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия различными методами .....	22
2.4. Процессы получения частиц аэрогелей на основе хитозана .....	27
2.5. Получение монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками «золь-гель» методом .....	30
2.6. Получение сферических микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками масляно-эмульсионным методом.....	32
2.7. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными нанотрубками капельным методом.....	34
2.8. Методика получения монолитов кремний-углеродных аэрогелей ...	36
3. Методы аналитических исследований аэрогелей и композиционных материалов на их основе.....	38
3.1. Метод определения линейной усадки .....	40
3.2. Метод определения кажущейся плотности .....	40
3.3. Метод гелиевой пикнометрии.....	40
3.4. Метод определения пористости .....	41
3.5. Метод азотной порометрии.....	41
3.6. Метод динамического рассеяния света.....	44
3.7. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния лучей .....	45
3.8. Метод сканирующей электронной микроскопии .....	47
3.9. Метод компьютерной томографии.....	48
3.10. Метод определения теплоизоляционных характеристик.....	49
3.11. Метод определения звукоизоляционных свойств .....	50
3.12. Метод исследования электропроводящих свойств аэрогелей.....	51
3.13. Волнометрический метод определения адсорбционной емкости аэрогелей .....	52
4. Свойства и характеристики аэрогелей различной природы .....	54

4.1. Свойства и характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния, полученных «золь-гель» методом .....	54
4.2. Аэрогели на основе альгината натрия, полученные масляно-эмульсионным методом.....	59
4.3. Аэрогели на основе альгината натрия, полученные капельным методом .....	62
4.4. Аэрогели на основе хитозана.....	65
4.5. Аэрогели на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными углеродными нанотрубками .....	67
4.6. Аэрогели на основе диоксида кремния в форме микрочастиц с внедренными углеродными нанотрубками .....	72
4.7. Аэрогели на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными углеродными нанотрубками.....	74
4.8. Кремний-углеродные аэрогели.....	77
4.9. Аэрогели на основе углеродных нанотрубок и оксида графена .....	79
5. Процесс сушки.....	81
5.1. Подходы к проведению процесса сушки .....	81
5.2. Теоретические основы сверхкритических флюидов .....	83
5.3. Описание процесса сверхкритической сушки .....	85
5.4. Ход процесса сверхкритической сушки .....	91
5.5. Оборудование для проведения процесса сверхкритической сушки.....	96
6. Математическое описание процесса сверхкритической сушки .....	105
6.1. Основные зависимости, используемые при моделировании процесса сверхкритической сушки.....	106
6.2. Математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки .....	114
6.3. Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля.....	120
7. Безопасность применения аэрогелей.....	130
Заключение .....	136
Библиографический список: .....	137

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с указом президента В. В. Путина «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года» одним из важнейших целевых показателей является рост продукции высокотехнологичных и наукоемких отраслей экономики в ВВП. Например, создание новых композиционных и функциональных материалов с использованием нанотехнологий.

На данный момент актуальная задача – получение новых материалов с заданными свойствами, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. К таким материалам можно отнести аэрогели [1], которые обладают высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, низкой плотностью, малым диаметром пор. Спектр применений аэрогелей и функциональных материалов на их основе включает: теплоизоляцию, звукоизоляцию, фильтры, носители катализаторов, сенсоры, сорбенты, системы доставки лекарственных средств и др. Глобальный рынок аэрогелей демонстрирует динамичный рост. Бурное развитие приобретает промышленное производство аэрогелей, однако существующие на данный момент в мире производства направлены в основном на получение аэрогелей для использования в качестве высокоэффективной теплоизоляции. Отсутствие производства органических аэрогелей в форме частиц в промышленных масштабах значительно ограничивает дальнейшие разработки, связанные с использованием органических аэрогелей и их внедрением на рынок.

Получение аэрогелей и функциональных материалов на их основе осуществляется с проведением сложных технологических процессов в среде сверхкритических флюидов, которые, в свою очередь, осуществляются в аппаратах высокого давления. Таким образом, для реализации вышеописанных процессов необходимо как знание основных этапов проектирования установок для проведения процесса сверхкритической сушки, так и его глубокое понимание. С целью оптимизации и интенсификации процесса сверхкритической сушки перспективно использовать методы математического моделирования [2–4]. Кроме того,

важным является исследование фазового равновесия многокомпонентных систем в ходе сверхкритической сушки и выявление зависимости скорости процесса от его параметров.

Процессы, проводимые с использованием сверхкритических флюидов, соответствуют основным принципам «зеленой химии» [5, 6]. Применение сверхкритических флюидов для целого ряда химико-технологических задач позволяет максимизировать выход целевого продукта и свести к минимуму отходы производств. Для реализации данных процессов используются возобновляемые, экологически безопасные материалы. В связи с широким спектром возможностей наибольший интерес и распространение получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода.

## 1. КЛАССИФИКАЦИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Несмотря на почти столетнюю историю, в настоящее время аэрогели (от лат. aer – воздух и gelatus – замороженный) обращают на себя пристальное внимание как академических кругов, так и различных отраслей промышленности. Наиболее яркая особенность аэрогелей – исключительно низкая плотность при том, что образец такого материала может выдержать стационарную нагрузку, во много раз превышающую его собственный вес. Уже первые образцы аэрогеля диоксида кремния, полученные Кистлером в 30-е годы прошлого века, имели плотность до  $0,02 \text{ г/см}^3$  [7], а получаемые сегодня образцы демонстрируют на порядок меньшую плотность до  $0,003 \text{ г/см}^3$ . На микроуровне аэрогели обычно представляют собой древовидную структуру из наночастиц сферической формы (глобул) диаметром от 1 до 50 нм, соединенных между собой химическими связями. Этот каркас занимает малую часть объема (от 0,13 до 15%), а поры образованы пустым пространством между глобулами. Химическая природа аэрогелей весьма разнообразна. Глобулы могут быть образованы аморфными оксидами металлов (кремния, алюминия, титана и пр.), простыми веществами (углерод) и многочисленными органическими полимерами (альгинат, хитозан, полилактид и пр.). В настоящее время аэрогели можно охарактеризовать как нанопористые материалы с высокой удельной

поверхностью (от 200 до 2000 м<sup>2</sup>/г и развитой трехмерной структурой с открытыми порами, средний диаметр которых существенно зависит от способа получения и может достигать несколько сотен нанометров. Наиболее изучены аэрогели на основе диоксида кремния. Разработаны методы получения как довольно крупных монолитов таких аэрогелей, так и микрочастиц. Внешний вид аэрогелей на основе диоксида кремния представлен на рис. 1.1.

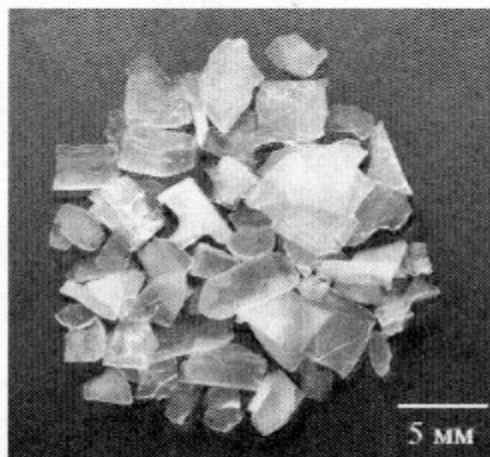


Рис. 1.1. Аэрогели на основе диоксида кремния

Плотность аэрогелей на основе диоксида кремния лежит в диапазоне от 0,003 до 0,35 г/см<sup>3</sup>. Такие аэрогели – прекрасный теплоизоляционный материал, а слоя толщиной 2,5 см достаточно, чтобы защитить от пламени. На рис. 1.2 представлен один из наиболее ярких примеров, демонстрирующих теплоизоляционные свойства аэрогеля на основе диоксида кремния – аэрогель защищает цветок от пламени горелки.

Коэффициент теплопроводности аэрогелей на основе диоксида кремния составляет 0,012 – 0,02 Вт/м·К для интервала температур 0 – 100 °С, что меньше коэффициента теплопроводности для воздуха 0,02 – 0,03 Вт/м·К. Такие особенные теплоизоляционные характеристики аэрогеля связаны с его внутренней структурой.



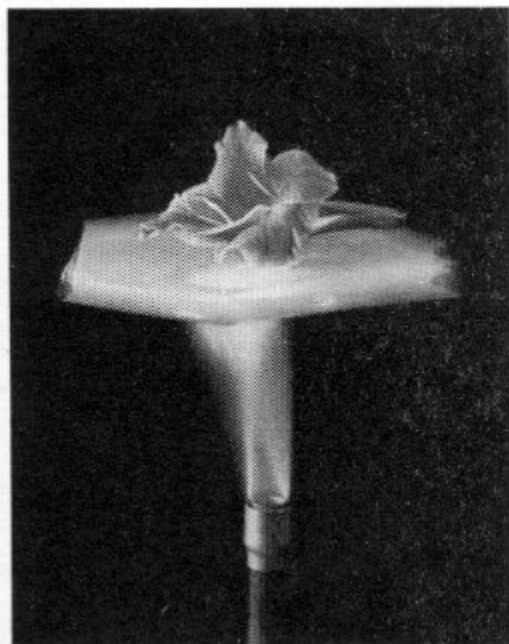


Рис. 1.2. Подогреваемая горелкой  
пластина аэрогеля, на которую  
помещен цветок

Средний размер пор аэрогеля, чаще всего, находится в пределах от 10 до 50 нм, что меньше длины свободного пробега молекул воздуха, которая при атмосферном давлении равна 68 нм. Таким образом, структура аэрогеля значительно снижает скорость распространения тепла через газовую фазу. Так как пористость аэрогеля достигает значений 99 %, то вклад твердой фазы не оказывает влияния на распространение тепла. Скорость распространения звука в аэрогеле имеет одно из самых низких значений для твердого материала (100 м/с для аэрогелей с плотностью 0,07 г/см<sup>3</sup>), что является несомненным преимуществом при создании шумоизоляционных материалов. Пористая структура аэрогелей, их низкая плотность, теплопроводность и другие уникальные свойства создают предпосылки для их активного использования в различных областях промышленности.

Существуют различные способы классификации аэрогелей, однако самой распространенной является классификация аэрогелей в зависимости от природы исходных веществ, которые были использованы для их получения (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Классификация аэрогелей по их природе

Традиционно выделяют неорганические, органические и гибридные аэрогели. Исходными соединениями для получения неорганических аэрогелей служат кремнийсодержащие соединения (например, тетраэтоксисилан), алкоксиды, соли металлов и т.д. Органические аэрогели получают на основе различных полимеров (например, полиуретан) и биополимеров (альгинаты, целлюлоза, пектин, хитозан), белков (яичный, соевый), резорцин-формальдегида, лигнина. Кроме того, продукты пиролиза некоторых органических аэрогелей можно выделить в отдельный подкласс – углеродных аэрогелей. Гибридные аэрогели представляют собой различные комбинации неорганических и органических составляющих.

Кроме того, аэрогели с добавлением углеродных наноматериалов (УНМ) [8–10], волокон, частиц и т.д. также относят к гибридным. Описанные выше аэрогели могут быть, кроме всего прочего, гидрофобными или гидрофильными. К примеру, ряд аэрогелей обладает высокой чувствительностью к воде. При контакте с водой наблюдается так называемый коллапс (разрушение) структуры, обусловленное капиллярным давлением. Проведение дополнительной гидрофобизации позволяет делать аэрогели нечувствительными по отношению к воде благодаря частичной замене поверхностных ОН-групп на гидрофобные органические заместители. Обработку можно проводить как для уже полученных аэрогелей, так и до стадии сушки.

Аэрогели можно классифицировать в зависимости от их формы (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Классификация аэрогелей по форме

Тип исходного материала, параметры процесса получения и сверхкритической сушки, область применения – все это накладывает ограничения и задает требования к форме аэрогелей. Аэрогели могут быть получены в форме монолитов, частиц, рулонов и матов, пленок, губок.

Аэрогели могут быть классифицированы в зависимости от области и сферы их дальнейшего применения (рис. 1.5).

На данный момент наибольшее распространение получили аэрогели для использования в качестве теплоизоляционных материалов. Низкие значения плотности и коэффициента теплопроводности позволяют использовать аэрогели в качестве теплоизоляционных материалов для авиационной промышленности, ракетостроения, строительства, машиностроения и многих других отраслях современной промышленности.

Причем речь идет не только про теплоизоляцию трубопроводов, промышленных установок и объектов, но и одежды, обуви, жилых помещений и т. д.



Рис. 1.5. Классификация аэрогелей по области применения

Использование аэрогелей и композиционных материалов на их основе позволяет как сократить энергетические потери, так и сэкономить рабочее пространство, благодаря уменьшению толщины теплоизоляционного слоя. Наиболее остро стоит вопрос об использовании эффективных теплоизоляционных материалов для развития инфраструктуры северных районов, поскольку значительная часть муниципальных образований Российской Федерации отнесена к районам Крайнего Севера. В зимний период доставка топлива в эти районы затруднена, себестоимость производства тепла и, соответственно, тарифы велики. Кроме того, в условиях Крайнего Севера существует проблема вечной мерзлоты и теплоснабжения, что вызывает острую необходимость тщательно сохранять тепло внутри зданий, максимально уменьшая теплопотери в окружающую

среду. В качестве инновационного способа теплоизоляции и энергосбережения возможно использование панелей с наполнением из аэрогелей. Дополнительным преимуществом такого использования является тот факт, что низкая плотность аэрогелей способна обеспечить легкость соответствующих теплоизолирующих конструкций. Как было отмечено ранее, аэрогели уже применяются для получения ультратонкой теплой одежды, к примеру современных гидрокостюмов. При толщине 4 мм куртка «Kistler by Supield» с наполнением из аэрогеля защищает от холода не хуже, чем четырехсантиметровый обычный пуховик. На рис. 1.6 приведен практический пример использования аэрогелей в качестве теплоизоляционного материала для автомобильных двигателей, производством которых занимается компания «Aspen Aerogels» (США).

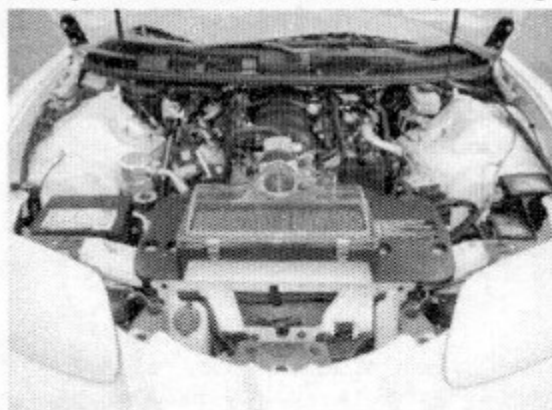


Рис. 1.6. Пример использования аэрогелей для теплоизоляции автомобильных двигателей

Благодаря высокой величине удельной поверхности и адсорбционным свойствам аэрогели могут быть использованы в качестве фильтрационных материалов в системах кондиционирования воздуха в самолетах (для поглощения углекислого газа). Такие работы в настоящее время ведутся в Гамбургском технологическом университете. Кроме того, аэрогели активно применяют во многих областях химии: аэрогели-катализаторы, аэрогели-адсорбенты, в том числе в хроматографии. В ряде работ отмечается, что композиционные материалы на основе аэрогелей, содержащих наночастицы благородных металлов, таких как платина, могут служить каталитическими

конвертерами в автомобилях. Предполагается, что расход редких металлов при этом существенно уменьшится. Возможно использование аэрогелей в качестве диэлектриков в конденсаторах. Такие современные конденсаторы будут хранить достаточно энергии для питания сотовых телефонов и запуска стартера автомобиля. Развитая поверхность углеродных аэрогелей позволяет хранить огромный заряд электричества – несравнимо больший по сравнению с традиционными батареями. Исследователи из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса смогли создать аэрогель на основе оксида железа с наночастицами алюминия, при окислении которых высвобождается большое количество энергии. Подобная «взрывчатка» может найти применение как твердое топливо ракет, а также в пиротехнике. Кроме представленных применений стоит упомянуть изготовление гидрофобных покрытий, бронепластин, Черенковских детекторов, ловушек космической пыли.

Особый интерес представляют аэрогели для медицины, фармацевтики, косметологии и клеточной инженерии. Важно отметить, что к таким материалам задаются особые требования, а именно они должны быть биосовместимыми с тканями и органами человека, нетоксичными и, в случае необходимости, биodeградируемыми. Аэрогели на основе различных биополимеров обладают всеми вышеперечисленными свойствами и могут быть успешно использованы для решения задач современной медицины и фармацевтики. К примеру, в настоящее время активно исследуются аэрогели для использования в качестве носителей различных активных веществ. Это связано с тем, что при растворении аэрогеля в организме, адсорбированные в порах активные вещества высвобождаются со скоростью до десяти раз большей, чем при обычном высвобождении из традиционных лекарственных форм (таблеток, капсул и пр). Возможно создание аэрогельных лекарственных форм с пролонгированным (замедленным) действием. Для решения этой задачи используются гидрофобные аэрогели, а также аэрогели с различными нанесенными покрытиями, которые обеспечивают заданный и контролируемый профиль высвобождения.

## Развитие мирового рынка аэрогелей

Мировой рынок аэрогелей демонстрирует динамичное развитие. К примеру, в 2019 году мировой рынок аэрогелей составил 525,48 млн долларов США. В дальнейшем ожидается, что уже к 2024 году рынок аэрогелей составит более 2 млрд долларов США. Наблюдается бурный рост использования аэрогелей во многих отраслях промышленности: нефтегазовая отрасль, аэрокосмическая отрасль, здравоохранение, электроника, машиностроение, строительство (изоляция зданий) и другие (рис. 1.7).

Применение аэрогелей для теплоизоляции зданий и конструкций является одним из наиболее быстро растущих сегментов глобального рынка аэрогелей. Проблема глобального потепления привела к увеличению использования панелей с добавлением аэрогелей в недавно построенных зданиях развитых регионов, таких как Европа и Северная Америка.

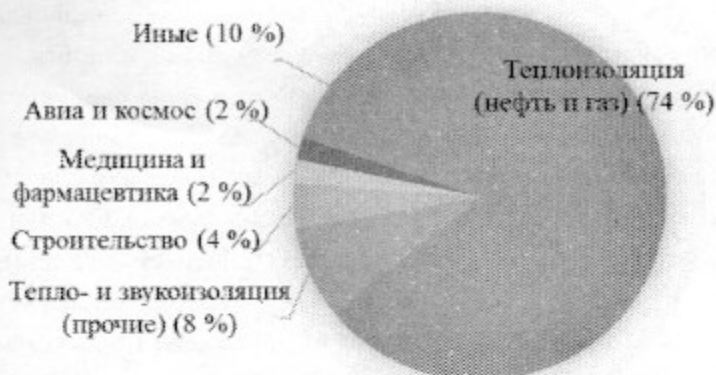


Рис. 1.7. Распределение мирового рынка аэрогелей по областям применения

На мировом рынке присутствует ряд известных теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей: Cryogel®, Pyrogel®, Spaceloft® (Aspen Aerogels), Thermal Wrap® (Cabot), Slentite® (BASF). Аэрогели компании Aspen Aerogel использовались на многих объектах при теплоизоляции трубопроводов, горячих реакторов, криогенных установок во всем мире, в России при строительстве компрессорной станции «Северная» ГПА, паропроводов в республике Коми, трубопроводов жидкого азота в Москве.

В 2019 году ООО «Ниагара» запустила первое в России производство импортозамещающих высокоэффективных теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей из отечественного сырья. Основным исполнителем работ выступил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, а именно научный коллектив под руководством профессора, д.т.н. Н.В. Меньшутинной. Производство активно набирает обороты, и в дальнейшем планируется расширение производственных площадей.

Все шире используются вакуумные теплоизоляционные панели, заполненные аэрогелем (коэффициент теплопроводности до  $\lambda = 0,0035$  Вт/(м·°С)). В связи с этим, создание новых производств аэрогелей в форме частиц различной формы и размера, вероятно, значительно возрастет и будет иметь высокую актуальность.

Прогнозируется рост сегмента рынка углеродных аэрогелей для электроники, поскольку такие аэрогели имеют высокую площадь удельной поверхности, высокую электрическую проводимость и удельную емкость. В настоящее время на долю аэрокосмической, химической, автомобильной и медицинской промышленности приходится около одной пятой общей выручки рынка.

Ведущие игроки рынка начинают запуск новых продуктов на основе аэрогелей, расширяют области партнерства. В качестве ведущих мировых производителей аэрогелей можно выделить Aspen Aerogel Inc. (США), Cabot Corporation (США), American Aerogel Corporation (США), Svenska Aerogel AB (Швеция), BASF SE (Германия), Dow Corning Corporation (Великобритания), Airglass AB (Швеция), JIOS Aerogel (Южная Корея), Active Aerogel (Португалия), Acoustiblok UK Ltd (Великобритания), Нанотех (Китай). Отсутствие широкого распространения конкурентоспособных отечественных производителей аэрогелей препятствует снятию монополизации зарубежными производителями рынка аэрогелей, а следовательно, снижению цены и широкому распространению данного материала в различных областях промышленности. Для обеспечения растущих потребностей в этих



инновационных материалах представляется перспективным расширять производство аэрогелей в Российской Федерации.

Подводя итоги, следует отметить, что на сегодняшний день аэрогели уже нашли свое применение в ряде отраслей промышленности. Среди них производство шумо-, теплоизоляционных и фильтрующих материалов в авиа- и ракетостроении, строительстве и машиностроении, потребительские товары, химия, электроника, энергетика, фармацевтика, медицина и ряд других. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что производство и использование данного инновационного материала в промышленности будет значительно увеличиваться, а его выпуск несомненно будет демонстрировать долгосрочный рост.

## **2. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Получение аэрогелей и композиционных материалов на их основе включает последовательность обязательных этапов, общих для большинства типов аэрогелей, которые будут рассмотрены далее. Важно отметить, что некоторые этапы являются специфическими для ряда отдельных типов аэрогелей. К примеру, в ходе процесса получения органических аэрогелей необходимо проводить ступенчатую замену водного растворителя, в то время как для большинства неорганических аэрогелей такой этап не предусмотрен.

### **2.1. Основные этапы получения аэрогелей**

Выделяют следующие основные этапы в ходе процесса получения аэрогелей: приготовление исходных растворов (раствор прекурсора и/или сшивающего агента), гелеобразование (формирование геля), стадии перед процессом сушки (к примеру ступенчатая замена растворителя), непосредственно проведение процесса сверхкритической сушки и при необходимости проведение дополнительных этапов, таких как постобработка (к примеру сверхкритическая адсорбция, пиролиз и др.) Общая схема процесса получения аэрогелей и композиционных материалов

на их основе приведена на рис. 2.1. С целью получения материалов с заданными свойствами параметры проведения каждого из выделенных этапов могут варьироваться. На стадии получения раствора прекурсора важны концентрации исходных реагентов. Для проведения стадии гелеобразования раствор прекурсора вступает в контакт с сшивающим агентом, концентрация которого также влияет на конечные свойства аэрогеля.

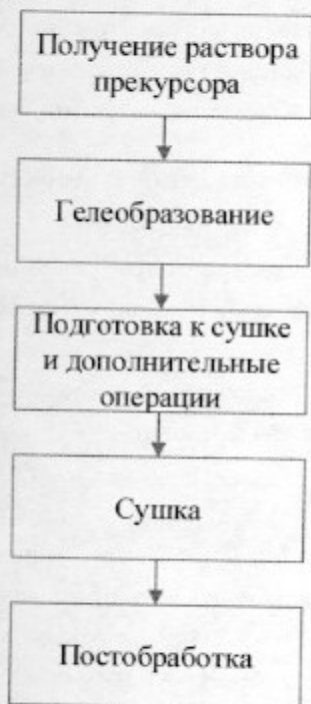


Рис. 2.1. Общая схема получения аэрогелей и композиционных материалов на их основе

Необходимо подчеркнуть, что на стадии гелеобразования задается и формируется будущая структура аэрогелей. Перед проведением процесса сверхкритической сушки возможно проведение следующих стадий: отмывка от непрореагировавших компонентов, ступенчатая замена растворителя, старение геля, термическая обработка и другие стадии. Для сохранения развитой пористой трехмерной структуры сформированного геля, а также для того, чтобы избежать «усадки» материала, необходимо высушить его таким образом, чтобы избежать влияния сил капиллярного

давления. Для решения этой задачи сушку проводят в среде сверхкритического флюида, как правило, диоксида углерода. Постобработка может включать проведение процесса пиролиза (для получения углеродных аэрогелей), функционализацию или активацию поверхности аэрогелей, сверхкритическую адсорбцию (для внедрения активных веществ) и пр.

Наиболее сложным и дорогостоящим этапом является сверхкритическая сушка. Ниже будет подробно рассмотрено сверхкритическое состояние вещества. Далее представлены конкретные методики получения аэрогелей и композиционных материалов на их основе.

## **2.2. Процессы получения аэрогелей на основе диоксида кремния «золь-гель» методом**

Процесс получения аэрогелей на основе диоксида кремния с использованием «золь-гель» метода состоит из следующих основных стадий:

1. Золеобразование (преимущественный гидролиз);
2. Гелеобразование (преимущественная конденсация);
3. Старение алкогеля;
4. Сверхкритическая сушка.

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии их получения, от выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов. В качестве прекурсора чаще всего используются кремнийорганические соединения – силаны (такие как тетраэтоксисилан и пр.), в качестве растворителей выступают спирты (этанол, изопропанол и пр.). Для интенсификации процесса гидролиза используются различные кислоты – соляная, лимонная, шавелевая; на стадии гелеобразования в качестве катализатора берется гидроксид аммония. Далее рассмотрен пример получения аэрогелей на основе диоксида кремния «золь-гель» методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС), изопропанола ( $C_3H_8O$ ), лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7$ ) и гидроксид аммония ( $NH_3$ ). Реактивы были взяты в следующих мольных соотношениях: ТЭОС :  $C_3H_8O$  :  $H_2O$  :  $C_6H_8O_7$  :  $NH_3$  = 1,0 моль : 2,4

моль : 4,0 моль :  $6,3 \cdot 10^{-3}$  моль :  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль. ТЭОС смешивают с изопропиловым спиртом, добавляют катализатор, а именно 0,1 М водный раствор лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивают 10–15 мин, затем выдерживают 24 ч при комнатной температуре. В полученный золь добавляют 0,5 М раствор аммиака. Смесь перемешивают 1–2 мин и переносят в специальные формы. Гелеобразование происходит в течение 10–15 мин. Сформированный гель выдерживают в формах 24 ч, затем помещают в используемый растворитель (в данном случае изопропанол), где продолжается старение геля, а также удаляются все не вступившие в реакцию соединения. По истечении 24 ч гель готов к проведению процесса сверхкритической сушки. На рис. 2.2 представлены реакции гидролиза и конденсации.

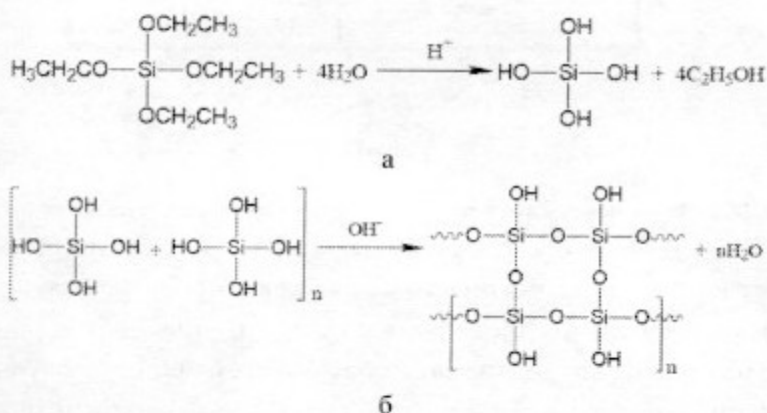


Рис. 2.2. Реакции гидролиза (а) и конденсации (б) тетраэтоксисилана

Протекание реакций гидролиза и конденсации напрямую влияют на свойства конечного материала. На рис. 2.3 приведены зависимости скоростей гидролиза и конденсации от pH среды. В ходе контролируемого золь-гель синтеза ТЭОС подвергается процессу гидролиза. Гидролизированные молекулы ТЭОС полимеризуются в дискретные коллоидные частицы, которые агрегируют с образованием цепей и, в конечном итоге, трехмерных структур геля. Формирование единой трехмерной структуры геля проходит в три этапа: 1) полимеризация

мономера и образование частиц; 2) рост частиц; 3) агрегирование частиц в цепи, образование и удлинение сети до образования единой структуры геля. Свойства сформированной структуры зависят от скорости отдельных реакций гидролиза и конденсации.

Кроме того, особого внимания требует зависимость размера глобул от параметров синтеза. На рис. 2.4 приведена схема процессов формирования структуры при различных значениях рН.

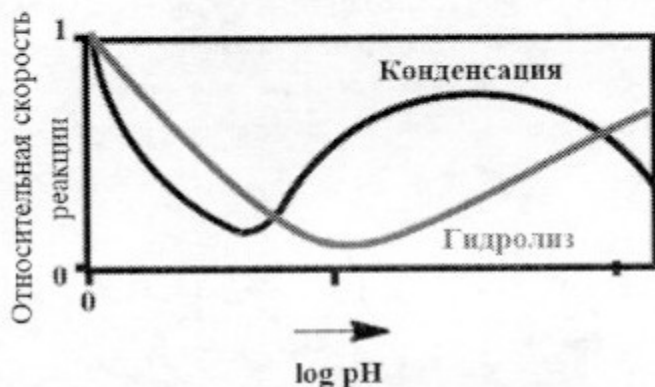


Рис. 2.3. Зависимости относительных скоростей гидролиза и конденсации от рН среды

В соответствии со схемой, представленной на рис. 2.4, при рН меньше 7 образуются более мелкие первичные глобулы, которые далее агрегируют с образованием единых трехмерных структур. В условиях кислой среды более мелкие частицы агрегируют и образуют трехмерные структуры, в то время как в щелочной среде размер частиц увеличивается и их число уменьшается.

Для получения геля в форме микрочастиц используют масляно-эмульсионный метод. Готовят предельно насыщенный раствор спирта в масле. В смесь «спирт-масло» добавляют золь при интенсивном перемешивании с применением лопастной мешалки. Далее в эмульсию медленно вводят расчетное количество водного раствора аммиака. Перемешивание продолжают до полного отвердевания капель золя. Полученные микрочастицы геля отмывают от масла и высушивают с использованием сверхкритической сушки (основные параметры процесса:

давление 120 бар и температура 40 °С). Подробное описание процесса сверхкритической сушки приведено далее.

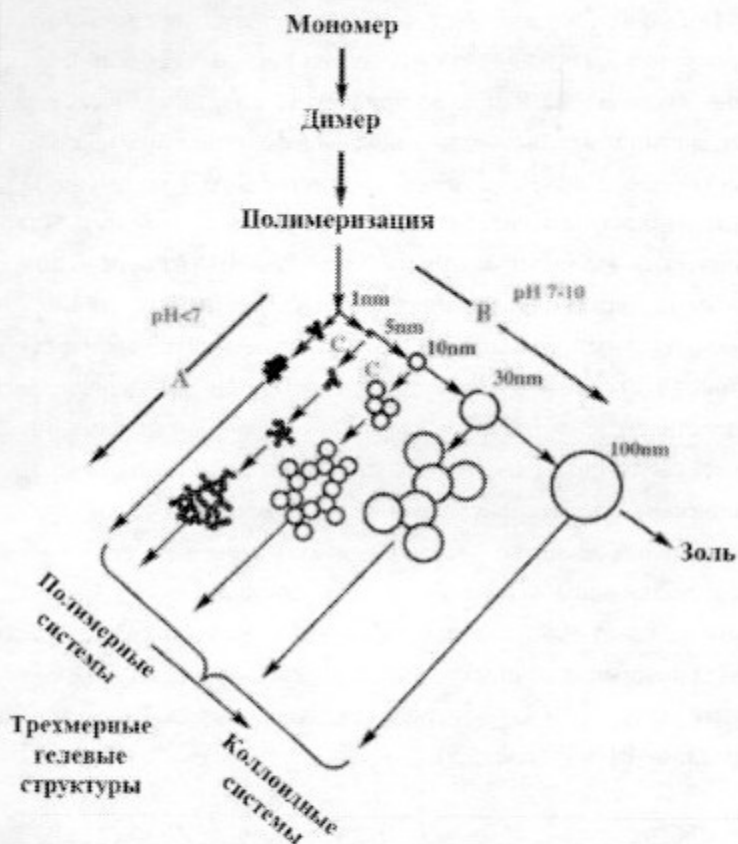


Рис. 2.4. Процессы формирования структуры при различных значениях pH

Таким образом, параметры «золь-гель» метода, интенсивность реакций гидролиза и конденсации на стадиях золеобразования и гелеобразования оказывают значительное влияние на конечную структуру материала и определяют все его основные свойства. Точное регулирование указанных параметров позволяет получить материал с заранее заданными характеристиками. Основные свойства и характеристики аэрогелей, полученных с применением «золь-гель» метода, а также оценка влияния параметров процесса на данные свойства, представлены далее в главе 4.

### 2.3. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия различными методами

Органические аэрогели в форме частиц представляют большой интерес, поскольку для многих потенциальных областей применения, именно такая форма наиболее привлекательна. Органические аэрогели в форме частиц могут быть использованы в фармацевтике (системы доставки лекарств), медицине (изделия медицинского назначения), пищевой промышленности (носители витаминных добавок и др.). Для создания органических аэрогелей могут быть применены различные полисахариды (целлюлоза, крахмал, альгинат натрия, пектин), а также различные протеины (яичный, соевый и др.). Все эти вещества объединяет способность образовывать гели либо в присутствии воды и/или сшивающего агента, либо под действием температуры и других факторов. После удаления жидкости (процесс сверхкритической сушки) получают высушенные твердые частицы органических аэрогелей заданного размера. Одним из наиболее перспективных исходных веществ для получения аэрогелей, которые могут быть использованы в качестве систем доставки лекарственных средств, служит альгинат натрия. Альгинат натрия представляет собой семейство неразветвленных двойных сополимеров остатков  $\beta$ -D-маннуровой кислоты (M) и  $\alpha$ -L-глюкуроновой кислоты (G), соединенных 1-4 гликозидной связью (рис. 2.5).

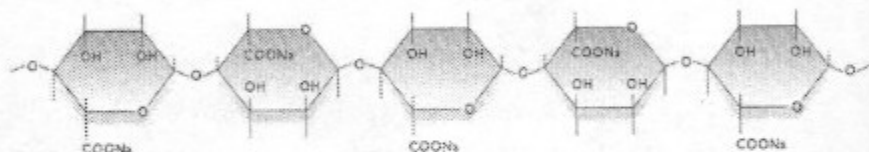


Рис. 2.5. Молекулярная структура альгината натрия

Альгинат натрия – биосовместимый и биоразлагаемый полисахарид, который применяется в медицине, а также в качестве пищевой добавки E401. Ряд исследований подтвердил безопасность альгината натрия для человеческого организма, что обуславливает возможность его использования в различных отраслях промышленности. Далее будут

рассмотрены два основных метода получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия, а именно масляно-эмульсионный и капельный методы.

### **2.3.1. Получение частиц аэрогеля на основе альгината натрия с использованием масляно-эмульсионного метода**

Масляно-эмульсионный метод считается одним из самых распространенных методов получения частиц аэрогелей. Масляно-эмульсионный метод можно разделить на два этапа: формирование устойчивой эмульсии и гелеобразование. В случае процесса получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия можно выделить два основных способа формирования частиц геля. Первый способ заключается в эмульгировании исходных компонентов с последующим добавлением нерастворимого в масле сшивающего агента. Гелеобразование в данном способе может быть инициировано двумя путями: отдельно готовится эмульсия и раствор сшивающего агента, после чего они смешиваются (1); сшивающий агент вводится в смесь исходных компонентов до формирования эмульсии, а для инициирования гелеобразования в систему вводятся дополнительные вещества (2). В обоих случаях сформировавшиеся капли сталкиваются друг с другом, и под действием сил межмолекулярного притяжения происходит коалесценция, которая сопровождается укрупнением капель. Внутри такой капли исходные вещества смешиваются и начинаются реакции, приводящие к образованию частиц геля. Второй способ заключается в эмульгировании исходных компонентов с последующим добавлением сшивающего агента, который растворяется в масле. В некоторых исследованиях отмечается, что при использовании сшивающего агента, растворенного в масле, гелеобразование на поверхности капель происходит быстрее, чем в других способах, что минимизирует возможную агломерацию. Тем не менее, процесс получения частиц заданного размера может быть затруднен в силу того, что возможна их агломерация, вызванная неравномерным распределением сшивающего агента в масле. Для того чтобы сшивающий агент растворился и распределился в масле равномерно, в эмульсию дополнительно могут вводиться различные солилизаторы (солилизаторы помогают



повысить растворимость труднорастворимых веществ). Для варьирования структурных характеристик конечного продукта возможно использование поверхностно-активных веществ, которые в различных концентрациях добавляются к эмульсии. После стадии формирования частиц необходимо тщательно отделить частицы от масла, после чего провести замену воды, которая находится в порах геля, на соответствующий растворитель. Особенностью замены растворителя в случае органических аэрогелей является необходимость пошаговой замены с постепенным увеличением концентрации спирта. В случае резкого увеличения концентрации спирта происходит значительная усадка геля, что приводит к потере желаемых структурных характеристик аэрогеля (уменьшение площади удельной поверхности, пористости и пр.). Поэтому особенно важно тщательно провести замену растворителя, сохранив пористую структуру геля перед процессом сверхкритической сушки.

Далее будет приведен подробный пример процесса получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием масляно-эмульсионного метода. Масляно-эмульсионный метод получения частиц геля на основе альгината натрия включает в себя следующие стадии: приготовление суспензии плохо растворимой соли кальция (карбонат кальция) в водном растворе альгината натрия; создание эмульсии, в которой в виде сплошной фазы могут быть использованы масла различного типа, а дисперсной фазой служит суспензия плохо растворимой соли кальция в водном растворе альгината натрия; введение в эмульсию уксусной кислоты для снижения рН и инициирования процесса гелеобразования. Способ получения частиц геля, реализованный в данной работе, основан на методике, описанной в работе. Готовится эмульсия, в которой в виде сплошной фазы выступает подсолнечное масло, а дисперсная фаза – суспензия карбоната кальция в исходном водном растворе альгината натрия. Для приготовления суспензии на 1 г сухого альгината требуется 0,1825 г карбоната кальция. Создание масляной эмульсии осуществляется путем интенсивного перемешивания с применением лопастной мешалки. Перемешивание смеси осуществляется при скорости вращения 900 об/мин не менее 5 мин. В полученную эмульсию вводится уксусная кислота для

снижения pH и инициирования процесса гелеобразования. Необходимое количество кислоты рассчитывается исходя из количества карбоната кальция: на 1 г карбоната необходимо 3,5 г уксусной кислоты. Предварительно она смешивается с маслом. Начинается процесс формирования частиц геля, заключающийся в связывании ионов кальция с отрицательно заряженными группами глюкуроновой кислоты, которая входит в химическую структуру альгината натрия. Перемешивание необходимо продолжать в течение 20 мин для завершения процесса гелеобразования (рис. 2.6). Образовавшиеся частицы отделяют от масла центрифугированием и многократно промывают дистиллированной водой. Таким образом, полученные в ходе экспериментального исследования частицы геля находятся в водной среде.

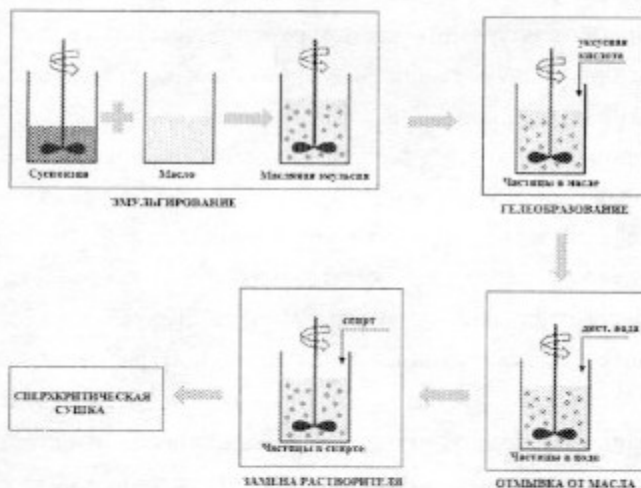


Рис. 2.6. Схема получения частиц масляно-эмульсионным методом

Замена воды на соответствующий растворитель (в данной работе использовался изопропиловый спирт) проводится в несколько стадий. На каждой из них частицы помещаются в смесь «вода-спирт» и выдерживаются в течение 3 – 4 ч. На каждой следующей стадии концентрацию спирта в смеси увеличивают с шагом 30 – 60 – 90 – 100 мас. %, причем последний шаг повторяется дважды. Заключительная стадия процесса – сверхкритическая сушка, которая в данной работе проводилась при

температуре 40 °С, давлении в пределах от 120 до 140 атм, расходе диоксида углерода 0,2 кг/ч. Время сушки составило 6 ч. Основные свойства и характеристики полученных аэрогелей, а также оценка влияния параметров процесса на данные свойства представлены в главе 4.

### **2.3.2. Получение частиц аэрогеля на основе альгината натрия с использованием капельного метода**

Суть данного метода заключается в введении исходного раствора по каплям в раствор, содержащий сшивающий агент. К преимуществам данного метода можно отнести отсутствие дополнительных стадий, таких как отделение от масла, как было показано для масляно-эмульсионного метода. Далее будет приведен подробный пример процесса получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием капельного метода. Процесс получения частиц геля при использовании капельного метода состоит из двух этапов: формирование капель исходного раствора с использованием различных способов диспергирования и гелеобразование, которое происходит, когда капли попадают в жидкость, содержащую растворенный сшивающий агент. Гелеобразование происходит за счет того, что сшивающий агент диффундирует в капли и происходит полимерная сшивка. Размер формируемых частиц геля, в первую очередь, зависит от способа диспергирования и его параметров. Кроме того, значительное влияние могут оказывать концентрации исходного раствора и сшивающего агента. Получение частиц геля на основе альгината натрия с использованием данного метода включает в себя следующие стадии: приготовление исходных растворов (водный раствор альгината натрия и раствор сшивающего агента); диспергирование исходного раствора альгината натрия в растворе сшивающего агента для формирования частиц геля.

В рассматриваемом примере раствор альгината натрия капельно вводится в раствор со сшивающим агентом (хлорид кальция) через иглу при постоянном перемешивании. Начинается процесс формирования частиц геля. В данном примере варьировалась концентрация исходного раствора альгината натрия, она составила 0,1; 1,0 мас. %. Кроме этого, варьировалась

концентрация раствора хлорида кальция, она составила 1,0 и 5,0 мас. %, соответственно (рис. 2.7).

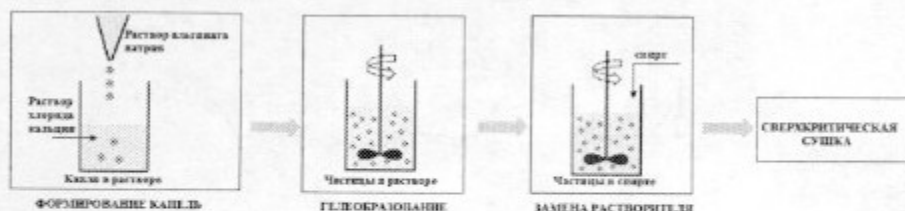


Рис. 2.7. Схема получения частиц капельным методом в лаборатории

Полученные частицы геля выдерживаются в растворе хлорида кальция 24 ч, чтобы протекающие химические реакции прошли в полном объеме. Замену растворителя, сверхкритическую сушку и аналитические исследования проводят так же, как и для частиц, полученных масляно-эмульсионным методом, описанным ранее. Основные свойства и характеристики полученных аэрогелей, а также оценка влияния параметров процесса на данные свойства будут представлены далее.

## 2.4. Процессы получения частиц аэрогелей на основе хитозана

Нарастающий интерес приобретают аэрогели на основе различных биополимеров, которые обладают такими свойствами, как биологическая совместимость с тканями и органами человека [11]. Биополимер хитозан является природным полисахаридом, полностью безопасным для человека, он обладает антимикробной активностью и способен поглощать биологические жидкости, в том числе кровь. Макромолекулы хитозана состоят из случайно связанных  $\beta$ -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин (рис. 2.8). Получают хитозан путем деацелирования хитина, который находится в клеточных стенках клеток грибов, панцирей ракообразных, насекомых. На сегодняшний день достигнут высокий уровень очистки хитозана от различных примесей (до 85 %).

Благодаря большому количеству аминогрупп молекула хитозана может приобретать избыточный положительный заряд, связывать ионы водорода, разнообразных металлов, а также различных водорастворимых

веществ (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения).

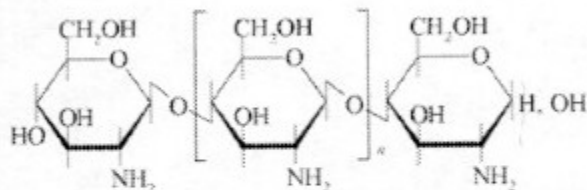


Рис. 2.8. Химическая структура хитозана

Хитозан – второй по распространенности полисахарид, получаемый из биомассы, при этом он обладает достаточно низкой стоимостью и является экологичным продуктом. Перечисленные особенности хитозана позволяют находить ему большое применение в медицине, биотехнологии, биоинженерии. Перспективно использование аэрогелей на основе хитозана в качестве местных гемостатических средств. При помещении в рану, хитозановый аэрогель способен значительно впитывать раневой экссудат и превращаться в дальнейшем в гидрогель, который полностью заполняет рану, предотвращая образование заполненных жидкостью участков, которые являются благоприятной средой для размножения бактерий. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что биополимерные аэрогели на основе хитозана способны интегрировать в себе уникальные физико-химические и структурные характеристики аэрогелей в совокупности с природными свойствами хитозана. Далее будет приведен подробный пример процесса получения частиц аэрогелей на основе хитозана.

Для получения частиц аэрогелей на основе хитозана используется капельный метод, описанный ранее. В целом, процесс получения включает в себя следующие основные стадии: приготовление исходного раствора хитозана, капельное введение исходного раствора в раствор сшивающего агента, формирование частиц геля, отмывка частиц до нейтрального pH, пошаговая замена растворителя и сверхкритическая сушка (рис. 2.9).

Для приготовления исходного раствора навеску хитозана в виде порошка необходимо растворить в растворе уксусной кислоты (0,1 – 2 М).

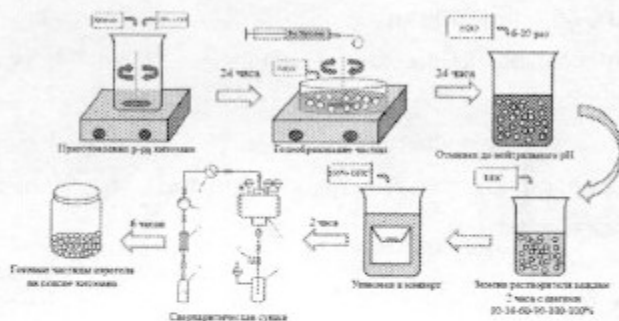


Рис. 2.9. Схема процесса получения частиц хитозанового аэрогеля

Масса навески рассчитывается в зависимости от того, какую концентрацию следует получить. Поскольку хитозан способен образовывать достаточно вязкие растворы, концентрация, как правило, варьируется от 0,1 до 4,0 мас. %. Приготовленный раствор хитозана необходимо непрерывно перемешивать с использованием магнитной мешалки не менее 24 ч до полного растворения хитозана в растворе уксусной кислоты. В качестве сшивающего агента для формирования частиц геля, как правило, используется гидроксид натрия (1 – 4 М). Процесс получения частиц геля при использовании капельного метода состоит из двух основных этапов: формирование капель исходного раствора путем диспергирования и гелеобразование, которое происходит, когда капли попадают в жидкость, содержащую растворенный сшивающий агент. Гелеобразование происходит за счет того, что сшивающий агент диффундирует в капли и происходит полимерная сшивка. В результате формируются частицы геля диаметром 2 – 5 мм. Полученные частицы геля необходимо выдержать в растворе сшивающего агента не менее 12 ч для того, чтобы все химические реакции прошли в полном объеме. Затем pH частиц геля доводят до нейтрального путем многократной промывки в дистиллированной воде. Далее следует стадия пошаговой замены растворителя (как правило, это этиловый или изопропиловый спирт). Данная стадия проводится аналогично, как и в случае с получением частиц аэрогеля на основе альгината натрия. Как уже было отмечено ранее, применение именно пошаговой замены растворителя

(с шагом 30 – 60 – 90 – 100 мас. %) позволяет значительно снизить усадку материала и сохранить высокие значения его удельной поверхности и пористости. Завершающей стадией станет сверхкритическая сушка (основные параметры процесса: давление 120 бар и температура 40 °С). Основные свойства и характеристики полученных хитозановых аэрогелей представлены в главе 4.

## **2.5. Получение монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками «золь-гель» методом**

Процесс получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками (УНТ) в форме монолитов состоит из следующих основных стадий [8]:

1. Золеобразование.
2. Добавление УНТ и получение устойчивой нанодисперсии (ультразвуковая обработка).
3. Гелеобразование.
4. Отмывка и старение путем вымачивания в изопропиловом спирте.
5. Сверхкритическая сушка.

Для получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ использовалась методика, представленная на рис. 2.10. Структурные и физико-химические свойства аэрогелей зависят от условий проведения каждой стадии.

Первый этап – золеобразование. В качестве прекурсора выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС). ТЭОС смешивается с изопропиловым спиртом (ИПС), в полученную смесь добавляется 0,1 М водный раствор лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивается 10 – 15 мин на магнитной мешалке и впоследствии выдерживается 24 ч при комнатной температуре.

Второй этап – получение устойчивой нанодисперсии УНТ в золе. В полученный золь добавляется ПАВ (тритон X-100) и перемешивается в течение 20 мин. Для интенсификации процесса получения устойчивой

однородной нанодисперсии исследовались следующие подходы: гомогенизация, добавление ПАВ и обработка ультразвуком.

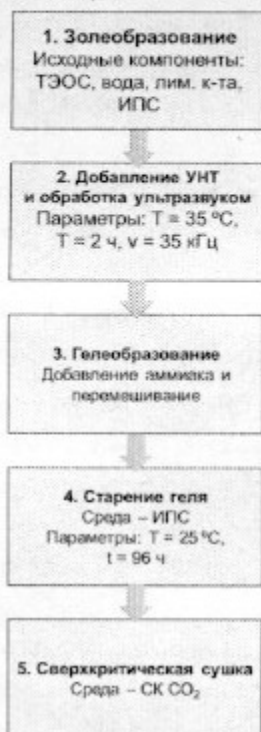


Рис. 2.10. Схема получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ

Лучших показателей стабильности и однородности удалось добиться при совместном использовании ПАВ и ультразвуковой обработки.

После растворения ПАВ добавляются УНТ с последующим перемешиванием в ультразвуковой ванне (УВ) в течение 2 ч. При этом исследовался интервал концентраций УНТ от 0 до 10 мас. %.

Третий этап – гелеобразование. Для получения геля проводится конденсация золя. Для этого в приготовленный золь необходимо добавить заданное количество 0,5 М раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . После добавления раствора аммиака реакционная смесь перемешивается в течение 1 – 2 мин при комнатной температуре и переносится в цилиндрические формы (высота – 50 мм, диаметр – 10 мм). Гелеобразование в зависимости от скорости конденсации происходит в течение нескольких минут или нескольких часов, гель получается в виде цилиндров.



Четвертый этап – старение геля. После выдержки в течение 24 ч сформированный гель помещается в ИПС на сутки для отмывки от не вступивших в реакцию веществ. Замена ИПС производится четыре раза каждые 24 ч с четырехкратным избытком по отношению к объему геля.

Пятый этап – сушка геля. Сушка гелей производится в среде сверхкритического диоксида углерода. Основные параметры процесса: давление 120 бар и температура 40 °С. Основные свойства и характеристики полученных аэрогелей с внедренными УНТ будут представлены в главе 4.

## **2.6. Получение сферических микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками масляно-эмульсионным методом**

Процесс получения сферических микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ состоит из следующих основных стадий [9]:

1. Подготовка дисперсной фазы посредством процесса золеобразования.
2. Добавление УНТ в золь и получение устойчивой нанодисперсии.
3. Эмульгирование дисперсной фазы в непрерывной фазе (масло).
4. Гелеобразование в пределах дисперсной фазы (жидкие микрочастицы).
5. Фильтрация от масляной фазы, отмывка и старение в используемом растворителе.
6. Сверхкритическая сушка.

Для получения сферических микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ используется ТЭОС. В разработанной методике в качестве кислотного катализатора выступает лимонная кислота, в качестве растворителя – изопропиловый спирт, в качестве основного катализатора – раствор аммиака. Для получения микрочастиц аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ использовалась методика, представленная на рис. 2.11.

На стадии золеобразования ТЭОС смешивается с изопропиловым спиртом, затем в получившуюся смесь добавляется 0,1 М водный раствор лимонной кислоты. Полученный раствор перемешивается 10 – 15 мин магнитной мешалкой и выдерживается 24 ч при комнатной температуре. В полученный золь добавляется ПАВ и перемешивается в течение 20 мин. Затем добавляются УНТ с последующим перемешиванием в УВ в течение 2 ч. Исследовался интервал концентраций УНТ от 0 до 4,5 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации на стадии эмульгирования в масле УНТ оседали, тем самым гелеобразование проходило не равномерно.

Как и в случае монолитов для получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме сферических микрочастиц для интенсификации процесса получения однородной устойчивой нанодисперсии использовались ПАВ и обработка ультразвуком.

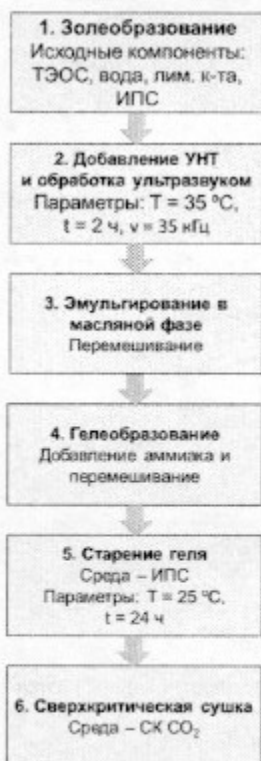


Рис. 2.11. Схема получения аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме сферических микрочастиц

Эмульгирование золя проводится в масляной фазе, насыщенной изопропиловым спиртом, при перемешивании с постоянной скоростью. Стадия формирования эмульсии является необходимой стадией получения сферических микрочастиц геля. Данная стадия позволяет получать большое количество сферических микрочастиц в устойчивой форме.

Для проведения стадии гелеобразования при постоянном перемешивании по каплям необходимо прибавлять 0,5 М раствор аммиака. В процессе непрерывного перемешивания формируются частицы дисперсной фазы. Через 20 – 30 мин происходит полное гелеобразование дисперсной фазы. Полученный раствор частиц геля отфильтровывают через фильтровальную бумагу и помещают в изопропиловый спирт на сутки для отмывания от не вступивших в реакцию исходных веществ. В результате получают сферические микрочастицы геля, готовые к сверхкритической сушке. Заключительным этапом процесса получения аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме микрочастиц является сверхкритическая сушка (основные параметры процесса: давление 120 бар и температура 40 °С). В главе 4 приведены характеристики и основные свойства полученных сферических микрочастиц аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ.

## **2.7. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными нанотрубками капельным методом**

Процесс получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ в форме частиц состоит из следующих основных этапов [9]:

1. Получение устойчивой нанодисперсии УНТ в воде.
2. Растворение альгината натрия в нанодисперсии.
3. Гелеобразование раствора альгината натрия.
4. Отмывка полученных частиц.
5. Ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт (ИПС).
6. Сверхкритическая сушка.

Для получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедренными УНТ использовалась методика, представленная на рис. 2.12.

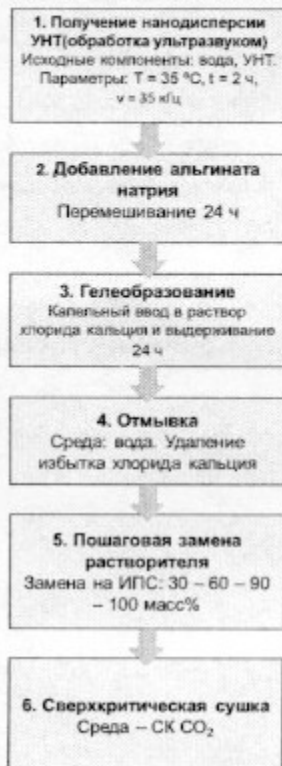


Рис. 2.12. Схема получения частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедренными углеродными нанотрубками

В воду добавляется ПАВ и перемешивается в течение 20 мин. Затем добавляются УНТ с последующей обработкой в ультразвуке в течение 2 ч. Исследовался интервал концентраций УНТ от 0 до 30 мас. %. В полученную нанодисперсию добавляется альгинат натрия и перемешивается в течение 24 ч. Полученный раствор альгината натрия капельно вводится в раствор сшивающего агента (хлорид кальция) через иглу при постоянном перемешивании. При контакте растворов начинается процесс образования частиц. Частицы геля выдерживаются в растворе хлорида кальция в течение 24 ч с целью полного протекания химической реакции. Полученные частицы геля отмывают дистиллированной водой для удаления избытка хлорида кальция. Далее осуществляется пошаговая замена растворителя на изопропиловый спирт. Частицы помещаются в смесь «вода – ИПС» и

выдерживаются в течение 4 ч. На каждом следующем шаге концентрация спирта увеличивается 30 – 60 – 90 – 100 мас. %. Замена на 100 мас. % ИПС осуществляется дважды.

Заключительным этапом процесса получения аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ в форме частиц выступает сверхкритическая сушка. Основные параметры процесса: давление 120 бар и температура 40 °С. В главе 4 приведены характеристики и основные свойства полученных капельным методом частиц аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ.

## **2.8. Методика получения монолитов кремний-углеродных аэрогелей**

Рассмотрим процесс получения кремний-углеродных аэрогелей (КУА). Процесс получения КУА можно разделить на пять основных этапов [10, 12]:

1. Золеобразование (совместный гидролиз).
2. Гелеобразование.
3. Старение гелей.
4. Сверхкритическая сушка.
5. Пиролиз.

Схема получения кремний-углеродных аэрогелей представлена на рис. 2.13. Первые четыре этапа позволяют получить кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели (КРФА). На основе КРФА с помощью процесса пиролиза были получены КУА.

Первый этап – золеобразование. Образцы кремний-резорцинол-формальдегидных гелей получали при совместном гидролизе органической и неорганической составляющих. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС) и резорцинол были использованы в качестве прекурсоров. Заданные количества прекурсоров смешивались с ацетоном. Полученная смесь перемешивалась в течение 1 мин. Так был получен ряд образцов гелей с различной степенью разбавления ацетоном.

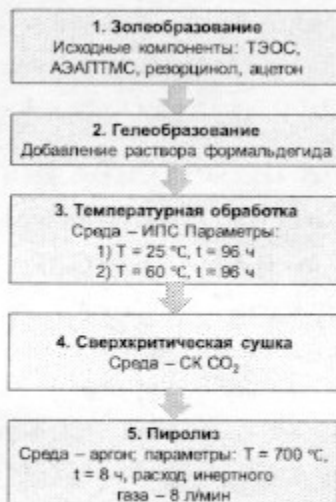


Рис. 2.13. Схема получения кремний-углеродных аэрогелей

На втором этапе инициировался процесс гелеобразования. В качестве сшивающего агента для резорцинола использовался раствор формальдегида. АЭАПТМС выступал в роли сшивающего агента для ТЭОС и АЭАПТМС. Кроме того, АЭАПТМС сшивал молекулы ТЭОС и АЭАПТМС с молекулами резорцинола. После добавления формальдегида реакционную смесь разливали по цилиндрическим формам и оставляли на сутки для завершения процесса гелеобразования.

На третьем этапе полученные монолиты кремний-резорцинол-формальдегидных гелей промывали изопропиловым спиртом и проводили старение. Время процесса – 24 ч.

Четвертый этап – сверхкритическая сушка геля. Основные параметры процесса: давление 120 бар и температура 40 °C.

Для получения КУА кремний-резорцинол-формальдегидные аэрогели подвергаются процессу пиролиза. Пиролиз проводится внутри электропечи сопротивления косвенного нагрева. Параметры процесса пиролиза: температура – 700 °C; инертная среда – аргон; расход инертного газа – 8 л/мин. Время процесса – 8 ч. При меньших температурах пиролиза наблюдалось неполное термическое разложение КРФА. При температуре пиролиза выше 700 °C образцы КУА обладали худшими механическими

свойствами. Характеристики и основные свойства полученных кремний-углеродных аэрогелей, а также обсуждение влияния параметром процесса получения на данные свойства приведены в главе 4.

### **3. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ АЭРОГЕЛЕЙ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

В данном разделе представлены основные методы аналитических исследований, которые позволяют изучить все наиболее важные свойства аэрогелей. Аэрогель представляет собой нанообъект, поэтому за основу выбора аналитических исследований может быть взят соответствующий ГОСТ по определению характеристик нанообъектов [13]. Однако, указанный нормативный документ не оговаривает перечень характеристик, определяемых именно для аэрогелей, поэтому необходимо введение собственного перечня наиболее важных из них.

Все особенные свойства аэрогелей определяются их внутренней структурой, поэтому именно структурные характеристики материала наиболее интересны с фундаментальной точки зрения. К таким свойствам можно отнести: пористость и скелетную плотность, величину удельной поверхности, размер пор и распределение пор по размерам, размер глобул или волокон, из которых состоит структура. Кроме того, полезна информация о морфологии внутренней структуры, которая может быть получена из результатов электронной микроскопии и прочими методами. Дополнительно необходимо выделить такие свойства аэрогелей, как их линейная усадка и плотность, которая легко определяется и часто используется (табл. 3.1).

Свойства аэрогелей, которые определяются их внутренней структурой и определяют возможность их применения, не менее важны. К таким свойствам можно отнести: теплоизоляционные, звукоизоляционные, электропроводящие и адсорбционные характеристики.

Свойства аэрогелей и методы их аналитического исследования

№ п/п	Характеристика	Метод/методы	Примечания
1	Линейная усадка	Метод определения линейной усадки	Общие характеристики
2	Кажущаяся плотность	Метод определения кажущейся плотности	
3	Истинная плотность	Гелиевая пикнометрия	
4	Пористость	Метод определения пористости	Структурные характеристики
5	Удельная поверхность	Азотная порометрия	
6	Удельный объем пор		
7	Распределение пор по размеру		
8	Размер глобул	Динамическое рассеяние света	
9	Фрактальная размерность	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения	
10	Морфология внутренней структуры	Сканирующая электронная микроскопия	
11		Компьютерная томография	
12	Коэффициент теплопроводности	Метод стационарного теплового потока	Прочие характеристики
13	Коэффициент звукопоглощения	Метод поглощения звука	
14	Электрическая проводимость	Метод измерения электрической проводимости	
15	Равновесная адсорбционная емкость	Волюметрический метод	



### 3.1. Метод определения линейной усадки

Линейная усадка образца – характеристика, отражающая изменение линейных размеров образцов в ходе проведения этапов получения аэрогелей после процессов гелеобразования. Данная характеристика связана с неизбежными процессами усадки в ходе проведения таких этапов, как замена растворителя, сверхкритическая сушка, пиролиз и др. Для определения линейной усадки используется следующая формула:

$$\epsilon = \left( \frac{l_{\text{нач}} - l_{\text{кон}}}{l_{\text{нач}}} \right) \cdot 100\%,$$

где  $\epsilon$  – пористость, %;  $l_{\text{нач}}$  – начальный линейный размер образца, см;  $l_{\text{кон}}$  – конечный линейный размер образца, см.

### 3.2. Метод определения кажущейся плотности

Кажущейся плотностью называется отношение массы образца ко всему занимаемому им объему (с учетом пор и пустот).

$$\rho_{\text{как}} = \frac{m}{V},$$

где  $\rho_{\text{как}}$  – кажущаяся плотность образца, г/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Таким образом, необходимо определить массу образца и его объем. Для уменьшения ошибки измерения образец должен обладать формой, объем которой определить максимально просто. Например, аэрогель может быть изготовлен в форме монолита. При измерении линейных размеров должны быть использованы измерительные приборы с достаточной точностью.

### 3.3. Метод гелиевой пикнометрии

Для измерения истинной плотности образцов используется метод гелиевой пикнометрии. Суть метода заключается в заполнении всех пор материала гелием и измерении полученного объема пор с применением специального прибора – пикнометра. Для примера, на рис. 3.1 представлен автоматический гелиевый пикнометр «AccuPyc II 1340» (Micromeritics).



Рис. 3.1. Автоматический гелиевый пикнометр «AccuPyc II 1340» (Micromeritics)

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

#### 3.4. Метод определения пористости

Для определения пористости образца необходимо знать его кажущуюся и истинную плотность. Как уже было указано ранее, истинная плотность – это плотность образца без учета пустот и пор. Истинная плотность может быть определена с использованием гелиевой пикнометрии или взята из литературных источников. Для определения пористости используется следующая формула:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100\%,$$

где  $\Pi$  – пористость, %;  $\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность образца,  $\text{г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{ист}}$  – истинная плотность образца,  $\text{г/см}^3$ .

#### 3.5. Метод азотной порометрии

Порометрия – это аналитический метод, используемый для определения характеристик пористой структуры материала, таких как

удельная площадь поверхности, объем пор, диаметр пор и распределение пор по размерам. Данный метод является одним из самых важных при определении характеристик аэрогелей. Суть метода заключается в экспериментальном получении изотерм адсорбции и десорбции газа, который не смачивает внутреннюю поверхность исследуемого материала (чаще всего используется азот). Изотермы получают при различном давлении газа (меньше атмосферного). Данный метод подходит для исследования пор размером до 100 нм.

В табл. 3.2 представлена классификация пор по размерам, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии IUPAC [14].

Таблица 3.2

**Классификация пор по размерам**

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	<2
Мезопоры	2–50
Макропоры	>50

Данная классификация основана на знании о том, что размеры пор в данных диапазонах обладают характерными адсорбционными свойствами. Наличие пор разного диапазона можно проследить по изотермам адсорбции и десорбции. При размере пор менее 2 нм потенциал взаимодействия «адсорбированная молекула – адсорбент» значительно больше, чем в порах большего размера. Таким образом, и величина адсорбции качественно больше. В мезопорах имеет место капиллярная конденсация, что на изотермах адсорбции – десорбции отражается в виде петли гистерезиса. Макропоры заполняются адсорбтивом при относительных давлениях близких к  $p/p_0 = 1$ . Таким образом, точность определения диаметра макропор обусловлена точностью определения давления в этом диапазоне. Границы размеров пор, представленные в классификации, могут быть сдвинуты, так как дополнительное влияние оказывают форма пор, природа адсорбента.

Пример установки, которая может быть использована для проведения азотной порометрии, представлена на рис. 3.2.



Рис. 3.2. Установка «Nova 1200e»

Важна при азотной порометрии аэрогелей пробоподготовка, так как часто аэрогели содержат значительное количество связанной влаги. Наличие влаги приводит к значительному увеличению ошибки измерений методом азотной порометрии. Выбор параметров пробоподготовки сильно зависит от типа аэрогеля. Например, для пробоподготовки аэрогеля на основе диоксида кремния его выдерживают при температуре 40 – 80 °С и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение не менее 4 ч. Результат азотной порометрии – изотерма адсорбции – десорбции азота при температуре 77 К. Изотермы представляют собой зависимость адсорбционной способности материала от относительного давления при постоянной температуре. На основании изотерм производится расчет структурных характеристик материала. Удельная площадь удельной поверхности определяется по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Для получения распределения пор по размерам в диапазоне от 2 до 100 нм используется метод Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ).

### 3.6. Метод динамического рассеяния света

С целью детального изучения структуры аэрогелей может быть определен размер глобул (в случае аэрогелей на основе диоксида кремния), которые являются составляющими частями всего материала. Их размер может быть определен только на стадии синтеза геля, а именно после золеобразования. Для определения размера глобул в золе используется метод динамического рассеяния света. В основе метода лежит измерение скоростей диффузии дисперсных частиц путем анализа флуктуаций интенсивности рассеяния света (измерение спектральной плотности рассеянного света), которые вызваны флуктуациями локальных концентраций дисперсных частиц. Скорость флуктуации интенсивности рассеяния света зависит от размера частиц и растет с уменьшением этого размера.

Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt,$$

где  $I$  – интенсивность;  $t$  – время;  $\tau$  – шаг по времени;  $t_m$  – время интегрирования (время накопления корреляционной функции). При  $\tau = 0$ , автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности рассеяния  $\langle I^2 \rangle$ . Для бесконечного времени корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \langle I(0) \rangle \langle I(t - \tau) \rangle = \langle I \rangle^2$$

Релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом Фика (в соответствии с гипотезой Онзагера):

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 c(\vec{r}, t),$$

где  $c(\vec{r}, t)$  – концентрация,  $D$  – коэффициент диффузии частиц. В такой системе автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света

экспоненциально затухает во времени, и характерное время релаксации однозначно связано с  $D$ .

Для определения размера сферических не взаимодействующих между собой частиц используется уравнение Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R},$$

где  $k_b$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура и  $\eta$  – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R$ .

На рис. 3.3 представлен лазерный анализатор размера частиц «Nanotracs Ultra 253», который может быть использован для реализации метода динамического рассеяния.

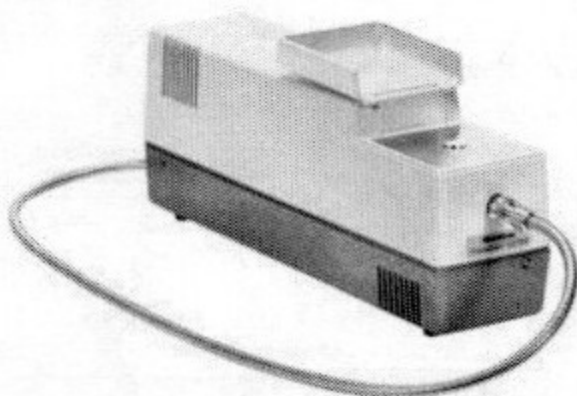


Рис. 3.3. Лазерный анализатор размера частиц «Nanotracs Ultra 253»

Лазерный анализатор размера частиц позволяет измерять распределение частиц по размерам в суспензиях эмульсиях, порошках без растворения образцов. Диапазон измерения прибора от 0,0008 до 6,5 микрон. Для проведения исследования представленный анализатор снабжен встроенной кюветой и выносным зондом. Предусмотрена возможность измерения образца с минимальным количеством пробы.

### 3.7. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния лучей

С целью детального изучения процесса формирования глобул, исследования их структуры и плотности, определения фрактальной размерности исследуемого материала используется метод малоуглового

рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), основанный на упругом рассеянии рентгеновского излучения на неоднородностях материала. В том числе, МУРР используется для исследования структурных сеток, которые формируются в золях, агрегационных структурах и образовавшихся пористых гелях и аэрогелях. При проведении исследования анализируется упругое рассеяние рентгеновских лучей при прохождении через материал и регистрируются рассеяния под малым углом. На рис. 3.4 представлен внешний вид дифрактометра «SAXSess» (Anton Paar), который может быть использован для реализации МУРР.

Наличие равномерно распределенных неоднородностей в полидисперсных системах приводит к рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами ( $<30^\circ$ ). При этом, размер неоднородностей может быть от 1 до 100 нм. Благодаря исследованию зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния можно определить форму, размер, фазовый состав, внутреннюю структуру, ориентацию и распределение наноразмерных элементов.

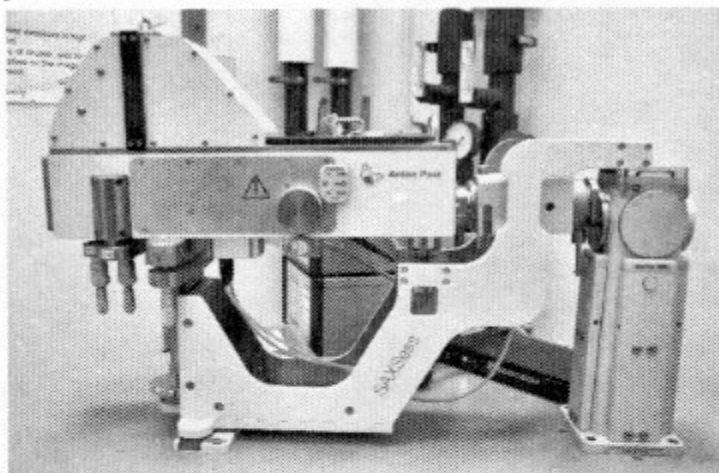


Рис. 3.4. Дифрактометр «SAXSess» (Anton Paar)

С использованием малоуглового рентгеновского рассеяния лучей можно определить фрактальную размерность исследуемой структуры. С использованием фрактальной размерности могут быть определены тип и плотность фрактального агрегата. Фрактальная размерность является

информативной величиной, которая отражает особенности структуры аэрогелей и, что более важно, часто используется при моделировании структур аэрогелей и их свойств.

### 3.8. Метод сканирующей электронной микроскопии

Для анализа микроструктуры аэрогелей, ее морфологии используется метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Указанный метод может быть реализован с помощью сканирующего электронного микроскопа «JSM 6510 LV SSD X-MAX» в комплекте с приставкой зондового микроанализа, который представлен на рис. 3.5 и «HELIOS NANOLAB 600I».

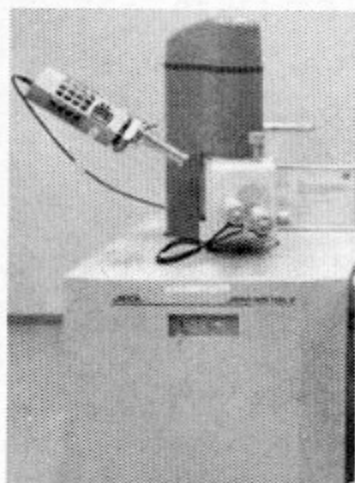


Рис. 3.5. Внешний вид сканирующего электронного микроскопа фирмы «JEOL Oxford Instruments»

Метод СЭМ позволяет охарактеризовать структуру поверхности материала. В ходе проведения исследования образец подвергается воздействию электронов сфокусированного пучка. Взаимодействие электронов с атомами образца приводит к рассеянию, вторичной электронной эмиссии, прохождению и поглощению электронов, рентгеновскому излучению, что используется как для получения изображения, так и для дополнительной характеристики поверхности материала (определение элементного состава микрообъектов и т.д.).



### 3.9. Метод компьютерной томографии

В метод компьютерной томографии заложен принцип комбинирования рентгеновских излучений, которые направляются под разными углами относительно объекта. Результатом комбинирования является конечный снимок компьютерной томографии (КТ). Преимущество данного метода в том, что исследование объекта можно проводить послойно без его физического разрушения. При это ведется цифровая обработка серий плоскостных рентгеновских снимков, которые получают путем измерения вокруг одной оси вращения и в результате формируется объемное 3D изображение.

Для измерений структурно-морфологических свойств аэрогелей может быть использован микротомограф «Brucker Skyscan 1172» с высоким разрешением (рис. 3.6).

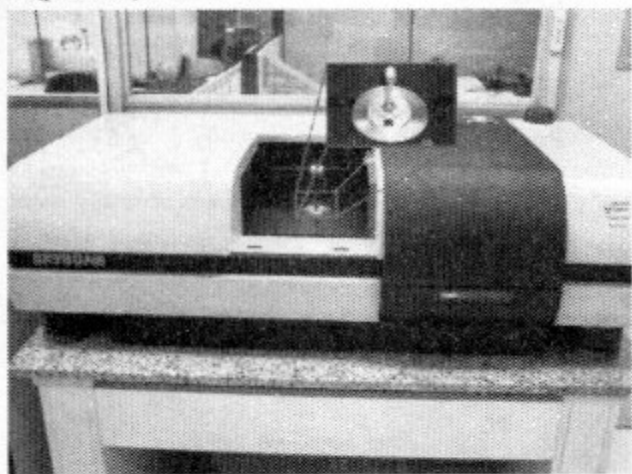


Рис. 3.6. Микротомограф «Brucker Skyscan 1172»

«SkyScan 1172» – высокоэнергетический микро-КТ-томограф подходит для анализа образцов разной плотности и обладает возможностью спирального сканирования. Он включает в себя источник рентгеновского излучения (до 130 кВ) с улучшенной стабильностью положения фокусного пятна, высокоточный объектный манипулятор для больших (до 140 мм в диаметре, 200 мм в длину) и тяжелых (несколько килограммов) объектов со встроенной ступенью микропозиционирования.

Отличительная особенность микротомографии – ее разрешающая способность на уровне не более 1 мкм. Таким образом, результаты микротомографии позволяют изучить распределение только макропор по внутреннему объему аэрогелей.

### 3.10. Метод определения теплоизоляционных характеристик

Одной из основных теплоизоляционных характеристик считается коэффициент теплопроводности. Наиболее часто используемым способом определения коэффициента теплопроводности служит метод стационарного теплового потока. Измерение указанным методом осуществляется по следующему принципу: через плоский образец определенной толщины, перпендикулярно лицевым граням образца направляется стационарный тепловой поток. При этом измеряется толщина образца, плотность теплового потока, а также температура лицевых граней с каждой стороны. На рис. 3.7 представлен пример прибора «ИТП-МГ4 100», который позволяет измерять указанные параметры.

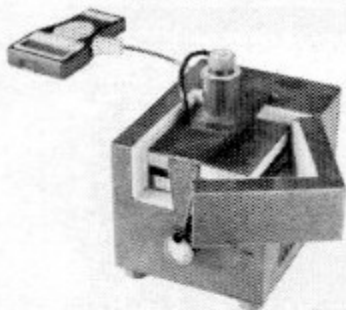


Рис. 3.7. Внешний вид измерительного прибора «ИТП МГ4 100»

Для расчета коэффициента теплопроводности  $\lambda$  и/или теплового сопротивления  $R$  при установившемся тепловом потоке используются следующие уравнения:

$$\lambda = \frac{H \cdot Q}{T_H - T_X},$$
$$R_H = \frac{T_H - T_X}{q} - 2 \cdot R_K,$$

где  $\lambda$  – эффективная теплопроводность;  $R_H$  – тепловое сопротивление измеряемого образца;  $R_K$  – тепловое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора;  $H$  – толщина измеряемого образца;  $q$  – плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец;  $T_H$  – температура горячей грани измеряемого образца;  $T_x$  – температура холодной грани измеряемого образца.

### 3.11. Метод определения звукоизоляционных свойств

Для определения звукоизоляционных характеристик материалов необходим источник звука и прибор для определения уровня шума, который измеряет интенсивность звуковых колебаний. В качестве такого прибора может быть использован – «МЕГЕОН 92130» (рис. 3.8). Источник звука размещается в центре шумоизоляционной коробки, которая представляет полое устройство в форме параллелепипеда, стенки которого покрыты исследуемым материалом.



Рис. 3.8. Внешний вид шумомера  
МЕГЕОН 92130

Уровень шума определяется на одинаковом расстоянии до источника звука. Коэффициент звукопоглощения определяется по формуле:

$$A = \frac{E_{\text{погл}}}{E_{\text{изв}}},$$

где  $A$  – коэффициент звукопоглощения;  $E_{\text{погл}}$  – интенсивность поглощенного звука, дБ;  $E_{\text{изв}}$  – известная интенсивность звука, дБ.

Интенсивность поглощенного звука определяется как разница между известной интенсивностью звука и измеренной интенсивностью звука после его прохождения через стенки звукоизоляционной коробки.

### 3.12. Метод исследования электропроводящих свойств аэрогелей

Мерой электропроводящих свойств является электрическая проводимость. Для ее определения используется специальный метод. В рамках метода применяют образцы исследуемого материала в форме цилиндров. Торцы образцов предварительно обрабатываются токопроводящей пастой для улучшения электропроводимости контактной поверхности. К обработанным пастой торцам подводятся контакты и с использованием тераомметра Е6-13А (рис. 3.9) проводится измерение электрического сопротивления образца.

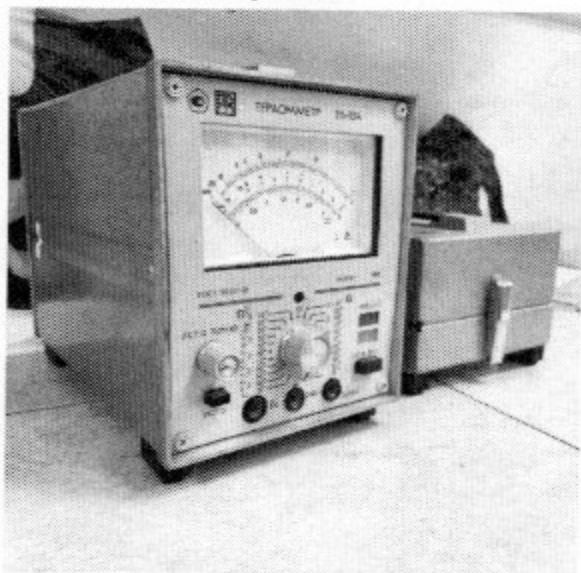


Рис. 3.9. Внешний вид тераомметра «Е6-13А»

Далее полученное значение пересчитывается в электрическую проводимость образца по формуле:

$$G = \frac{1}{R},$$

где  $G$  – электрическая проводимость, См;  $R$  – электрическое сопротивление, Ом. Далее рассчитывалась удельная электрическая проводимость:

$$\sigma = \frac{G \cdot L}{S},$$

где  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость, См/см;  $L$  – длина образца, см;  
 $S$  – площадь сечения образца, см<sup>2</sup>.

### 3.13. Волнометрический метод определения адсорбционной емкости аэрогелей

Для определения адсорбционной емкости адсорбентов используется волнометрический метод. Схема установки, которая может быть использована для реализации метода, изображена на рис. 3.10. Волнометрический метод заключается в измерении объема газа, поглощенного адсорбентом, с помощью нитрометра и уравнительного стакана. Перед каждым опытом с новым образцом проводится измерение свободного объема системы по гелию, который рассматривают как инертный и несорбирующийся газ. Измерение свободного объема системы проводят до трех сходящихся результатов, отличающихся друг от друга не более чем на 0,5 см<sup>3</sup>. Сорбция газа изучается при нормальном атмосферном давлении 760 мм рт. ст. (0,1 МПа) и температуре 25±0,5 °С, поддерживаемой в термостате.

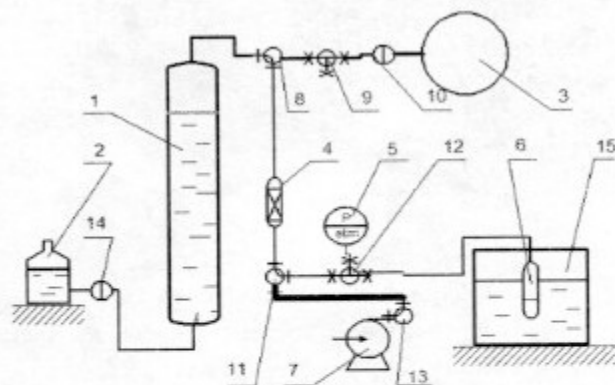


Рис. 3.10. Схема волнометрической установки:

- 1 – тарированный нитрометр, 2 – уравнительный стакан, 3 – камера для газа, 4 – колонка с силикагелем-индикатором, 5 – вакуумметр, 6 – ампула с адсорбентом, 7 – вакуумный насос, 8 – 14 – краны, 15 – термостат

Навеска образца помещается в ампулу 6, присоединенную через кран 12 к установке, состоящей из измерительной части, включающей нитрометр 1, уравнительную склянку 2 и камеру для газа 3. Система откачивается вакуумным насосом 7, после чего нитрометр заполняется газом. Ампула с адсорбентом откачивается 30 мин, затем запускается газ в ампулу из нитрометра с помощью крана 12. Давление в системе поддерживается около атмосферного, уравнивая жидкость в нитрометре 1 и уравнительном стакане 2. Одновременно с этим включается секундомер. Происходит измерение количества поглощенного газа во времени. По экспериментальным данным строятся кинетические кривые адсорбции азота и аргона на образцах адсорбентов и рассчитывается значение равновесной емкости. Каждый опыт повторялся до трех сходящихся результатов.

Степень отработки адсорбционной емкости слоя адсорбента  $\gamma$  находят как отношение:

$$\gamma = V / V_{\max},$$

где  $V$  – объем адсорбированного газа на текущий момент времени,  $V_{\max}$  – объем адсорбированного газа по достижении равновесия,  $\text{см}^3$ . Значения объемов приводили к стандартным условиям ( $25^\circ\text{C}$  и  $760$  мм рт.ст.).

Равновесная адсорбционная емкость  $a_0$  рассчитывается по отношению объема адсорбированного газа по достижении равновесия к массе образца по уравнению:

$$a_0 = V_{\max} / m,$$

где  $m$  – масса образца, г;  $V_{\max}$  – объем адсорбированного газа по достижении равновесия,  $\text{см}^3$ .

В рамках главы 3 представлен набор методов, которые необходимы для определения основных свойств аэрогелей. При получении этих материалов может быть использован целый ряд разнообразных исходных веществ. Их варьирование, а также изменение прочих параметров получения аэрогелей приводит к резкому изменению их конечных структурных, а следовательно, и всех прочих характеристик. Таким

образом, применение точных аналитических методов представляется крайне востребованным для таких разнообразных материалов.

#### **4. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

В данном разделе приведены результаты аналитических исследований основных свойств и характеристик образцов аэрогелей, полученных в лабораторных условиях. Показаны зависимости свойств аэрогелей от параметров их получения. Рассмотрены аэрогели на основе диоксида кремния, альгината натрия, хитозана, углеродных нанотрубок и оксида графена, кремний-углеродные аэрогели и аэрогели с внедренными углеродными нанотрубками.

##### **4.1. Свойства и характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния, полученных «золь-гель» методом**

Аэрогели на основе диоксида кремния, полученные «золь-гель» методом принимают форму емкости, в которой проходил процесс гелеобразования (рис. 4.1 – 4.2).

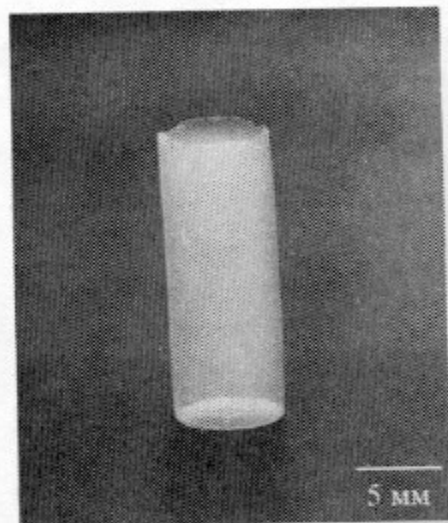


Рис. 4.1. Внешний вид монолита аэрогеля на основе диоксида кремния

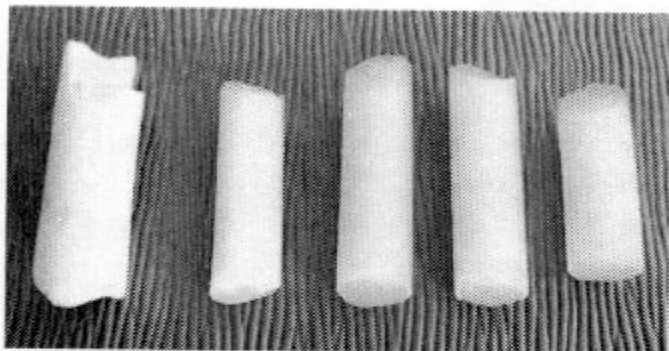


Рис. 4.2. Внешний вид монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния, полученных при различных параметрах проведения процесса

На рис. 4.3 представлено изображение аэрогелей на основе диоксида кремния, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

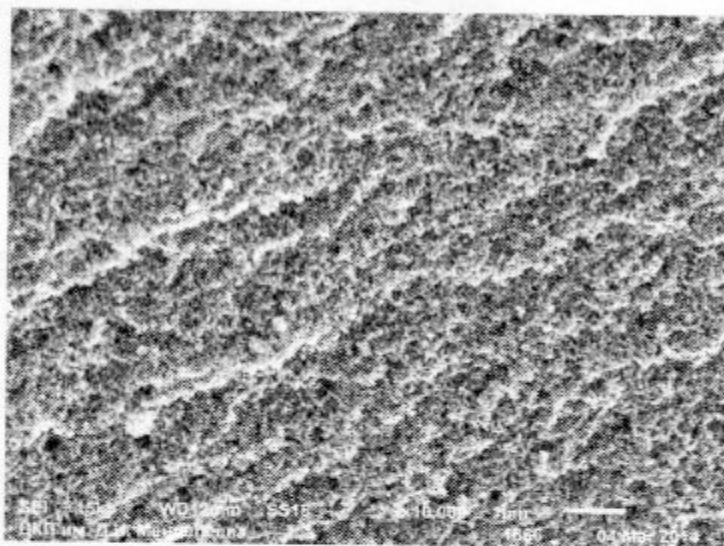


Рис. 4.3. Изображения СЭМ для аэрогеля на основе диоксида кремния

Решающее влияние на свойства аэрогелей на основе диоксида кремния, полученные «золь-гель» методом, оказывают процессы, протекающие на стадиях золеобразования и гелеобразования. Исходный прекурсор, тип и количество используемого растворителя, типы катализаторов процессов гидролиза и конденсации, протекание процесса



сверхкритической сушки влияют на такие свойства аэрогелей, как плотность, пористость, усадка, оптическая плотность, удельная площадь поверхности и т.д.

Структура аэрогелей на основе диоксида кремния представляет собой сети, образованные сферическими глобулами размером до 6 нм. Процессы формирования аэрогелей на основе диоксида кремния включают в себя два основных этапа: формирование наночастиц – кластеров (глобул) и последующую агрегацию глобул с образованием единой трехмерной структуры. Формирование глобул происходит на стадии образования золя, формирование единой трехмерной структуры – на стадии гелеобразования (рис. 4.4).

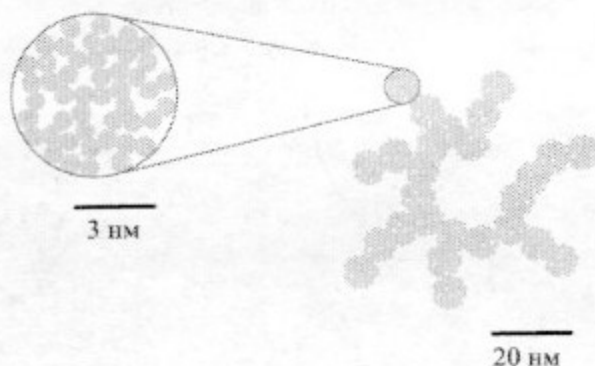


Рис. 4.4. Схематичное представление глобулы (слева) и трехмерной структуры (справа)

На рис. 4.5 представлены примеры изотерм адсорбции и десорбции азота в порах аэрогелей на основе диоксида кремния. Изотермы получены с использованием метода азотной порометрии.

В соответствии с международной классификацией IUPAC данный тип изотерм относится к IV типу [14]. Такие изотермы характерны для мезопористых материалов, в которых наблюдается капиллярная конденсация.

На рис. 4.6 представлен пример распределения пор по размерам, полученное с использованием метода БДХ, для аэрогелей на основе диоксида кремния.

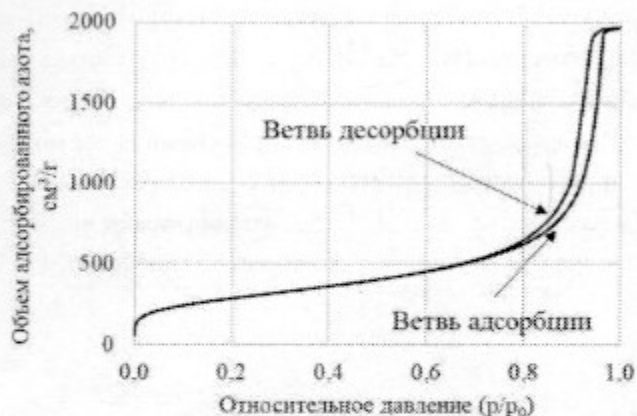


Рис. 4.5. Изотермы адсорбции и десорбции азота в порах аэрогелей на основе диоксида кремния

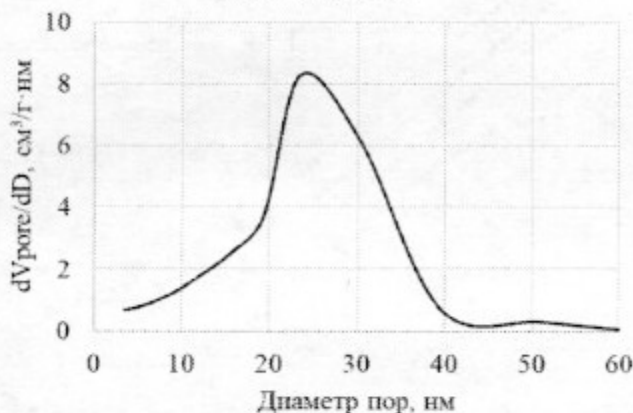


Рис. 4.6. Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида кремния

Средние характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния: удельная площадь поверхности по методу БЭТ – 850 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 2,5 см<sup>3</sup>/г значения характеристик усредненные и, в зависимости от условий получения, могут отличаться.

С использованием метода динамического рассеяния света можно установить средний размер первичных глобул, образующихся на стадии формирования золя. Проведенные исследования процесса золеобразования аэрогелей на основе диоксида кремния демонстрируют уменьшение размер

первичных глобул при увеличении разбавления (размер первичных глобул 7,5, 6 и 5 при соотношении ТЭОС:ИПС 5, 7 и 9, соответственно).

С использованием метода малоуглового рентгеновского рассеяния лучей (МУРР) определяется фрактальная размерность структуры аэрогеля. На рис. 4.7 представлена зависимости интенсивности рассеяния ( $S(q)$ , а.е.) от вектора рассеяния ( $q$ ,  $\text{\AA}^{-1}$ ). Для определения фрактальной размерности необходимо определить тангенс угла наклона линейного участка данных зависимостей.

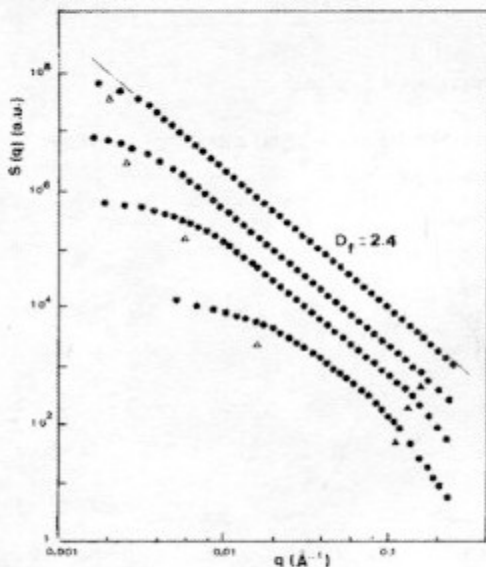


Рис. 4.7. Зависимости интенсивности рассеяния ( $S(q)$ , а.е.) от вектора рассеяния ( $q$ ,  $\text{\AA}^{-1}$ ) для аэрогелей на основе диоксида кремния [15]

Представленные зависимости отражают отсутствие влияния концентрации ТЭОС на фрактальную размерность (сверху вниз концентрация увеличивается). Кроме того, более выраженной фрактальной структурой обладают образцы с меньшей концентрацией ТЭОС. В ходе исследований [15] установлено, что в зависимости от pH золя фрактальная размерность аэрогелей на основе диоксида кремния варьируется в диапазоне от 1,8 до 2,4 (на масштабе до  $8 \text{\AA}^{-1}$ ).

Применения аэрогелей на основе диоксида кремния: теплоизоляция, звукоизоляция, носители катализаторов, сорбенты газов. Аэрогели на основе диоксида кремния применяются как самостоятельные

теплоизоляционные материалы в виде панелей. Однако, наиболее перспективны волокнистые основы (подложки), пропитанные аэрогелем на основе диоксида кремния, рис. 4.8. Получение таких композиционных материалов включает в себя стадии, аналогичные получению аэрогелей на основе диоксида кремния, однако гелеобразование проводится непосредственно на волокнистой подложке, предварительно пропитанной золем. Использование волокнистой основы позволяет придать гибкость и устойчивость к механическим нагрузкам конечному материалу.

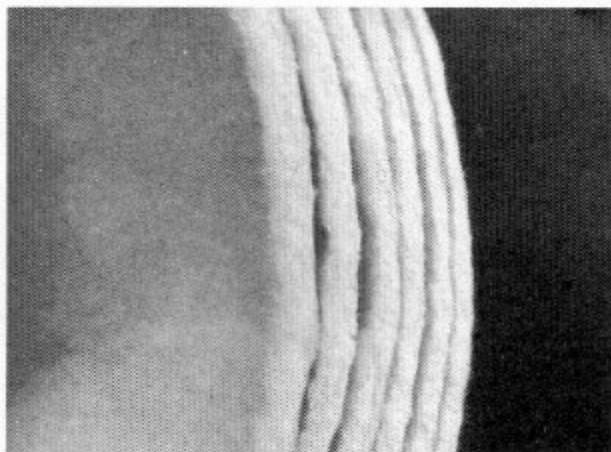


Рис. 4.8. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе аэрогеля

Полученные на основе аэрогелей теплоизоляционные материалы имеют коэффициент теплопроводности до  $0,012 \text{ Вт}/(\text{м}^{\circ}\text{К})$ , что в два раза меньше, чем у воздуха.

#### **4.2. Аэрогели на основе альгината натрия, полученные масляно-эмульсионным методом**

В рассматриваемом примере (в разделе 2) было проведено варьирование концентрации исходного раствора альгината натрия, чтобы оценить, как этот параметр может влиять на конечные свойства аэрогелей [16]. Таким образом, исходная концентрация составила 0,1, 1,0 и 3,0 мас. %. Для аналитического исследования образцов были использованы такие методы, как лазерная дифракция (для определения распределения частиц

геля по размерам), азотная пирометрия (для определения площади поверхности и среднего размера пор) и сканирующая электронная микроскопия (для исследования морфологии поверхности). Применение метода лазерной дифракции предполагает проведение исследования в жидкой фазе, поэтому для исследования использовались частицы геля после замены растворителя и до сверхкритической сушки. По полученным дифференциальным кривым распределения частиц по размерам был определен средний диаметр частиц (рис. 4.9).

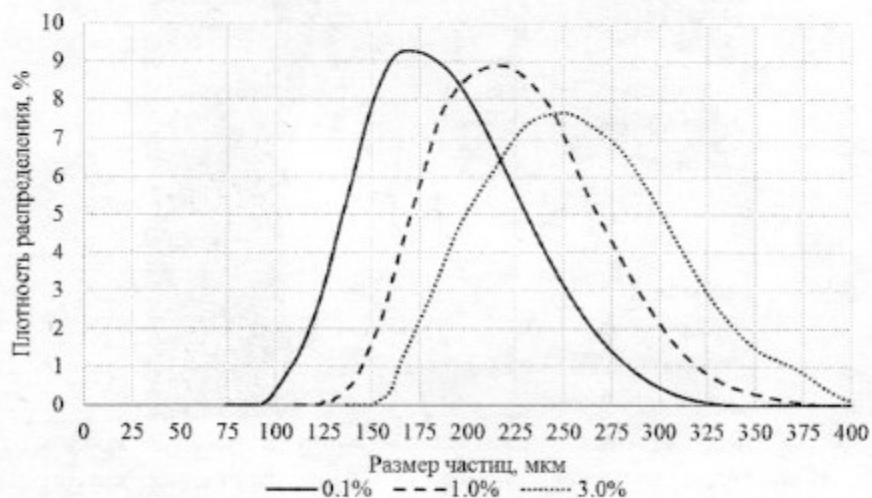


Рис. 4.9. Дифференциальные кривые распределения частиц геля по размерам для образцов, полученных масляно-эмульсионным методом с различной концентрацией исходного раствора альгината натрия

Как видно из рисунка, при увеличении концентрации исходного раствора альгината натрия наблюдается увеличение среднего размера получаемых частиц.

На рис. 4.10 представлены изображения СЭМ с различным приближением для аэрогелей на основе альгината натрия, полученные масляно-эмульсионным методом.

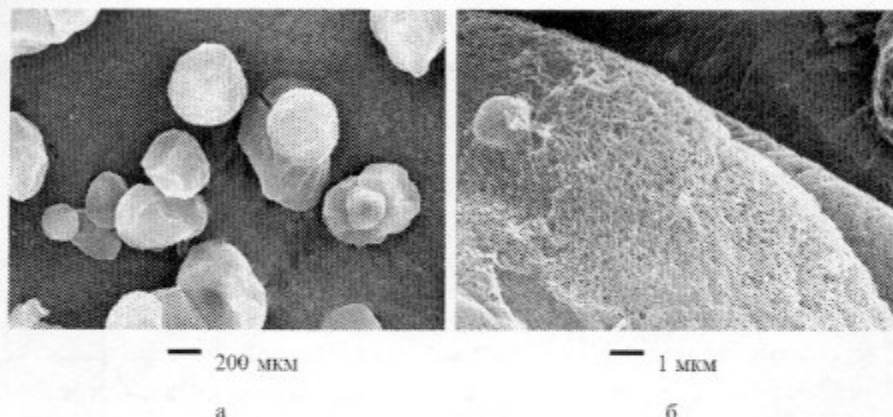


Рис. 4.10. Изображения СЭМ для частиц аэрогелей на основе альгината натрия, полученных масляно-эмульсионным методом, при концентрации исходного раствора альгината натрия 3,0 %

Результаты исследования с использованием азотной порометрии частиц аэрогелей на основе альгината натрия, полученных масляно-эмульсионным методом, представлены в табл. 4.1. Удельная площадь поверхности рассчитывалась при помощи метода БЭТ. Для вычисления среднего диаметра пор использовался метод БДХ. Перед исследованием проводилась пробоподготовка, в ходе которой аэрогель выдерживался при температуре 60 °С в течение одного часа.

Таблица 4.1

**Характеристики частиц, полученных масляно-эмульсионным методом**

Концентрация раствора альгината натрия, %	Характеристики частиц		
	$d_{ср}$ , мкм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
0,1	173	454 ± 1,13	34
1,0	213	430 ± 2,26	31
3,0	235	421 ± 2,07	33

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации исходного раствора альгината натрия наблюдается укрупнение формируемых частиц. Средний диаметр частиц в случае использования 0,1 мас. % раствора альгината в 1,36 раз меньше по сравнению со средним диаметром частиц, полученных

с использованием 3,0 мас. % раствора альгината натрия. Поскольку в данном случае имеет место масляно-эмульсионная полимеризация, то значительное влияние на размер формируемых частиц оказывает вязкость дисперсной фазы. Чем больше концентрация сухого альгината, тем более вязким получается раствор. При одинаковой интенсивности перемешивания, с повышением концентрации альгината натрия размер капель увеличивается и, следовательно, увеличивается средний размер частиц, образуемых после гелеобразования.

Аэрогели на основе альгината натрия в форме микрочастиц перспективны в качестве систем доставки лекарственных средств. Композиты аэрогель – активный фармацевтический ингредиент могут обеспечить адресную доставку, контролируемое высвобождение.

#### **4.3. Аэрогели на основе альгината натрия, полученные капельным методом**

Аэрогели на основе альгината натрия, полученные капельным методом (рис. 4.11), представляют собой сферические частицы диаметром от 2 до 3 мкм. На процесс формирования частиц и, как следствие, на структурные особенности конечных материалов влияют: концентрация раствора альгината натрия, молекулярная масса альгината натрия, концентрация раствора сшивающего агента, диаметр иглы при прокапывании, процесс сверхкритической сушки [16].

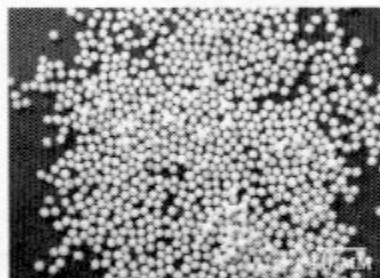


Рис. 4.11. Внешний вид частиц аэрогелей на основе альгината натрия, полученных капельным методом

Далее представлены результаты исследования образцов аэрогелей на основе альгината натрия, полученные капельным методом, с варьированием концентраций как исходного раствора альгината натрия (0,1, 1 мас. %), так

и раствора хлорида кальция (1, 5 мас. %). На рис. 4.12 представлены изображения СЭМ с различным приближением для аэрогелей на основе альгината натрия, полученные капельным методом.

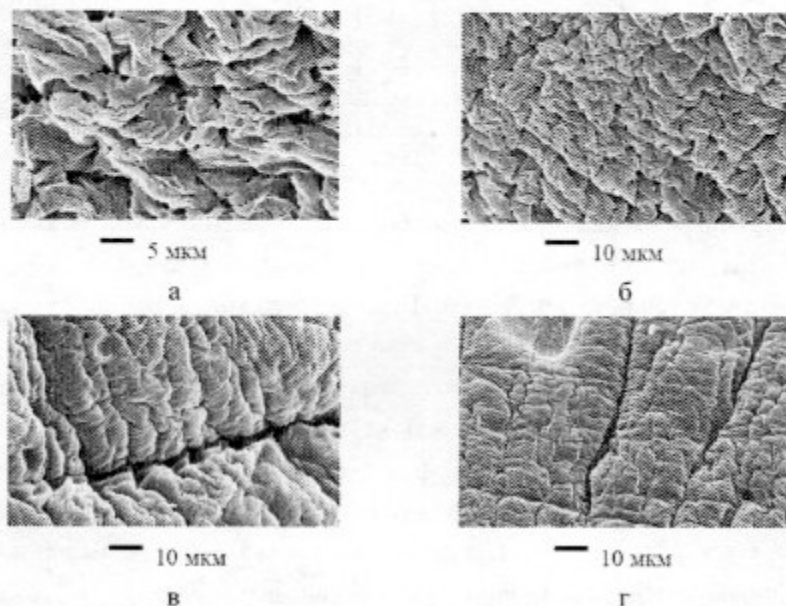


Рис. 4.12. Изображения СЭМ для частиц, полученных капельным методом: а – раствор альгината 0,1 мас. % в 1,0 мас. % растворе хлорида кальция; б – раствор альгината 0,1 мас. % в 5,0 мас. % растворе хлорида кальция; в – раствор альгината 1,0 мас. % в 1,0 мас. % растворе хлорида кальция; г – раствор альгината 1,0 мас. % в 5,0 мас. % растворе хлорида кальция

В табл. 4.2 представлены характеристики аэрогелей на основе альгината натрия, полученных капельным методом ( $d_{cp}$  – средний диаметр частиц, мм;  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности, м<sup>2</sup>/г; средний диаметр пор, нм).

Анализируя полученные экспериментальные исследования, можно сделать вывод о том, что концентрация исходного раствора альгината натрия оказывает влияние на размер формируемых частиц. Средний размер частиц в случае использования 1 мас. % раствора альгината натрия в 1,3 раза больше по сравнению со средним размером частиц, полученных в случае использования 0,1 мас. % раствора.



Характеристики частиц, полученных капельным методом

Концентрация раствора альгината натрия, мас. %	Концентрация раствора хлорида кальция, мас. %	Характеристики частиц		
		$d_{\text{ср.}}$ , мм	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
0,1	1,0	2,0	574 ± 3,48	25
1,0	1,0	2,7	512 ± 2,15	27
0,1	5,0	2,1	420 ± 2,07	23
1,0	5,0	2,9	494 ± 2,47	25

При прокапывании раствора с большим поверхностным натяжением через иглу, отрыв капли происходит при ее большей массе, то есть размер формируемой капли будет больше. При большей концентрации альгината натрия поверхностное натяжение раствора будет больше, соответственно и размеры полученных частиц, образуемых в ходе реакции полимеризации альгината натрия, будут больше. Показано, что на величину удельной поверхности оказывает влияние концентрация сшивающего агента. При ее увеличении площадь удельной поверхности полученных аэрогелей уменьшается в среднем в 1,2 раза. Избыток катионов кальция может способствовать формированию сильно сшитого полимера с жесткой структурой, что может препятствовать образованию желаемой пористой структуры и в целом снизить удельную поверхность. При этом, судя по результатам, зависимость площади удельной поверхности от концентрации альгината натрия имеет более сложный характер. Она уменьшается с увеличением концентрации при концентрации сшивающего агента 1 мас. % и увеличивается при концентрации 5 мас. %. Из данных современной научно-технической литературы известно, что зависимость удельной поверхности аэрогеля от его плотности имеет ярко выраженный минимум. Причем данный минимум может смещаться в зависимости от силы и концентрации используемых катализаторов и сшивающих агентов. Кроме того, плотность аэрогеля напрямую зависит от концентрации исходного раствора. Можно предположить, что в рассматриваемом случае имеет место подобная ситуация и с увеличением концентрации сшивающего агента минимум зависимости удельной поверхности от плотности смещается

влево. В таком случае возможно существование такой области концентраций исходного раствора альгината натрия, в которой при меньшей концентрации сшивающего агента удельная поверхность убывает, а при большей – возрастает. Таким образом, можно заключить, что варьирование параметров процесса напрямую влияет на свойства конечных аэрогелей.

Аэрогели на основе альгината натрия применяются в качестве высокоэффективных сорбентов. Данные аэрогели быстро и эффективно сорбируют тяжелые металлы из их растворов (до 126,82 мг/г для меди и до 244,55 мг/г для кадмия). Кроме того, аэрогели на основе альгината натрия могут сорбировать до 120 г/г раствора NaCl (0,9 мас. %).

#### 4.4. Аэрогели на основе хитозана

На рис. 4.13 представлены изображения образцов аэрогелей на основе хитозана.

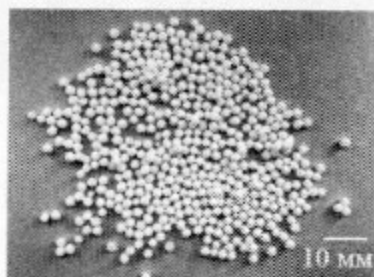
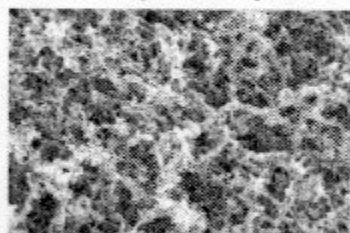
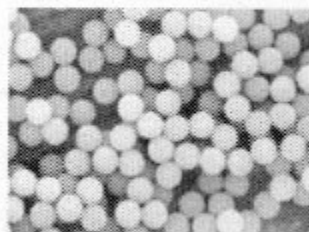


Рис. 4.13. Внешний вид частиц аэрогелей на основе хитозана

Снимки СЭМ внутренней и внешней поверхности частиц хитозановых аэрогелей представлены на рис. 4.14.



а



б

Рис. 4.14. Снимки СЭМ внутренней и внешней поверхности частиц аэрогеля на основе хитозана:

а – внутренняя поверхность частицы аэрогеля; б – внешняя поверхность частицы аэрогеля

Результаты азотной порометрии для полученных аэрогелей приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Характеристики частиц аэрогеля на основе хитозана**

Молекулярная масса исходного хитозана, кД	Характеристики частиц			Пористость, %
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	
294	254 ± 2,09	1,24	19	96

По представленным данным видно, что частицы хитозанового аэрогеля обладают высокой величиной удельной площади поверхности, малым диаметром и объемом пор, развитой внутренней поверхностью. Если рассуждать о том, какие параметры процесса могут влиять на конечные характеристики аэрогеля, то, несомненно, к таким параметрам следует отнести молекулярную массу хитозана, концентрации исходных растворов, природу сшивающего агента. На сегодняшний день в мировой научной, научно-технической литературе представлено небольшое количество данных по данной теме, однако исследования авторского коллектива выявили возможное влияние величины молекулярной массы исходного хитозана на величину площади удельной поверхности – при уменьшении молекулярной массы исходного хитозана наблюдалось увеличение удельной площади поверхности и дальнейшее увеличение пористости частиц аэрогелей на основе хитозана. Данные исследования будут продолжены, однако, можно заключить, что параметры процесса получения частиц аэрогеля на основе хитозана будут являться лимитирующим фактором при оценке характеристик конечного материала.

Аэрогели на основе хитозана применяются в изделиях медицинского назначения для остановки массивных артериальных и венозных кровотечений (рис. 4.15).

Частицы помещаются внутрь аппликатора и, при использовании, помещаются непосредственно в место повреждения тканей. Аэрогели на основе хитозана обладают высокой сорбционной емкостью по жидкостям (до 60 г/г).

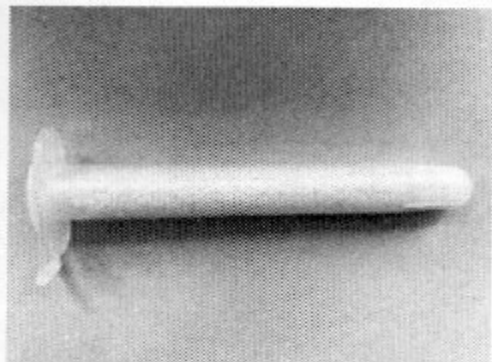


Рис. 4.15. Сферические частицы для использования в составе аппликатора по принципу «заполненный шприц»

Аэрогели на основе хитозана являются биосовместимыми, биоразлагаемыми (в течение 24 ч после размещения в ране начинает естественный процесс биодеградации хитозана), отсутствуют аллергические реакции после применения, не вызывают термические ожоги, обладают способностью оказывать гемостатический эффект при отрицательных температурах и стимулируют регенеративные процессы.

#### 4.5. Аэрогели на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными углеродными нанотрубками

На рис. 4.16 представлены изображения образцов аэрогелей на основе диоксида кремния с УНТ в форме монолитов, полученные «золь-гель» методом.

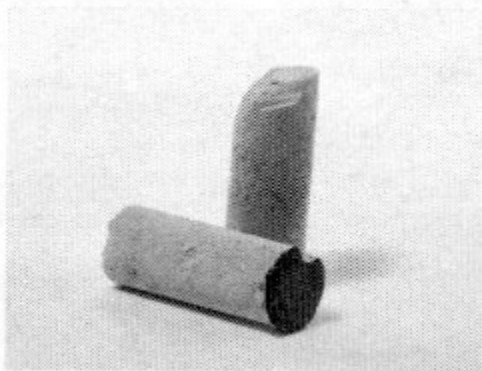


Рис. 4.16. Внешний вид монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с УНТ, полученных «золь-гель» методом

На рис. 4.17 приведены изображения СЭМ монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ.

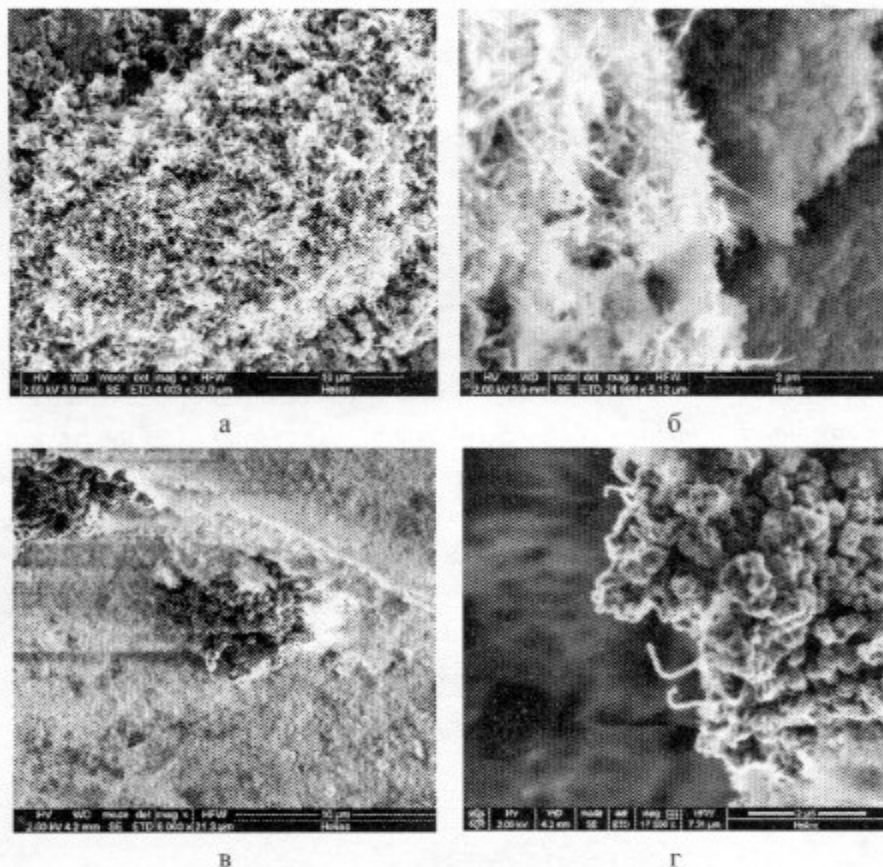


Рис. 4.17. Изображения СЭМ для монолитов аэрогелей на основе диоксида кремния с УНТ:

а, б – концентрация УНТ 5 мас. %; в, г – концентрация УНТ 10 мас. %

При добавлении 5 мас. % УНТ успешно встраиваются в аэрогелевую матрицу и наблюдается их хорошая дисперсия. Однако, при увеличении концентрации УНТ до 10 мас. % наблюдается ухудшение пористой структуры, из-за агломерации нанотрубок в матрице аэрогеля [17].

Изотерма адсорбции – десорбции азота при 77 К аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ показана на рис. 4.18 и относится к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для

мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация. С увеличением массовой концентрации УНТ наблюдается уменьшение адсорбированного азота, что говорит об уменьшении общего объема пор.

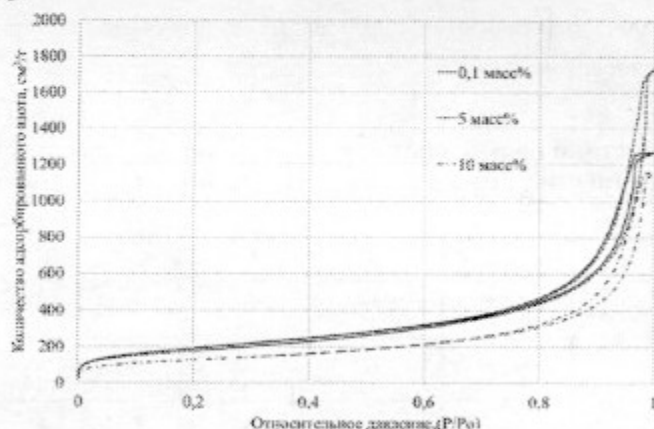


Рис. 4.18. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными УНТ

На рис. 4.19 представлено распределение пор по размерам, полученное методом БДХ для аэрогелей в форме монолитов на основе диоксида кремния с внедренными УНТ.

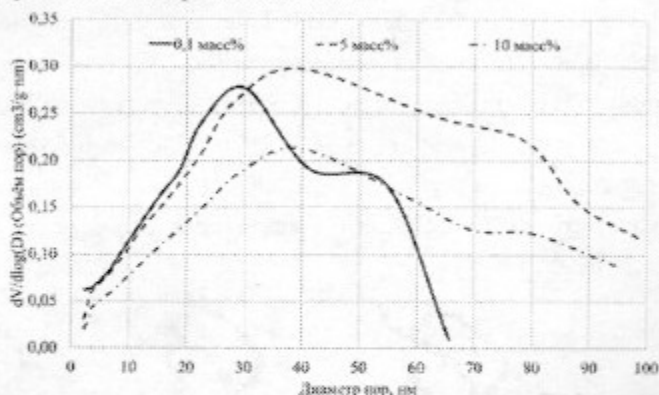


Рис. 4.19. Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида углерода с внедренными УНТ

В табл. 4.4 представлены следующие характеристики аэрогелей с внедренными УНТ в форме монолитов: массовая концентрация УНТ

$\phi$ , мас. %; удельная площадь поверхность  $S_{БЭТ}$ , м<sup>2</sup>/г; объем пор  $V_{пор}$ , см<sup>3</sup>/г; пористость  $\phi$ , %; кажущаяся плотность  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>; линейная усадка  $L$ , %. Экспериментальные данные приведены в размерностях, которые обычно используются для характеристики аэрогелей. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки.

Таблица 4.4

**Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками в форме монолитов**

$\phi$ , масс.%	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$\phi$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$L$ , %
0,1	700	1,99	94	0,113	8,1
5	643	2,62	95	0,095	2,2
10	456	1,79	95	0,095	1,4

Из данных таблицы видно, что добавление УНТ незначительно влияет на кажущуюся плотность кремниевого аэрогеля. При увеличении концентрации УНТ происходит снижение линейной усадки образцов, наблюдается армирующий эффект УНТ. Площадь удельной поверхности уменьшается при увеличении концентрации УНТ. При достижении концентрации УНТ 10 мас. % происходит значительное уменьшение площади удельной поверхности. Это обусловлено особенностью структурообразования аэрогеля на основе диоксида кремния, можно предположить, что УНТ выступают в качестве центров роста структуры геля (рис. 4.20).

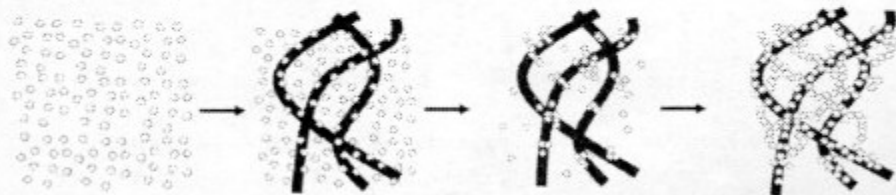


Рис. 4.20. Образование структуры аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ

Кроме того, для аэрогелей в форме монолитов на основе диоксида кремния с внедренными УНТ исследовались электропроводящие свойства. На рис. 4.21 изображен график зависимости удельной электрической проводимости аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в зависимости от их концентрации.

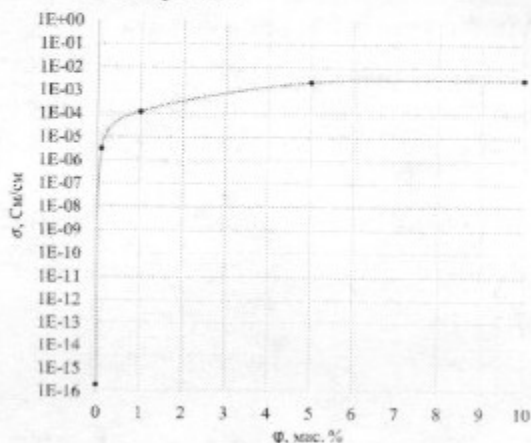


Рис. 4.21. Зависимость удельной электрической проводимости аэрогеля на основе диоксида кремния с внедренными УНТ от концентрации УНТ

Чистый аэрогель на основе диоксида кремния является диэлектриком. При добавлении 0,1 мас. % УНТ в кремниевый аэрогель происходит значительное увеличение удельной проводимости (на 10 порядков), благодаря образующимся электропроводящим «путям» из УНТ. Увеличение концентрации выше 5 мас. % почти не влияет на проводимость.

Аэрогели на основе диоксида кремния с внедренными УНТ применяются в качестве чувствительных элементов газовых датчиков. На рис. 4.22 представлен прототип такого датчика.

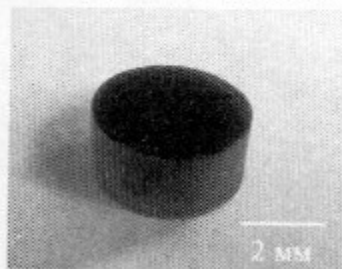


Рис. 4.22. Внешний вид прототипа чувствительного элемента газового датчика на основе аэрогеля



Такие датчики обладают высокой селективностью, универсальностью (способны обнаруживать широкий спектр газов), высоким быстродействием (отклик в течение 2 мин), возможностью многократного использования и, в отличие от существующих полупроводниковых аналогов, работающих при комнатной температуре.

Кроме того, аэрогели на основе диоксида кремния с внедренными УНТ применяются в качестве высокоэффективных сорбентов газов (азот – более  $6 \text{ см}^3/\text{г}$ , аргон – более  $20 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Данное направление перспективно для разделения газовых смесей и получения кислорода высокой чистоты.

#### 4.6. Аэрогели на основе диоксида кремния в форме микрочастиц с внедренными углеродными нанотрубками

Рассматриваемые в качестве примера образцы аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ, полученные с использованием масляно-эмульсионного метода, представляют собой сферические микрочастицы [17]. Изотерма адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме микрочастиц показана на рис. 4.23. С увеличением массовой концентрации УНТ наблюдается увеличение адсорбированного азота, что говорит об увеличении общего объема пор.

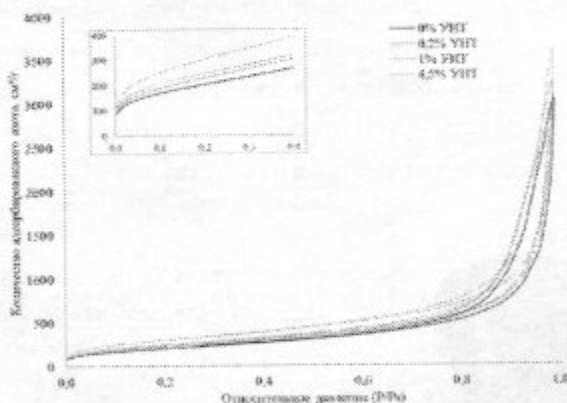


Рис. 4.23. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме микрочастиц

На рис. 4.24 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью метода БДХ, для аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными УНТ в форме микрочастиц.

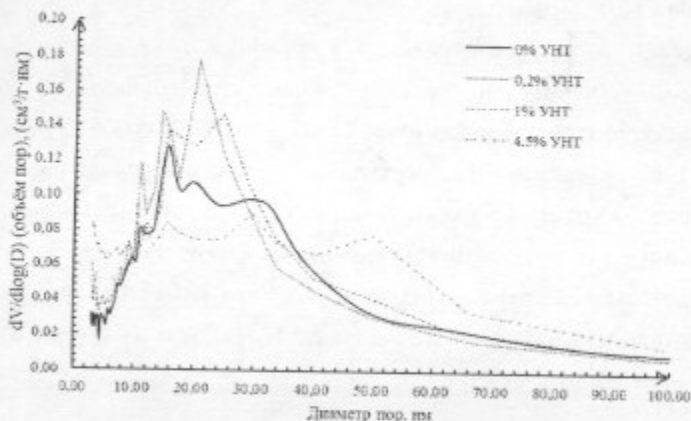


Рис. 4.24. Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида углерода с внедренными УНТ

В табл. 4.5 представлены следующие характеристики полученных образцов: массовая концентрация УНТ  $\phi$ ; площадь удельной поверхности  $S_{БЭТ}$ ; общий объем пор  $V_o$ ; объем мезопор  $V_m$ .

Таблица 4.5

**Характеристики полученных аэрогелей на основе диоксида кремния с внедренными углеродными нанотрубками в форме микрочастиц**

$\phi$ , мас. %	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_o$ , см <sup>3</sup> /г	$V_m$ , см <sup>3</sup> /г
0	737	4,67	0,302
0,2	849	4,75	0,326
1	886	5,01	0,38
4,5	1097	5,56	0,433

Таким образом, в случае микрочастиц на основе диоксида кремния с внедренными УНТ, полученных масляно-эмульсионным методом, увеличение концентрации нанотрубок приводит к увеличению удельной площади поверхности и объема пор. Это связано с особенностью структурообразования (гелеобразование проходит при постоянном

перемешивании в пределах дисперсной фазы). Следовательно, образующиеся микрочастицы имеют на своей поверхности большое количество «открытых» УНТ, что и приводит к увеличению вышеупомянутых характеристик.

Аэрогели на основе диоксида кремния в форме микрочастиц с внедренными углеродными нанотрубками применяются в качестве высокоэффективных сорбентов газов (азот – более  $7 \text{ см}^3/\text{г}$ , аргон – более  $21 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Данное направление перспективно, как и в случае аэрогелей на основе диоксида кремния в форме монолитов с внедренными углеродными нанотрубками, для разделения газовых смесей и получения кислорода высокой чистоты. Внедрение углеродных нанотрубок в структуру аэрогелей приводит к повышению адсорбции аргона в 1,2 – 1,3 раза в случае аэрогелей на основе диоксида кремния.

#### **4.7. Аэрогели на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными углеродными нанотрубками**

На рис. 4.25 изображены аэрогели на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными УНТ, полученные капельным методом. Данные материалы представляют собой сферические частицы диаметром от 2 до 3 мм. Факторы, влияющие на формирование структуры и конечные свойства аэрогелей на основе альгината натрия в форме частиц перечислены в подразделе 4.3, кроме того, на структуру влияют тип и концентрация ПАВ, концентрация нанотрубок [17].

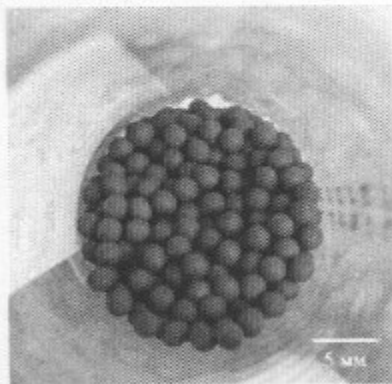


Рис. 4.25. Внешний вид частиц аэрогелей на основе альгината натрия с УНТ, полученные капельным методом

На рис. 4.26 приведены изображения СЭМ частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедренными УНТ.

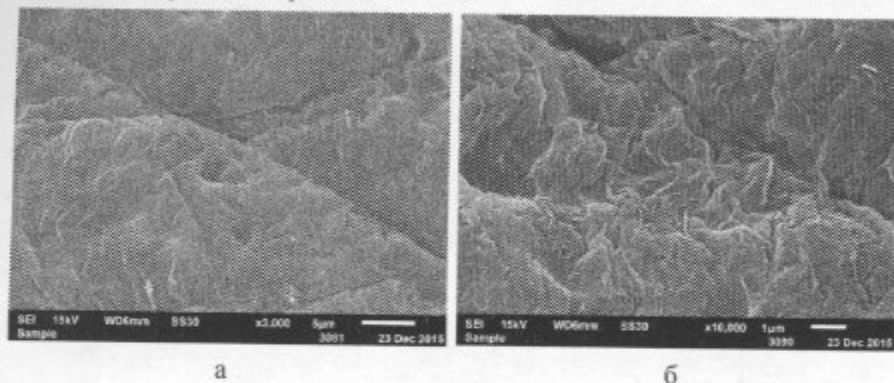


Рис. 4.26. Изображения СЭМ для частиц аэрогелей на основе альгината натрия, концентрация УНТ 7,5 мас. %

Изотерма адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ, полученных капельным методом, показана на рис. 4.27.

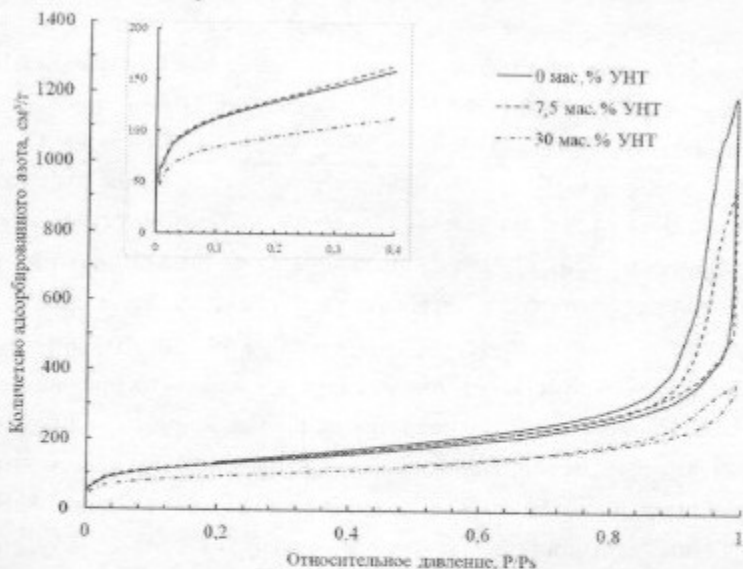


Рис. 4.27. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ в форме частиц

На рис. 4.28 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью метода БДХ для аэрогелей на основе альгината натрия с внедренными УНТ.

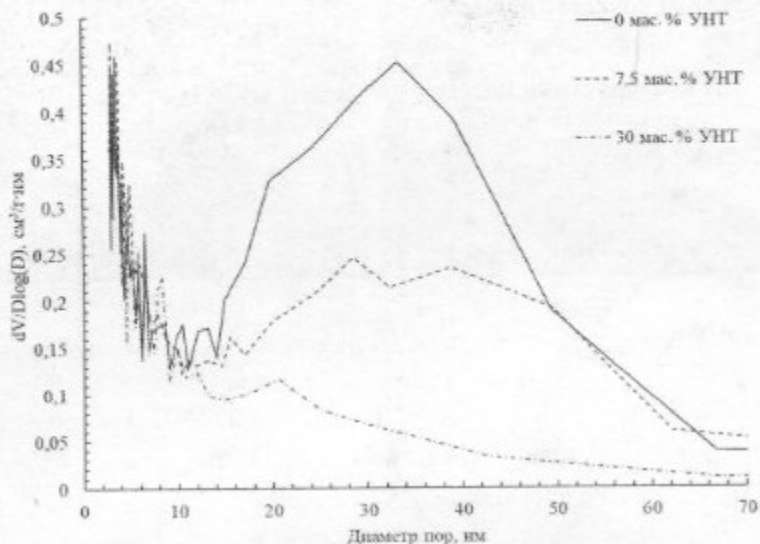


Рис. 4.28. Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными УНТ

Из графика видно, что при увеличении массовой доли УНТ в композите «аэрогель на основе альгината натрия – УНТ» наблюдается уменьшение объема пор диаметром 35 – 40 нм, что соответствует диаметру углеродной нанотрубки, однако на интервале 0 – 15 нм видимых изменений не происходит. Этот факт подтверждает гипотезу о том, что УНТ встраиваются в свободные поры размером 30 – 40 нм, что соответствует диаметру трубок. Кроме того, можно сделать вывод, что при добавлении 30 мас. % УНТ происходит полное заполнение пор диаметром 30 – 40 нм.

Наблюдается исчезновение более крупных пор (более 30 нм) при сохранении пор диаметром менее 10 нм. В свою очередь, исчезновение пор более 30 нм в аэрогелях на основе альгината натрия обусловлено особенностью их структурообразования: оно происходит из волокон, при этом УНТ занимают поры, размер которых равен их диаметру.

Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяют охарактеризовать морфологию поверхности аэрогеля. Зависимость площади удельной поверхности, объема мезопор и пористости от концентрации углеродных нанотрубок приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

**Характеристики полученных частиц аэрогеля на основе альгината натрия с внедренными углеродными нанотрубками**

Концентрация углеродных нанотрубок, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_m$ , см <sup>3</sup> /г	Пористость, %
0	459	1,84	92
7,5	449	1,44	93
30	317	0,58	60

Добавление УНТ до 7,5 мас. % не значительно влияет на значения удельной площади поверхности. Как говорилось выше, нанотрубки встраиваются в мезопоры размером 30 – 40 нм. При увеличении концентрации УНТ до 30 мас. % наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объема мезопор вследствие агрегации УНТ и влияния на микроструктуру аэрогеля.

Аэрогели на основе альгината натрия в форме частиц с внедренными УНТ применяются в качестве высокоэффективных сорбентов газов и жидкостей. Как показали результаты исследований, внедрение углеродных нанотрубок в структуру аэрогелей приводит к повышению адсорбции аргона в два раза в случае аэрогеля на основе альгината натрия. Вероятно, это следствие экранирования активных центров сорбции кислорода покрытием из углеродных нанотрубок. Данные материалы отличаются высокой селективностью при проведении процессов сорбции и возможностью многократного использования.

#### 4.8. Кремний-углеродные аэрогели

На конечные характеристики кремний-углеродных аэрогелей влияют те же параметры, что и для ранее описанных аэрогелей, однако,

дополнительно стоит выделить температуру стадии старения, температуру проведения процесса пиролиза и его продолжительность. На рис. 4.29 представлено изображение образца кремний-углеродных аэрогелей.

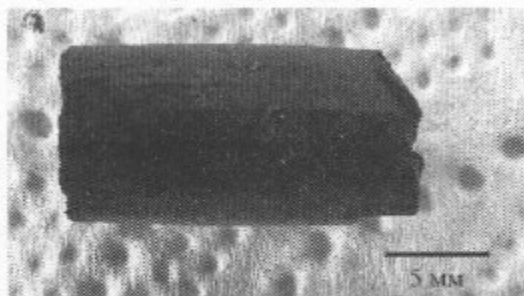


Рис. 4.29. Внешний вид кремний-углеродного аэрогеля

На рис. 4.30 представлены изображения СЭМ монолитов кремний-углеродных аэрогелей.

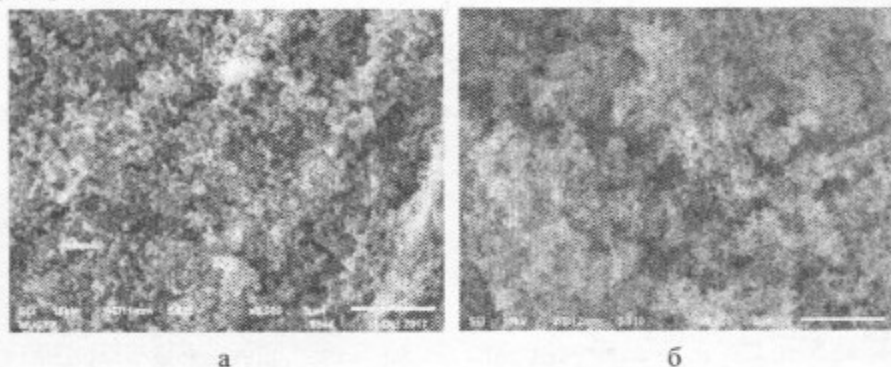


Рис. 4.30. Изображения СЭМ для монолитов кремний-углеродных аэрогелей

Отмечается, что образцы с большими содержаниями неорганической составляющей демонстрируют более сильную усадку после процесса пиролиза, чем образцы, в которых больше содержалось органической составляющей. Предположительно, присутствие в структуре полимерных цепей обеспечивает создание каркаса, который препятствует деформации образцов при оплавлении неорганической части структуры.

Средние характеристики кремний-углеродных аэрогелей: удельная площадь поверхности по методу БЭТ –  $450 \text{ м}^2/\text{г}$ ; объем мезопор –  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Значение характеристик усредненные и, в зависимости от условий получения, могут варьироваться.

Кремний-углеродные аэрогели применяются в качестве высокоэффективных сорбентов газов, чувствительных элементов газовых датчиков, используются для разделения газовых смесей. Сорбционная емкость по газам: азот – более  $4 \text{ см}^3/\text{г}$ , аргон – более  $15 \text{ см}^3/\text{г}$ . Предел обнаружения таких газов, как аммиак и диоксид азота не менее 1 об. % в воздухе.

#### 4.9. Аэрогели на основе углеродных нанотрубок и оксида графена

На рис. 4.31 изображен внешний вид аэрогелей на основе УНТ и оксида графена (ОГ). На 2020 год данный тип аэрогелей является самым легким материалом в мире. Плотность аэрогелей на основе УНТ и ГО –  $0,16 \text{ мг}/\text{см}^3$  (кубический метр такого материала весит 160 г). Стоит уточнить, что данная плотность определяется в вакууме.

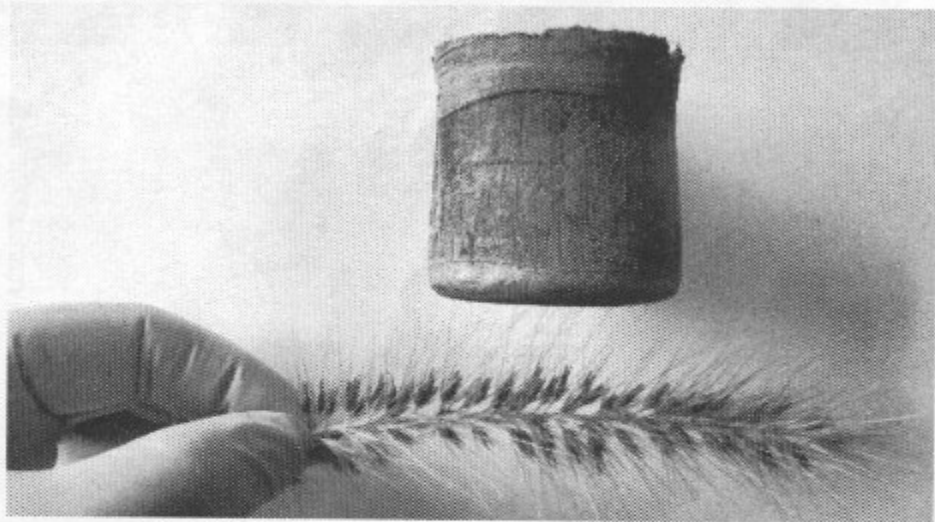


Рис. 4.31. Внешний вид аэрогелей на основе УНТ и ГО [18]

На рис. 4.32 представлены изображения СЭМ аэрогелей на основе УНТ и ГО.



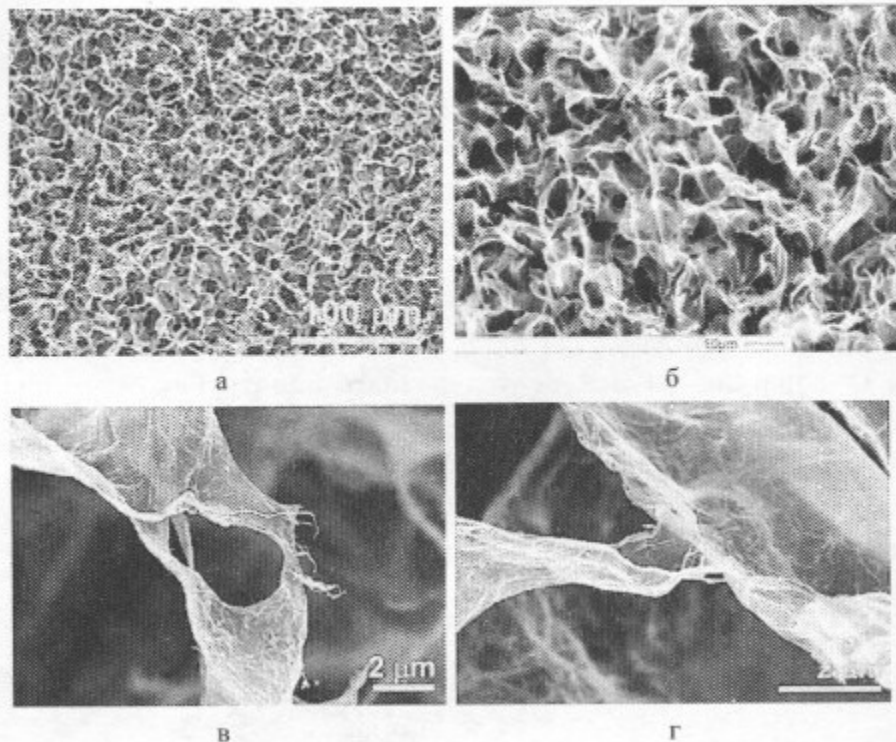


Рис. 4.32. Изображения СЭМ аэрогелей на основе УНТ и ГО при различном увеличении [18]

Изображения СЭМ показывают, что аэрогели на основе УНТ и ГО обладают высокопористой взаимосвязанной структурой с порами в диапазоне от сотен нанометров до десятков микрометров.

Аэрогели на основе УНТ и ГО обладают гидрофобными свойствами (угол контакта  $132,9^\circ$ ). Свойства аэрогелей на основе УНТ и ГО: удельная площадь поверхности – около  $270 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер пор  $123 \text{ нм}$ . Применения данных аэрогелей: высокоэффективные сорбенты органических жидкостей (с потенциальной сорбционной емкостью до  $290 \text{ г/г}$ ), материалы для накопителей энергии.

## 5. ПРОЦЕСС СУШКИ

Как было отмечено ранее, важнейшим этапом получения аэрогелей является процесс сушки. В начале данной главы приведены описания механизмов тепловой, сублимационной и сверхкритической сушек. Далее более подробно будет описан процесс сверхкритической сушки, как единственный метод, позволяющий сохранить первоначальную трехмерную структуру высушиваемых гелей. Для полноценного понимания данного процесса необходимо дать определение термина «сверхкритическое состояние вещества» и рассмотреть его основные характеристики.

### 5.1. Подходы к проведению процесса сушки

На рис. 5.1 представлена фазовая диаграмма, отражающая различные подходы к проведению процесса сушки.



Рис. 5.1. Фазовая диаграмма, отражающая различные подходы к проведению процесса сушки

В ходе процесса тепловой сушки граница раздела фаз «газ-жидкость» возникает внутри пор высушиваемого материала и капиллярное давление разрушает пористую структуру (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Схематическое представление тепловой сушки

Таким образом, для сохранения пористой структуры необходимо проведение процесса сушки без образования границы раздела фаз «газ-жидкость». Данному условию соответствуют сублимационная и сверхкритическая сушка.

При проведении сублимационной сушки на первом шаге растворитель, находящийся в порах материала, замораживается. В ходе процесса заморозки образуются кристаллы, которые разрушают пористую структуру (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Схематическое представление сублимационной сушки

На втором шаге, когда растворитель заморожен, необходимо уменьшить давление. При пониженном давлении растворитель в порах переходит из твердого состояния в газообразное. По мере уменьшения количества растворителя температура растет для увеличения скорости процесса. Существенные недостатки процесса: частичное разрушение структуры, низкая скорость процесса сушки (низкая скорость диффузии).

Кроме того, если в качестве растворителя используются спирты (например, этанол), дополнительной сложностью станут низкие температуры заморзания ( $-114,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Сублимационная сушка широко используется в первую очередь для термолабильных материалов.

В ходе процесса сверхкритической сушки растворитель из пор материала удаляется без образования границы раздела фаз «газ-жидкость» (рис. 5.4).



Рис. 5.4. Схематическое представление сверхкритической сушки

Далее подробно описаны свойства сверхкритических флюидов и принципы, лежащие в основе проведения процесса сверхкритической сушки.

## 5.2. Теоретические основы сверхкритических флюидов

Сверхкритическим флюидом (СКФ) называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, считается сверхкритическим флюидом. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются во многом промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Так, СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, и низкой вязкостью, как у газа. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное значение между жидкостью и газом. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в

лабораторных и промышленных процессах. Наибольший интерес и распространение в связи с доступностью получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода. В окрестности критической точки система характеризуется аномальной восприимчивостью к изменениям внешним параметрам, так, например, изотермическая сжимаемость, изохорная и изобарная теплоемкости резко возрастают. В настоящее время СКФ все больше применяются в качестве растворителей для веществ, имеющих низкую растворимость. Основные преимущества СКФ как растворителей:

- сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность);
- быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии;
- сочетание малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее СКФ проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями;
- высокая чувствительность растворяющей способности СКФ к изменению давления или температуры;
- простота разделения СКФ и растворенных в них веществ при сбросе давления;
- соответствие основным принципам «зеленой» химии.

Уникальные свойства СКФ как растворителей находят широкое применение для процессов экстракции и разделения. В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. В сравнении с жидкой фазой, СКФ более сжимаемы, имеют больший мольный объем, что может способствовать образованию кластеров и нестойких комплексов и положительно влиять на повышение растворимости. СКФ стали широко использоваться только с 1980-х годов, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для работы с СКФ более доступными. С этого момента началось интенсивное развитие

сверхкритических технологий. В первую очередь исследователи сосредоточили внимание на высокой растворяющей способности СКФ – на фоне традиционных методов их использование оказалось крайне эффективным. СКФ – это не только хорошие растворители, но и вещества с высоким коэффициентом диффузии, т. е. они легко проникают в глубинные слои различных твердых веществ и материалов.

Наиболее широко стали применять сверхкритический диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко, так как он имеет низкие критические параметры температуры и давления ( $T_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 73,8$  атм), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения реализации технологии, диоксид углерода стал идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический диоксид углерода можно считать экологически абсолютно безопасным растворителем.

### 5.3. Описание процесса сверхкритической сушки

В ходе сушки гелей осуществляется удаление растворителя из пористой структуры геля. Его удаление должно происходить таким образом, чтобы избежать структурных изменений исходного геля и сохранить его нанопористую трехмерную структуру. Процесс сверхкритической сушки гелей является одним из самых сложных, технологичным и весьма затратным этапом получения аэрогелей. При использовании классической тепловой сушки внутри пор геля возникает капиллярное давление:

$$P_c = -\frac{\sigma}{(r - \delta)},$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, занимающей пору, Н/м;  $r$  – радиус пор, м;  $\delta$  – толщина адсорбированного слоя, м.

Ввиду того, что радиус пор аэрогеля равен 5 – 100 нм, величина капиллярного давления внутри пор, вычисленная по уравнению, может достигать 1000 – 2000 атм. Такое давление вызывает «схлопывание» пор, растрескивание высушиваемого образца, его значительную усадку. К примеру, сублимационная сушка гелей позволяет получить высокопористый материал, но тем не менее первоначальная структура геля разрушается. Кристаллы, образующиеся внутри геля, могут повлечь за собой образование макропор и, следовательно, уменьшение площади удельной поверхности [19]. В отличие от традиционных способов, применение сверхкритических флюидов для сушки гелей позволяет получать именно аэрогели, которые обладают всеми необходимыми свойствами, такими как высокая площадь удельной поверхности, высокая пористость и низкая плотность. Возможно два варианта проведения процесса сверхкритической сушки. Первый вариант – высокотемпературная сверхкритическая сушка. В данном случае растворитель, содержащийся в порах геля, переводят в сверхкритическое состояние по средствам герметизации аппарата высокого давления, повышения температуры выше критической (для растворителя) и сброса давления при поддержании температуры. При использовании такого способа могут быть получены кремниевые аэрогели, аэрогели на основе оксидов металлов [20]. Однако, данная сушка сложна в организации в силу повышенной взрывоопасности и высокой химической агрессивности используемых сверхкритических флюидов. Второй вариант – это низкотемпературная сверхкритическая сушка. В этом случае для устранения границы раздела фаз внутри пор высушиваемого геля используется дополнительный растворитель (сушильный агент), критические параметры которого ниже. Важно, чтобы дополнительный растворитель образовывал гомогенную смесь с растворителем, находящимся в порах геля. Как уже было отмечено ранее, наиболее распространенным сушильным агентом является сверхкритический диоксид углерода. В ходе процесса низкотемпературной сушки происходит диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода. По завершении процесса давление снижается и диоксид углерода переходит в газообразное состояние, а

исходная структура геля остается без изменений. Далее подробно рассмотрим процесс низкотемпературной сверхкритической сушки.

Процесс сверхкритической сушки, после загрузки гелей и герметизации аппарата, можно разделить на следующие этапы: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата, диффузионное замещение растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода, сброс давления. Конвективный транспорт определяет скорость вытеснения растворителя из свободного объема аппарата. Диффузия определяет скорость замещения растворителя в порах геля.

#### Этап набора давления

При наборе давления мольная доля диоксида углерода внутри аппарата увеличивается. Чтобы правильно выбирать параметры ведения процесса необходимо знать экспериментальные данные о фазовом равновесии в используемой двухкомпонентной системе. Такие данные позволяют выбрать минимально необходимое давление процесса при заданной температуре для того, чтобы обеспечить гомогенность. На рис. 5.5 изображена фазовая диаграмма для двухкомпонентной системы диоксид углерода – изопропиловый спирт при различных температурах.

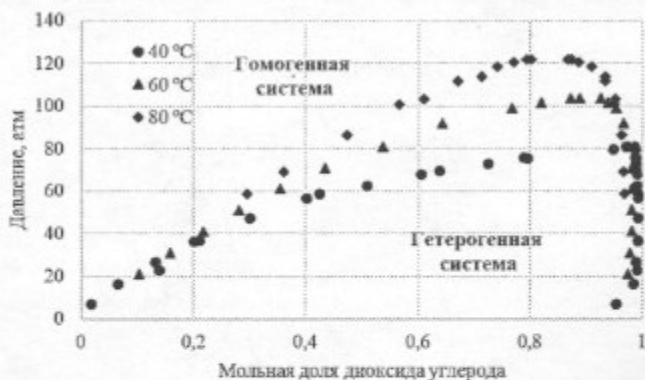


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы «диоксид углерода – изопропиловый спирт» [21, 22]

Из фазовой диаграммы видно, при увеличении температуры системы происходит сдвиг линии фазовой диаграммы вверх, что накладывает ограничение на проведение процесса сверхкритической сушки. Повышение



температуры процесса повышает и давление, необходимое для создания гомогенной смеси. На стадии набора давления диоксид углерода диффундирует в изопропиловый спирт, при этом объем жидкой фазы увеличивается. Для расчета относительного увеличения объема жидкой фазы используется уравнение [23]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_{\text{ипс}}(T, P_0)}{\rho_{\text{смеси}}(T, P_0, x_{\text{CO}_2})} \left( \frac{x_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{CO}_2}} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{ипс}}} + 1 \right) - 1,$$

где  $\Delta V$  – увеличение объема жидкой фазы,  $\text{см}^3$ ;  $V$  – объем изопропилового спирта в начальный момент времени,  $\text{см}^3$ ;  $\rho_{\text{ипс}}(T, P_0)$  – плотность изопропилового спирта,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\rho_{\text{смеси}}(T, P_0, x_{\text{CO}_2})$  – плотность смеси диоксида углерода – изопропиловый спирт,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $x_{\text{CO}_2}$  – мольная доля диоксида углерода в жидкой фазе;  $M_{\text{CO}_2}$  – молярная масса диоксида углерода,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $M_{\text{ипс}}$  – молярная масса изопропилового спирта,  $\text{г}/\text{моль}$ .

На рис. 5.6 и 5.7 демонстрируются зависимости увеличения объема жидкой фазы в двухфазной системе диоксид углерода – изопропиловый спирт при увеличении мольной доли диоксида углерода и давления, соответственно. Для построения зависимостей использовалось уравнение Пенга – Робинсона и данные фазового равновесия (рис. 5.5). При этом необходимо учитывать, что газообразная фаза обогащена диоксидом углерода, а жидкая фаза – изопропиловым спиртом.

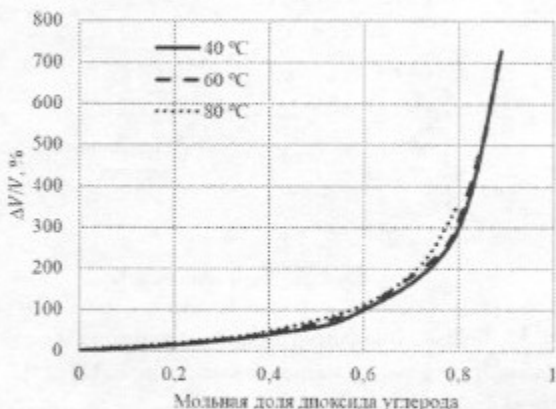


Рис. 5.6. Увеличение объема жидкой фазы в двухфазной системе «диоксид углерода – изопропиловый спирт»

При увеличении объема жидкой фазы, происходит ее расширение за пределы пор геля, то есть количество изопропилового спирта внутри геля начинает снижаться. Время увеличения объема жидкой фазы зависит от температуры процесса, характеристических размеров и природы геля. Кроме того, на время вытекания спирта из пор влияет величина загрузки аппарата. Необходимо дополнительно подчеркнуть, что на стадии набора давления система может находиться в гетерогенной области без разрушения геля (схлопывания пор), так как граница раздела фаз не проникает в структуру геля. Это возможно при условии, что растворимость диоксида углерода в жидкой фазе не уменьшается во времени и газообразная фаза насыщена растворителем.

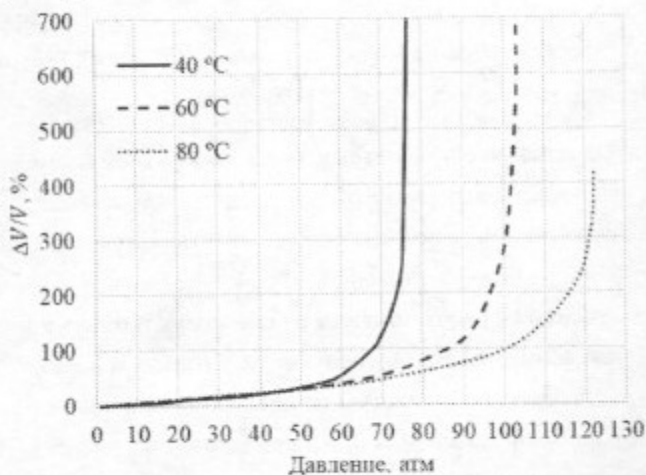


Рис. 5.7. Увеличение объема жидкой фазы в двухфазной системе «диоксид углерода – изопропиловый спирт»

Процесс увеличения объема жидкой фазы позволяет извлечь из пор геля более 60 % растворителя на стадии набора давления. Для достижения наибольшего увеличения объема жидкой фазы процесс необходимо вести при меньших температурах, например, как показано на рис. 5.7, при 40 °C увеличение давления до 75 атм объем жидкой фазы возрастает в 5 раз. Жидкая фаза внутри геля расширяется, ее некоторая часть покидает поры геля и скапливается на дне аппарата (рис. 5.8). Если после установления

равновесия объем жидкой фазы превышает объем аппарата, то некоторая часть жидкой фазы должна быть слита, при этом давление должно поддерживаться на уровне 75 атм.

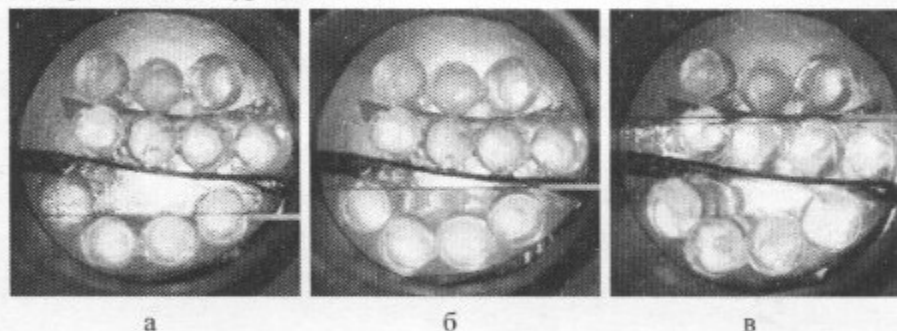


Рис. 5.8. Увеличение объема жидкой фазы в двухфазной системе «диоксид углерода – изопропиловый спирт» (40 °С, 75 атм):  
а – начало процесса; б – 20 мин,  
в – 40 мин (красная линия отражает уровень жидкой фазы)

При дальнейшем увеличении давления двухфазная система «диоксид углерода – изопропиловый спирт» переходит в однофазную и далее массоперенос внутри пористого тела осуществляется только за счет диффузии.

#### **Этап вытеснения растворителя из свободного объема аппарата**

При проведении всех последующих этапов система «диоксид углерода – растворитель» должна находиться в однофазной области в соответствии с фазовой диаграммой, изображенной на рис. 5.5. На данном этапе, вытеснения растворителя, необходима непрерывная подача диоксида углерода в аппарат и сбор растворителя из аппарата. Значительно на скорость данного этапа оказывает влияние расход диоксида углерода. При увеличении расхода диоксида углерода наблюдается интенсификация конвективного транспорта и, как следствие, ускорение вытеснения растворителя из свободного объема аппарата.

#### **Этап диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода**

На данном этапе скорость процесса сушки замедляется, так как скорость процесса ограничена скоростью диффузии растворителя из пор

геля. С целью увеличения скорости процесса целесообразно увеличение температуры, однако необходимо помнить о том, что система должна оставаться в однофазной области (рис. 5.5). Сверхкритический диоксид углерода проникает внутрь высушиваемого геля, смешивается со спиртом и диффундирует из пор в свободный объем аппарата.

#### **Этап сброса давления**

На данном этапе подача диоксида углерода в аппарат прекращается и проводится медленный сброс давления. Скорость сброса давления оказывает влияние на структуру конечного аэрогеля. Предположительно, усадка аэрогелей увеличивается с ростом скорости сброса давления. Увеличение усадки негативным образом сказывается на качестве высушиваемого материала: уменьшается его внутренняя удельная поверхность, размер пор, увеличивается плотность. Не верно подобранные параметры процесса сверхкритической сушки, а также скорость этапа сброса давления могут вызывать образование трещин и других структурных разрушений. Это обусловлено возможным образованием жидкой фазы при сбросе давления, которая, в свою очередь, может появляться ввиду недостаточной длительности процесса сверхкритической сушки. Таким образом, условия получения гелей, параметры их сушки в среде сверхкритического флюида значительно влияют на свойства конечных аэрогелей. Эти условия действуют на пористую структуру аэрогелей, а усадка в процессе сушки в среде сверхкритического флюида обусловлена изменением структуры так называемых кластеров, из которых состоит аэрогель.

#### **5.4. Ход процесса сверхкритической сушки**

Сверхкритическая сушка проводится с использованием специальной установки, включающей в себя аппарат высокого давления (рис. 5.9).

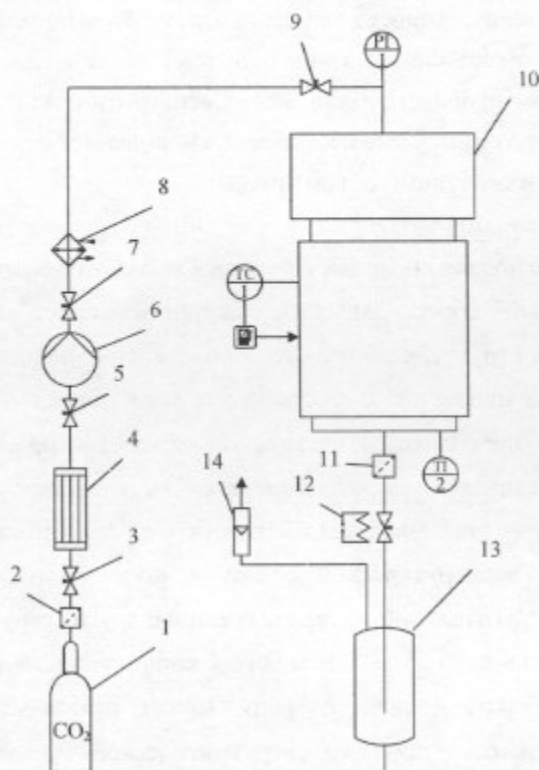
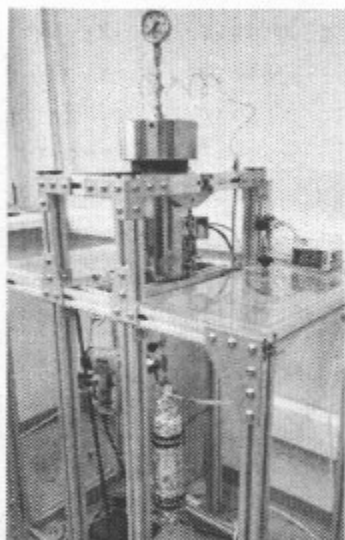
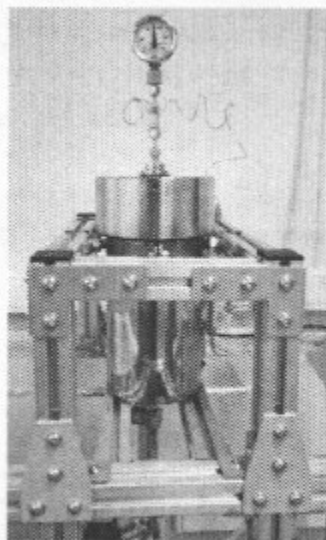


Рис. 5.9.  
 Принципиальная  
 схема установки для  
 проведения  
 процессов в  
 сверхкритическом  
 диоксиде углерода:  
 1 – сосуд с жидким  
 диоксидом углерода  
 (60 атм); 2, 11 –  
 микронные фильтры;  
 3, 5, 7, 9 – игольчатые  
 вентили; 4 –  
 конденсатор; 6 –  
 поршневой насос с  
 пневмоприводом;  
 8 – термостат; 10 –  
 сосуд высокого  
 давления объемом 2 л;  
 12 –  
 декомпрессионный  
 клапан с подогревом;  
 13 – сепаратор; 14 –  
 ротаметр

Внешний вид аппарата объемом 2 л показан на рис. 5.10. Аппарат высокого давления объемом 2 л термостатируется в течение 30 мин (температура равна 40 °С). Образцы гелей помещаются в аппарат. После этого аппарат герметизируется и открывается подача предварительно нагретого диоксида углерода (температура 40 °С). Давление процесса 75 атм. Система выдерживается в течение 2 ч. Далее проводится вытеснение растворителя из свободного объема аппарата при расходе диоксида углерода 4 л/ч в течение 30 мин. Данное время соответствует среднему времени пребывания диоксида углерода в аппарате объемом 2 л.



а



б

Рис. 5.10. Установка для проведения процессов в сверхкритическом диоксиде углерода объемом 2 л:

а – внешний вид установки; б – внешний вид аппарата

После вытеснения растворителя из свободного объема аппарат давление повышается до 120 атм и расход поддерживается на уровне 4 л/ч еще в течение 4 ч. Далее расход диоксида углерода внутри аппарата высокого давления уменьшается до 1 л/ч и повышается температура как самого аппарата, так и подаваемого диоксида углерода. Проходит стадия диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода. Продолжительность данного этапа составляет 8 ч. По окончании процесса сушки подача диоксида углерода прекращается и давление сбрасывается в течение 1 ч. По достижению атмосферного давления аппарат разгерметизируется, затем полученные образцы аэрогелей достаются из аппарата.

Наиболее эффективным вариантом проведения сверхкритических процессов на лабораторном уровне считается разработка общей технологической установки [24]. Пример такой принципиальной схемы оборудования для проведения процессов в сверхкритическом диоксиде углерода представлен на рис. 5.11.

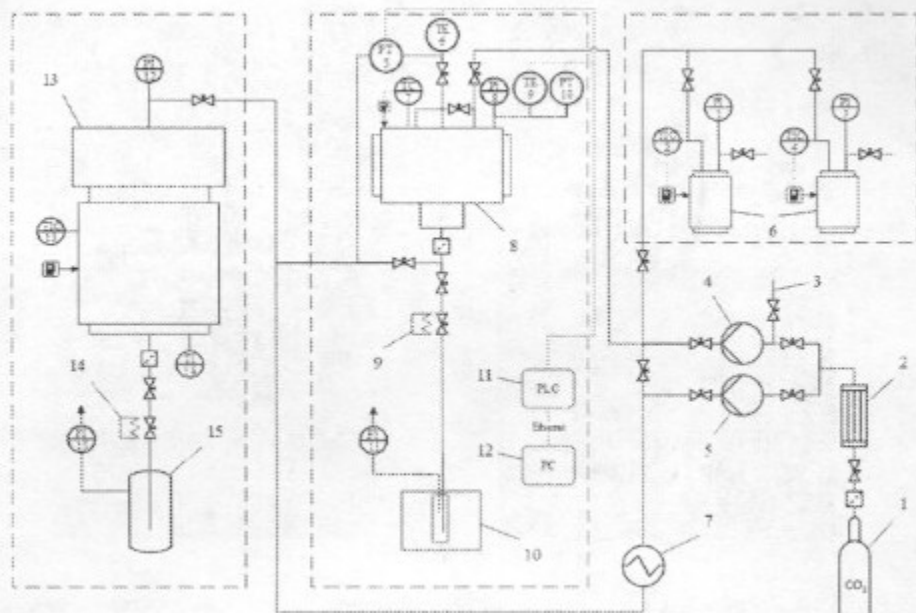


Рис. 5.11. Принципиальная схема лабораторного оборудования для проведения сверхкритических процессов:

- 1 – баллон диоксида углерода (60 атм); 2 – конденсатор; 3 – линия подачи соразтворителя; 4, 5 – насосы; 6 – аппараты высокого давления объемом 60 мл; 7 – теплообменник; 8 – аппарат высокого давления объемом 250 мл; 9, 14 – нагревательные элементы; 10 – сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 11 – программируемый логический контроллер (PLC); 12 – персональный компьютер (PC); 13 – аппарат высокого давления объемом 2 л; 15 – сепаратор; PI1, PI3, PI8, PI12 – манометры; TIC2, TIC4, TC7, TIC13 – регуляторы температуры; FT5 – кориолисовый расходомер; TE6, TE9 – термодары; PT10 – датчик давления; FI11, FI15 – ротаметры; TI14 – датчик температуры

На принципиальной схеме представлены три установки для проведения сверхкритических процессов, объединенные в единую систему лабораторного оборудования. Диоксид углерода поступает из баллона 1 в конденсатор 2, в котором он охлаждается до  $5^{\circ}\text{C}$  для избегания образования газовой фазы. После чего давление нагнетается насосом 4 компании Lewa (максимальное рабочее давление: 250 атм, расход при максимальном давлении: 0,75 л/ч) или насосом 5 G35 компании Maximator. Для предварительного подогрева диоксид углерода поступает в теплообменник 7. Далее сверхкритический диоксид углерода следует в аппарат высокого

давления 8 и/или 13. При проведении процессов сверхкритической адсорбции диоксид углерода после насоса поступает в аппараты высокого давления 6 объемом по 60 мл. Переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние осуществляется непосредственно в аппаратах высокого давления 6 объемом 60 мл.

В установке для проведения процесса сверхкритической сушки в аппарат высокого давления объемом 8 250 мл установлены: термопара TE6 и кориолисовый расходомер FT5 на входе в аппарат высокого давления; термопара TE9, датчик давления PT10 и манометр PI8 внутри аппарата высокого давления. Кориолисовый расходомер позволяет точно измерять расход диоксида углерода в сверхкритическом состоянии. Данные с датчиков TE6, FT5, TE9, PT10 поступают на PLC 11, а затем на PC 12, где данные отображаются и хранятся. Регулировка температуры внутри аппарата высокого давления осуществляется терморегулятором TC7, а нагрев – с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса аппарата высокого давления. Регулирование расхода диоксида углерода производится системой вентилях на выходе из аппарата высокого давления. Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре FI11. Кроме того, в аппарате высокого давления 8 возможно проведение сверхкритических процессов с использованием соразтворителя. Соразтворитель подается с помощью насоса 4 через линию подачи 3.

В установке для проведения процесса сверхкритической сушки с аппаратом высокого давления 13 объемом 2 л установлены: датчик температуры TI14 и манометр PI12 внутри аппарата. Регулировка температуры внутри аппарата осуществляется терморегулятором TIC13, а нагрев производится с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса. Регулирование расхода диоксида углерода происходит посредством системы вентилях на выходе из аппарата. Расход газообразного диоксида углерода отображается на ротаметре FI15. В установке для проведения процесса сверхкритической адсорбции с аппаратом 6 объемом 60 мл установлены датчики давления PI1, PI3. Регулировка температуры внутри аппарата осуществляется



терморегуляторами TIC2, TIC4, а нагрев производится с помощью гибких нагревательных лент, размещенных поверх корпусов.

Единая технологическая схема позволяет вести сверхкритические процессы на всех трех установках одновременно, при этом давление, температура аппарата и расход диоксида углерода могут быть заданы независимо на каждой установке.

### **5.5. Оборудование для проведения процесса сверхкритической сушки**

Как уже отмечалось ранее, проведение процесса сверхкритической сушки требует специального оборудования высокого давления. Важна разработка соответствующих технологических схем, которые в своем составе содержат: аппараты высокого давления, насосы высокого давления, сепараторы, промежуточные емкости, сложную запорную и регуливающую арматуру, комплект контрольно-измерительных приборов и автоматизации (КИПиА). Особенно важно точное регулирование параметров процесса сверхкритической сушки, так как свойства сверхкритического флюида, скорость тепло- и массопереноса сильно зависят от температуры и давления. Для проведения процесса сверхкритической сушки используются установки различной конфигурации и различных размеров в зависимости от необходимой производительности и поставленных целей (рис. 5.12).

Жидкий диоксид углерода подается в систему при температуре окружающей среды и давлении 5,7 МПа. Далее диоксид углерода охлаждается до температуры 5 °С с помощью контура охлаждения 2, для подачи диоксида углерода в азотно-приводной поршневой насос (International Inc. 3L-SS-25) 3 только в жидком состоянии. Поршневой насос повышает давление до 14 МПа. Затем диоксид углерода нагревается выше критической температуры в контуре обогрева 4, проходит через регулятор давления TESCOM 44-1164-24-259 5 и нагревательный элемент 6. Далее диоксид углерода проходит через кориолисовый расходомер Siemens SITRANS F C MASS 2100 DI 1.5 7, соединенный с преобразователем Siemens SITRANS F C MASS 6000 для обработки сигналов.

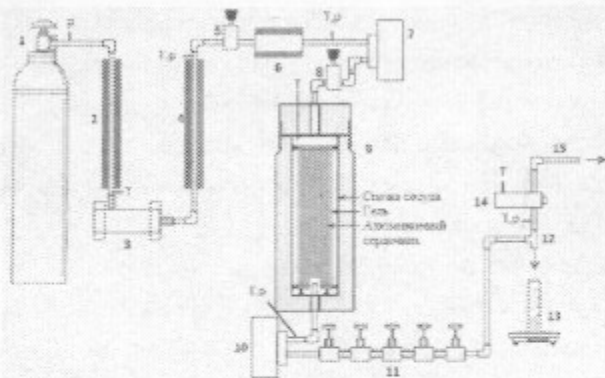


Рис. 5.12. Принципиальная схема установки для получения аэрогелей:

1 – баллон диоксида углерода; 2 – контур охлаждения; 3 – поршневой насос; 4 – контур обогрева; 5 – основной регулятор давления; 6 – нагревательный элемент; 7, 10 – кориолисовые расходомеры; 8 – вторичный регулятор давления; 9 – аппарат высокого давления; 11 – серия декомпрессионных клапанов с подогревом; 12 – тройник; 13 – сборник жидкого растворителя; 14 – IR датчик паров растворителя; 15 – выход газа

Погрешность измерения массового расхода  $\pm 0,1\%$  от показаний и плотности  $\pm 1 \text{ кг/м}^3$ . Затем диоксид углерода проходит через вторичный регулятор давления 8, где осуществляется понижение давления до значения, при котором проходит процесс сушки. Также регулятор давления 8 подавляет колебания, возникающие при работе насоса. Аппарат высокого давления 9 изготовлен на заказ у компании CF Technologies из нержавеющей стали (AISI 316), внутренний диаметр 7,62 см, высота 25,56 см (объем 1,165 л), оборудован обогревом. После аппарата высокого давления установлен кориолисовый расходомер 10, аналогичный расходомеру 7. Серия декомпрессионных клапанов с подогревом (Swagelok SS-31-RS4) 11 обеспечивают точное регулирование расхода диоксида углерода. После декомпрессионных клапанов смесь диоксида углерода с растворителем проходит через тройник 12 с вертикально ориентированными выходами, чтобы жидкий растворитель скапливался в сборнике жидкого растворителя 13. Газообразный поток проходит через ответвление тройника в инфракрасный датчик паров растворителя 14, который измеряет содержание растворителя с погрешностью  $\pm 4,5 \text{ г/м}^3$ . Индикация концентрации растворителя позволяет определить, когда

необходимо завершить процесс сверхкритической сушки. Температура измеряется с использованием термопар Т-типа (погрешность  $\pm 1,0$  °С), высокое давление измеряется датчиками РХ-309 (погрешность  $\pm 51,5$  кПа), низкое давление датчиками РХ-209 (погрешность  $\pm 0,52$  кПа). Процесс сверхкритической сушки на представленном оборудовании проводится при температуре 323 К и давлении 12,4 МПа.

Процесс сверхкритической сушки на лабораторном уровне может проводиться в аппарате высокого давления объемом 4 л для получения аэрогеля на основе альгината натрия в форме микрочастиц. Схема установки представлена на рис. 5.13.

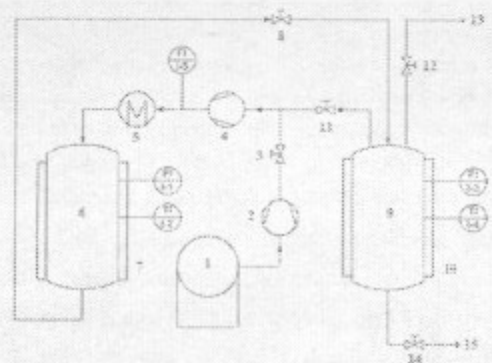


Рис. 5.13. Схема установки для получения аэрогелей:

- 1 – подача диоксида углерода; 2, 4 – насосы высокого давления; 3, 11, 12, 14 – вентили;  
 5 – нагреватель; 6 – аппарат высокого давления объемом 4 л; 7, 10 – нагревательные рубашки;  
 8 – регулирующий клапан; 9 – сепаратор объемом 2 л; 13 – выход газа; 15 – выход жидкости

Мембранные насосы высокого давления 2, 4 обеспечивают нагнетание диоксида углерода и повышение давления в аппарате. Обогрев аппарата осуществляется с помощью масляной нагревательной рубашки 7. С помощью регулирующего клапана 8 осуществляется регулирование расхода диоксида углерода. Смесь диоксида углерода с органическим растворителем после аппарата высокого давления 6 разделяется в сепараторе 9 (цилиндр из нержавеющей стали объемом 2 л). После чего диоксид углерода повторно используется. Сверхкритическая сушка гелей проводится в течение 8 ч при температуре 313 К, давлении 12 МПа и расходе диоксида углерода 100 – 200 г/мин.

Для получения аэрогелей на основе оксида титана может быть использована установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 5.14.

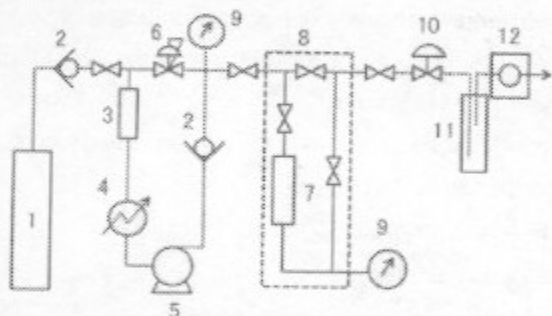


Рис. 5.14. Принципиальная схема установки для получения аэрогелей на основе  $\text{TiO}_2$ :

- 1 – баллон диоксида углерода; 2 – обратный клапан; 3 – ячейка силикагеля;  
 4 – блок охлаждения; 5 – насос; 6 – регулятор обратного давления; 7 – аппарат высокого давления; 8 – воздушная баня; 9 – манометр; 10 – клапан сброса давления;  
 11 – ловушка для растворителя; 12 – ротаметр

Для удаления следовых количеств воды диоксид углерода из баллона 1 пропускают через ячейку с силикагелем 3. В блоке 4 диоксид углерода охлаждается, поступает на плунжерный насос 5 (APL-5L, GL Science) и сжимается. Сжатый диоксид углерода подается в аппарат высокого давления 7. Давление системы контролируется регулятором обратного давления 6. Для регулирования температуры внутри аппарата высокого давления его помещают в воздушную баню 8. Сверхкритическая сушка гелей на основе оксида титана проводится в течение 4 ч при температуре 313 К, давлении 10,4 МПа и расходе диоксида углерода 100 мл/мин. В порах геля на основе оксида титана находится ацетон.

На рынке представлены компании, которые производят оборудование для процессов, протекающих в среде сверхкритических флюидов, включая процесс сверхкритической сушки, различного масштаба, как лабораторного, так и промышленного.

Американская компания Applied Separations производит систему под названием Helix Supercritical Fluid Systems с аппаратами высокого давления объемом 300, 500 и 1000 мл. Рабочие параметры: давление – до 690 бар,

температура – до 240 °С. В данной системе используется насос высокого давления, способный поддерживать расход несжимаемой жидкости 400 мл/мин (опционально 800 мл/мин) при атмосферном давлении. Также возможно подключение системы для рециркуляции диоксида углерода.

Французская компания Separex производит системы Lab SFE 100 ml и SF1/SF2. Система Lab SFE 100 ml:

- аппарат высокого давления 25 – 100 мл (опционально 500 мл);
- рабочее давление до 1000 бар;
- рабочая температура 20 – 150 °С;
- расход диоксида углерода 50 г/мин.

Системы SF1/SF2:

- аппарат высокого давления 1000 или 2000 мл;
- рабочее давление до 700 или 1000 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 50 – 250 г/мин;
- рециркуляция диоксида углерода.

Американская компания WATERS производит системы Prep SFE Systems с аппаратами высокого давления 100, 500, 1000, 2000, 5000 мл. Рабочее давление – до 600 бар. Индуская компания AMAR производит оборудование для сверхкритической сушки с аппаратами высокого давления объемом 100 – 5000 мл, рабочее давление – до 350 бар, рабочая температура – до 200 °С. В установках компаний WATERS и AMAR предусмотрена система рециркуляции диоксида углерода.

Австрийская компания NATEX разрабатывает и производит оборудование лабораторного, полупромышленного и промышленного масштаба. Лабораторные серии компании NATEX включают в себя аппараты высокого давления объемом от 20 до 500 мл, давление – до 400 бар, а также аппараты высокого давления объемом 2 – 10 л и давлением до 325 – 700 бар. Установки полупромышленного масштаба могут быть оборудованы аппаратами высокого давления объемом от 200 до 800 л. В большинстве случаев такие установки представляют собой серию аппаратов высокого давления, подключенных параллельно. Установки

промышленного уровня компании NATEX могут быть оборудованы аппаратами высокого давления объемом свыше 5000 л.

Немецкая компания NATECO<sub>2</sub> производит установки для сверхкритической обработки материалов различного масштаба (табл. 5.1). Рабочая температура во всех установках 10 – 120 °С.

Таблица 5.1

**Оборудование компании NATECO<sub>2</sub> для проведения процесса сверхкритической сушки различного масштаба**

Название системы	Рабочее давление, бар	Объем аппарата высокого давления, л
HDL 3	1000	3
HDL 4	1000	5
HD 99	1000	50
HD 15	1000	800
HD 03	300	1000
HD 94	300	1500
HD 85	300	8000
HD 88	300	16000
HD 91	300	16000

Французская компания ExtrateX производит установки различного масштаба (рис. 5.15, а). Характеристики лабораторных установок:

- аппарат высокого давления 50, 100, 200, 500, 1000 мл;
- рабочее давление до 1000 бар;
- рабочая температура до 150 °С;
- расход диоксида углерода 0 – 100 г/мин;
- рециркуляция диоксида углерода.

Характеристики установок полупромышленного масштаба (рис. 5.16, б):

- аппарат высокого давления 5 л, 2×5 л, 10 л, 2×10 л;
- рабочее давление до 350 бар;
- рабочая температура до 150 °С;

- расход диоксида углерода 0 – 24 кг/ч (5 л и 2×5 л), 0 – 40 кг/ч (10 л и 2×10л);

- рециркуляция диоксида углерода.

Характеристики установок промышленного масштаба (рис. 5.16, в):

- аппарат высокого давления 20 – 1000 л (возможно использование нескольких аппаратов высокого давления в одной установке);

- рабочее давление до 1000 бар;

- рабочая температура до 150 °С;

- расход диоксида углерода 100 – 3000 кг/ч.

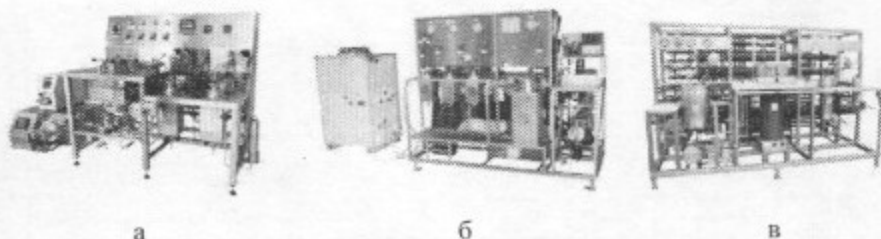


Рис. 5.15. Сверхкритическое оборудование компании ExtrateX:  
а – лабораторного масштаба, б – полупромышленного масштаба,  
в – промышленного масштаба

Существует немного примеров использования оборудования полупромышленного и промышленного масштабов для сверхкритической сушки. В мире существует только несколько компаний, которые занимаются производством такого оборудования. Компания AMAR производит сверхкритическое оборудование объемом до 200 л. Компания NATEX занимается разработкой и производством оборудования для проведения сверхкритической сушки полупромышленного и промышленного масштаба. Установки полупромышленного масштаба включают в себя аппараты объемом от 200 до 800 л. В большинстве случаев такие установки представляют собой несколько аппаратов, подключенных параллельно (рис. 5.16).

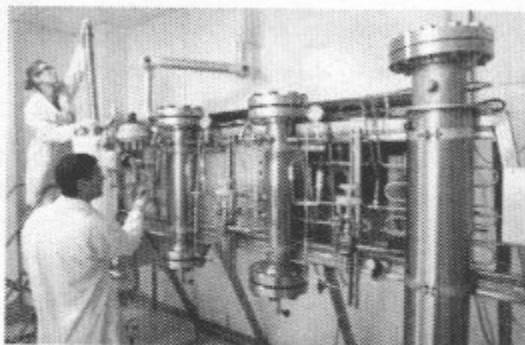


Рис. 5.16. Полупромышленное оборудование компании NATEX

Установки промышленного уровня, разрабатываемые данным предприятием, включают в себя аппараты объемом свыше 5000 л (рис. 5.17).

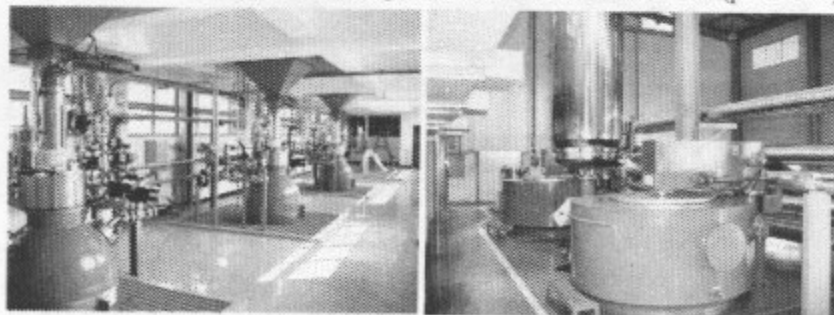


Рис. 5.17. Промышленное оборудование компании NATEX

Оборудование компании NATEX используется для получения исключительно неорганических аэрогелей. На данный момент промышленным производством аэрогелей занимаются такие компании, как Aspen Aerogel Inc. (США), Cabot Corporation (США), American Aerogel Corporation (США), Svenska Aerogel AB (Швеция), BASF SE (Германия), Dow Corning Corporation (Великобритания), Airglass AB (Швеция), JIOS Aerogel (Южная Корея), Active Aerogel (Португалия), Acoustiblok UK Ltd (Великобритания), Нанотех (Китай).

Следует отметить, что на данный момент на территории Российской Федерации существует только одно промышленное производство аэрогелей. Технология получения высокоэффективных теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева и внедрена в ООО «Ниагара» (г. Щелково). Данное предприятие занимает



ведущую позицию на российском рынке теплоизоляционных материалов для ракетостроения, авиастроения и химической промышленности. Форма выпуска высокоэффективного теплоизоляционного материала на основе аэрогеля – маты толщиной 5 – 10 мм, свернутые в рулон. На рис. 5.18 представлены промышленные установки для сверхкритической сушки.

Аппараты высокого давления

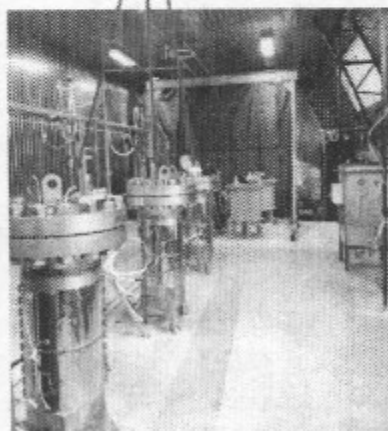


Рис. 5.18. Промышленная установка для сверхкритической сушки на предприятии ООО «Ниагара»

На сегодняшний день предприятие выпускает 10 000 м<sup>2</sup>/год, что, безусловно, не покрывает всех потребностей отечественного рынка аэрогелей. Однако появление на рынке теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей отечественного производства – важнейший шаг, который значительно ускорит внедрение аэрогелей в различных отраслях российской промышленности. Таким образом, одним из приоритетных направлений является расширение производства аэрогелей и поиск дополнительных рынков его сбыта.

Данные главы 5 подтверждают, что процесс сверхкритической сушки это комплексный, многостадийный и технологически сложный процесс. В настоящее время имеется множество примеров существующих экспериментальных установок для реализации процесса сверхкритической сушки, но примеры промышленной реализации сверхкритической сушки пока ограничены. Таким образом, процесс сверхкритической сушки требует дополнительных исследований, результаты которых позволили бы

дополнительно повысить его эффективность и, главное, упростить масштабирование этого процесса.

## **6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ**

Процесс сверхкритической сушки отличается высокой технологической сложностью, что отмечалось в главе 5, и требует использования дорогостоящего оборудования высокого давления, примеры которого представлены в разделе 5.5. Важнейшие задачи оптимизации процесса сверхкритической сушки и разработки нового оборудования могут быть успешно решены только с внедрением современных методов математического и компьютерного моделирования. Применение таких методов позволяет предсказывать ход любого процесса при варьировании внешних параметров и внутренних свойств изучаемой системы. Кроме того, с их использованием может быть предсказана эволюция полей скорости, давления, температуры, состава, физико-химических свойств исследуемой системы при произвольных начальных и граничных условиях. Таким образом, указанные возможности моделирования позволяют не только значительно упростить и повысить качество оптимизации процесса сверхкритической сушки, но и изучить влияние различных явлений в каждой локальной точке изучаемой системы на ход процесса в целом. Современные методы моделирования позволяют предсказывать ход процесса в рамках заданной и произвольной геометрии, что стало уникальным преимуществом при масштабировании процессов на промышленный уровень. Во многих случаях применение современных методов моделирования позволяет отрабатывать множество вариантов пилотных и промышленных установок и режимов их работы виртуально, без создания реальных единиц оборудования. Это значительно снижает затраты при внедрении новых промышленных технологий.

Сверхкритическая сушка обладает рядом особенностей. Сверхкритический флюид является сжимаемой жидкостью, свойства которой резко реагируют на малые изменения внешних параметров. Это вызывает необходимость использования соответствующих уравнений

состояния, которые подходят для реальных газов. В ходе сверхкритической сушки происходит значительное изменение состава системы: в начале процесса высушиваемый материал содержит в себе чистый органический растворитель, а в конце – сверхкритический флюид. Такие значительные изменения требуют глубокого понимания особенностей фазового равновесия в такой системе при высоком давлении при различных температурах. Высушиваемый материал (гель) это тело, которое сочетает в себе как мезо-, так и макропористую структуру. Это вызывает необходимость для расчета эффективного коэффициента диффузии с учетом особенностей такой структуры. Важно отметить также, что, условно, процесс сверхкритической сушки содержит несколько этапов: набор давления, вытеснение растворителя из свободного объема аппарата и диффузионное замещение растворителя на сверхкритический диоксид углерода. Причем параметры проведения каждого этапа оказывают влияние на общее время процесса и на качество полученного материала.

Далее в рамках главы представлены: основные зависимости и соотношения, математическое описание процесса сверхкритической сушки, которое основано на положениях механики сплошных сред и позволяет учесть все указанные ранее особенности [25], и ее применение для расчета сушки пластины геля.

### **6.1. Основные зависимости, используемые при моделировании процесса сверхкритической сушки**

При моделировании любых процессов важной информацией служат физико-химические свойства изучаемой системы. Такая информация во многом определяет ход всего процесса. При описании сверхкритической сушки необходимо рассмотрение гомогенной системы, состоящей из сверхкритического флюида и органического растворителя. Для ее определения необходимы соотношения для вычисления следующих свойств: плотность, вязкость, теплопроводность и теплоемкость. Причем необходимы соотношения для чистых компонентов системы и соотношения для вычисления свойств их смеси. Далее в разделе приводится информация

об уравнениях состояния, которые могут быть использованы для расчета плотности как чистых компонентов, так и смеси, и ряд уравнений для расчета прочих свойств.

### Уравнения состояния

Согласно второму закону термодинамики, все равновесные внутренние параметры термодинамической системы – функции внешних параметров и температуры [26]. Связь между внутренними и внешними параметрами и температурой в некоторых случаях выражают через фактор сжимаемости:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Для такой простой системы, как идеальный газ, которая характеризуется всего лишь одним внутренним (давление) и одним внешним (объем) параметрами, термическим уравнением состояния является уравнение Менделеева – Клапейрона ( $Z = 1$ ). Оно используется для описания разреженных газов, однако при переходе к более плотным средам (а тем более для систем в сверхкритическом состоянии) оно перестает выполняться. Для описания поведения реальных систем существует множество уравнений состояния. Например, вириальное уравнение состояния, которое представляет собой бесконечный степенной ряд по плотности (или по молярному объему):

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots,$$

где  $v$  – молярный объем,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и т.д. – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты уравнения зависят от температуры и природы вещества, но не зависят от давления и плотности. Данное уравнение одно из наиболее простых, однако с его помощью можно предсказывать свойства веществ в сверхкритическом состоянии. Чаще всего, для расчета реальных систем используются аналитические уравнения состояния. В табл. 6.1 представлен вид некоторых уравнений, начиная с самого простого уравнения Ван-дер-Ваальса и заканчивая уравнениями, выведенными специально для описания состояния определенных веществ.

## Уравнения состояния

№	Название и область применения	Вид уравнения
1	Уравнение Ван-дер-Ваальса	$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$
2	Уравнение Редлиха – Квонга, подходит для описания газов под большим давлением	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T_{\text{np}}^{0.5}}$
3	Уравнение Соаве – Редлиха – Квонга, подходит для расчета неполярных веществ	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$ $a = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{кр}}}}\right)\right]^2$ $m = 0,480\omega + 1,574\omega - 0,176\omega^2$
4	Модифицированное уравнение Редлиха – Квонга для диоксида углерода	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\beta a}{v(v + b)}$ $a = 0,4274 \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{P_c}$ $b = 0,0866 \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}}$ $\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2 \ln(T_{\text{np}}) + \beta_3 \ln(P_{\text{np}})}{1 + \beta_4 \ln(T_{\text{np}}) + \beta_5 \ln(P_{\text{np}}) + \beta_6 \ln^2(P_{\text{np}})}$
5	Уравнение Пенга – Робинсона	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$ $a = 0,4572 \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{P_{\text{кр}}} \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{кр}}}}\right)\right]^2$ $b = 0,0778 \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}}$ $m = 0,3746 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2$
6	Уравнение состояния для веществ с малым размером молекул	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{A(T)}{(v - c)(v - d)} - \frac{fT}{(v - e)^{10}}$ $A(T) = aT(e^{E/RT} - 1)$ <p><math>\{a, b, c, d, e, f\}</math> – эмпирические коэффициенты, которые зависят от вещества</p>

Уравнение Ван-дер-Ваальса (уравнение 1 из табл. 6.1) отличается от уравнения Менделеева – Клапейрона наличием двух поправочных коэффициентов, зависящих только от природы молекул: коэффициента  $a$ , характеризующего взаимодействие между молекулами, и коэффициента  $b$ , характеризующего объем молекул. Существуют и более точные уравнения состояния, основанные на уравнении Ван-дер-Ваальса. Одно из таких – уравнение Пенга – Робинсона (уравнение 5 из табл. 6.1). Коэффициенты  $a$  и  $b$  имеют физический смысл, схожий с коэффициентами из уравнения Ван-дер-Ваальса, при этом коэффициент  $a$  зависит от температуры и ацентрического фактора  $\omega$ . Ацентрический фактор необходим для того, чтобы учитывать отклонение молекул вещества от сферической формы (асимметричность).

Уравнения состояния используются для расчета термодинамических параметров. Например, зная давление и температуру системы, можно рассчитать ее плотность. Уравнения состояния используются в некоторых подходах для расчета растворимости веществ в сверхкритических флюидах. При расчете состояния многокомпонентных систем можно выделить два принципиально различных подхода. Один основан на молекулярной теории – зависимость от состава системы отражена характером взаимодействия двух, трех и более компонентов. Для расчета многокомпонентных систем используют те же уравнения, что и для однокомпонентных. От состава зависят лишь критические параметры системы, которые подчиняются законам смешения. В таком случае вводят псевдокритические параметры, как например, при вычислении псевдокритической температуры смеси:

$$T_{см} = \sum_{i=1}^n x_i T_{кри}$$

где  $T_{см}$  – псевдокритическая температура смеси, К;  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ,  $T_{кри}$  – критическая температура компонента  $i$ , К; (здесь и далее индекс «см» относится к параметрам смеси).

Такое соотношение дает ошибку не более 2 %, когда критические параметры всех компонентов системы близки друг к другу. Но, например, для расчета псевдокритического давления смеси оно не подходит. Более

точный второй подход, с использованием правил смешения Ван-дер-Ваальса. Параметры  $a$  и  $b$  уравнений состояния (табл. 6.1) для смеси вычисляются по следующим формулам:

$$(a_{см})^{0.5} = \sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{0.5}$$

$$b_{см} = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

Обычно для более удобного расчета данные соотношения выражают через критические параметры системы – температуру, давление. Например, для уравнения состояния Пенга – Робинсона псевдокритическая температура смеси рассчитывается по следующему уравнению:

$$T_{см} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i T_{кpi}}{P_{кpi}^{0.5}} \right) \right]^2}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i T_{кpi}}{P_{кpi}} \right)}$$

Если отдельно рассмотреть бинарные смеси, то в работе существуют следующие соотношения для коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$a_{см} = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) + x_2^2 a_2$$

$$b_{см} = x_1^2 b_1 + x_1 x_2 (b_1 + b_2) (1 - c_{12}) + x_2^2 b_2,$$

где  $a_i$ ,  $b_i$  – коэффициенты  $i$ -го компонента;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента;  $k_{12}$ ,  $c_{12}$  – эмпирические параметры смешения.

При расчете процесса сверхкритической сушки чаще всего используются уравнения Пенга – Робинсона и Соаве – Редлиха – Квонга. Несмотря на то, что существуют более точные уравнения, например, специальные модификации для расчета диоксида углерода, точности указанных уравнений достаточно для инженерных расчетов, а их сложность значительно ниже.

### Коэффициент динамической вязкости

Вязкость веществ может быть рассчитана на основании молекулярно-кинетической теории с использованием потенциала Леннарда – Джонса, что подходит для расчета газов при низком давлении. Для высоких давлений

существуют методы, которые используют уравнения, основанные на молекулярно-кинетической теории, например, метод Лукаса. В соответствии с данным методом в первую очередь рассчитываются  $Z_1$  и  $Z_2$ :

$$Z_1 = \mu^0 \xi = [0,807 T_{np}^{0,618} - 0,357 \exp(-0,449 T_{np}) + 0,340 \exp(-4,058 T_{np}) + 0,018] F_P F_Q,$$

где  $\mu^0$  – вязкость при н.у., сП;  $\xi$  – коэффициент для обезразмеривания;  $F_P$  и  $F_Q$  – полярный и квантовый факторы;  $T_{np} = T/T_{xp}$ .

Если  $T_{np} \leq 1,0$ , то

$$Z_2 = 0,6 + 0,76 P_{np}^{(3,262 + 14,98 P_{np}^{5,508})} + (6,99 P_{np}^{(1,390 + 5,746 P_{np})}) (1 - T_{np}),$$

если  $(1 < T_{np} < 40)$  и  $(0 < P_{np} \leq 100)$ , то

$$Z_2 = \mu^0 \xi \left[ 1 + \frac{a P_{np}^e}{b P_{np}^f + (1 + c P_{np}^d)^{-1}} \right],$$

где  $a, b, c, d, e, f$  – эмпирические коэффициенты, которые зависят от температуры.

Затем определяют:

$$Y = \frac{Z_2}{Z_1}$$

и поправочные множители:

$$F'_P = \frac{1 + (F^0_P - 1) Y^{-3}}{F^0_P},$$

$$F'_Q = \frac{1 + (F^0_Q - 1) [Y^{-1} - 0,007 (\ln Y)^4]}{F^0_Q}.$$

Наконец определяют вязкость при данных условиях:

$$\mu = \frac{Z_2 F'_P F'_Q}{\xi},$$

Динамическая вязкость может быть представлена как функция давления и температуры СКФ в виде полинома:

$$\mu = \frac{A_1 + A_2 P + A_3 P^2 + A_4 \ln T + A_5 (\ln T)^2 + A_6 (\ln T)^3}{1 + A_7 P + A_8 \ln T + A_9 (\ln T)^2},$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $P$  – давление, атм;



$T$  – температура, К;  $A_1, \dots, A_9$  – эмпирические коэффициенты.

Данная зависимость с допустимой точностью описывает вязкость чистого сверхкритического диоксида углерода в диапазоне температур от 313 до 523 К и давлений от 77 до 811 атм.

Вязкость диоксида углерода в сверхкритическом состоянии также рассчитывается с использованием более сложной эмпирической зависимости:

$$\mu = C_0 + C_1P + C_2P^2 + C_3P^3 + C_4P^4$$

$$C_i = d_{i0} + d_{i1}T + d_{i2}T^2 + d_{i3}T^3 + d_{i4}T^4 \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4),$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $P$  – давление, атм;  $T$  – температура, К;  $d_{ij}$  – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты последнего уравнения вычислены для двух областей давления: меньше 200 атм и больше 200 атм. Уравнение разрабатывалось для описания вязкости сверхкритического диоксида углерода. Результаты, полученные по данному уравнению, сравнивались с экспериментальными данными и в диапазоне температуры 40 – 100 °С и давления 70 – 620 атм и показали лучшую сходимость.

### Коэффициент теплопроводности

Теплопроводность газов при высоком давлении может быть вычислена на основании теплопроводности данного газа при той же температуре, но при атмосферном давлении:

$$\lambda = \lambda^0 + f(\rho),$$

где  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  $\lambda^0$  – теплопроводность при нормальных условиях, Вт/(м·К);  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>.

В зависимости от плотности флюида функция принимает соответствующий вид, но во всех случаях эмпирическая.

Эмпирическая зависимость теплопроводности от плотности и температуры для сверхкритического диоксида углерода:

$$\lambda = \frac{A + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3T^3 + E\rho^4 + FT + GT^2}{\sqrt{T}},$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, мВт/м·К;  $\rho$  – плотность СКФ, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $A, B, C, D, E, F, G$  – эмпирические коэффициенты.

Данная зависимость довольно точно описывает коэффициент теплопроводности чистого сверхкритического  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур от 290 до 800 К и плотностей от 1 до 1200 кг/м<sup>3</sup>.

Подобная зависимость для  $\text{CO}_2$  для диапазонов: температура 310 – 960 К; давление 74 – 2100 атм:

$$\lambda = \frac{A_1 + A_2\rho + A_3\rho^2 + A_4 \ln T + A_5(\ln T)^2}{1 + A_6\rho + A_7 \ln T + A_8(\ln T)^2 + A_9(\ln T)^3},$$

где  $A_1, \dots, A_9$  – эмпирические коэффициенты.

Предложенные соотношения могут быть использованы для расчета теплопроводности веществ, причем их выбор обусловлен необходимой точностью конечного расчета.

### Теплоемкость

Для расчета теплоемкости веществ в сверхкритическом состоянии используют теплоемкость вещества при той же температуре, но при низком давлении (близком к атмосферному):  $C_p = C_p^0 + \Delta C_p$ , где  $\Delta C_p$  – это так называемая остаточная теплоемкость, для вычисления которой может быть использован метод Ли – Кеслера. Для расчета теплоемкости, как важного термодинамического параметра, возможно использовать уравнения состояния. В таком случае расчетное значение будет справедливым для тех же параметров системы, что и соответствующее уравнение состояния.

### Физико-химические свойства смесей

Наиболее простой способ вычисления физико-химических свойств смеси – использование аддитивной функции:

$$Q_{см} = \sum_{i=1}^n \omega_i Q_i,$$

где  $\omega_i$  – массовая доля компонента  $i$ ;  $Q_i$  – соответствующее свойство.

Данный способ не отличается высокой точностью и подходит в основном для веществ, которые близки по свойствам. В более сложных задачах требуется индивидуальный метод расчета для каждого из требуемых параметров.

Вязкость смеси высокомолекулярных соединений и сверхкритического диоксида углерода может быть вычислена по

уравнению, которое основано на модификации уравнения Аррениуса первого порядка:

$$\mu_{см} = \mu_1^{x_1} \mu_2^{x_2} \exp \left\{ \frac{V_{см} \varphi_1 \varphi_2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2]}{RT} \right\},$$

где  $V_{см}$  – молярный объем смеси, м<sup>3</sup>/моль;  $\varphi$  – объемная доля соответствующего компонента;  $\delta$  – параметр растворения;  $l_{12}$  – константа, которая отражает отклонения от классической теории растворения.

Предложенные в рамках раздела 6.1 соотношения позволяют рассчитывать все необходимые свойства двухкомпонентной системы, которая имеет место в ходе сверхкритической сушки. Эти данные необходимы для математического описания всего процесса.

## 6.2. Математическая модель кинетики процесса сверхкритической сушки

Далее рассматривается математическое описание, которое подходит для сверхкритической сушки монолита геля произвольной формы. При его разработке были приняты следующие допущения:

- рассматривается этап диффузионного замещения растворителя в порах геля на сверхкритический диоксид углерода;
- изучается движение гомогенной двухкомпонентной системы «изопропанол – сверхкритический диоксид углерод», которая является вязкой сжимаемой жидкостью;
- рассматриваются две вычислительные области – свободный объем аппарата  $\Theta$  и пористое тело  $\Omega$  (рис. 6.1);
- массовый расход в пористом теле описывается уравнением диффузии Фика без учета конвективного переноса;
- температура стенки аппарата постоянна.

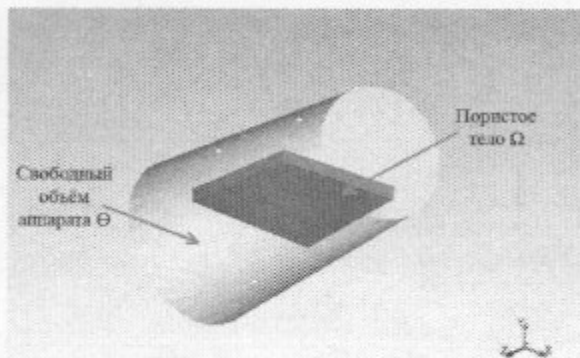


Рис. 6.1. Компьютерное представление вычислительных областей аппарата

Математическая модель процесса сверхкритической сушки представляет собой систему дифференциальных уравнений: уравнение сохранения массы изопропилового спирта и углекислого газа, уравнение сохранения импульса и уравнение сохранения энергии.

Для свободного объема (Θ) аппарата система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_1) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_2) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\tau^{kl}) + \rho \vec{g} \\ \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_p \vec{v} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T), \end{cases}$$

Для пористого тела (Ω) система дифференциальных уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho Y_1)}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho D_{эфф} \nabla Y_1) \\ \frac{\partial(\rho Y_2)}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho D_{эфф} \nabla Y_2) \\ \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T), \end{cases}$$

Дополнительное соотношение:

$$\tau^{ij} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]$$

Начальные и граничные условия:

$$\vec{v}(x, y, z, t)_{t=0} = \vec{v}_{\text{нач}}$$

$$T(x, y, z, t)_{t=0} = T_{\text{нач}}$$

$$\forall x, y, z \in \Theta Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2\text{нач}\Theta}$$

$$\forall x, y, z \in \Omega Y_2(x, y, z, t)_{t=0} = Y_{2\text{нач}\Omega}$$

$$\vec{v}(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) = \vec{v}_0$$

$$\vec{v}(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = 0$$

$$\vec{v}(x_z, y_z, z_z, t)_{x_z, y_z, z_z \in \Theta} = 0$$

$$T(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) = T_0$$

$$T(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = T_{\text{ст}}$$

$$\nabla T(x_z, y_z, z_z, t)_{x_z, y_z, z_z \in \Theta} = \nabla T(x_z, y_z, z_z, t)_{x_z, y_z, z_z \in \Omega}$$

$$Y_2(x_{\text{вх}}, y_{\text{вх}}, z_{\text{вх}}, t) = 0$$

$$\nabla Y_2(x_{\text{ст}}, y_{\text{ст}}, z_{\text{ст}}, t) = 0$$

$$\nabla Y_2(x_z, y_z, z_z, t)_{x_z, y_z, z_z \in \Theta} = \nabla Y_2(x_z, y_z, z_z, t)_{x_z, y_z, z_z \in \Omega}$$

где  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\vec{v}$  – вектор скорости движения смеси, м/с;  $T$  – температура смеси, К;  $p$  – давление, Па;  $Y_1$  – массовая доля диоксида углерода, кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_2$  – массовая доля изопропилового спирта, кг/кг;  $\vec{g}$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси, Вт/м·К;  $E$  – полная энергия, Дж/кг;  $\tau^{ij}$  – тензор вязких напряжений кг/м·с<sup>2</sup>;  $Y_{1\Omega}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2\Omega}$  – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области  $\Omega$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{1\Theta}$  – массовая доля диоксида углерода на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $Y_{2\Theta}$  – массовая доля изопропилового спирта на границе в расчетной области  $\Theta$ , кг/кг<sub>см</sub>;  $a_{\text{ст}}$  – площадь элементарного участка границы, м<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость смеси, кг/м·с;  $I$  – единичный тензор;  $v$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/кмоль; индексы: *вх* – вход в аппарат, *ст* – стенка аппарата, *z* – граница между расчетными областями.

Для расчета плотности рассматриваемой системы «изопропиловый спирт – диоксид углерода» используется уравнение состояния Пенга–Робинсона.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$$

где  $v$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/кмоль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества, а в многокомпонентных системах от состава.

Для расчет эмпирических коэффициентов  $a$  и  $b$  используются уравнения:

$$a = \frac{0,457247R^2T_{кр}^2}{P_{кр}} \left\{ 1 + n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{кр}} \right)^{0,5} \right] \right\}^2$$

$$n = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

$$b = \frac{0,07780RT_{кр}}{P_{кр}},$$

где  $\omega$  – ацентрический фактор смеси.

Для расчета параметров смеси используются уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T_{кр} = \frac{\left( \frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}^2} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}^2} \right)^2}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}}$$

$$P_{кр} = \frac{T_{кр}}{\frac{x_1 T_{кр1}}{P_{кр1}} + \frac{x_2 T_{кр2}}{P_{кр2}}},$$

где  $x_1$  – мольная доля диоксида углерода, моль/моль;  $x_2$  – мольная доля изопропилового спирта, моль/моль;  $T_{кр1}$  – критическая температура диоксида углерода, К;  $T_{кр2}$  – критическая температура изопропилового спирта, К;  $P_{кр1}$  – критическое давление диоксида углерода, Па;  $P_{кр2}$  – критическое давление изопропилового спирта, Па.

Для расчета бинарного коэффициента диффузии используется следующее соотношение:

$$D = (D_{12})^{x_2} (D_{21})^{x_1},$$

где  $D_{12}$  – коэффициент диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $D_{21}$  – коэффициент диффузии изопропилового спирта в растворе сверхкритического диоксида углерода,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Для описания диффузии в жидкостях при высоких давлениях широкое распространение получило уравнение Тина и Калуса. Данное уравнение основано на теории Стокса–Эйнштена и подразумевает следующее: если молекулы системы имеют сходные размеры, для учета межмолекулярного взаимодействия используется отношение молярных объемов при нормальной температуре кипения. Уравнение Тина и Калуса используется для определения коэффициента диффузии сверхкритического диоксида углерода в растворе изопропилового спирта.

$$D_{12} = 8,93 \times 10^{-8} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1/6} \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{0,6} \frac{T}{\eta_2},$$

где  $V_1, V_2$  – молярный объем диоксида углерода и изопропилового спирта при нормальной температуре кипения, соответственно,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ;  $P_1, P_2$  – парачоры диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно,  $\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ ;  $\eta_2$  – динамическая вязкость изопропилового спирта, сП.

В работе Хи и Ю предложено уравнение, специально разработанное для сверхкритических флюидов. Данное уравнение основано на предположении, что диффузия в плотных средах происходит путем перемещения молекул растворенного вещества в пустотах между молекулами растворителя. Для определения коэффициента диффузии изопропилового спирта в сверхкритическом диоксиде углерода используется уравнение Хи и Ю.

$$D_{21} = \alpha \times 10^{-5} \left( \frac{T}{M_2} e^{\frac{-0,3887}{V_{\text{сп1}} - 0,023}} \right)$$

$$\alpha = 14,882 + 0,005908 \frac{T_{кр1} V_{кр1}}{M_1} + 2,0821 \times 10^{-6} \left( \frac{T_{кр1} V_{кр1}}{M_1} \right)^2,$$

где  $V_{кр1}$  – приведенный молярный объем диоксида углерода, м<sup>3</sup>/кмоль;  $M_2$ ,  $M_1$  – молярная масса изопропилового спирта и диоксида углерода соответственно, кг/кмоль;  $T_{кр1}$  – критическая температура диоксида углерода, К;  $V_{кр1}$  – критический молярный объем диоксида углерода, м<sup>3</sup>/моль.

Для расчета полной энергии  $E$  используется уравнение:

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{\vec{v}^2}{2},$$

где  $h$  – удельная энтальпия, Дж/кг;  $P$  – давление системы, Па;  $\rho$  – плотность системы, кг/м<sup>3</sup>;  $\vec{v}$  – вектор скорости, м/с.

В случае идеального газа удельную энтальпию можно вычислить по следующему уравнению:

$$h_{ид} = Y_1 h_1 + Y_2 h_2$$

$$h_1 = \int_{T_{н.у}}^T C_{p,1} dT$$

$$h_2 = \int_{T_{н.у}}^T C_{p,2} dT,$$

где  $Y_1$ ,  $Y_2$  – массовая доля диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, кг/кг;  $C_{p,1}$ ,  $C_{p,2}$  – теплоемкость диоксида углерода и изопропилового спирта, соответственно, Дж/К;  $T_{н.у}$  – температура, равная 298 К.

Для реальных систем должна быть введена поправка:

$$h = h_{ид} - \frac{\Delta h}{M}$$

$$\Delta h = -PV + RT - \frac{T}{2.82b^2} \frac{\partial a}{\partial T} - a \ln \left[ \frac{2V + 2b + 2.82b^2}{2V + 2b - 2.82b^2} \right],$$



где  $M$  – молярная масса смеси, кг/кмоль;  $h_{ид}$  – энтальпия для идеального газа, Дж/кг;  $a$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты.

Вышеописанная математическая модель может быть использована для исследования влияния параметров (давление, температура, расход сверхкритического диоксида углерода) сверхкритической сушки на скорость процесса.

### **6.3. Результаты моделирования процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля**

Для моделирования процесса были выбраны следующие параметры: объемный расход жидкого диоксида углерода на входе в аппарат варьировался от 0,15 до 1 л/ч; температура диоксида углерода на входе составляла 20 °С; температура стенки варьировалась от 40 до 80 °С; давление варьировалось от 120 до 180 атм. Пластина аэрогеля размером 5\*5\*1 см была расположена в центре аппарата. Для решения уравнений математической модели с применением метода вычислительной гидродинамики использовался программный пакет Ansys Fluent.

На рис. 6.2 представлены траектории движения потоков диоксида углерода от входных отверстий (температура стенки 40 °С, давление 140 атм).

Как видно на рисунке, геометрия аппарата и расположение пластины аэрогеля в центре приводят к образованию зон циркуляции. Наличие циркулирующих потоков говорит о том, что изопропиловый спирт остается в аппарате дольше предполагаемого времени. Аналогичная картина показана на профилях скоростей, представленных на рис. 6.3 и 6.4.

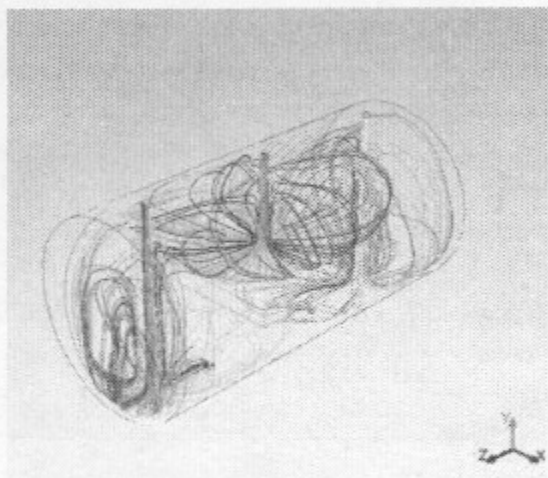


Рис. 6.2. Траектории движения потоков CO<sub>2</sub>

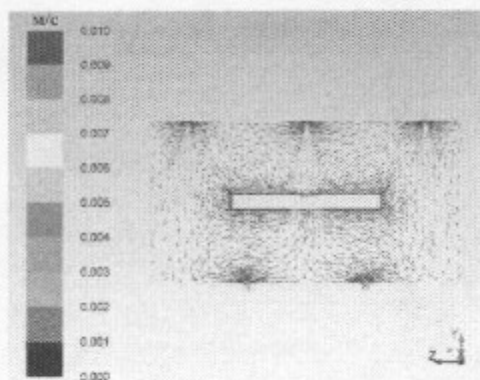


Рис. 6.3. Профиль скоростей продольного сечения аппарата (YZ проекция)

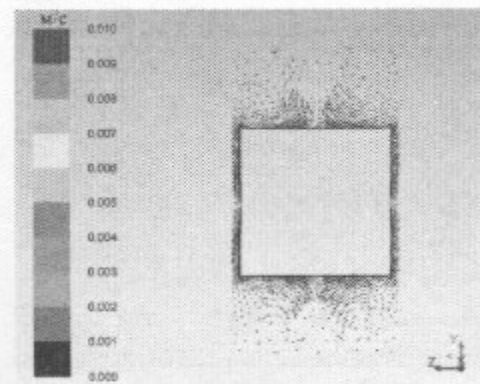


Рис. 6.4. Профиль скоростей продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Центральная струя при контакте с пластинной азрогеля обтекает ее, движется вбок и вверх, а затем создает несколько петель в свободном объеме аппарата. В то же время внешние струи, взаимодействующие со стенкой автоклава внизу, показывают аналогичное поведение с круговыми петлями под пластиной.

Профили температур показаны на рис. 6.5 и 6.6. Эти результаты были получены при температуре стенки 45 °С и давлении 160 атм. Представленные далее профили температур, плотностей и массовой доли изопропилового спирта представляют собой результаты расчетов.

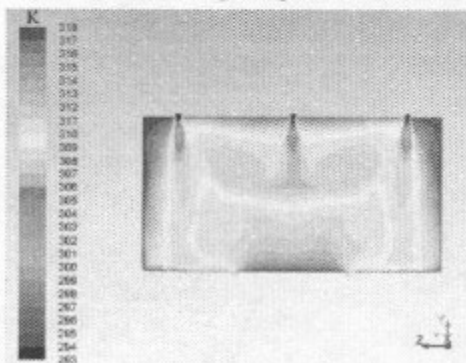


Рис. 6.5. Профиль температур продольного сечения аппарата (YZ проекция)

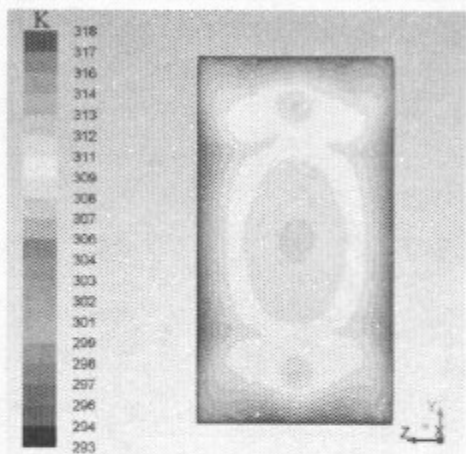


Рис. 6.6. Профиль температур продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Диоксид углерода поступает в аппарат через входные патрубки и имеет температуру 20 °С. За счет подогрева стенки диоксид углерода быстро прогревается до температуры, превышающей критическую ( $t_{кр} = 31$  °С).

На рис. 6.7 и 6.8 показаны профили плотностей.

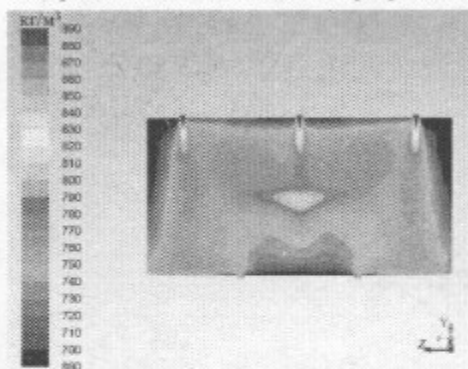


Рис. 6.7. Профиль плотностей продольного сечения аппарата (YZ проекция)

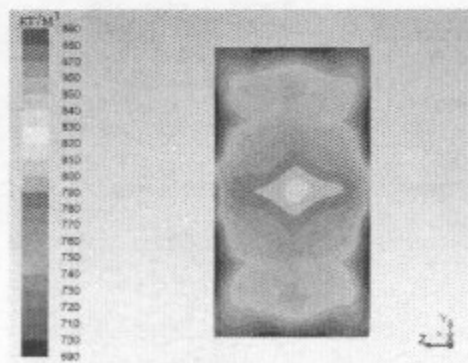
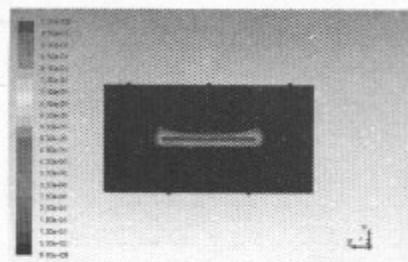


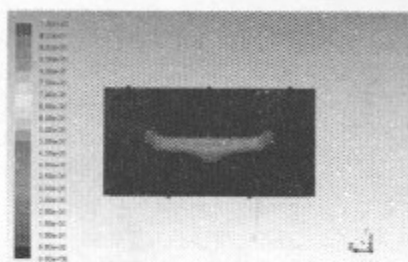
Рис. 6.8. Профиль плотностей продольного сечения аппарата (XZ проекция)

Профили плотностей демонстрируют наличие градиентов внутри аппарата. Так как на входе в аппарат диоксид углерода имеет минимальную температуру, в данных областях наблюдается наибольшее значение плотности.

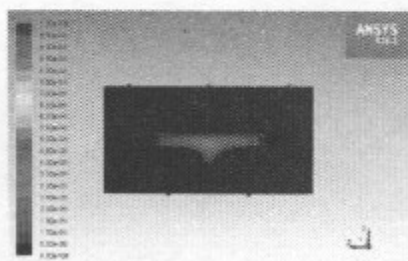
На рис. 6.9 – 6.11 показаны профили массовой доли изопронилового спирта (массовая доля спирта, равная 1, соответствует концентрации 100 мас. %) в различные моменты времени. Рис. 6.9 – температура стенки – 40 °С, давление – 120 атм. Рис. 6.10 – температура стенки – 40 °С, давление – 180 атм. Рис. 6.11 – температура стенки – 80 °С, давление – 120 атм.



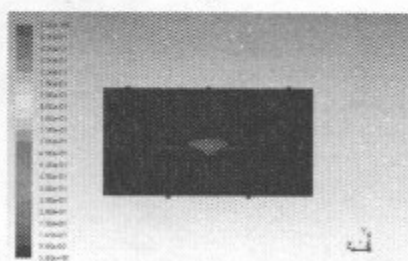
а



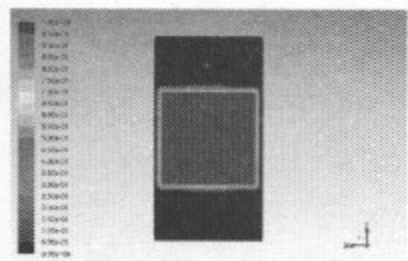
б



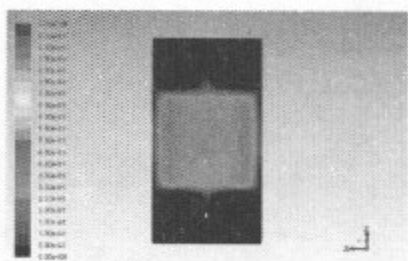
в



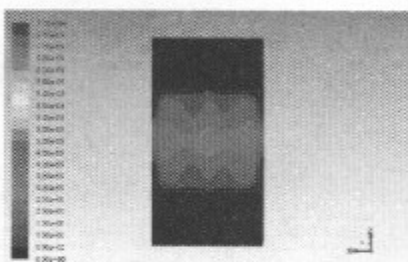
г



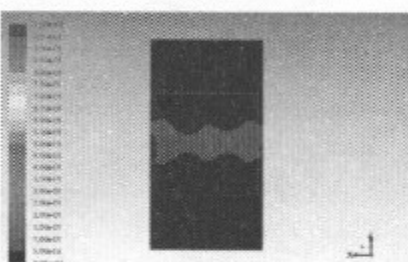
д



е



ж



з

Рис. 6.9. Профили массовой доли изопропилового спирта а-г – XZ проекция  
д-з – XZ проекция:

а,д –  $t = 500$  с; б,е –  $t = 10000$  с; в,ж –  $t = 20000$  с; г,з –  $t = 30000$  с

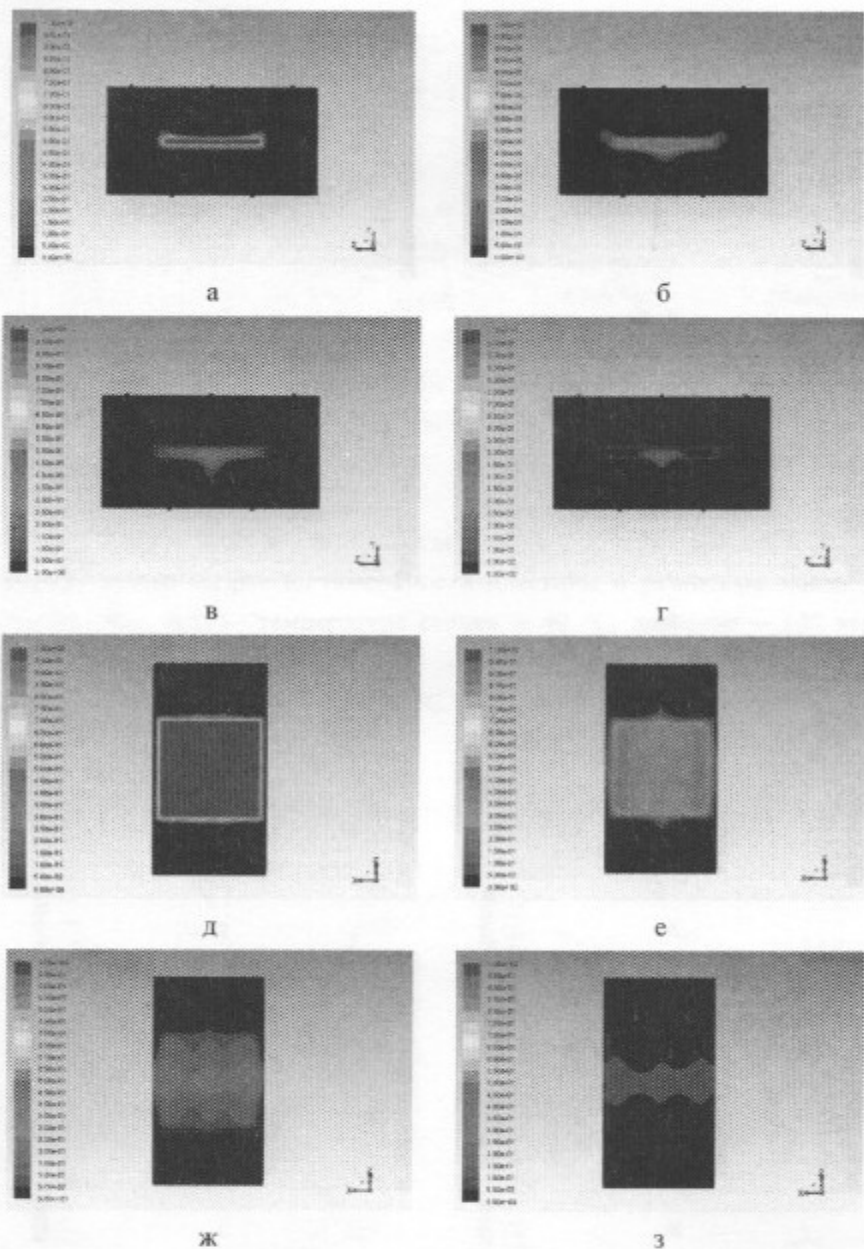
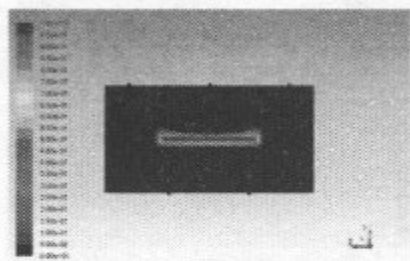
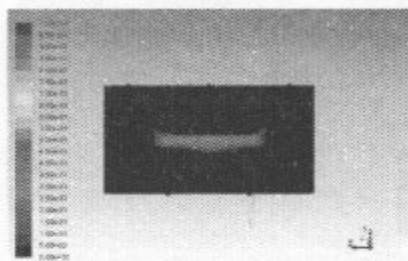


Рис. 6.10. Профили массовой доли изопропилового спирта а-г – XZ проекция  
 д-з – XZ проекция:

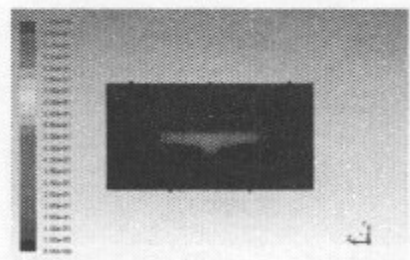
а, д –  $\tau = 500$  с; б, е –  $\tau = 10000$  с; в, ж –  $\tau = 20000$  с; г, з –  $\tau = 30000$  с



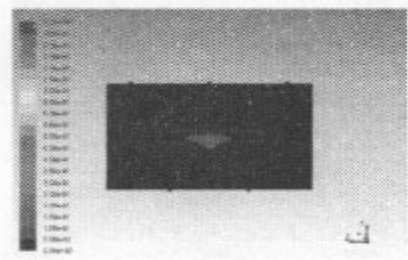
а



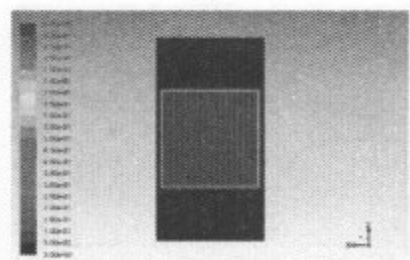
б



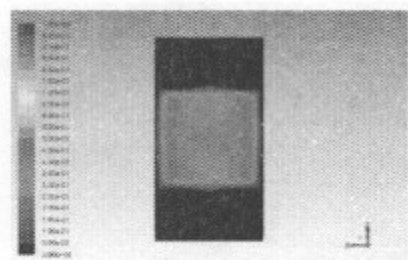
в



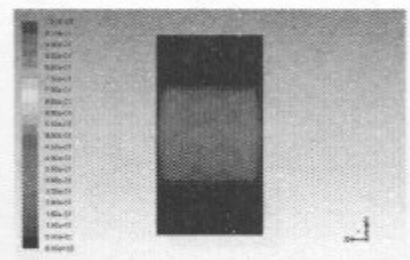
г



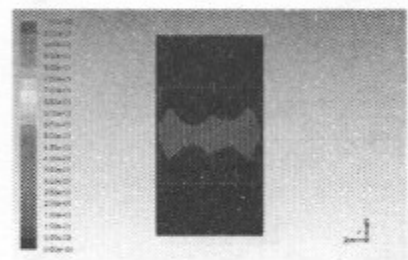
д



е



ж



з

Рис. 6.11. Профили массовой доли изопропилового спирта а-г – XZ проекция

д-з – XZ проекция:

а,д –  $\tau = 100$  с, б,е –  $\tau = 2000$  с, в,ж –  $\tau = 5000$  с, г,з –  $\tau = 10000$  с

Из представленных данных видно, что увеличение давления не оказывает существенного влияния на скорость процесса сверхкритической сушки. Эпюры массовой доли спирта в исследуемых интервалах варьирования давления (от 120 до 180 атм) при одинаковой температуре не продемонстрировали изменение скорости процесса. Увеличение температуры при проведении сверхкритической сушки, как и в случае проведения классической конвективной сушки, приводит к росту движущей силы и сокращению времени процесса. Однако, как говорилось ранее, при увеличении температуры происходит сдвиг линии фазовой диаграммы вверх, при этом система может перейти в гетерогенную область, что приведет к образованию границы раздела фаз внутри геля и его разрушению.

На рис. 6.12 – 6.14 представлены эпюры массовой доли изопрпилового спирта на поверхности пластины в различные моменты времени. Рис. 6.12 – температура стенки – 40 °С, давление – 120 атм. Рис. 6.13 – температура стенки – 40 °С, давление – 180 атм. Рис. 6.14 – температура стенки – 80 °С, давление – 120 атм.

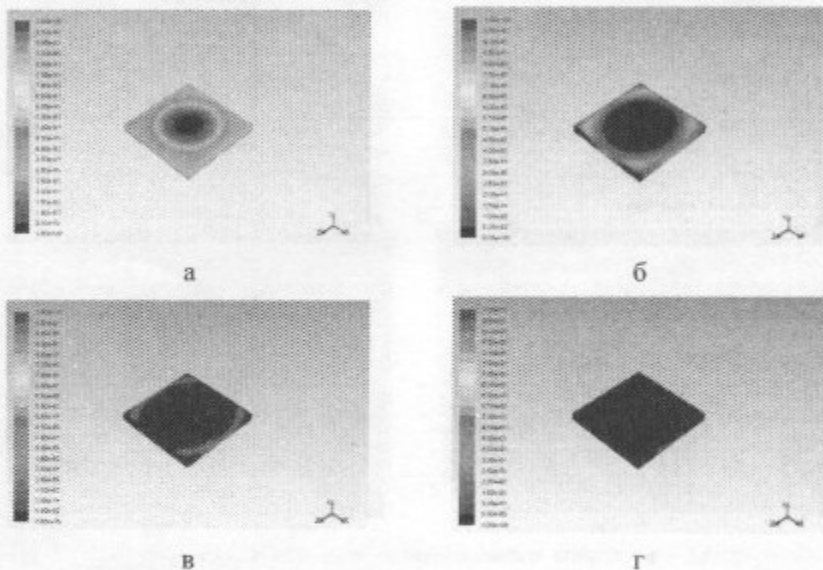


Рис. 6.12. Профили массовой доли спирта на поверхности пластины аэрогеля:  
а – 500 с; б – 10000 с; в – 20000 с; г – 30000 с



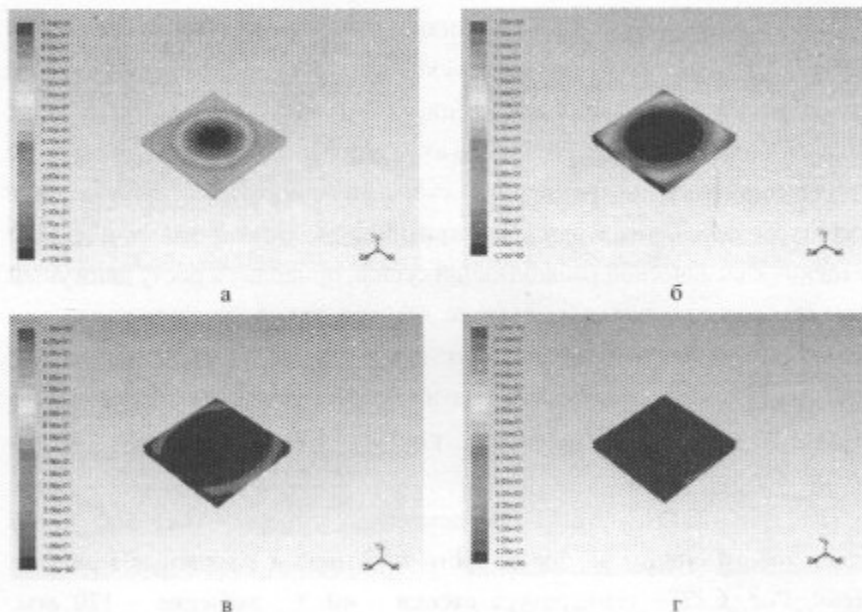


Рис. 6.13. Профили массовой доли спирта на поверхности азрогеля:

а – 500 с; б – 10000 с; в – 20000 с; г – 30000 с

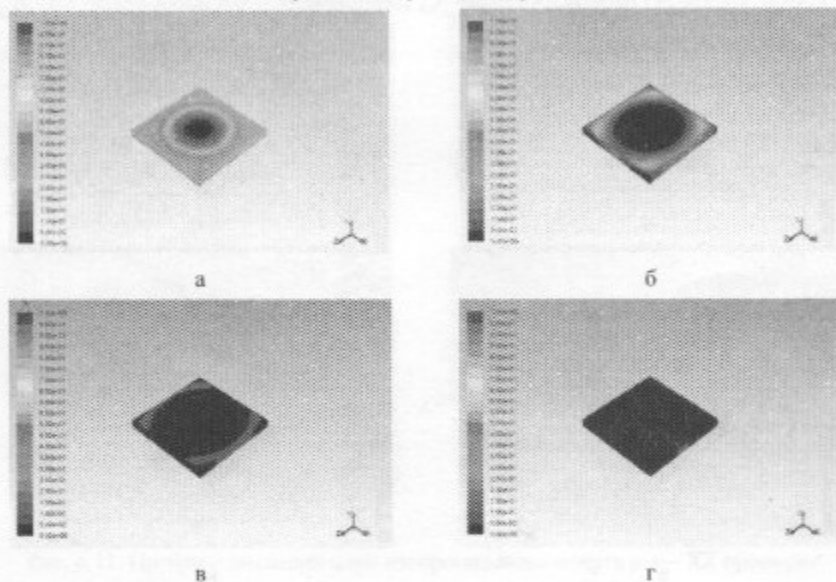


Рис. 6.14. Профили массовой доли спирта на поверхности азрогеля:

а – 100 с; б – 2000 с; в – 5000 с; г – 10000 с

Полученные данные демонстрируют ход процесса сверхкритической сушки пластины аэрогеля. Поток из центрального входного патрубка сталкивается с поверхностью геля, и благодаря этому в центре пластины наблюдается более быстрый массоперенос.

Для сопоставления расчетных и экспериментальных данных была построена кривая кинетики процесса сверхкритической сушки. Полученная расчетная кривая и экспериментальные данные представлены на рис. 6.15.

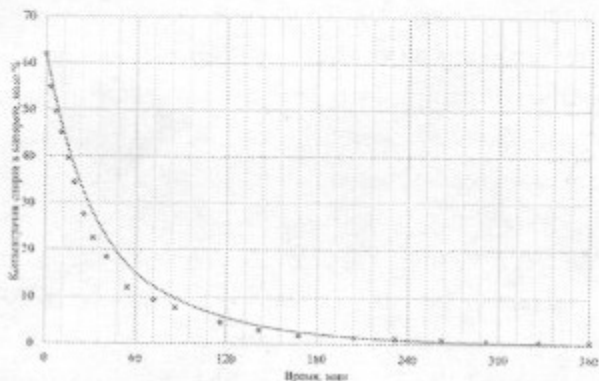


Рис. 6.15. Расчетная кривая и экспериментальные данные кинетики процесса сверхкритической сушки

Относительная ошибка расчета по сравнению с экспериментом составила 9 %. Приведенные данные подтверждают возможность применения предлагаемого математического описания для изучения, оптимизации и масштабирования процесса сверхкритической сушки гелей в форме монолитов.

Как видно из результатов расчета уравнений модели кинетики процесса сверхкритической сушки, она позволяет наглядно изучить особенности гидродинамики, тепло- и массопереноса в каждой локальной точке исследуемой системы. Получаемая в ходе расчета информация может быть использована для выявления параметров и особенностей геометрии аппарата, которые оказывают наибольшее влияние на ход процесса сверхкритической сушки. Представленное математическое описание может быть успешно использовано для оптимизации процесса сверхкритической

сушки, разработки геометрии нового оборудования и масштабирования процесса на промышленный уровень.

## 7. БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Расширение потенциальных областей применения аэрогелей, в особенности для пищевой, фармацевтической и медицинской отраслей промышленности, накладывает на них ряд ограничений, связанных с безопасностью их применения и употребления. Для решения данной проблемы необходимо провести комплексное исследование воздействия частиц (или гранул) аэрогеля на человека при пероральном применении или вдыхании. Важно подчеркнуть, что особого внимания требуют именно микронизированные формы аэрогелей, так как уменьшение размеров приводит к увеличению вероятности проникновения в дыхательные пути. В данном разделе приведены оригинальные исследования, проведенные компанией BASF (Германия) совместно с научно-исследовательским институтом по здоровью легких (Германия). Компания BASF является всемирной известной компанией, которая в том числе занимается производством аэрогелей. РХТУ им. Д.И. Менделеева в лице научного коллектива под руководством профессора, д.т.н. Н.В. Меньшутинной имеет многолетний опыт совместных исследований с данной компанией. В 2015 году был запущен Международный проект «Новое поколение нанопористых органических и гибридных аэрогелей для промышленного применения: от лаборатории к промышленному производству» (Horizon 2020 No 685648), который выполнялся 12 командами со всего мира (среди которых РХТУ, BASF, L'Oréal, Nestlé и многие другие). Ознакомиться с результатами данного проекта и дальнейшими совместными исследованиями можно на сайте <https://nanohybrids.eu/>. Важно отметить, что Регламентом Европейского союза (англ. Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) официально был принят термин «аэрогель» и дано его определение как наноструктурированного материала. Несмотря на то, что во многих странах не предусмотрены специальные требования для наноматериалов, нельзя пренебрегать тем фактом, что аэрогели в силу высокой удельной площади поверхности, растворимости и поверхностной

активностью могут оказывать влияние на человека. Таким образом, как было указано ранее, для того, чтобы расширить области применения аэрогелей и сделать их доступными для пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности, необходимо подтвердить безопасность их применения. В данном разделе будут приведены результаты таких исследований, как тест «Растворение» (в физиологических жидкостях) и исследование окислительно-восстановительного потенциала (как мера оценки биологической активности и токсичности). В качестве стратегии тестирования были выбраны именно такие подходы, которые одобрены Европейским химическим агентством. Использование данных подходов позволяет избежать тестирований на животных. Всего было протестировано 19 различных типов аэрогелей, среди которых были хитозановые, альгинатные, углеродные, кремниевые, целлюлозные и полиуретановые аэрогели.

#### **Исследование окислительно-восстановительного потенциала**

В зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) вещества, которое попадает в организм, изменяется степень его биологического воздействия на человека в целом. Метод, имеет называемый «окислительный стресс», наиболее часто используется для изучения и оценки токсичности наноструктурированных материалов, к которым относятся аэрогели. Существуют различные вариации данного метода, однако в данных исследованиях использовался подход под названием «Оценка общей железосвязывающей способности сыворотки» (англ. Ferric reduction ability of serum). Данный подход основан на оценке окислительного стресса антиоксидантов, которые находятся в сыворотке крови человека. Сыворотку крови инкубируют вместе с окисляющим материалом (в данном случае это аэрогели), при 37 °С в течение 3 ч, после чего происходит окисление присутствующих в сыворотке антиоксидантов (к примеру витамина Е или витамина С). Далее смесь из сыворотки крови и аэрогеля смешивают с раствором железа, в результате окисленные антиоксиданты восстанавливают железо  $Fe^{3+}$  до железа  $Fe^{2+}$ . Результатом данного окислительного процесса является изменение цвета получаемого раствора. Каждый окислительный стресс, вызванный аэрогелями и

соответствующим окислением антиоксидантов, уменьшает насыщенный синий окрас раствора комплекса железа. Изменение цветности раствора детектируется с использованием метода оптической микроскопии. Окислительное повреждение можно оценить по массе, или же по поверхности аэрогеля (на основании величины удельной площади поверхности, которая измеряется по методу БЭТ). Поскольку аэрогели обладают развитой внутренней структурой, целесообразнее оценивать только массу, однако в данных исследованиях, для полноты картины, оценивалось также и структурное повреждение. На основании данных о наличии окислительных повреждений оценивается поверхностная активность аэрогелей (их реактивность). В рамках данной части работы исследовались следующие типы аэрогелей: на основе хитозана, углерода, целлюлозы, полиуретана, альгината. Тестирования проводились в сравнении с положительными и отрицательными контрольными пробами (без частиц). Внутренние окислительные повреждения были отмечены для аэрогелей на основе хитозана и углерода, в то время как аэрогели на основе целлюлозы и полиуретана показали лишь относительно незначительную величину повреждений. Здесь важно отметить, что в зависимости от способа получения аэрогелей, их поверхностная активность может варьироваться. Кроме того, на данную величину может оказывать влияние и наличие каких-либо примесей в исходном веществе. Аэрогели на основе альгината показали неоднозначные данные, что, возможно, связано с их частичной растворимостью и адсорбцией из сыворотки крови. Отсутствие поверхностной активности у большинства исследуемых аэрогелей может быть объяснено тем фактом, что аэрогели имеют поры крайне малого размера и в узком диапазоне этих размеров. Следовательно, молекулы антиоксидантов не могут проникнуть в такие поры, что и вызывает низкий реакционный эффект. Данные, полученные в рамках данной части исследования, позволили отнести аэрогели на основе хитозана, углерода, целлюлозы, полиуретана и альгината к классу наноструктурированных веществ с низкой поверхностной реакционной способностью, что стало положительным результатом (согласно руководству Европейского химического агентства).

### Исследование растворения в физиологических жидкостях

Для того, чтобы оценить поведение аэрогелей в различных физиологических жидкостях, были проведены комплексные исследования на трех модельных средах: 1) жидкость, имитирующая фаголизосомальную жидкость (рН = 4,5); 2) жидкость, имитирующая условия фагоцитоза в легких посредством альвеолярных макрофагов; 3) жидкость, имитирующая условия желудочно-кишечного тракта (рН = 1,6). Для наибольшей чистоты эксперимента в модельные среды не добавлялись традиционные органические соединения и органические кислоты, которые обычно являются частью таких модельных сред. Исследования проводились следующим образом. Навеску аэрогеля массой 10 мг помещали в колбу из боросиликатного стекла Duran® объемом 100 мл, затем добавляли 80 мл соответствующей физиологической модельной жидкости. Колбу с раствором помещали в шейкер Vibrax-VXR (Ika), затем ставили в нагревательный шкаф при 37 °С на 24 ч. По истечении заданного времени отбирались пробы объемом 30 мл, которые отфильтровывали через стекловолоконный фильтр (1 мкм), а затем алюминиевый фильтр (0,02 мкм) для того, чтобы обеспечить однородность размера частиц (20 нм). Далее проводилась оценка содержания общего органического углерода, которое является косвенным методом определения содержания органических веществ в воде. Определение ООУ может также использоваться при контроле выполнения различных операций в производстве лекарственных средств. В рамках данной части исследования оценку содержания ООУ проводили на установке «TOC-L» (Shimadzu), измерения повторяли три раза с точностью до 1 мг/л. Образцы затем полностью сжигают при 680 °С в среде с высоким содержанием кислорода. Затем с помощью недисперсионного инфракрасного детектора оценивается величина ООУ. Результаты исследований показали, что почти все типы аэрогелей имеют более высокую растворимость в фаголизосомальной жидкости, по сравнению с более кислыми модельными средами. Содержание ООУ в исследуемых образцах оказалось ниже максимально допустимого, наибольшее содержание показали аэрогели на основе альгината (27 мг/л). Важно отметить, что аэрогели на основе альгината показали наименьшую

растворимость. Возможно, это связано с погрешностью экспериментальных исследований и отсутствием органических растворителей. Однако в силу того, что нерастворенные частицы аэрогеля на основе альгината имели достаточно большой размер, они не были поглощены макрофагами. По результатам комплексных исследований был сделан общий вывод о том, что разные по составу аэрогели показывают равнозначные величины биологической активности и растворения в одном диапазоне значений. Тем не менее, данные исследования требуют дальнейшего подтверждения.

#### **Исследования *in-vitro* на клеточных культурах**

В более ранних исследованиях было показано, что возможные биологические эффекты вдыхаемых частиц (в легких) можно определить с помощью исследований на клетках типа NR8383 (альвеолярные макрофаги). В данной части работы проводились исследования аэрогелей в таких культуральных средах, как лактат дегидрогеназы, литический фермент глюкуронидазы, пероксид водорода, а также в среду, содержащую фактор некроза опухоли. Данные тестирования направлены на оценку различных способов повреждения клеточных культур и/или биологического ответа альвеолярных макрофагов. Так, например, высвобождение лактата дегидрогеназы моделирует повреждение клеточной мембраны и/или некроз альвеолярных макрофагов. Глюкуронидаза – представитель литических ферментов, которые могут высвобождаться из лизосом, в том числе во время активации макрофагов. Пероксид водорода является провоспалительным цитокином, вырабатываемым, среди прочего, альвеолярными макрофагами. Исследования *in-vitro* на клеточных культурах проводили в специальных чашах, так называемых «луночных планшетах» с четырьмя различными концентрациями клеточных культур, которые с помощью пипетки вводились к альвеолярным макрофагам ( $3 \times 10^5$  клеток на лунку) и затем инкубировались в течение 16 ч. Фотометрический анализ луночных планшетов проводили с помощью специального устройства считывания планшетов «Tecan Infinite F200 Pro» (Tecan GmbH, Crailsheim, Германия). Были получены снимки культур клеток, а также снимки осаждения и поглощения частиц с помощью инвертированного фазово-контрастного микроскопа «Zeiss Axiovert C40», снабженного

камерой «AxioCam II» и программным обеспечением «AxioVison». Результаты, полученные для аэрогелей на основе хитозана, показали, что макрофаги адгезировались на них, в то время как данного явления не наблюдалось для кремниевых аэрогелей. Для частиц альгинатных аэрогелей не было зафиксировано контакта с макрофагами (что может быть вызвано их сферической формой). Для углеродных аэрогелей клеточная адгезия наблюдалась только для частиц с наименьшим размером. В качестве наиболее важного результата можно выделить то, что для всех исследуемых аэрогелей не было обнаружено цитотоксического и/или активирующего ответа, что, несомненно, подтверждает безопасность их дальнейшего применения.

Важно отметить, что данные исследования будут продолжены и расширены, однако уже на данном этапе можно сделать вывод о том, что аэрогели можно отнести к безопасным и нетоксичным наноструктурированными материалам, которые могут быть успешно использованы в пищевой, фармацевтической и медицинской отраслях промышленности.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аэрогели представляют собой класс уникальных наноструктурированных материалов, которые могут быть успешно использованы в различных отраслях промышленности. Спектр применений аэрогелей и функциональных материалов на их основе включает: теплоизоляцию, звукоизоляцию, фильтры, носители катализаторов, сенсоры, сорбенты, системы доставки лекарственных средств и многие другие. Экспериментальные и теоретические знания об аэрогелях уже вышли за пределы лабораторного уровня, что подтверждается созданием новых промышленных производств аэрогелей. Мировой рынок аэрогелей динамично развивается, возникают потребности в разработке и масштабировании способов получения аэрогелей различной формы.

В настоящем учебном пособии комплексно рассмотрены фундаментальные и практические основы процессов получения аэрогелей различных типов и составов. Приведено описание аналитического оборудования для измерения физико-химических, механических и прочих свойств аэрогелей. Рассмотрено влияние различных факторов на свойства и структуру аэрогелей. Описаны методы и оборудование для технологии их производства, включая системы контроля и автоматизации, моделирования и проектирования. Приведены оригинальные современные исследования по тестированию аэрогелей на безопасность при применении.

Учебное пособие «Аэрогели: основы получения и области применения» рекомендовано для бакалавров, магистров и аспирантов, обучающихся химической технологии, а также для широкого спектра специалистов, заинтересованных в сверхкритических технологиях, аэрогелях и способах конструирования новых функциональных и композиционных материалов на их основе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Меньшутина Н. В., Смирнова И. В., Гуриков П. А. Аэрогели – новые наноструктурированные материалы: получение, свойства и биомедицинское применение: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012.
2. Математическое моделирование основных процессов химических производств : учеб. пособие для академического бакалавриата / Кафаров В. В., Глебов М. Б. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019.
3. Анализ и синтез химико-технологических систем / Кафаров В. В., Гордеев Л. С. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1991.
4. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Хим. кибернетика / Кафаров В. В. // Хим. кибернетика. 1971.
5. Machida H., Takesue M., Smith Jr R. L. Green chemical processes with supercritical fluids: properties, materials, separations and energy // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011. vol. 60. P. 2–15.
6. Anastas P. T., Warner J. C. Green chemistry // *Frontiers*. 1998. vol. 640.
7. Kistler S. S. Coherent expanded aerogels and jellies // *Nature*. 1931. vol. 127, № 3211. P. 741–741.
8. Synthesis and characterization of composite materials «aerogel-MWCNT» // N. Menshutina, S. Ivanov, P. Tsygankov, I. Khudeev // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2017. vol. 84, № 3. P. 382–390.
9. Menshutina N., Tsygankov P., Ivanov S. Synthesis and Properties of Silica and Alginate Hybrid Aerogel Particles with Embedded Carbon Nanotubes (CNTs) for Selective Sorption // *Materials (Basel, Switzerland)*. 2018. vol. 12, № 1. 52 p.
10. Synthesis and properties of carbon aerogels, silica-carbon aerogels, and CNT-silica aerogels // N. V. Menshutina, P. Y. Tsygankov, I. V. Lebedev, D. D. Belous // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*. 2019. vol. 19, № 6.1. P. 417–425.
11. Lovskaya D., Lebedev A., Menshutina N. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2015. vol. 106. Pp. 115–121.

12. Получение и исследование кремний-резорцин-формальдегидных аэрогелей // Н.В. Меньшутина, И.С. Макарова, И.В. Лебедев, М.Г. Гордиенко // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2018. Т. 13, № 4. С. 64–73.
13. ГОСТ Р 55723-2013. Нанотехнологии. Руководство по определению характеристик промышленных нанобъектов. Дата введения 01.09.2014.
14. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. vol. 87, № 9–10. P. 1051–1069.
15. Courtens E. Different kinds of fractal structures in silica aerogels // T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher, J. Pelous // *Journal of non-crystalline solids*. 1990. vol. 121, № 1–3. P. 198–201.
16. Ловская Д.Д. Процессы получения органических аэрогелей на основе альгината натрия и композиций на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. 229 с.
17. Цыганков П.Ю. Процессы получения аэрогелей с внедренными углеродными нанотрубками в аппаратах высокого давления и их интенсификация: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 191 с.
18. Sun H., Xu Z., Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels // *Advanced Materials*. 2013. vol. 25, № 18. P. 2554–2560.
19. Franks F. Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 1998. vol. 45, № 3. P. 221–229.
20. High-temperature and low-temperature supercritical drying of aerogels—structural investigations with SAXS // P. Wang, A. Emmerling, W. Tappert, O. Spormann, J. Fricke, H.-G. Haubold // *Journal of Applied Crystallography*. 1991. vol. 24, № 5. P. 777–780.

21. Secuianu C., Feroiu V., Geană D. High-pressure vapor – liquid equilibria in the system carbon dioxide and 2-propanol at temperatures from 293.25 K to 323.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003. vol. 48, № 6. P. 1384–1386.
22. High-pressure vapor–liquid equilibria of argon+ carbon dioxide+ 2-propanol // M. J. Lazzaroni, D. Bush, C. A. Eckert, R. Gläser // *The Journal of supercritical fluids*. 2006. vol. 37, № 2. P. 135–141.
23. First evidence of solvent spillage under subcritical conditions in aerogel production // A. Bueno, I. Selmer, P. Gurikov, W. Lölsberg, D. Weinrich, M. Fricke, I. Smirnova // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. vol. 57, № 26. P. 8698–8707.
24. Lab Scale High-Pressure Equipment for Supercritical Drying // N. V. Menshutina, P. Y. Tsygankov, I. I. Khudeev, A. E. Lebedev, E. A. Lebedev // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. vol. 70. P. 877–882.
25. Лебедев А.Е. Моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 156 с.
26. Термодинамика: учебник / И. П. Базаров. 5-е стер. изд. Санкт-Петербург: Лань, 2010. 375 с.

Цена 20 21  
264 руб  
ГПНТБ СО РАН

Учебное издание

МЕНЬШУТИНА Наталья Васильевна  
ЦЫГАНКОВ Павел Юрьевич  
ЛОВСКАЯ Дарья Дмитриевна  
ЛЕБЕДЕВ Артем Евгеньевич  
ГУСЕВА Елена Владимировна  
ЛЕБЕДЕВ Евгений Александрович

## **АЭРОГЕЛИ: ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Редактор Е. В. Копасова

Подписано в печать 25.06.2020 г. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 8,1. Уч.-изд. л. 8,2. Тираж 100 экз.

Заказ 45

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Издательский центр  
Адрес университета и издательского центра  
125047 Москва, Миусская пл., 9