

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БИОПОЛИМЕРОВ НА МОРФОЛОГИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ И УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И.А. Паламарчук — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-2947-1370. Эл. почта: irpalamarchuk@mail.ru

Н.А. Горшкова — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-2036-2418. Эл. почта: nat.gorshkova@mail.ru (для переписки)

О.С. Бровко — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-1961-7831. Эл. почта: brovko-olga@gambler.ru

А.Д. Ивахнов — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия; Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0003-2822-9192. Эл. почта: ivahnov-tema@yandex.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 11.03.22 г. Прошла рецензирование 20.03.22 г.
Принята к публикации 20.03.22 г.

На основе двухкомпонентных гидрогелей альгинат натрия—хитозан (АЛNa—ХТ) и лигносульфонат натрия—хитозан (ЛСNa—ХТ) с применением сверхкритических флюидных технологий и карбонизации получены органические и углеродные аэрогели. Изучено влияние режима замены растворителя на ацетон в гидрогелях на текстурные свойства аэрогелей на их основе. Показано, что динамический режим замены растворителя в двухкомпонентных гидрогелях позволяет сократить продолжительность процесса в шесть раз и значительно снизить расход ацетона по сравнению с проведением замены растворителя в статическом режиме, а также сохранить развитую пористую структуру материала. Удельная поверхность органических аэрогелей АЛNa-ХТ и ЛСNa-ХТ составляет 100 и 260 м²/г, а полученных из них углеродных аэрогелей — 438 и 868 м²/г, соответственно. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии установлено, что надмолекулярная структура синтезированных органических и углеродных аэрогельных наноматериалов является кластерной; при этом основной вклад в распределение частиц по размерам углеродных аэрогелей АНХ АЛNa—ХТ вносит фракция с размерами частиц 35—45 нм, а ЛСNa-ХТ — 35—55 нм. Полученные органические и углеродные аэрогели могут найти применение в различных практических приложениях, например, как основа суперконденсаторов в низковольтной электронике, катализаторов различных химических процессов, сорбционных и фильтрующих материалов, а также матриц-носителей различных активных веществ (лекарственных соединений, металлов, клеток) и др.

К л ю ч е в ы е с л о в а: хитозан, лигносульфонат, альгинат, аэрогель, текстурные характеристики, сверхкритические флюидные технологии, органические и углеродные аэрогели.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых полифункциональных аэрогельных материалов является актуальной областью науки и технологии [1]. К особенностям таких материалов

относятся низкая плотность ($0,003\text{--}0,5\text{ г/см}^3$), высокие удельная поверхность ($200\text{--}1500\text{ м}^2/\text{г}$) и пористость ($90\text{--}99\%$) при размере пор $2\text{--}100\text{ нм}$ [2]. Именно эти характеристики и определяют основные направления практического применения аэрогелей в качестве сорбционных и изоляционных материалов, медицинских изделий, матриц-носителей различных активных веществ (лекарственных соединений, металлов, клеток) и т. д. Предшественниками для получения органических и углеродных аэрогелей служат гидрогели и лиогели, полученные различными способами на основе как природных, так и синтетических полимеров [3—7]. Твердая фаза в гелях — обычно агрегаты наночастиц или длинных макромолекул, собранных в виде непрерывной пористой пространственной структуры, пронизывающей весь образец, и жидкой фазы, заполняющей поры. Перспективным подходом к получению гидрогелей является метод интерполимерного комплексообразования. В результате интерполимерного взаимодействия противоположно заряженных биополиэлектролитов (БПЭ) формируется нерастворимый интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК) — дисперсная фаза, каркас будущего аэрогеля, поры которого заполнены дисперсионной средой [8, 9]. На стадии синтеза ИПЭК закладываются размерные и структурные характеристики аэрогельных материалов, которые в дальнейшем определяют морфологию, физико-химические свойства и область их практического применения.

Известно, что потребительские свойства аэрогеля определяются не только морфологией его предшественника (гидрогеля), но и способом удаления из него растворителя. Стадия сушки оказывает значительное влияние на формирование пространственной структуры аэрогельных материалов, поскольку от этого зависит качество материала (плотность, величина удельной площади поверхности, размер пор) [10, 11]. Поэтому, в последнее время большое внимание уделяется получению аэрогельных материалов с использованием сверхкритических (СК) сред, поскольку в СК-состоянии отсутствуют границы раздела жидкость—пар, которые могут разрушить структуру образца за счет поверхностного натяжения и капиллярных сил. Наибольшее внимание уделяется использованию диоксида углерода, который является привлекательной средой для проведения различных физико-химических процессов благодаря своей доступности, низкой стоимости, инертности, нетоксичности, безопасности, простоте повторного использования и низким значениям критических параметров (31 °C , $7,38\text{ МПа}$).

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ИПЭК на основе биополимеров различной структурной организации, в литературных источниках недостаточно информации об особенностях СК-сушки двухкомпонентных гелевых матриц. К настоящему времени в этом направлении имеются лишь отдельные работы [12—16].

При получении аэрогелей в качестве исходных биополимеров все большее внимание исследователей привлекают альгинат, целлюлоза, пектин, хитозан (ХТ), белки, а также различные производные лигнина, в частности сульфированные лигнины. Следует отметить, что используемые в настоящей работе ХТ и альгинат натрия (АЛNa) являются перспективными биополимерами для разработки материалов медицинского и фармацевтического назначения. Благодаря линейному строению и наличию ионногенных групп ХТ и АЛNa в водных растворах формируют полиэлектролитные гели с высокой влагопоглощающей способностью. Кроме того, оба полисахарида ХТ и АЛNa характеризуются

отсутствием токсичности, биосовместимостью и гемостатическими свойствами, что дает возможность создания на их основе раневых покрытий [17].

В отличие от рассматриваемых полисахаридов, лигносульфонат натрия (ЛСNa) — анионоактивный разветвленный полифункциональный биополимер ароматической природы на основе природного лигнина. В процессе сульфитной варки древесины лигнин переходит в раствор в виде солей лигносульфоновых кислот — лигносульфонатов (ЛС). Наличие сульфогрупп в макромолекуле ЛС приводит к появлению у них новых физико-химических свойств. Лигносульфонаты приобретают гидрофильные свойства, способность адсорбироваться на межфазных границах, участвовать в реакциях интерполимерного комплексообразования и др. [18]. В целом, все технические лигнины (лигносульфонаты, щелочной, сульфатный и гидролизный лигнины) — лигнополимеры дендритоподобной структуры, мономерным звеном которых принято считать фенолпропановое звено. Преимуществом разветвленных ЛС является возможность создания высокой локальной плотности заряда и, соответственно, получения на основе ЛС и ХТ компактных ИПЭК [19]. Такие материалы перспективны в качестве сорбционных материалов [20].

Дальнейшая термообработка органических аэрогельных материалов приводит к формированию углеродных аэрогелей. При этом происходит обогащение твердого вещества элементарным углеродом и формирование развитой пористой структуры, зависящей от химической природы исходных биополимеров. Такой подход к получению новых материалов, включающий несколько методов формирования их структуры (интерполимерное комплексообразование, СК-сушку и термообработку), позволяет получать частицы с контролируемыми малыми размерами, и, как следствие, с особыми свойствами, в т. ч. с высокой удельной поверхностью и пористостью. Углеродные аэрогели находят применение в качестве носителей катализаторов, электродов в конденсаторах, биосорбентов в медицине и др. [21].

Цель настоящей работы — сравнительное изучение морфологии и текстурных характеристик органических и углеродных аэрогельных наноматериалов на основе биополимеров различной структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. В работе использовали ЛСNa с молекулярной массой (ММ) 67 кДа, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа Илим» в г. Коряжме. ХТ (ММ 150 кДа производства ООО «Биопрогресс», Московская обл.) получен из панцирей крабов; протонирован в 2 %-ной уксусной кислоте. АЛNa (ММ 70 кДа производства АО «Архангельский опытный водорослевый комбинат») выделен из бурых водорослей Белого моря. Подробные характеристики образцов ЛСNa, ХТ и АЛNa приведены в работе [4]; ацетон ч.д.а. (99,75 %) производства АО «Вектон» (Россия).

Получение ИПЭК и органических аэрогелей. ИПЭК получали смешением водных растворов анионоактивного ЛСNa или АЛNa и уксуснокислого раствора катионоактивного ХТ при эквимольном соотношении $[-NH_3^+]/[-SO_3^-]$ или $[-COOH] = 1,0$ [4]. Далее водную фазу в структуре ИПЭК заменяли на органическую — ацетон — двумя способами: в статическом и динамическом режимах.

В статическом режиме к гидрогелю последовательно добавляли шестикратный избыток замещающих фаз, которые представляли собой водные растворы ацетона с его содержанием 10, 30, 50, 90, 100 об. %. После выдерживания геля в контакте с замещающей фазой в течение 2 ч, жидкую фазу отделяли от фазы геля. Заключительные обработки по замещению воды 100 %-ным ацетоном проводили дважды в течение 32 ч до отсутствия воды в отделяемой фазе, которое контролировали по методу Фишера [22].

В динамическом режиме к гидрогелю, находящемуся в экстракционном сосуде и ограниченному керамическими фильтрами, подавали поток абсолютного ацетона под давлением 1 МПа (1 мл/мин) при температуре 20°C. Процесс вели до отсутствия воды в ацетоне.

Образцы высушивали на установке MV-10ASFE (Waters, USA) [23] в токе CO₂, находящегося в СК-состоянии при 40°C, 10 МПа; объемная и линейная скорости потока CO₂ при этих условиях составляли 1 мл/мин и 0,32 см/мин, соответственно. Продолжительность сушки составляла 12 ч.

Пиролиз органических аэрогелей ЛСNa-ХТ и АЛNa-ХТ. Для проведения пиролиза навеску образца (примерно 1 г) вносили в кварцевый стаканчик, который помещали в кварцевую трубку, находящуюся в муфельной печи, оснащенной программатором температуры. После продувания системы инертным газом в течение 3 мин осуществляли запуск программы подъема температуры. При пиролизе подъем температуры происходил со скоростью 1°C/мин в течение 10–11 ч до температуры 600°C, после достижения которой кварцевую трубку вместе со стаканчиком выдвигали из муфельной печи и остужали до комнатной температуры при продувке инертным газом.

Аналитические исследования. Снимки образцов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SEM Sigma VP ZEISS (Швейцария) с детектором InLens при ускоряющем напряжении 10 кВ. Для повышения контрастности снимков на поверхность образцов с помощью устройства Q150TES (Quorum Technologies, Германия) наносили платиново-палладиевое покрытие толщиной до 5 нм.

Снимки образцов на атомно-силовом микроскопе (АСМ-изображения) Multimod 8 (Bruker Corp., Германия) получали с помощью зонда кантилевера Veeco (кремний, модифицированный сурьмой); жесткость зонда 62 Н/м, частота колебаний 354 кГц. Режим сканирования — PeakForce. Размер частиц биополимеров и полученных материалов определяли с использованием полуавтоматического метода измерения и программного обеспечения SmartTiff («Zeiss»).

Определение площади поверхности и среднего размера пор материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77,4 К) на автоматическом анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Образец предварительно подвергали дегазации при 90°C в течение 2 ч. Навеска образцов для анализа составляла 50 ± 5 мг. Площадь удельной поверхности вычисляли по методу БЭТ.

Для оценки площади поверхности мезопор и объема микропор использовали метод t-plot; методы Horvath—Kawazoe (НК) и Barret—Joyner—Halenda (ВЖН) использовали для оценки распределения пор по размерам (для микропор и мезопор соответственно). Объем мезопор рассчитан по разности суммарного объема сорбирующих пор и объема микропор. Погрешность измерения составила 0,5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение двухкомпонентных аэрогельных материалов на основе БПЭ (АЛNa, ХТ, ЛСNa) проводится в несколько стадий: формирование ИПЭК в водной среде; замена растворителя; удаление жидкой фазы из геля [11, 21, 23]. Известно, что морфология ИПЭК в значительной степени определяется структурой и конформацией взаимодействующих пар полиэлектролитов [24]. Согласно данным исследований методом СЭМ установлено, что исходный лиофильно высушенный образец АЛNa (рис. 1а) состоит из плотно упакованных глобулярных частиц, размеры которых изменяются в довольно широких пределах от 50 до 230 нм. Далее структурные единицы ассоциируются в более сложную надмолекулярную структуру. Лиофильно высушенный образец ХТ имеет зернистую структуру (рис. 1б), размер зерна 0,5—1,4 мкм. Исследование морфологии образца ЛСNa показало сложно организованную на различных уровнях структуру; так, при 500-кратном увеличении (рис. 1в) образец ЛСNa характеризуется ажурной и рыхлой морфологией, а при 5000-кратном (рис. 1г) представляет собой совокупность рыхло упакованных хаотично переплетенных трубок, «гроздьев» из частиц округлой формы размером 0,1—4 мкм и бесформенных

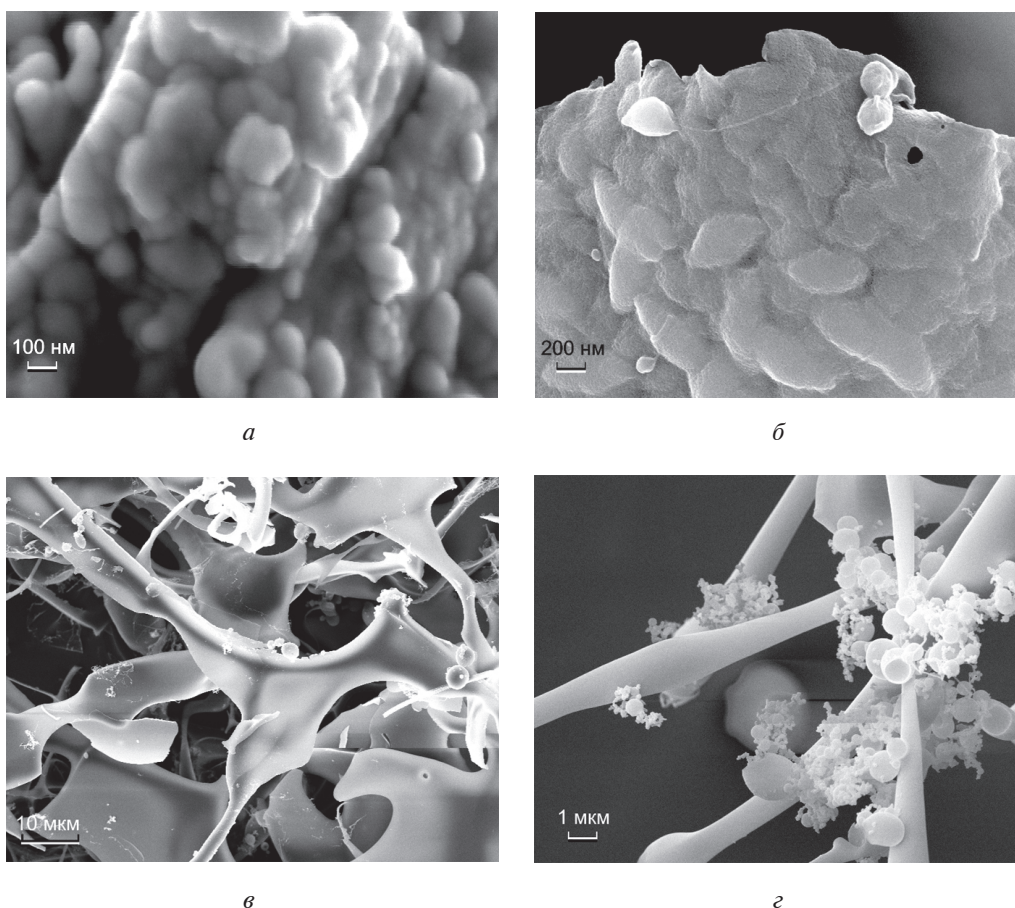


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов биополиэлектролитов: а — АЛNa; б — ХТ; в — ЛСNa (500-кратное увеличение); г — ЛСNa (5000-кратное увеличение)

агрегатов. Формирование палочкообразных структур (трубок) обусловлено сильными арил-арильными взаимодействиями макромолекул ЛСNa, способных к агрегации в полярных растворителях. Согласно выдвинутому в [25] предположению, можно полагать, что образование надмолекулярных структур сопровождается межмолекулярным взаимодействием с участием ароматических колец ЛСNa.

Известно, что коллоидное состояние вещества характеризуется большой площадью поверхности раздела фаз, что приводит к его неустойчивости [26]. Такие коллоидные системы стремятся снизить избыток поверхностной энергии в результате различных процессов: адсорбции, флокуляции, коагуляции, комплексообразования и др. Полагают, что движущей силой процесса образования ИПЭК является выигрыш энтропии системы за счет освобождения низкомолекулярных ионов, ранее иммобилизованных в электростатическом поле полиионов [27]. Образование нерастворимых ИПЭК сопровождается фазовым расслоением растворов; при этом на эффективность комплексообразования влияют различные факторы: структура и степень ионизации БПЭ, природа функциональных групп, рН среды, силы межмолекулярных взаимодействий и т.д. Механизм протекания фазового разделения имеет сложный характер, поскольку процесс комплексообразования осуществляется на границе раздела между контактирующими БПЭ. Как правило, структурные переходы в подобных реакциях объясняют электростатическими (кулоновскими) взаимодействиями противоположно заряженных функциональных групп полимеров, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями [26, 27]. Таким образом, функциональные свойства продуктов взаимодействия БПЭ (волокон, пленок, гелей, аэрогелей) и морфология их развитой внутренней поверхности в значительной степени определяется термодинамикой процесса формирования ИПЭК.

В области близких к стехиометрии составов в системе АЛNa—ХТ протекает кооперативная полиэлектролитная реакция, которая сопровождается образованием ИПЭК в результате электростатических взаимодействий между карбоксильными группами АЛNa и аминогруппами ХТ. Поскольку макромолекулы АЛNa и ХТ линейны и содержат большое количество гидроксильных групп, значительное влияние на морфологию и физико-химические свойства ИПЭК АЛNa—ХТ будут оказывать специфические взаимодействия (водородные связи и гидрофобные взаимодействия). Непрозрачный гель молочно-белого цвета созрел в течение суток (золь-гель переход). Сжатие гелевой сетки в результате уплотнения структуры из-за множественных контактов приводило к полной потере агрегативной устойчивости геля, соединению коллоидных частиц в крупные агрегаты и образованию плотного осадка — коагулята. Рост плотности сетки гидрогеля сопровождается самопроизвольным выдавливанием воды за пределы сеточной структуры (синерезис), что приводит к увеличению прочности геля вследствие образования дополнительных контактов между частицами.

На формирование пористой структуры аэрогельных материалов также влияют силы капиллярной контракции, возникающие в процессе сушки. Для устранения или уменьшения этого явления жидкость (в основном — вода) в порах гидрогеля была заменена на органический растворитель (ацетон), который имеет высокую растворимость в СК-СО₂. Поскольку силы поверхностного натяжения при СК-условиях отсутствуют, смесь СК-СО₂ с ацетоном

выходит из пор геля, не разрушая их стенки. Имея в СК-условиях текучесть, сравнимую с текучестью газов, и плотность, сравнимую с плотностью жидкости, флюид замещает растворитель в порах геля.

Эксперимент показал (см. таблицу), что при замещении водного растворителя в гидрогеле на органический в статическом режиме и последующей СК-сушке качество аэрогеля в системе АЛNa—ХТ значительно снижается — ажурная конструкция аэрогеля нарушается, получается продукт с высокой жесткостью, удельная поверхность и объем пор значительно снижаются, что может быть связано с неполным вытеснением воды из структуры гидрогеля до стадии СК-сушки. Поэтому в настоящей работе замену растворителя в гидрогеле проводили и в динамическом режиме.

Продолжительность процесса замены растворителя последовательным замещением водного растворителя на органический в статическом режиме составила 72 ч при расходе ацетона 1500 мл на 50 мл геля, в то время как проведение стадии замены растворителя под давлением в динамическом режиме занимало 12 ч при расходе растворителя 720 мл. При этом удельная поверхность образца увеличилась более чем в 2 раза (см. таблицу). Этот факт, можно объяснить зависимостью диффузионных процессов в геле от режима замены растворителя. По-видимому, вследствие повышения давления и достаточной продолжительности экспозиции ацетона в матрице АЛNa—ХТ массоперенос растворителя из пор геля проходит интенсивнее в динамическом режиме, чем в статическом при атмосферном давлении. Кроме того, после окончания замены растворителя в том же аппарате может быть проведена сверхкритическая сушка. Таким образом, одностадийный способ замены растворителя, с одной стороны, позволяет сократить продолжительность процесса в шесть раз и значительно снизить расход ацетона (по сравнению с проведением замены растворителя традиционным способом), а с другой — значительно улучшить качество аэрогелевого наноматериала.

По данным исследования методом СЭМ, образец аэрогеля АЛNa—ХТ имеет сложную многоуровневую организацию: состоит из хаотически расположенных нанообъектов (фрагменты фибрилл) шириной 15—20 нм и длиной

Таблица

Характеристики поверхности и пористой структуры органических аэрогелей и полученных из них углеродных материалов

Образец	Режим замены растворителя	Общая удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г
Органические аэрогели:			
ЛСNa—ХТ	статический	93 ± 5	0,21 ± 0,02
	динамический	101 ± 5	0,27 ± 0,02
АЛNa—ХТ	статический	116 ± 7	0,56 ± 0,04
	динамический	260 ± 15	1,24 ± 0,12
Углеродные материалы:			
На основе аэрогеля ЛСNa—ХТ	динамический	438 ± 22	0,43 ± 0,10
На основе аэрогеля АЛNa—ХТ	динамический	868 ± 43	0,91 ± 0,10

50–80 нм, собранных в конгломераты различного размера, между которыми просматриваются пустоты, образующие характерную для данного образца ажурную структуру (рис. 2а).

Заметная поверхностная активность ЛСNa в растворе и присутствие в структуре функциональных групп (карбонильных, фенольных, гидроксильных, карбоксильных, сульфогрупп и пр.), способных к взаимодействию с аминогруппами ХТ, приводит к образованию ИПЭК в системе ЛСNa–ХТ [4, 19]. При эквимолярном соотношении ЛСNa и ХТ комплексы агрегируют и затем седиментируют. Кулоновские взаимодействия являются доминирующими при формировании ИПЭК в данной системе. Линейный жесткоцепной биополимер ХТ обладает гелеобразующими и флокулирующими свойствами, а образующийся ИПЭК ЛСNa–ХТ выделяется в виде мелкодисперсного осадка. При этом флокуляция осуществляется как путем нейтрализации заряда ЛСNa, так и по механизму мостикобразования [19]. В результате получается рыхлый агрегат — флокула, в которой частицы не имеют непосредственного контакта между собой, следовательно частицы ИПЭК ЛСNa–ХТ менее гидратированы, чем частицы ИПЭК АЛNa–ХТ.

Экспериментально показано (см. таблицу), что удельная площадь поверхности и объем пор аэрогелей ЛСNa–ХТ при применении различных режимов замены растворителя (динамический и статический) близки в пределах погрешности. По-видимому, равная доступность матрицы образца для растворителя в обоих режимах обусловлена особенностями компактной структуры частиц ИПЭК ЛСNa–ХТ.

Заключительным этапом синтеза аэрогелей является сушка, в ходе которой происходит диффузионное замещение органического растворителя внутри геля на СК-СО₂. На представленном СЭМ-снимке (рис. 2б) видно, что аэрогелевые наноматериалы ЛСNa–ХТ состоят из плотно упакованных частиц сферической формы, средний размер которых составляет 30–55 нм.

Внешне образец аэрогеля, синтезированного на основе ИПЭК АЛNa–ХТ, представляет собой высокопористый волокнистый материал белого цвета в виде цилиндрического монолита, в то время как аэрогель, полученный на основе ИПЭК ЛСNa–ХТ, имеет вид мелкодисперсного порошка коричневого цвета.

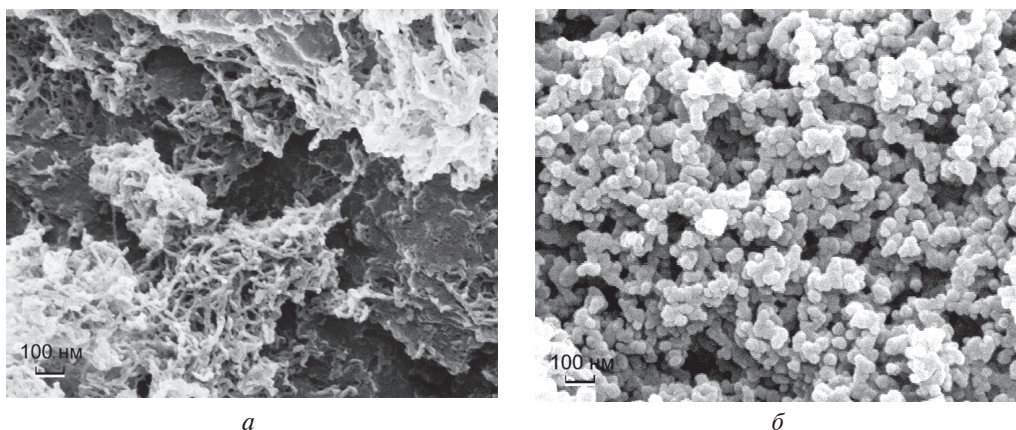


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов органических аэрогелей:
а — АЛNa–ХТ; б — ЛСNa–ХТ

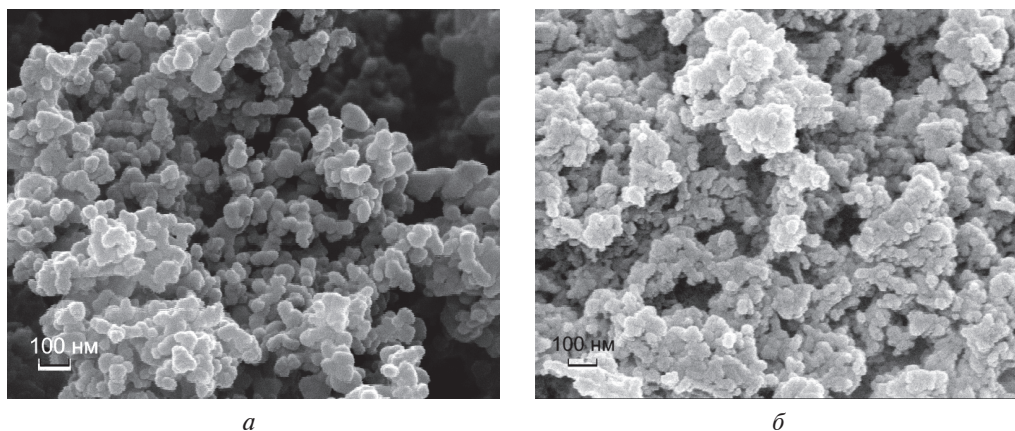


Рис. 4. Электронные микрофотографии углеродных аэрогелей:
a — ЛСNa—ХТ, *б* — АЛNa—ХТ

Морфология аэрогельных наноматериалов ЛСNa—ХТ и АЛNa—ХТ была также охарактеризована методом АСМ, так как АСМ-изображения могут дать дополнительную информацию о степени гетерогенности и ассоциации БПЭ. Анализ топографии поверхностей показал, что надмолекулярная архитектура ИПЭК зависит от структурной организации формирующих их БПЭ и имеет разную макромолекулярную организацию (рис. 3, см. цв. вкладку). Морфологическая поверхность ИПЭК ЛСNa—ХТ визуализируется как совокупность ориентированно расположенных частиц трубчатой структуры (пачки размером 100—160 нм и поперечным размером 130—280 нм), разделенных на несколько доменов размером (100—160) × (30—55) нм (рис. 3*а*).

Характерное для АЛNa расположение частиц блоками сохраняется и в аэрогеле АЛNa—ХТ. При этом, структурные элементы комплекса соединены между собой в единую сеть (рис. 3*б*). Другими словами, полученные аэрогельные наноматериалы АЛNa—ХТ и ЛСNa—ХТ являются кластерными структурами.

Далее образцы органических аэрогелей были преобразованы в пористые углеродные наноматериалы путем контролируемого пиролиза в одну технологическую стадию, минуя стадию активации. Пиролиз (карбонизация) приводит к возрастанию плотности упаковки частиц, потере массы углеродных материалов и формированию высокопористой структуры карбонизата. При этом, после карбонизации образцы сохраняют форму исходных аэрогелей: монолита — для углеродного аэрогеля АЛNa—ХТ и порошка — для ЛСNa—ХТ.

Синтезированные новые углеродные наноматериалы состоят, по данным исследований методом СЭМ, из наноразмерных частиц сферической формы (рис. 4). Развитая пористость более выражена у аэрогельных углеродных наноматериалов АЛNa—ХТ, удельная поверхность которых в 2 раза выше, чем у образца ЛСNa—ХТ.

Анализ распределения частиц углеродных аэрогельных наноматериалов по размерам для ИПЭК показал (рис. 5), что основной вклад в него для углеродных аэрогелей АЛNa—ХТ вносит фракция с размерами частиц 35—45 нм (рис. 4*б*, 5*б*), а для ЛСNa—ХТ — 35—55 нм (рис. 4*а*, 5*а*).

Сделанные выше предположения о структуре аэрогельных наноматериалов подтверждаются расчетами общей удельной поверхности и кривыми распределения пор по размерам (см. таблицу и рис. 6). В результате термообработки

Вкладка к статье И.А. Паламарчук, Н.А. Горшкова, О.С. Бровко,
А.Д. Ивахнов «Влияние структуры биополимеров на морфологию
органических и углеродных аэрогельных наноматериалов на их основе»

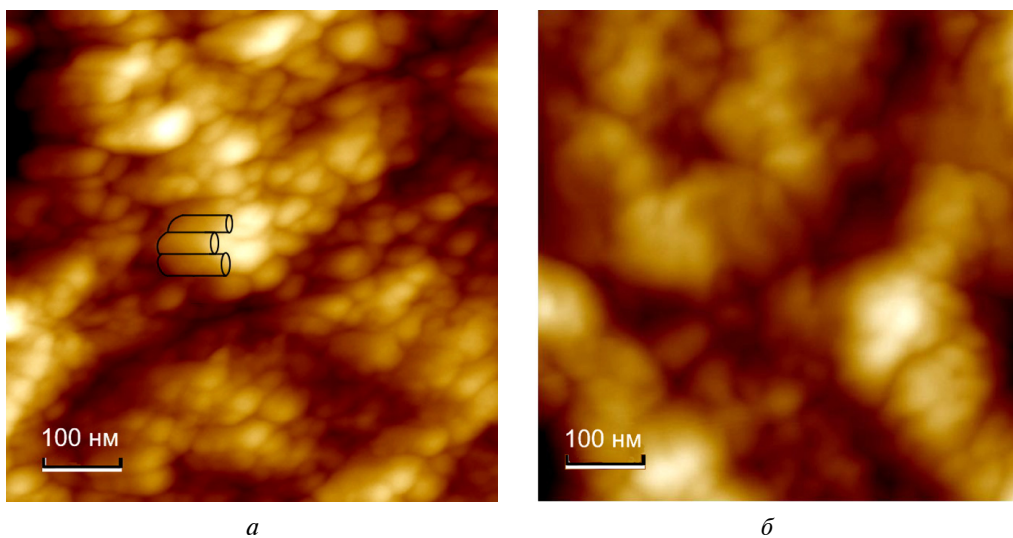


Рис. 3. АСМ-микрофотографии органических аэрогелей:
a – ЛСNa-ХТ, *б* – АЛNa-ХТ

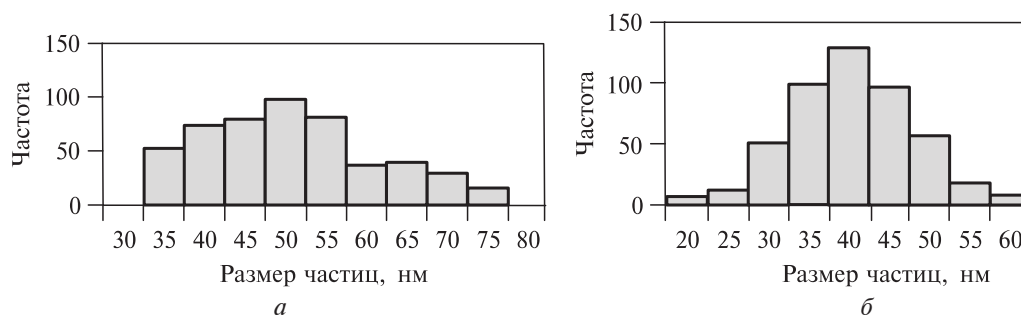


Рис. 5. Распределение частиц по размерам углеродных аэрогелей:
a — ЛСNa—ХТ; *б* — АЛNa—ХТ

общая удельная поверхность углеродных аэрогелей АЛNa—ХТ увеличивается примерно в три раза ($868 \text{ м}^2/\text{г}$), а ЛСNa—ХТ — в четыре ($438 \text{ м}^2/\text{г}$). Все синтезированные в работе органические аэрогели имеют развитую мезопористую структуру, а углеродные аэрогели — развитую микро-мезопористую структуру, что весьма важно с точки зрения их практического применения в качестве суперконденсаторов, катализаторов и их носителей, а также сорбционных материалов.

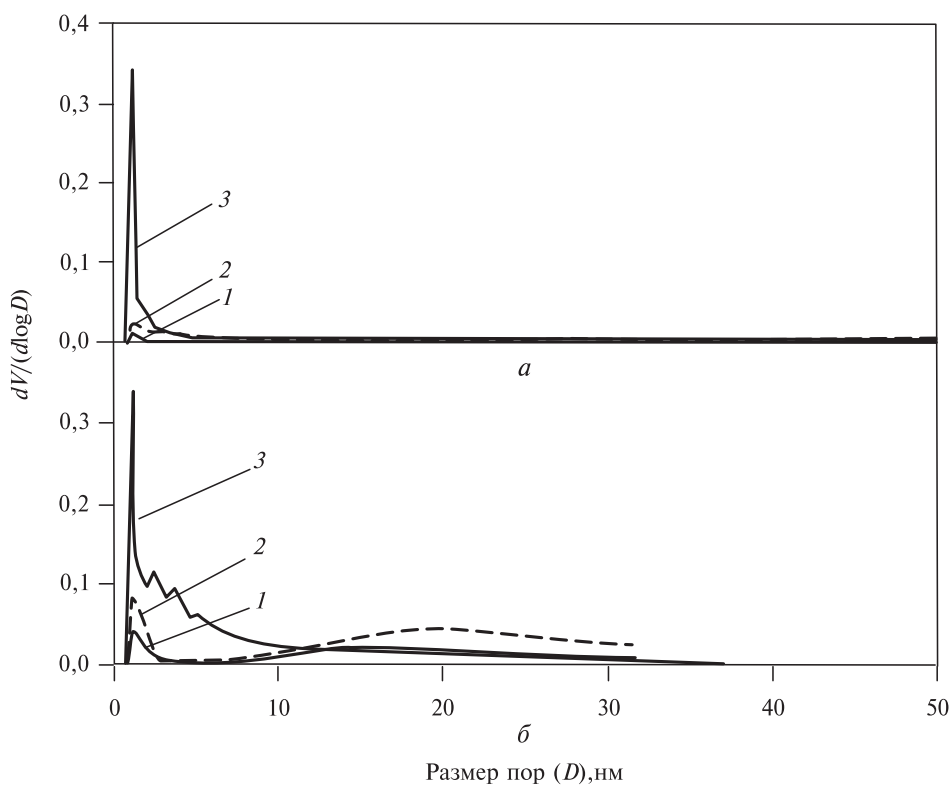


Рис. 6. Распределение пор по размерам аэрогелей:
a — ЛСNa—ХТ; *б* — АЛNa—ХТ; 1 — органический аэрогель, полученный при статическом режиме замены растворителя; 2 — органический аэрогель, полученный при динамическом режиме замены растворителя; 3 — углеродный аэрогель

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что с помощью нового подхода, сочетающего в себе несколько методов формирования структуры материала — интерполимерное комплексообразование, сверхкритическую сушку и термообработку — на основе комплексов биополиэлектролитов — лигносульфоната (ЛСNa) и альгината натрия (АЛNa) с хитозаном (ХТ) — могут быть получены двухкомпонентные органические аэрогели и углеродные наноматериалы.

Динамический режим замены растворителя в двухкомпонентных гидрогелях позволяет получить аэрогельный наноматериал необходимого качества с развитой пористой структурой и высокими текстурными характеристиками. По данным исследований методами микроскопии (СЭМ, АСМ), полученные органические и углеродные материалы характеризуются развитой кластерной структурой и высокой удельной поверхностью: органические аэрогели (мезопористые) ЛСNa—ХТ и АЛNa—ХТ — 100 и 260 м²/г, а углеродные (микро-мезопористые) — 438 и 868 м²/г, соответственно.

Благодаря наличию комплекса высоких эксплуатационных характеристик получаемые материалы перспективны для ряда практических приложений (суперконденсаторы, катализаторы различных химических процессов, сорбенты, фильтрующие материалы, матрицы-носители активных веществ и др.) в различных отраслях: медицина, электроника, оптика, криогеника, аэрокосмическая и оборонная промышленность и других.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2022-2024 г. «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применение биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» (№122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирчанов В.С.* Наноматериалы и нанотехнологии. Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016. 200 с.
2. *Garcia-Gonzalez C.A., Jin M., Gerth J., Alvarez-Lorenzo C., Smirnova I.* // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 117. P. 797.
3. *Baldino D.L., Cardea S., Reverchon E.* // Chemical engineering transactions. 2015. Vol. 43. P. 739.
4. *Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G.* // Macromolecular Research. 2015. Vol. 23. Is. 11. P. 1059.
5. *Hu Y., Zhuo H., Chen Z., Wu K., Luo Q., Liu Q.* // ACS Applied Materials and Interfaces. 2018. Vol. 10. Is. 47. P. 40641.
6. *Crow B.B., Nelson K.D.* // Biopolymers. 2006. Vol. 81. P. 419.
7. *Patterson A.K., Smith D.K.* // Chemical Communications. 2020. Vol. 56. Is. 75. P. 11046.
8. *Gershkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Ivakhnov A.* // Polymers for Advanced Technologies. 2021. Vol. 32. Is. 9. P. 3474.
9. *Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Kazakov Y.V., Chukhchin D.G., Valchuk N.A.* // Fibre chemistry. 2015. Vol. 47. Is. 4. P. 265.

10. Slosarczyk A., Blaszczyński T., Morawski M. // *Modern Building Materials, Structures and Techniques*. 2013. Vol. 57. P. 200.
 11. Gorshkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Ivakhnov A., Bogdanovich N., Chukhchin D., Arkhilin M. // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 95. Is. 1. P. 101.
 12. Горшкова Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Богданович Н.И., Чухчин Д.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 3. С. 11.
 13. Baldino L., Cardea S., Scognamiglio M., Reverchon E. // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. Vol. 146. P. 152.
 14. Guastaferrero M., Reverchon E., Baldino L. // *Materials*. 2021. Vol. 14. Is. 7. P. 1631.
 15. Batista M.P., Goncalves V.S., Gaspar F.B., Nogueira I.D., Matias A.A., Gurikov P. // *Intern. J. Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 156. P. 773.
 16. Lv D., Li Y., Wang L. // *Intern. J. Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 148. P. 979.
 17. Кузнецова Т.А., Беседнова Н.Н., Усов В.В., Андрюков Б.Г. *Вестник хирургии им. И.И. Грекова*. 2020. Т. 179. № 4. С. 109.
 18. Li B., Wang Y., Wang Z., He Y., Song P., Wang R. // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. Is. 32. P. 8213.
 19. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // *Holzforschung*. 2017. Vol. 71. Is. 7–8. S. 583.
 20. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Belousova M., Gorshkova N. // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. P. 124768.
 21. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Malkov A., Volkov A., Arkhilin M., Gorshkova N. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 282. P. 211.
 22. Ивановский С.А., Власов А.С., Галкин Н.А. *Наука, техника и образование*. 2015. Т. 11. С. 414.
 23. Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 83.
 24. Изумрудов В.А. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 4. С. 401.
 25. Goring D.A.I., Vuong R., Gancet C., Chanzy H.J. // *J. Applied Polymer Science*. 1979. Vol. 27. No 4. P. 931.
 26. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. М.: Химия, 1988. 464 с.
 27. Кабанов В.А. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
-
-

INFLUENCE OF STRUCTURE OF BIOPOLYMERS ON MORPHOLOGY OF ORGANIC AND CARBON AEROGEL NANOMATERIALS BASED ON THEM

I.A. Palamarchuk — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-2947-1370. E-mail: irpalamarchuk@mail.ru

N.A. Gorshkova — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-2036-2418. E-mail: nat.gorshkova@mail.ru (*for correspondence*)

O.S. Brovko — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. ORCID: 0000-0002-1961-7831. E-mail: brovko-olga@rambler.ru

A.D. Ivakhnov — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. ORCID: 0000-0003-2822-9192. E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru

Organic and carbon aerogels based on two-component hydrogels sodium alginate-chitosan and sodium lignosulfonate-chitosan were obtained using supercritical technologies and carbonization. The influence of the solvent replacement mode in hydrogels on the textural characteristics of aerogels based on them was studied. It was shown that the dynamic mode of solvent replacement in two-component hydrogels makes it possible to reduce the process time in 6 times and significantly reduce the consumption of acetone compared to the solvent replacement comparison to static mode, as well as to preserve the developed porous structure of the material. The specific surface area of organic aerogels sodium alginate-chitosan and sodium lignosulfonate-chitosan is 100 and 260 m²/g, while that of carbon aerogels is 438 and 868 m²/g, respectively. Using scanning electron and atomic force microscopy, it was established that the supramolecular structure of the synthesized organic and carbon aerogel nanomaterials is fractal, while the main contribution to the particle size distribution of carbon aerogels sodium alginate-chitosan is made by the fraction with particle sizes of 35–45 nm, and sodium lignosulfonate-chitosan — 35–55 nm. The resulting organic and carbon aerogels can be used in various practical applications: supercapacitors in low-voltage electronics, catalysts for various chemical processes, sorption and filtration materials, as well as medical depot materials, etc.

Key words: chitosan, sodium lignosulfonate, alginate, aerogel, textural characteristics, supercritical fluid technologies, organic and carbon aerogels.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded from the project agreement No 122011700252-1 «Physico-chemical bases of selective methods of isolation, characteristics and application of biologically active complexes of plant objects of high latitudes for solving problems of environmental control and health protection». Instrumentation of the Core Facility Center «Arktika» of Northern (Arctic) Federal University and «Critical technologies of the Russian Federation in the field of environmental safety of the Arctic» (N. Federal Center for Integrated Arctic Research) was used in this work.

REFERENCES

1. Kirchanov V.S. Nanomaterials and nanotechnologies. Perm: Publishing House Perm. nat. research polytechnic univ., 2016. 200 p.
2. Garcia-Gonzalez C.A., Jin M., Gerth J., Alvarez-Lorenzo C., Smirnova I. // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 117. P. 797.
3. Baldino D.L., Cardea S., Reverchon E. // Chemical engineering transactions. 2015. Vol. 43. P. 739.
4. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. // Macromolecular Research. 2015. Vol. 23. Is. 11. P. 1059.
5. Hu, Y., Zhuo, H., Chen, Z., Wu, K., Luo, Q., Liu, Q. // ACS Applied Materials and Interfaces. 2018. Vol. 10. Is. 47. P. 40641.
6. Crow B.B., Nelson K.D. // Biopolymers. 2006. Vol. 81. P. 419.
7. Patterson A.K., Smith D.K. // Chemical Communications. 2020. Vol. 56. Is. 75. P. 11046.
8. Gorshkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Ivakhnov A. // Polymers for Advanced Technologies. 2021. Vol. 32. Is. 9. P. 3474.
9. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Kazakov Y.V., Chukhchin D.G., Valchuk N.A. // Fibre chemistry. 2015. Vol. 47. Is. 4. P. 265.
10. Slosarczyk A., Blaszczyński T., Morawski M. // Modern Building Materials, Structures and Techniques. 2013. Vol. 57. P. 200.
11. Gorshkova N., Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Ivakhnov A., Bogdanovich N., Chukhchin D., Arkhilin M. // J. Sol-Gel Science and Technology. 2020. Vol. 95. Is. 1. P. 10.

12. Gorshkova N.A., Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Ivakhnov A.D., Bogolitsyn K.G., Bogdanovich N.I., Chukhchin D.G. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2021. Vol. 15. P. 1135.
 13. Baldino L., Cardea S., Scognamiglio M., Reverchon E. // *J. Supercritical Fluids*. 2019. Vol. 146. P. 152.
 14. Guastaferrero M., Reverchon E., Baldino L. // *Materials*. 2021. Vol. 14. Is. 7. P. 1631.
 15. Batista M.P., Goncalves V.S., Gaspar F.B., Nogueira I.D., Matias A.A., Gurikov P. // *Intern. J. biological macromolecules*. 2020. Vol. 156. P. 773.
 16. Lv D., Li Y., Wang L. // *Intern. J. Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 148. P. 979.
 17. Kuznetsova T.A., Besednova N.N., Usov V.V., Andryukov B.G. // *Bulletin of Surgery named after I.I. Grekov*. 2020. Vol. 179. Is. 4. P. 109.
 18. Li B., Wang Y., Wang Z., He Y., Song P., Wang R. // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. Is. 32. P. 8213.
 19. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // *Holzforschung*, 2017. Vol. 71. Is. 7–8. S. 583.
 20. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Belousova M., Gorshkova N. // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 269. P. 124768.
 21. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Malkov A., Volkov A., Arkhilin M., Gorshkova N. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 282. P. 211.
 22. Ivanovsky S.A., Vlasov A.S., Galkin N.A. // *Science, technology and education*. 2015. Vol. 11. P. 414.
 23. Valchuk N.A., Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Ivakhnov A.D., Chukhchin D.G., Bogdanovich N.I. // *Rus. J. Phys. Chem. B*. 2019. Vol. 13. Is. 7. P. 1121.
 24. Izumrudov V.A. // *Advances in Chemistry*. 2008. V. 77. No 4. P. 401.
 25. Goring D.A.I., Vuong R., Gancet C., Chanzy H.J. // *J. Applied Polymer Science*. 1979. Vol. 27. No 4. P. 931.
 26. Frolov Yu. G. *Course in Colloid Chemistry. Surface phenomena and disperse systems*. Moscow: Chemistry, 1982. 464 p.
 27. Kabanov V.A. // *Russian Chemical Reviews*. 2005. Vol. 74. V. 1. No 1. P. 5.
-
-