

Введение В последние годы ведутся интенсивные исследования процессов сорбции и порообразования в системе «полимер-сверхкритический флюид». Наиболее широко в этих системах используется сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂). Это объясняется тем, что СК CO₂ не токсичен, экологически чистый растворитель, следовательно способен заменить токсичные органические соединения в ряде химических процессов. Так же СК CO₂ способен растворять в себе остатки ряда органических растворителей, тем самым обеспечивать чистоту получаемой продукции. К тому же, применение СК диоксида углерода позволяет подстраивать его физические свойства (плотность, коэффициент диффузии, растворяющую способность и т.д.) незначительно изменяя давление и температуру. Широкий спектр физико-химических процессов, таких как поликонденсация, полимеризация, вспенивание, получение полимерных композитов, импрегнация и модификация полимеров, связан с сорбцией СК CO₂ [1].

Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента Для проведения исследований создана экспериментальная установка (рис.1) и разработана методика проведения процесса сорбции полимеров сверхкритическим диоксидом углерода. Данная установка позволяет проводить исследования в диапазоне давлений 6-60 МПа и температуры 20-350 °С. Перед началом эксперимента производится загрузка исследуемого вещества в ячейку (10). Далее включается термостат (6), который требуется для охлаждения головок насоса (5) и теплообменника (3). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не достигнет значения -5 °С. Температура ячейки задаётся и поддерживается с помощью блока управления (11). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид углерода с первоначальным давлением 5-6 МПа попадает в охлаждающий теплообменник (3) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу CO₂ через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в ячейку (10). Вследствие нагрева CO₂ переходит в сверхкритическое состояние и начинает взаимодействовать с исследуемым веществом. После выдержки в среде сверхкритического диоксида углерода температуру в ячейке снижают до комнатной и медленно сбрасывают давление в системе. Вентиль (8) находится в открытом положении, а дроссель - вентиль (14) позволяет контролировать расход CO₂, тем самым и скорость сброса давления. Рис. 1 - Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 - баллон с CO₂, 2 - фильтр осушитель, 3 - теплообменник охлаждения, 4 - расходомер, 5 - насос высокого давления, 6 - термостат, 7 - электронагреватель, 8 - вентиль, 9 - ленточный нагреватель, 10 - экспериментальная ячейка, 11 - блок управления температурой и давлением, 12 - нагреватель, 13 - манометр, 14 - дроссельный вентиль. Регулируя скорость сброса давления, можно изменять свойства обрабатываемых образцов: производить структурную модификацию

полимера и термическую обработку материала. При быстром сбросе давления возможно разрыхление структуры, а при определенных скоростях - получение регулярной структуры полимеров. Выдержка образцов при высоких температурах после сброса давления позволяет произвести термическую обработку (отжиг). Это дает возможность улучшить деформационные свойства материала, снять внутреннее напряжение и реорганизовать надмолекулярные структуры полимеров. Результаты эксперимента В качестве исследуемых объектов используются: - гранулы полистирола со среднемассовой молекулярной массой $M=230000$ г/моль. - гранулы полипропилена марки PP 1362 R PARTIA 13-81106, ТУ 2211-136-05766801-2006, ОАО «НКНХ». На первом этапе данной работы проведено сравнение экспериментальных результатов с литературными данными. Проведено сравнение диаметров образующихся пор при помощи оптического микроскопа Levenhuk T640. Апробация произведена с результатами представленной в работе [2]. Исследование влияния СК CO₂ на пористость проводилось в диапазоне давлений 15,5 -25 МПа и температуры 38-65 0С. Время выдержки образцов в среде СК диоксида углерода составляло 2,5 часа. Результаты сравнения экспериментальных данных представлены на (рис.2 а - влияние давления на диаметр пор, б - влияние температуры на диаметр пор). Рис. 2 а - Влияние давления системы на диаметр пор Рис. 2 б - Влияние температуры системы на диаметр пор Как видно из полученных графиков, результаты полученные на установке, созданной в данной работе сопоставимы с литературными данными в пределах погрешности. Так же было проведено исследование влияния давления и температуры на общую пористость и объем пор полипропилена в процессе обработки сверхкритическим диоксидом углерода. Исследования проводились в диапазоне давлений 10-35 МПа и диапазоне температур 40-90 0С. Время выдержки образцов под давлением составляло 180 минут, время сброса давления 30 минут, температура выдержки после сброса давления 70 0С, время выдержки после сброса давления 120 минут. В таблице 1. представлены условия и результаты проведения исследований. Таблица 1 № Температура насыщения, 0С Давление системы, МПа Общая пористость, см³/г

1	60	10	0,00637
2	15	0,00835	
3	20	0,01598	
4	25	0,0517	
5	30	0,02240	
6	35	0,02201	
7	40	25	0,04454
8	50	0,04846	
9	70	0,02079	
10	80	0,01204	
11	90	0,00721	

Исследование общей пористости полимерных материалов проводилось методом заполнения пор жидкостью под давлением. Дистиллированная вода при температуре 200С и давлении 30 МПа подается в емкость заполненной гранулами полимера (с известной массой). Продолжительность эксперимента составляет 30 минут. После проведения эксперимента взвешивается масса образцов. Далее рассчитывается общая пористость полимерных материалов после обработки с СК CO₂ [3] по формуле: , где М - масса образцов после заполнения водой, m - масса образцов до заполнения, ρ - плотность воды при давлении 30 МПа. На рис. 3 а) и б) изображены

зависимости общей пористости полипропилена от давления и температуры обработки СК диоксидом углерода. Рис. 3 а - Зависимость общей пористости полипропилена от давления на изотерме $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Рис. 3 б - Зависимость общей пористости полипропилена от температуры на изобаре $P=25\text{ МПа}$ Как видно из рис. 3 а) общая пористость увеличивается с увеличением давления до 25 МПа, после дальнейшего повышения давления наблюдается резкий спад общей пористости. На рис. 3 б) наблюдается аналогичное изменение общей пористости. Такое явление объясняется тем, что при более высоких давлениях и температурах наблюдается взаимная растворимость полипропилена и СК диоксида углерода. Выводы В данной работе создана экспериментальная установка позволяющая исследовать процесс формирования пористой структуры полимера в среде сверхкритического флюида в широком диапазоне температур и давления. Проведено сравнение результатов полученных на созданной установке с литературными данными. Получены результаты влияния температуры и давления на общую пористость полипропилена. Выявлено, что при давлении до 25 МПа и температуре до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ общая пористость полипропилена возрастает. При дальнейшем повышении температуры и давления наблюдается резкий спад общей пористости. Это объясняется тем, что при более высоких температурах и давлениях происходит взаимная растворимость полипропилена и СК диоксида углерода.