

И. И. Гильмутдинов, В. Ф. Хайрутдинов, Л. Ю. Яруллин,
И. В. Кузнецова, И. М. Гильмутдинов, А. Н. Сабирзянов

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ 4000

Ключевые слова: сверхкритический флюид, растворимость, полиэтиленгликоль, диоксид углерода.

Создана экспериментальная установка для исследования растворимости газов в полиэфирах. Получены экспериментальные данные растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле с молекулярной массой 4000 при давлении в диапазоне от 10 до 35 МПа и температуре системы $T=313\text{ K}$; 323 K ; 333 K .

Keywords: supercritical fluid, the solubility of polyethylene glycol, carbon dioxide.

An experimental setup to investigate the solubility of gases in polyesters. Experimental data solubility of supercritical carbon dioxide in polyethylene glycol with a molecular weight of 4000 at a pressure ranging from 10 to 35 MPa and a temperature of $T = 313\text{ K}$, 323 K , and 333 K .

Введение

Сверхкритические (СК) флюиды широко используются в качестве растворителя, пластификатора или антирастворителя в процессах переработки полимеров: модификации полимеров, полимерных композиционных материалов, получении микропористой пены, частиц, а также в синтезе полимеров [1-3]. Наиболее часто используется в таких процессах сверхкритический диоксид углерода. Это связано с его физико-химическими свойствами. Сверхкритический диоксид углерода является нетоксичным, негорючим, химически инертным, и относительно других растворителей недорогим. Его растворяющая способность зависит от температуры и давления в системе. Растворение сверхкритического диоксида углерода в расплавленном полимере приводит к значительному уменьшению вязкости расплавленного полимера в связи с увеличением его объема. Таким образом, он имеет огромный потенциал в качестве пластификатора в процессе переработки полимеров, который обычно выполняется при высоких температурах.

В настоящее время применение сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя можно встретить при обработке различных биodeградируемых или биосовместимых полимеров для фармацевтических и медицинских целей в форме частиц и микропористой пены. Низкая термическая стабильность биоразлагаемых полимеров и отсутствие органических растворителей в их обработке являются основными причинами применения сверхкритического CO_2 в качестве растворителя.

Описание установки

Опыты по измерению растворимости СК CO_2 в полиэфире полиэтиленгликоль 4000 в данной работе были проведены на установке, изображённой на рис.1, которая включает в себя: насос высокого давления (5), теплообменник охлаждения CO_2 (3), расходомер марки Siemens MASS 6000 (Германия)

(4), воздушный термостат (6), экстракционную ячейку (11), дроссельный клапан (16) и систему защиты и контроля. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 6-40 МПа, номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 0,00083 кг/с, рабочая температура от 20°C до 300°C . [5]

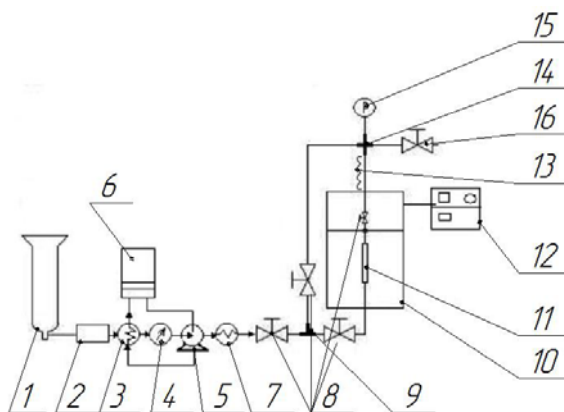


Рис. 1 – Принципиальная схема установки: 1 – баллон с CO_2 , 2 – фильтр-осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер, 5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электронагреватель, 8 – клапан, 9 – переходник тройной, 10 – воздушный термостат, 11 – экстракционная ячейка, 12 – блок управления температурой и давлением, 13 – нагреватель, 14 – переходник четверной, 15 – манометр, 16 – дроссельный клапан

Для увеличения площади соприкосновения сверхкритического диоксида углерода с исследуемым веществом в экстрактор помещались нерегулярные насадки.

Методика проведения опытов

Перед началом эксперимента производится загрузка полимера в экстрактор (11), после чего взвешивается его масса на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,0001\text{ г}$. 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°C .

Температура экстрактора задаётся и поддерживается с помощью блока управления (12). 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 CO_2 через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в экстрактор (11), который находится внутри воздушного термостата (10). Вследствие нагрева CO_2 переходит в сверхкритическое состояние и начинает растворяться в полимере. После окончания эксперимента экстрактор взвешивается. Растворимость СК диоксида углерода рассчитывается по формуле:

$$y = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{ПЭГ}}} \quad (1)$$

где m_{CO_2} - масса диоксида углерода растворившегося в полимере, $m_{\text{ПЭГ}}$ - масса полиэтиленгликоля 4000.

В настоящей работе использованы полиэфир полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молярной массой 4000 г/моль фирмы Panreac (Испания), а также диоксид углерода с чистотой 99% (ГОСТ 8050-85).

Результаты эксперимента

В таблице 1 представлены результаты исследования растворимости СК диоксида углерода в ПЭГ 4000.

Таблица 1

P, МПа	Y, гр. CO ₂ /гр. ПЭГ
T=313 K	
10	0,032
15	0,04
20	0,047
25	0,049
30	0,052
35	0,068
T=323K	
10	0,042
15	0,056
20	0,06
25	0,0675
30	0,072
35	0,082
T=333K	
10	0,05
15	0,058
20	0,067
25	0,078
30	0,083
35	0,11

Графическое представление растворимости СК CO_2 в ПЭГ 4000 представлен на рис. 3.

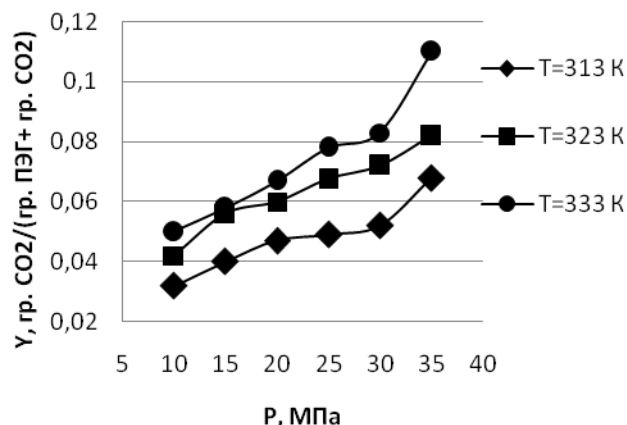


Рис. 3 - Зависимость растворимости СК CO_2 в ПЭГ 4000 от давления на различных изотермах

Из полученных данных видно, что растворимость сверхкритического диоксида углерода в полимере увеличивается с повышением давления. Так же заметно, что чем больше температура, растворимость так же увеличивается. Это связано с тем, что с повышением термодинамических параметров плотность СК диоксида углерода растет и следовательно его проникающая способность тоже увеличивается.

Выводы и заключения

Создана установка для измерения растворимости газов в полиэфирах. Получены новые данные растворимости СК диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000. Из полученных результатов эксперимента видно, что растворимость увеличивается с повышением термодинамических параметров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-08-31176 мол_а).

Литература

1. Lopes J.A. On the effect of polymer fractionation on phase equilibrium in CO_2 +poly(ethylene glycol)s systems / J.A. Lopes, D. Gourgouillon, P.J. Pereira, A.M. Ramos, M. Nunes da Ponte // J. Supercrit. Fluid, 16 (2000), p. 261-267
2. P. Gallagher-Wetmore, Supercritical fluids and polymers present and future trends, in: G. Brunner, M. Perrut (Eds.), Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids Vol. 3 (1994) 253.
3. D. Gourgouillon, H.M.N.T. Avelino, J.M.N.A. Fareleira, M. Nunes da Ponte, Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO_2 -saturated PEG 400, J. Supercritical Fluids 13 (1998) 177.
4. M. Daneshvar, E. Gulari, High pressure phase equilibria of poly(ethylene glycol)-carbon dioxide systems, J. Phys. Chem. 24 (1990) 2124.
5. Гильмутдинов И.И. Исследование растворимости антрацена в сверхкритическом диоксиде углерода

динамическим методом / Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // Вестник технологического университета. – 2011. - т.14, №14.

6. Гильмутдинов И.И. Растворимость метилпарабена в сверхкритическом диоксиде углерода / Кузнецова И.В.,

Гильмутдинов И.М., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. // Вестник технологического университета. – 2012. - т.15, №1, С. 108-111.

© **И. И. Гильмутдинов** – асп. КНИТУ, ilnur1988@inbox.ru; **В. Ф. Хайрутдинов** - к.т.н., доц. каф. ТОТ КНИТУ, инж. к.т.с. ООО Инженерно-внедренческий центр «Инжехим»; **Л. Ю. Яруллин** - инж. каф. ТОТ КНИТУ, yarul.lenar@gmail.com; **И. В. Кузнецова** – асс. той же кафедры, Irina301086@rambler.ru; **И. М. Гильмутдинов** - к.т.н., асс. той же кафедры, gilmutdinov@kstu.ru; **А. Н. Сабирзянов** – д.т.н., проф. той же кафедры, sabirz@kstu.ru.