

Н. С. Сандугей, Т. Х. Блинов, И. И. Гильмутдинов,  
И. М. Гильмутдинов, И. В. Кузнецова, А. Н. Сабирзянов

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Ключевые слова:* полистирол, полипропилен, пористость, сверхкритический диоксид углерода.

*Создана экспериментальная установка, позволяющая исследовать процесс формирования пористой структуры полимера в среде сверхкритического флюида (СКФ) в широком диапазоне температур и давления. Проведено сравнение результатов полученных на данной установке с литературными. Проведен ряд экспериментов по созданию пор в полипропилене в диапазоне давлений 10-35 МПа и температур 40-90 °С.*

*Keywords:* polystyrene, polypropylene, porosity, supercritical carbon dioxide.

*An experimental setup that allows you to explore the formation of the porous structure of the polymer in supercritical fluid (SCF) in a wide range of temperatures and pressures. Comparison of the results obtained in this setup with the literature. A number of experiments to create pores in polypropylene in the pressure range of 10-35 MPa and temperatures of 40-90 °C.*

### 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  $\text{CO}_2$ ). Это объясняется тем, что СК  $\text{CO}_2$  не токсичен, экологически чистый растворитель, следовательно способен заменить токсичные органические соединения в ряде химических процессов. Так же СК  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  [1].

### Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента

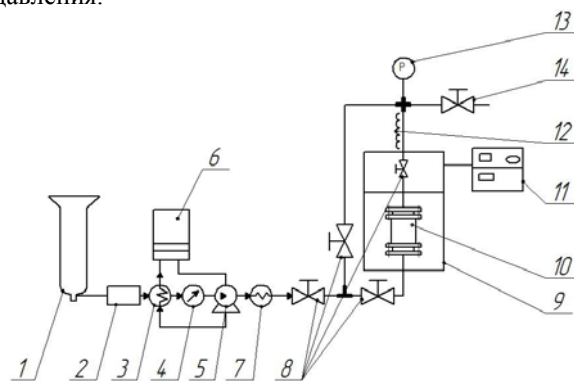
Для проведения исследований создана экспериментальная установка (рис.1) и разработана методика проведения процесса сорбции полимеров сверхкритическим диоксидом углерода.

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 задается и поддерживается с помощью блока управления (11). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид угле-

рода с первоначальным давлением 5-6 МПа попадает в охлаждающий теплообменник (3) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу  $\text{CO}_2$  через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в ячейку (10). Вследствие нагрева  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , тем самым и скорость сброса давления.



**Рис. 1 - Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 - баллон с  $\text{CO}_2$ , 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 разрушение 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  $CO_2$  на пористость проводилось в диапазоне давлений 15,5 -25 МПа и температуры 38-65 °С. 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).

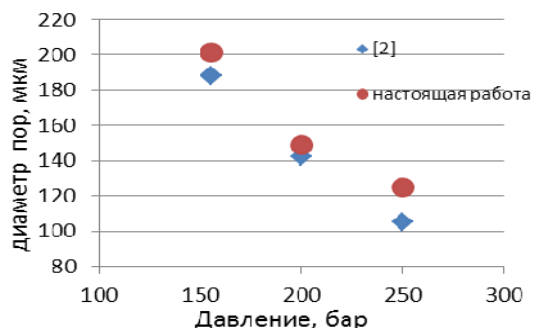


Рис. 2 а - Влияние давления системы на диаметр пор

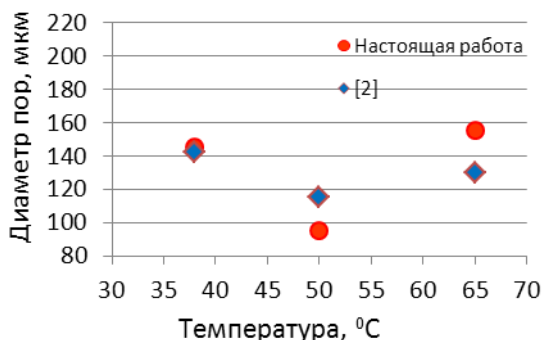


Рис. 2 б - Влияние температуры системы на диаметр пор

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 °С. Время выдержки образцов под давлением составляло 180 минут, время сброса давления 30 минут, температура выдержки после сброса давления 70 °С, время выдержки после сброса давления 120 минут.

В таблице 1. представлены условия и результаты проведения исследований.

Таблица 1

№	Температура насыщения, °С	Давление системы, МПа	Общая пористость, см <sup>3</sup> /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 20°С 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  $CO_2$  [3] по формуле:

$$W = \frac{(M - m)}{V \rho_{300}}$$

где  $M$  – масса образцов после заполнения водой,  $m$  – масса образцов до заполнения,  $\rho_{300}$  – 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.

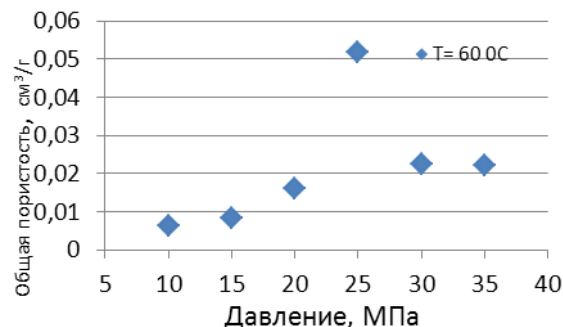
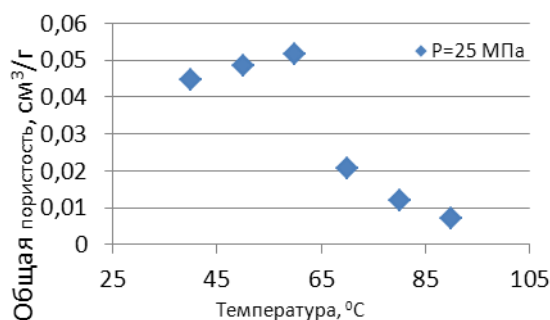


Рис. 3 а - Зависимость общей пористости полипропилена от давления на изотерме  $t=60$  °С



**Рис. 3 б - Зависимость общей пористости полипропилена от температуры на изобаре P=25 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 °С 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.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-4440.2014.8.

### Литература

1. Гумеров Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гуменова. – Казань. – изд-во «ФЭН». – 2007.
2. Никитин Л.Н. Формирование пористости в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода / Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, Э.Е. Саид-Галиев и др. – СКФ ТП. – Т.1, № 1, 2006.
3. Патент РФ №2263894.
4. Абдуллин И.Ш. Исследование пористости сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного в среде сверхкритического диоксида углерода / И.Ш. Абдуллин, И.А. Сунгатуллин, И.А. Гришанова и др. // Вестник Казанского технологического университета Т.16, № 4, 2013, С. 152-154

© **Н. С. Сандугей** – студ. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; **Т. Х. Блинов** – студ. той же кафедры; **И. И. Гильмутдинов** – асп. той же кафедры, [ilnur1988@inbox.ru](mailto:ilnur1988@inbox.ru); **И. М. Гильмутдинов** – канд. техн. наук. асс. той же кафедры, [gilmutdinov@kstu.ru](mailto:gilmutdinov@kstu.ru); **И. В. Кузнецова** – канд. техн. наук, асс. той же кафедры, [Irina301086@rambler.ru](mailto:Irina301086@rambler.ru); **А. Н. Сабирзянов** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, [sabirz@kstu.ru](mailto:sabirz@kstu.ru).

© **N. S. Sandugey** – student, KNRTU; **T. H. Blinov** – student, KNRTU; **I. I. Gilmutdinov** – assistant, KNRTU, [ilnur1988@inbox.ru](mailto:ilnur1988@inbox.ru); **I. M. Gilmutdinov** - Candidate of Technical Sciences, lecturer, Lead Engineer center industry in the implementation of development KNRTU, [gilmutdinov@kstu.ru](mailto:gilmutdinov@kstu.ru); **I. V. Kuznecova** - Candidate of Technical Sciences, lecturer, Lead Engineer center industry in the implementation of development KNRTU, [Irina301086@rambler.ru](mailto:Irina301086@rambler.ru); **A. N. Sabirzyanov** - Professor, Department of Thermal Engineering theoretical foundations Ulianov KNRTU, [sabirz@kstu.ru](mailto:sabirz@kstu.ru).