

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Ибатуллин Азат Нафисович

**ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Хузаханов Рафаиль Мухаметсултанович

Казань – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Сверхкритические флюиды	12
1.2 Применение сверхкритических флюидов	14
1.3 Полимерные смеси	22
1.4 Анализ методов смешения полимеров	25
1.5 Переработка полимеров по методу RESS	28
1.6 Метод сверхкритического флюидного антирастворителя	29
1.7 Модификации метода сверхкритического флюидного антирастворителя	31
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Характеристики используемых в работе веществ	35
2.2 Приготовление полимерных композиций	42
2.3 Методы испытаний и исследований образцов	45
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	48
3.1 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиолефинов	48
3.1.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена	48
3.1.2 Исследование степени кристалличности смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена, полученных методом SEDS	49
3.1.3 Изучение физико-механических свойств смесей на ос- нове полиэтилена и сополимеров этилена, полученных методом SEDS	53
3.2 Влияние способа смешения на структуру и свойства термоэла- стопластов на основе полиолефинов	54
3.2.1 Изучение диаграмм ДСК смесей этилен-пропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS	55
3.2.2. Изучение физико-механических свойств смесей этилен- пропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS	63
3.2.3 Изучение диаграмм ДСК смесей этилен-пропиленового каучука и полипропилена, полученных методом SEDS	64
3.2.4 Изучение физико-механических свойств смесей этилен- пропиленового каучука и полипропилена, полученных методом SEDS	71
3.2.5 Изучение формы и размеров частиц смесей на основе этилен-пропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS	72

3.3 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе поликарбоната и полиолефинов	76
3.3.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS	76
3.3.2 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS	83
3.3.3 Изучение формы и размеров частиц смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS	86
3.3.4 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поликарбоната и полиэтилена, полученных методом SEDS	88
3.3.5 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поликарбоната и полиэтилена, полученных методом SEDS	97
3.4 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе поливинилхлорида с полиолефином	98
3.4.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поливинилхлорида и полиэтилена, полученных методом SEDS	99
3.4.2 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поливинилхлорида и полиэтилена, полученных методом SEDS	105
3.5 Переработка вторичных термопластов с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя	106
3.5.1 Переработка вторичного полиэтилена с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя	106
3.5.2 Переработка вторичного поликарбоната и полиэтилентерефталата с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя	109
3.6 Расчет энтропии при кристаллизации полимеров в процессе смешения и диспергирования по методу SEDS	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	123
ПРИЛОЖЕНИЯ	149
Приложение 1. Протокол лабораторных испытаний вторичного ПЭТФ переработанного с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя	150
Приложение 2. Протокол лабораторных испытаний вторичного ПЭТФ	153

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СКФ – сверхкритический флюид

СК – сверхкритический

$T_{кр}$  – критическая температура

$P_{кр}$  – критическое давление

RESS – Rapid expansion of supercritical solutions

SAS – Supercritical antisolvent processing

GAS – Gas Anti-Solvent

SEDS – Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids

ASES – Aerosol Solvent Extraction System

СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПЭ – полиэтилен

ПК – поликарбонат

ПП – полипропилен

ПВХ – поливинилхлорид

СКЭПТ - сополимерный этилен-пропиленовый каучук

ПЭТФ - полиэтилентерефталат

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПТР – показатель текучести расплава

ТЭП – термоэластопласт

$T_{пл}$  – температура плавления

$Q_{пл}$  – удельная теплота плавления

$T_{кр}$  – температура кристаллизации

$Q_{кр}$  – удельная теплота кристаллизации

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы и степень ее разработанности.** Одним из самых востребованных и перспективных направлений развития полимерной химии до сих пор является создание смесей полимеров. Получение нового полимера путем синтеза требует нескольких лет подготовительных работ, огромных капиталовложений и производственных мощностей, поэтому смешивание – самый простой способ создания новых материалов с улучшенными свойствами.

На свойства смесей полимеров огромное влияние играет способ смешения. Смешение нескольких полимеров представляет собой сложный процесс, протекающий под влиянием механических и температурных воздействий. Поэтому для получения качественной полимерной смеси в расплаве необходимо в процессе смешения обеспечить деформации и напряжение сдвига, достаточные для смешения и диспергирования, определить оптимальный температурный режим процесса, от которого зависят напряжения сдвига, энергозатраты при смешивании, не дать деструктурировать полимерам в процессе смешения, а также обеспечить высокую интенсивность процесса, определяющую производительность труда.

Получение и переработка полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных технологий на сегодня является перспективным направлением. В отличие от традиционных методов смешения, технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидных сред, позволяют получать более однородные частицы. Добавление СКФ позволяет изменить межфазное натяжение и отношение вязкости путем регулирования температуры и давления. Таким образом, микроструктуру полимерных смесей можно регулировать для достижения желаемых свойств. Были проведены многочисленные исследования по получению полимерных смесей в сверхкритических жидкостях и по изучению воздействия сверхкритического

CO<sub>2</sub> на полимеры или полимерные смеси. Поэтому использование сверхкритических флюидных сред в технологии получения различных полимерных смесей может являться альтернативным и перспективным направлением.

**Цели и задачи исследования.** Разработка технологии получения смесей термодинамически несовместимых полимеров методом сверхкритического флюидного антирастворителя.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияние режимных параметров осуществления процесса диспергирования на свойства смесей термодинамически несовместимых полимеров.
2. Изучить физико-механические и термодинамические свойства смесей полимеров, полученных методом сверхкритического флюидного антирастворителя.
3. Сравнить свойства полученных полимерных смесей в сверхкритической флюидной среде со свойствами смесей полученных в расплаве.
4. Изучить возможность использования метода сверхкритического флюидного антирастворителя для переработки отходов полимеров.

**Научная новизна работы.**

1. Получены смеси термодинамически несовместимых полимеров методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Установлено, что полученные смеси имеют более высокую теплоту плавления и соответственно более высокую степень кристалличности по сравнению со смесями полученным смешением в расплаве за счет увеличения энтропии системы.
2. Изучены свойства смесей термодинамически несовместимых полимеров, полученных методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Установлено, что для большинства смесей физико-механические свойства превышают показатели смесей, полученных традиционным методом за

счет образования более однородной кристаллической структуры при кристаллизации смеси полимеров.

3. Показано влияние режима осуществления процесса диспергирования в сверхкритической флюидной среде на физико-механические и термодинамические свойства получаемых смесей полимеров. Установлено, что наилучшим режимным параметром осуществления процесса диспергирования полимерных смесей является режим, при котором сверхкритический  $\text{CO}_2$  обладает наименьшей плотностью и вязкостью, что приводит к улучшению массообменных процессов и условий кристаллизации.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Предложен метод получения смесей термодинамически несовместимых полимеров различной природы в среде сверхкритического диоксида углерода. Получены смеси полимеров с повышенными физико-механическими и термодинамическими характеристиками. Показана возможность использования метода сверхкритического флюидного антирастворителя для переработки отходов полимеров.

#### **Методология и методы исследования.**

Методология исследований, произведенных в ходе данной работы, включала: сбор и анализ литературных данных; проведение исследований, спланированных и обоснованных предварительно, с использованием современных методов и технологий; анализ и систематизация полученных данных; обоснование полученных результатов.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

- Изучение влияния режимных параметров осуществления процесса диспергирования методом сверхкритического флюидного антирастворителя, на упруго-прочностные свойства, размер, форму частиц и кристалличность.
- Результаты сравнительного анализа свойств и структуры полимерных смесей, полученных различными методами смешения, а именно смешением в

расплаве и смешением в растворе с последующим диспергированием в среде СКФ.

**Достоверность и обоснованность результатов и выводов** исследования обеспечиваются корреляцией экспериментальных результатов, полученных с использованием сертифицированного оборудования различными независимыми методами, согласованностью полученных результатов с опубликованными работами других исследователей.

Результаты диссертационной работы докладывались на Всероссийской научной студенческой конференции по техническим, гуманитарным и естественным наукам Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова (Чебоксары, «День науки – 2020, 2021, 2022»), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва – 2020, 2021), Всероссийской научной конференции (с международным участием преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань – 2020), Всероссийском фестивале студентов и молодежи «Человек. Гражданин. Ученый.» (Чебоксары – 2021), 86-ой научно-технической конференции ППС БГТУ (Белгород – 2022), Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж – 2022»).

Результаты работы отмечены стипендией АО «Татнефтехиминвест холдинг» (2020 г.) в рамках конкурса «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан», и выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-10029 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

**Личный вклад автора** заключается в сборе и анализе литературных данных, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении результатов, формулировании выводов по работе, подготовке публикаций, написании диссертационной работы.

Работа выполнена на кафедрах «Химии и технологии переработки эластомеров» и «Теоретических основ теплотехники» ФГБОУ ВО «КНИТУ»

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 1 статья в журнале, входящем в базу данных «SCOPUS» категории Q-1, 1 статья в журнале из перечня ВАК категории К-1 и 5 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалах всероссийских и международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 155 стр. машинописного текста, содержит 63 рисунка, 38 таблиц, и 2 приложения, список литературы включает 220 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность темы, выбранной для исследований, сформулированы цели, определены задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** проанализированы различные способы смешения полимеров, их преимущества и недостатки. Рассмотрена возможность применения технологий с использованием сверхкритических флюидов в полимерной промышленности. Проанализированы плюсы и минусы существующих технологий, использующих сверхкритические флюиды, также был выбран наиболее подходящий под наши нужды метод сверхкритического флюидного антирастворителя.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры этилена с винилацетатом таких марок, как 11306-075, 11507-375, 11808-1750 (ПАО «Казаньоргсинтез»),

полиэтилен высокого давления марки 15303-003 (ПАО «Казаньоргсинтез»), полиэтилен низкого давления марки 2НТ22-12 (ПАО «Казаньоргсинтез»), полиэтилен высокого давления марки 5118QM (ПАО «Нижекамскнефтехим»), поликарбонат марки РС-010U (ПАО «Казаньоргсинтез»), полипропилен марки 01030 «Бален» (ПАО «Уфаоргсинтез»), каучук этилен-пропилен-диеновый марки СКЭПТ-50 (ПАО «Уфаоргсинтез»), пластикат поливинилхлорида марки ПВХ ПШС-М (ООО «ТРИАЛХИМ», г. Уфа).

Композиции получили методом сверхкритического флюидного антирастворителя (SEDS) на лабораторной установке для диспергирования. В качестве антирастворителя использовали  $\text{CO}_2$  с чистотой 99,0%. В качестве органического растворителя использовались толуол марки «особо чистый», дихлорметан, ксилол и N-метилпиролидон.

Так же композиции были получены с использованием смесительной камеры «Measuring Mixer 350E» (Германия). Пластины из полученных полимерных смесей для дальнейших испытаний получали прессованием на гидравлическом прессе марки УТ-30RS. Упруго-прочностные свойства исследуемых композиций оценивали на разрывной машине TeST GmbH модель 112.5 kN (Германия) (ГОСТ 11262-76). Исследование кинетики кристаллизации и превращение фаз в смесях полимеров проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) Perkin-Elmer DSC 7 с программным обеспечением Pyris. Исследование формы и размеров частиц проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора AURIGA Cross Beam (Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX. Показатель текучести расплава определяли на приборе для измерения индекса расплава термопластов ИИРТ-5М.

**В третьей главе** приводятся и обсуждаются результаты, по влиянию метода получения на структуру и свойства полимерных смесей, и влияние ре-

жимных параметров осуществления процесса диспергирования с использованием сверхкритического диоксида углерода на свойства получаемых полимерных смесей. Так же приводятся результаты по возможности вторичной переработки полимеров с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность д.т.н, профессору кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ» Хайрутдинову Венеру Фаилевичу, к.т.н., старшему научному сотруднику кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ» Хабриеву Ильнару Шамиловичу и д.х.н., зав. кафедрой полиграфические материалы и технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» Гарипову Р.М. за оказанную помощь в проведении экспериментов и за участие в обсуждении результатов.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Сверхкритические флюиды

Сверхкритическое состояние химических веществ известно более двух столетий. В 1822 году Шарль де ла Тур открыл сверхкритическое состояние материи отличное от твердого, жидкого и газообразного состояния. Он, нагревая различные жидкости в герметично закрытом металлическом шаре с небольшим камешком внутри, обнаружил, что при встряхивании шара в процессе нагрева звук, издаваемый галькой, ударяющейся о стенку шара, в определенный момент становится глухим и слабым. Для каждой жидкости этот эффект возникает при определенной температуре. В 1869 г. Т. Эндрюс начал дальнейшие исследования сверхкритических газов и опубликовал исследования Pv-диаграммы диоксида углерода [1]. Исследуя свойства CO<sub>2</sub>, он обнаружил, что при достижении им 31 °С и 7,2 МПа граница фаз исчезает и объем стеклянной трубки заполняется опалесцирующей жидкостью [2]. Еще в 1879 и 1880 годах Хеннейм и Хогарт описали в своих трудах уникальную растворимость сверхкритических газов для твердых тел, но только к концу 20 века был создан первый промышленный экстракционный завод [3,4]. Единственным известным природным сверхкритическим веществом является вода, находящаяся в гидротермальных источниках, где наблюдается повышенная температура из-за близости магмы и повышенное давление из-за ограниченной емкости подземных резервуаров.

Термодинамические изменения вызывают изменение свойств веществ. Плотность, вязкость и диффузионная способность значительно различаются у одного вещества в различных агрегатных состояниях. В случае сверхкритических флюидов видно, что значения этих параметров являются промежуточными между жидкой и газообразной фазами, что видно из таблицы 1.1.

Таблица 1.1 – Физических параметры в различных состояниях

Свойства Состояние	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )	Динамическая вязкость (Па × с)	Диффузионная способность (м <sup>2</sup> /с)
Газ	0,5÷2	$(1÷4) \cdot 10^{-5}$	$(1÷3) \cdot 10^{-5}$
СКФ	200÷500	$(1÷3) \cdot 10^{-5}$	$(6÷7) \cdot 10^{-8}$
Жидкость	600÷1600	$(0,2÷3) \cdot 10^{-3}$	$(0,2÷4) \cdot 10^{-9}$

Переходы из одного агрегатного состояния в другое обычно обратимы [5]. Сверхкритическая область начинается в критической точке (отмечено красным (рис. 1.1)), которая характеризует предельное состояние двухфазной системы “жидкость – пар”, в котором отсутствуют различия между равновесно сосуществующими фазами. Она является конечной точкой кривой парообразования на диаграмме “давление-температура”. В сверхкритическом состоянии способны находиться огромное количество веществ, переход в сверхкритическое состояние ограничен лишь температурой разложения вещества.

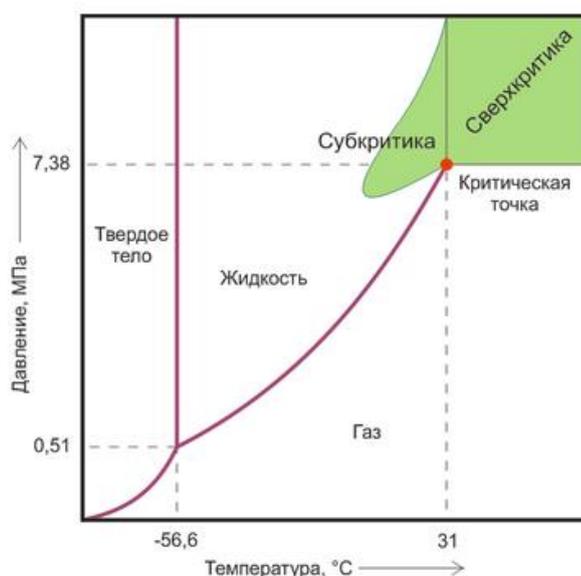


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма диоксида углерода

Исходя из вышеизложенного, сверхкритическим флюидом называется вещество, находящееся в сверхкритическом флюидном состоянии при температуре и давлении выше критической точки. В настоящее время общепринятым обозначением сверхкритических флюидов является СКФ.

Одной из привлекательных для технологий особенностью СКФ состояния вещества является тот факт, что сверхкритические флюиды с одной стороны могут иметь плотность, а соответственно и растворяющую способность, присущую жидким органическим растворителям, а с другой, с точки зрения их вязкости и диффузионных характеристик, отличаются газоподобными свойствами.

Минимальные значения кинематической вязкости, присущие сверхкритическим флюидным средам, в сочетании с высокими значениями коэффициента самодиффузии, обеспечивают более интенсивный массообмен в рабочих средах. Именно, низкая кинематическая вязкость определяет более высокие значения чисел Грасгофа ( $Gr = \beta \cdot q \cdot \Delta t \cdot l^3 / \nu^2$ ) и Рейнольдса ( $Re = W \cdot l / \nu$ ), а, соответственно, и большую интенсивность свободного и вынужденного форм движения в рабочих средах.

## 1.2 Применение сверхкритических флюидов

Открытие Шарля де ла Тура и развитие знаний о явлениях, происходящих в сверхкритических условиях, сделали возможным использование сверхкритических флюидов не только в качестве лабораторной диковинки, но и в промышленно важных процессах, благодаря которым можно получать продукцию оперативно, качественно и, что немаловажно, выгодно.

Интенсивное развитие сверхкритических технологий началось лишь в 80-х годах прошлого века, когда благодаря развитию технологий стало возможным создать установки для получения СКФ.

Важным фактором при выборе жидкостей для сверхкритических условий являются относительно низкие давление и температура, достигаемые в критической точке, что делает процесс экономически выгодным. К сожалению, немногие жидкости способны стать сверхкритическими в этих условиях.

Одним из наиболее широко используемых сверхкритических растворителей в исследованиях и промышленности является  $\text{CO}_2$  из-за его условий перехода в сверхкритическое состояние (комнатная температура и относительно низкое критическое давление по сравнению с другими популярными растворителями). Кроме того, сверхкритический  $\text{CO}_2$  характеризуется нетоксичностью, высокой летучестью, широким изменением плотности и т. д. В зависимости от температуры и давления диэлектрическая проницаемость изменяется от 1,02 до 1,68 [6]. Величина поляризуемости составляет  $27,6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  [7], а дипольный момент равен 0,0 из-за симметрии строения молекулы углекислого газа.

В последние годы среди исследователей растет интерес к использованию сверхкритических флюидов в различных отраслях промышленности, в том числе в полимерной промышленности. По этой причине важно разработать современные и экологически чистые химические процессы [7]. Рассмотрим их:

#### 1. Экстракция

В настоящее время в связи с растущей тенденцией экологических решений в химической промышленности внедряются все более передовые технологические решения. Важным элементом химической промышленности является получение природных соединений из трав, фруктов, овощей [8], а целый ряд соединений, встречающихся в фауне и флоре, указан в исследованиях [2, 6, 10-14]. Эти соединения используются в каждой из возможных отраслей промышленности, но наиболее важными из них на сегодняшний день являются

косметическая [14], медицинская [15] и пищевая [16]. Однако экстракты в качестве функциональных добавок также приобретают популярность в полимерной промышленности [17-19].

Одним из наиболее важных применений сверхкритических флюидов является экстракция. До сих пор наиболее важными методами были жидкостная экстракция, при которой части растений погружались в воду, спирт или углеводороды, и именно здесь растворялись важные и желательные природные соединения. К сожалению, кроме них часто попадались и другие ненужные, которые приходилось удалять на следующих этапах. Другая проблема заключалась в том, что растворитель всегда оставался в полученном экстракте, по крайней мере, в следовых количествах. Поэтому одним из лучших методов экстракции, используемых в настоящее время, является экстракция в сверхкритических растворителях [20]. Оборудование, используемое в сверхкритической экстракции, к сожалению, дорогое, так как оно должно выдерживать высокие давления и температуры. По этой причине он не очень популярен.

В результате экстракции с использованием сверхкритических флюидов получают осажденный экстракт натуральных соединений, не содержащих растворителей. Сверхкритический  $\text{CO}_2$  является хорошим растворителем для большой группы неполярных низкомолекулярных соединений, но, к сожалению, не растворяет большинство полимеров в мягких условиях. Исключения составляют аморфные силиконы и фторполимеры с анаморфной структурой. Важно отметить, что по мере увеличения давления плотность сверхкритического диоксида углерода увеличивается и, следовательно, диффузионная способность сверхкритической жидкости будет уменьшаться. В результате температура процесса повышается, чтобы увеличить растворяющий потенциал. Изменяя температуру и давление растворителя, можно регулировать условия экстракции для селективного получения желаемых соединений, что было ука-

зано в исследовании [21]. В методике сверхкритической флюидной экстракции используются различные растворители. Однако экономическая эффективность метода зависит от параметров, при которых они становятся сверхкритическими [22]. В этом случае углекислый газ является прекрасной средой для неполярных или малополярных соединений в связи с тем, что уже при 30 °С и давлении 7 МПа он становится сверхкритическим. Важным фактором является то, что при увеличении давления, можно контролировать диффузию и плотность, а также можно менять экстрагируемые вещества с неполярных на малополярные. Для извлечения природных соединений с большей полярностью есть две возможности: либо добавить к  $\text{CO}_2$  другой, более полярный соразтворитель, например, метанол, либо полностью изменить растворяющую среду на полярную [23].

Однако все эти растворители, к сожалению, характеризуются более высокой температурой или давлением, при которых они становятся сверхкритическими. Углекислый газ является предпочтительным экстрагентом, так как температура, при которой достигается сверхкритическое состояние, несколько выше комнатной, а значит, большинство биологически активных соединений в этих условиях будут стабильны и не будут разлагаться. Дополнительным преимуществом является то, что данный вид экстракции осуществляется в анаэробных условиях, благодаря чему полученные природные соединения не будут окисляться. Неорганические соединения также не экстрагируются, что важно, в частности, при экстракции из морских растений и животных, которые часто загрязнены тяжелыми металлами. Другим и не менее важным преимуществом использования  $\text{CO}_2$  является то, что это простое соединение, которое обычно встречается вокруг нас в природе, и не наносит вреда после употребления или контакта с кожей, что крайне важно при последующем использовании экстрактов в косметике, фармацевтической и пищевой промышленности

[24]. Он относится к так называемым растворителям «зеленой химии», которые не оказывают чрезмерно вредного воздействия на окружающую среду [25].

## 2. Пропитка и пластификация

Процесс пропитки используется в промышленности для внедрения активных веществ в матрицу [26–31]. Появляются исследования экологически безопасных способов пластификации полимеров [32], и одним из них является использование модификации с использованием сверхкритических флюидных условий. В данном случае матрицей будет полимер. Процесс пропитки возможен при хорошей растворимости активного вещества в сверхкритической жидкости; полимеры набухают при контакте со сверхкритической жидкостью, и существует благоприятный коэффициент распределения, чтобы внедрить как можно больше активного вещества в матрицу [33–38]. Процесс импрегнации чаще всего используется в медицинской промышленности, в результате чего получают носители лекарственных средств и другие фармацевтические препараты [38–47]. Внедрение в пищевой промышленности становится не менее значительным [48,49]. В обеих этих областях важным преимуществом пропитки сверхкритическими жидкостями является то, что продукт не содержит вредных органических растворителей [50, 51].

Процессы пропитки, осуществляемые сверхкритическими жидкостями, можно разделить на те, в которых наиболее важным является растворимость вещества, которым нужно пропитать и на те где важно сродство растворенного вещества к полимерной матрице.

В первом случае важно различать два подмеханизма, первый из которых фокусируется на растворении активного вещества в сверхкритической жидкости и последующем внедрении его в полимерной матрице после стравливания давления. К сожалению, часто растворенное вещество имеет низкое сродство к матрице, и внедренные в него активные вещества перекристаллизовываются

без молекулярно-дисперсной системы. Второй из названных механизмов использует высокие коэффициенты распределения вещества между жидкой фазой и полимерной матрицей, к которой активное вещество имеет высокое сродство. При этом получают модифицированные в полимерной матрице лекарственные препараты, красители и металлоорганические соединения [52–56].

Полимеры взаимодействуют со сверхкритическими флюидами не только при температурах выше  $T_{пл}$ , но и с полимерами в стеклообразном состоянии. При взаимодействии сверхкритический флюид растворяется в полимерной матрице, ее набухание и температура стеклования снижается в результате пластификации [57, 58]. Благодаря последнему обеспечивается более легкое проникновение активного вещества между запутанными полимерными цепями и большее количественное применение в матрице. Закрытое таким образом активное вещество имеет ограниченное высвобождение из готового продукта, что нашло свое практическое применение в производстве препаратов с контролируемым временем высвобождения активных веществ. В процессе пропитки очень важно правильно подобрать компоненты матрицы, которые должны набухать сверхкритической жидкостью, и активные вещества, которые должны в ней растворяться [59–65].

### 3. Вспенивание

Пористые структуры являются распространенным материалом, используемый в полимерной промышленности. По этой причине были проведены исследования по использованию сверхкритических флюидов для производства таких материалов. Особый интерес представляют вспененные биополимеры, такие как полимолочная кислота или поликапролактан, которые можно использовать для создания временных каркасов тканей в медицине [66–68]. В этом методе используется полимер, который подвергается воздействию жид-

костей в сверхкритических условиях, что вызывает пластификацию полимерной матрицы и снижает температуру стеклования и плавления. После стравливания  $\text{CO}_2$  улетучивается, а термодинамическая нестабильность определяет пересыщение растворенного диоксида углерода в полимерной матрице, и происходит зародышеобразование пор [69]. К сожалению, у этого метода есть ограничения, так как взаимодействие между сверхкритическим  $\text{CO}_2$  и полимерной матрицей ограничивается только низкотемпературными или полукристаллическими областями [70, 71]. Одним из самых больших преимуществ вспененных полимеров, полученных с помощью сверхкритических растворителей, является очень хороший контроль морфологии получаемых структур, ограничение использования органических растворителей, проведение процессов в мягких условиях, что снижает деградацию биологических соединений, таких как белки или полисахариды [72-74]. Кроме того, важным аспектом является снижение расхода экологически небезопасных соединений; например, гидрохлорфторуглероды, используемые в производстве пористых материалов [75]. К сожалению, проведение процесса вспенивания с использованием жидкостей в сверхкритических условиях еще плохо изучен. Однако быстрое развитие технологий и знаний позволяет лучше понять сам процесс, что также приводит к лучшему контролю размера и характеристик структуры в пористых материалах.

#### 4. Полимеризация

Полимеризация в сверхкритических условиях представляет собой интересную альтернативу традиционному методу полимеризации в органических растворителях. Сверхкритический  $\text{CO}_2$  легко удаляется после полимеризации, а в случае радикальной полимеризации наблюдается незначительная передача цепи по сравнению с органическими растворителями [76-78]. Большинство полимеров нерастворимы в сверхкритическом диоксиде углерода, за исключе-

нием аморфных полисилоксанов и фторполимеров. В случае проведения процесса полимеризации в сверхкритических условиях легче контролировать морфологию частиц и влажность получаемого продукта. Высокая диффузионная способность и высокий массоперенос, а также низкая вязкость сверхкритического диоксида углерода значительно снижают гель-эффект при полимеризации. Отсутствует локальный перегрев и деградация уже сформированных полимерных цепей. Процесс полимеризации, осуществляемый в сверхкритических условиях, характеризуется лучшей кинетикой и получением полимеров с большей молекулярной массой, чем обычно получаемые в органических растворителях. К сожалению, низкая растворимость полимеров в СКФ  $\text{CO}_2$  требует использования большего количества стабилизаторов; однако для уменьшения их количества в сверхкритические условия можно добавлять небольшие количества органических растворителей [79-84].

При обзоре доступной литературы по сверхкритическим методам в полимерной промышленности следует обратить внимание на возросший в последние годы интерес к таким полимерам, как полиметилметакрилат [85–89], полистирол, полимолочная кислота [58, 90-93], поликапролактан [68, 94-96] или полиэтиленоксид [97, 98]. С другой стороны, также СКФ очень часто используют при полимеризации, вспенивании и производстве пленок и композитов [99]. Исследования, которые могут быть проведены в будущем в этой области, вероятно, будут сосредоточены на взаимосвязи между сложными термодинамическими свойствами и поведением полимеров, и условиями процесса, такими как температура, давление или теплообмен. Интересным направлением развития является изучение управляемой полимеризации в сверхкритических условиях и процессов старения полимерных матриц в результате длительного действия сверхкритического диоксида углерода. Однако из-за небольшого числа центров, изучающих реакции полимеров в сверхкритических условиях, развитие этой темы идет медленно. Чрезвычайно важным

по-прежнему остается понимание основных взаимосвязей между сверхкритическими флюидами и полимерами, их взаимодействия и кинетики процессов, поскольку современные модельные достижения условий зависимости от температуры, давления и времени не в состоянии полностью описать экспериментальные данные правильным образом [83, 100–109]. Однако прогресс в использовании сверхкритических жидкостей будет обусловлен необходимостью сокращения использования экологически токсичных органических растворителей и спросом на эти технологии в медицинской [110], фармацевтической [111], косметической и пищевой промышленности [2, 7, 97, 112, 113].

### 1.3 Полимерные смеси

Основной целью смешивания полимеров является получение дешевых, легкодоступных и коммерчески жизнеспособных продуктов с уникальными свойствами. Смешивание полимеров представляет собой обширный и неограниченный предмет интереса, который требует самого пристального внимания как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Смеси полимеров зачастую обладают улучшенными свойствами по сравнению с входящими в их состав полимерами. Смешивание различных полимеров является одним из наиболее важных промышленных инструментов для получения более эффективного и привлекательного продукта. Получение полимерных смесей позволяет улучшить свойства исходных полимеров, повысить прочность, эластичность и технологичность. Например, добавление более прочных термопластов к каучукам может улучшить их прочностные свойства, а добавление каучуков к термопластам может повысить их упругость.

Ниже приведены некоторые задачи которые ставятся при создании полимерных смесей:

1. Создание материалов с желаемыми свойствами и с минимально возможными затратами.
2. Создание полимерных смесей пригодных для вторичной переработки и способных к биоразложению.
3. Приготовление смесей полимеров для утилизации и переработки полимерных отходов.
4. Улучшение технологичности, консистенции продукта и уменьшение количество брака основного целевого полимера.

Для достижения требуемых свойств смешивают полимеры, различающиеся по свойствам и химическому строению. Смешивание происходит в различных смесителях при больших механических нагрузках. Чаще всего при смешивании полимеров получаются неоднородные смеси, которые легко расслаиваются. Термин несовместимость был введен для полимеров, которые не могут образовывать однородные смеси. Полимеры, образующие гомогенные смеси с хорошими механическими свойствами, называются совместимыми.

Смешиваемость отдельных полимеров всегда считается ключевым фактором для классификации смесей полимеров. Смешиваемость – это способность смеси образовывать единую фазу в определенном диапазоне температур, давлений и составов. Термин смешиваемость описывает гомогенность полимерных смесей при определенной температуре. На него могут влиять различные факторы, такие как морфология, межмолекулярное взаимодействие, кристаллическая фаза и поверхностное натяжение. О смешиваемости полимерных смесей можно судить по различным факторам, таким как химическая структура, молекулярно-массовое распределение и молекулярная структура компонентов, которые могут быть подтверждены светорассеянием, рассеянием рентгеновских лучей и рассеянием нейтронов. Используя второй закон термодинамики, можно прокомментировать

совместимость двух полимеров с учетом фактора энтропии, участвующего в этом по уравнению (1) [114-124].

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии,  $\Delta H$  - изменение энтальпии,  $\Delta S$  - изменение энтропии,  $T$  - абсолютная температура и  $M$  - перемешивание.

Термин совместимость отражает взаимную растворимость полимеров, образование через них истинного раствора. Однако существование таких полимерных пар крайне мала.

#### Совместимые полимерные смеси

Свободная энергия Гиббса и энтальпия смешения отрицательны для совместимых смесей. Однородность достигается по крайней мере в наномасштабе, если не в молекулярном масштабе. Температура стеклования ( $T_{ст}$ ) играет важную роль в смешиваемых смесях. Исходный компонент имеет свои собственные значения  $T_{ст}$ , которые изменяются и проявляются с новым значением после смешивания с другими полимерами; например, полистирол и полифениленоксид, полиэтилентерефталат с полибутилентерефталатом и полиметилметакрилат с поливинилиденфторидом являются некоторыми важными полностью смешиваемыми полимерными смесями. Стоит отметить, что перед смешиванием любого полимерного компонента необходимо учитывать важные химические и физические совместимости, чтобы получить полностью смешиваемые полимерные смеси [125, 126].

#### Несовместимые полимерные смеси

Наиболее отличительными чертами этих смесей являются их различная морфология и неоднородный матричный состав. Эти смеси имеют четкую границу поверхности раздела фаз, грубую морфологию и плохую адгезию между фазами компонентов смеси. Таким образом, чтобы сделать их подходящими для определенных задач, очень важна совместимость, которую можно повысить с помощью компатибилизаторов. Компатибилизация делает

смеси двух полимеров более стабильной, а лучшая морфология смешанной фазы достигается за счет лучшего взаимодействия между двумя несмешивающимися полимерами. Одной из важных проблем, связанных с такими смесями, является температура стеклования ( $T_{ст}$ ).  $T_{ст}$  не является резким, и обычно встречается более одного значения. В смесях бинарных полимеров существует два значения  $T_{ст}$ , поскольку компоненты не смешиваются, поэтому они в некоторой степени сохраняют свои собственные значения  $T_{ст}$ . Примеры полностью несмешивающихся систем полимерных смесей включают полистирол и полибутадиев, полиэтилентерефталат и поливиниловый спирт и смеси поливинилиденфторид и полимолочная кислота [142]. В этих продуктах четко выделяются фазы обоих компонентов, так как они не смешиваются, хотя их физические свойства несколько отличаются от исходных.

Сегодня можно с уверенностью сказать, что опасения по поводу ухудшения свойств гетерофазных полимерных смесей в процессе эксплуатации необоснованны. Возможное ухудшение свойств полимерных смесей из-за их несовместимости закономерно выражается в снижении устойчивости к старению. На сегодняшний день не известен случай, когда старение полимерной смеси происходило бы быстрее, чем старение ее компонентов. Эта точка зрения преобладает с 1970-х гг., когда рост производства смесевых материалов стал значительно опережать темпы роста производства полимеров в целом.

#### **1.4 Анализ методов смешения полимеров**

Для приготовления полимерных смесей можно использовать несколько методов [128]. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. Краткое

описание некоторых возможных методов приготовления полимерных смесей представлено ниже.

### 1. Смешивание расплава

Это один из наиболее широко используемых способов получения полимерных смесей без примесей [128]. Для обработки и расплавления отдельных компонентов используются специальные устройства (экструдеры, смесители) и устройства для регулирования температуры. Сырье подается в смесительную камеру для получения однородной смеси всех сырьевых материалов. Температуру повышают до желаемого предела, и все добавленные материалы, следовательно, плавятся. Помимо состава компонентов, условия процесса, такие как продолжительность смешивания, рабочая температура и давление, также важны для достижения желаемых свойств смеси. Этот метод обычно считается хорошим методом, за исключением того факта, что иногда он оказывается слишком дорогим, а полученная смесь полимеров может быть неоднородной и приводит к механически менее эффективным продуктам [128].

### 2. Мельничное смешивание и техника смешивания мелкодисперсного порошка

Простой прямолинейный метод, при котором компоненты смешиваются путем измельчения. Для этого используются различные виды фрезерных устройств и шлифовальных машин. Сырье измельчается до мельчайшего порошка, который затем смешивается до достижения однородности на микроуровне. Затем продукт подвергается дополнительным операциям для получения желаемых продуктов из смеси полимеров [129,130]. Смеситель Master Mixer, широко используется для механического смешивания полимерных ингредиентов и, таким образом, подходит для создания полимерных смесей [130].

### 3. Смешение растворов

Это один из самых простых доступных методов, который очень распространен в производстве. В этом методе смесь отливается из обычного растворителя, и этот метод включает следующие этапы:

- 1) Выбираются для смешивания желаемые компоненты
- 2) Выбранные полимеры растворяют в определенном растворителе. Выбор растворителя играет важную роль в данном методе.
- 3) Смесь растворов продолжают перемешивать в течение определенного периода времени, чтобы получить однородный раствор.
- 4) При необходимости добавляются связующие и компатибилизаторы.
- 5) Полученный продукт собирается в конце процесса, либо удалением растворителя, либо путем добавления осадителя.

Единственным ограничением этого метода является несовместимость полимерного компонента и отделение растворителя от продукта, поскольку остаточный растворитель может ухудшить объемные свойства смеси и нанести вред организму человека, так как большинство растворителей токсичны [131,132].

### 4. Смешение в эмульсиях

Эмульсии имеют особое значение в полимерной промышленности. Они используются для стабильного диспергирования (эмульсионной фазы) полимерных частиц на микроуровне в какой-либо диспергирующей среде (обычно воде). Этим методом производились пластмассовые смеси, упрочненные каучуком. Для получения смесей данным методом полимеры должны быть в латексной или эмульсионной форме. Затем их необходимо смешать. Процесс смешивания очень важен, так как он обеспечивает гомогенную эмульсию микроразмеров и распределение дискретных фаз [133, 134].

## 1.5 Переработка полимеров по методу RESS

Процесс RESS (Rapid expansion of supercritical solutions) впервые он был использован в патенте Смита и Уолша в 1984 году. В данном процессе сверхкритическая жидкость является растворителем. Затем проводят соосаждение веществ распылением смеси через отверстие микронного размера при атмосферном давлении. При этом сверхкритический растворитель, переходит в газообразное состояние, которое уже не способно растворять содержащиеся в нем вещества. В результате этого перехода происходит быстрое уменьшение плотности и растворимости СКФ, а, следовательно, и осаждение частиц [135-138]. Данный метод был открыт больше ста лет назад [139], однако лишь в последние десятилетия его начали подробно изучать и применять в решении реальных производственных задач [140-149].

К сожалению, этот метод имеет некоторые ограничения в использовании, так как немногие вещества обладают хорошей растворимостью в наиболее часто используемом сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Кроме того, активное вещество образует ядро, а вещество, образующее оболочку, должно растворяться в этом растворителе. Чтобы обойти эти проблемы, используют другие сверхкритические органические растворители или добавляют небольшое количество в качестве соразтворителя. Кроме того, большой проблемой является сложный контроль над морфологией и количеством закрытого активного вещества. Этой проблемы удалось избежать путем сверхкритического осаждения носителя на предварительно приготовленные капсулы действующего вещества, чаще всего с использованием псевдооживленного слоя [114-118, 150-152].

На рисунке 1.2 показана схема установки для процесса RESS [153]: насытитель для растворения полимера, теплообменник и насос для перехода вещества в СК состояние и сопловое устройство. Данный метод требует

внимательного контроля, для обеспечения монодисперсности и воспроизводимости характеристик получаемого продукта.

В зависимости от термодинамических условий (давления и температуры), вида расширительного сопла и природы диспергируемого материала и растворителя можно получить мелкодисперсную пудру, волокна, пленки, а также высокопористую пену.

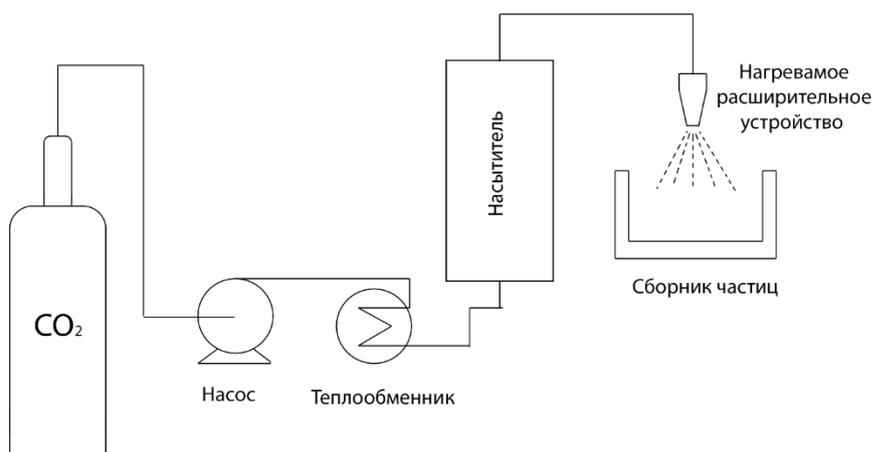


Рисунок 1.2 – Схема осуществления RESS модификации

## 1.6 Метод сверхкритического флюидного антирастворителя

В процессах формирования частиц, микронизации и инкапсуляции в основном используются сверхкритические флюиды [154–160]. Несмотря на их различия, для осуществления этих процессов они используют одну и ту же термодинамическую основу и методы производства. Сверхкритическая жидкость используется либо в качестве растворителя, как в методе быстрого расширения в сверхкритическом растворе (RESS), либо в качестве растворенного вещества, которое производит частицы из газонасыщенного раствора (PGSS). Также существует вариант осуществления процесса, в котором сверхкритическая жидкость является антирастворителем, благодаря чему происходит осаждение новых частиц (сверхкритический

антирастворитель (SAS) (Supercritical antisolvent processing).) [161–168]. Эти методы все чаще используются в промышленности, поскольку они позволяют очень хорошо контролировать размер образующихся частиц и захватывать в них активные вещества, которые чувствительны к различным условиям реакции, таким как высокие температуры или действие определенных растворителей. Для полного понимания и управления вышеуказанными процессами важно иметь подробные знания о термодинамическом формировании фазовых равновесий в смесях. По этой причине они не получили широкого применения в промышленности, так как исследования в этих направлениях еще только разрабатываются. Пока наибольший вклад в это направление внесли только фармацевтическая промышленность в разработке лекарств, пищевая и косметическая промышленность [169–179].

Принцип данного метода достаточно прост: вначале осуществляется растворение предполагаемого к диспергированию материала в подходящем для него жидком и чаще всего органическом растворителе; затем этот раствор вводится в контакт со сверхкритической флюидной средой (антирастворитель), плохо растворяющей или вообще не растворяющей перерабатываемый материал. В итоге, в одном из вариантов реализации этого метода получают две фазы: с одной стороны, состоящая в основном из сверхкритического флюидного антирастворителя с некоторой концентрацией жидкого органического растворителя, а с другой фаза, представленная главным образом жидким раствором диспергируемого материала в органическом растворителе и важной концентрацией сверхкритического флюидного антирастворителя. Жидкий раствор ввиду растворения в нем некоторой части сверхкритического флюидного антирастворителя, расширяется. Как следствие, растворяющая способность жидкого органического растворителя по отношению к диспергируемому материалу падает и формируется условия для осаждения этого материала в виде

кристаллов или частиц. При этом, следует отметить, что необходимое для осаждения материалов расширение жидкого растворителя не является существенно энергозатратным и осуществляется по пути не грозящему термической деградацией диспергируемого материала. Тогда как и то и другое является достаточно проблемным, когда необходимое для осаждения расширение раствора инициируется лишь простым нагреванием. [171, 181].

Варьируя условиями в реакторе (давление, температура, наличие вибрации и т.д.) можно достигать более или менее быстрого осаждения исходного продукта в виде мелкодисперсных частиц.

### **1.7 Модификации метода сверхкритического флюидного антирастворителя**

Микронизация с использованием сверхкритической жидкости в качестве антирастворителя имеет несколько вариантов модификации: SAS (Supercritical Anti-Solvent), GAS (Gas Anti-Solvent), SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids), ASES (Aerosol Solvent Extraction System). Однако на многочисленные публикации в этой области [171, 182-189] при описании данных модификаций зачастую нет единой трактовки. И нередко предлагается применять ко всем модификациям метода сверхкритического флюидного антирастворителя единую аббревиатуру SAS [190-193].

Базовым вариантом является SAS. Этот процесс основан на предположении, что растворимость ранее растворенного твердого вещества в органическом растворителе уменьшается с увеличением количества сверхкритической жидкости в органическом растворителе. Образование дисперсных частиц происходит путем кристаллизации за счет реакции между органическим растворителем и антирастворителем [194]. При этом происходит процесс диффузии антирастворителя в фазу органического растворителя, а затем испарение органического растворителя в

антирастворитель. Процесс SAS ограничен способностью отделять полученные твердые вещества от используемых растворителей. Размер и форма получаемых частиц зависят от типа используемых веществ, параметров процесса, процентного содержания и разделения растворителя и антирастворителя. Схема реализации данного метода представлена на рисунке 1.3.

Метод PGSS (Particles from Gas-Saturated Solution) - это процесс, в котором активные вещества не должны растворяться в сверхкритической жидкости; однако они должны поглощать его в значительных количествах, даже до 40%. На начальном этапе смешивают сверхкритическую жидкость и растворы оболочечного вещества и активного вещества в ядре будущих микрокапсул. На следующем этапе полученную ранее смесь расширяют до атмосферного давления с помощью сопла. В результате этого сверхкритическая жидкость расширяется и испаряется, увеличивая эффект распыления и быстро набирая избыточное тепло. Все это позволяет растворенному веществу практически мгновенно затвердевать.

В результате вышеперечисленных операций получается порошок микронных размеров с контролируемым распределением по размерам [195-197]. Процесс PGSS является наиболее широко используемым методом сверхкритического флюидного антирастворителя в промышленности [198]. Процесс осуществляется в относительно мягких условиях, благодаря которым можно использовать вещества, чувствительные к высоким температурам и окислению [199, 200].

Метод ASES является усовершенствованием базового метода SAS. Схема реализации метода ASES представлена на рисунке 1.4. Он основан на распылении раствора диспергируемого материала через сопло в емкость, содержащий сверхкритическую жидкость. При распылении и растворении сверхкритического флюида в каплях жидкости происходит увеличение объема

и одновременно снижается растворяющая способность жидкого растворителя. Из-за чего происходит резкое увеличение пересыщения, что приводит к осаждению мелких частиц одинакового размера [201].

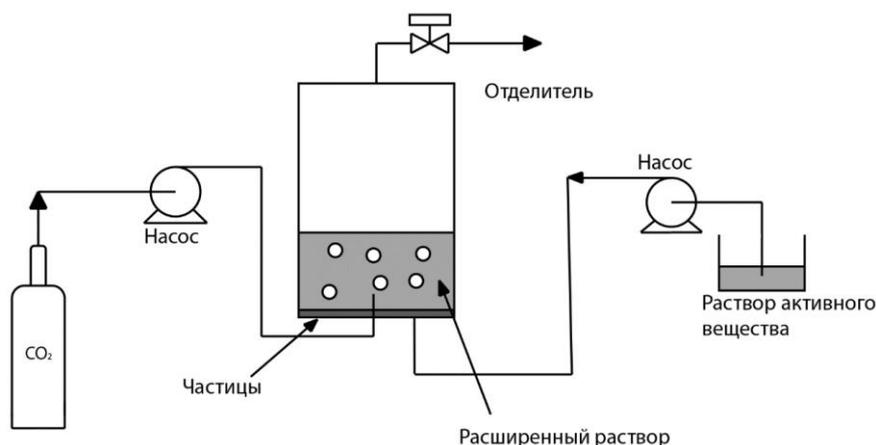


Рисунок 1.3 – Схема осуществления SAS/GAS модификации [181]

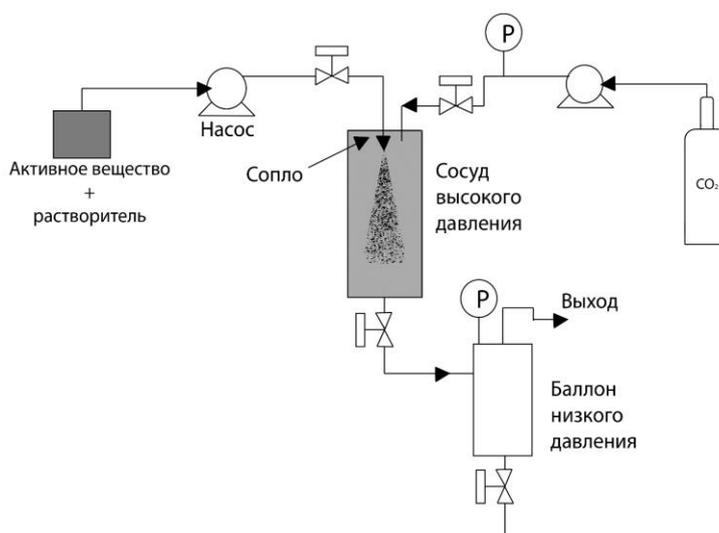


Рисунок 1.4 – Схема осуществления ASES модификации [181]

Для модификации SEDS предусмотрено более интенсивное перемешивание сверхкритической флюидной среды с раствором диспергируемого материала в органическом растворителе, что приводит к желаемой интенсификации массообмена. В данной модификации сверхкритическая флюидная среда

выполняет роль не только антирастворителя, но и способствует повышению качества распыления. Сверхкритический флюид и раствор диспергируемого вещества, проходят через коаксиальное сопло (сопло с двумя соосными проходами для каждой из фаз). Высокая скорость потока антирастворителя дробит раствор диспергируемого вещества в органическом растворителе на очень мелкие капли. Данная модификация впервые была разработана в университете Бредфорда [203]. Похожий вариант модификации был разработан также в университете Канзаса [204], отличие лишь в том, что в этом случае конструкция сопла способна образовывать еще и звуковые волны, что разбивает частицы раствора еще на более мелкие капли (порядка 1 нм). Схема реализации метода SEDS представлена на рисунке 1.5.

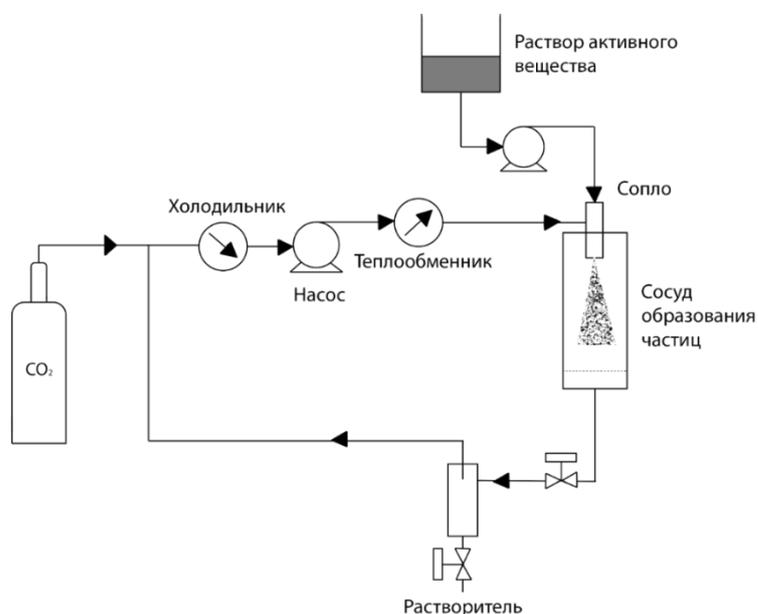


Рисунок 1.5 – Схема осуществления SEDS модификации [181]

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристики используемых в работе веществ

В качестве объектов исследования были выбраны смеси различных термопластов и эластомеров, отличающиеся между собой полярностью, и являющиеся термодинамически несовместимыми. Ниже приведены свойства исходных полимеров.

#### 2.1.1 Сополимер этилена с винилацетатом

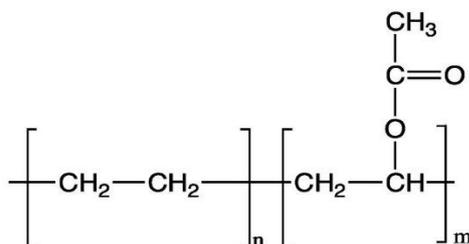


Рисунок 2.1 – Структурная формула СЭВА

СЭВА (ТУ 20.16.10-211-00203335-2017) – сополимер этилена с винилацетатом, производства ПАО «Казаньоргсинтез». Сэвилен является прозрачным и эластичным, обладает повышенной адгезией к различным материалам. Этот материал нетоксичен, устойчив к старению.

Свойства СЭВА в основном зависят от содержания винилацетата. С увеличением содержания винилацетата кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, твердость и теплостойкость снижаются, а плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются. Характеристики различных марок СЭВА приведены в таблицах 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики различных марок СЭВА

Наименование показателя	Значение		
	СЭВА 11306-075	СЭВА 11507-375	СЭВА 11808-1750
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	930-936	940-950	945-955
Массовая доля винилацетата	10-14	21-24	26-30
Прочность при разрыве, МПа	9,8	4,5	-
Относительное удлинение при разрыве, %	600	600	-
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	99	82	75
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	43,1	17,6	8,7
Степень кристалличности, %	16,6	8,9	5,3

## 2.1.2 Полиэтилен

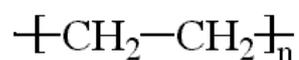


Рисунок 2.2 – Структурная формула полиэтилена

ПЭВД 15303-003 (ГОСТ 16337-77) – полиэтилен высокого давления, производство ПАО «Казаньоргсинтез». Технические характеристики полиэтилена представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики ПЭВД 15303-003

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	918-922
Прочность при разрыве, МПа	13,7
Относительное удлинение при разрыве, %	600
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	108
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	72,1
Степень кристалличности, %	35,6

ПЭ 5118QM (ТУ 2211-145-05766801-2008) – линейный полиэтилен низкой плотности (высокого давления) является продуктом газофазной полимеризации этилена. Производство ПАО «Нижнекамскнефтехим». Технические характеристики полиэтилена представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики ПЭ 5118QM

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	916-920
Прочность при разрыве, МПа	30
Относительное удлинение при разрыве, %	500
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	130-132
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	70,3

ПЭНД 2НТ22-12 (ТУ 2243-176-00203335-2007) – полиэтилен низкого давления производства ПАО «Казаньоргсинтез», который соответствует требованиям, приведенным в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики ПЭНД 2НТ22-12

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	958-965
Прочность при разрыве, МПа	17
Относительное удлинение при разрыве, %	750
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	134,21
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	220,8

### 2.1.3 Полипропилен

ПП 01030 «Бален» (ГОСТ/ТУ: 2211-074-05766563-2015 с изм.1) – гомополимер пропилена, производства ПАО «Уфаоргсинтез».

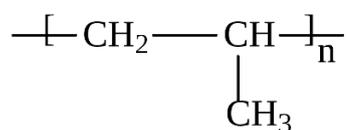


Рисунок 2.3 – Структурная формула полипропилена

Полипропилен 01030 имеет высокую стойкость к термоокислительному старению, повышенную устойчивость к выцветанию и моющим средствам, улучшенные технологические и антистатические свойства. Предназначен для изготовления литьем и экструзией изделий технического и бытового назначения, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, игрушек. Характеристики данного термопласта приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики ПП 01030

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	900
Показатель текучести расплава	2,4-3,7
Прочность при разрыве, МПа	24-36
Относительное удлинение при разрыве, %	200-400
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	160-168
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	92,27

#### 2.1.4 Поликарбонат

Поликарбонат PC-010U (ТУ 2226-173-00203335-2007 изм. 1-5) – сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов. Производство ПАО «Казаньоргсинтез».

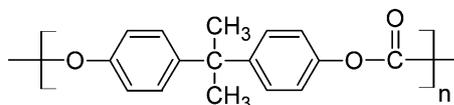


Рисунок 2.4 – Структурная формула поликарбоната

Технические характеристики поликарбоната марки PC-010U представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Характеристики PC-010U

Наименование показателя	Значение
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 23°C	1200
Прочность при разрыве, МПа	70
Относительное удлинение при разрыве, %	120
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , °C	230-240
Теплота плавления Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	43,1

## 2.1.5 Поливинилхлорид

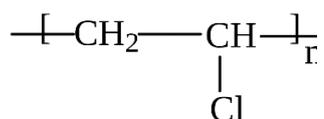


Рисунок 2.5 – Структурная формула поливинилхлорида

ПВХ ПШС-М (ТУ 20.16.30-001-44323690-2022) – пластикат поливинилхлорида марки ПШС-М, производства ООО «ТРИАЛХИМ», г. Уфа. Пластикат ПШС предназначен для пропитки сеток и тканей из полиэфирных, базальтовых, стекловолоконных и других нитей для придания им негорючих и антистатических свойств.

## 2.1.6 Этилен-пропиленовый каучук

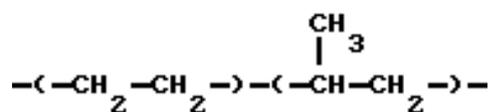


Рисунок 2.6 – Структурная формула поликарбоната

СКЭПТ-50 (ТУ 38.103252-92) –сополимерный этилен-пропиленовый каучук производства ПАО «Уфаоргсинтез». Производят данный каучук способом сополимеризации этилена, дициклопентадиена и пропилена.

Каучук СКЭПТ-50 применяется при изготовлении термопластичных эластомеров и резинотехнических изделий с особыми свойствами, ремней, шлангов, изоляции проводов и кабелей, прорезиненных тканей. Характеристики данного каучука приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7 – Характеристики СКЭПТ-50

Наименование показателя	Значение
Вязкость по Муни ML 1+4 (100 °С) без вальцевания	46-55
Условная прочность при растяжении с техуглеродом марки П-324, кг/см <sup>2</sup>	190
Относительное удлинение при разрыве, %, не более	350

### 2.1.7 Органические растворители

Органические растворители, применяемые в данной работе:

**Толуол** (ТУ 2631-065) – марки «особо чистый», поставлен компанией «База №1 Химических Реактивов» (Россия).

Толуол представляет собой бесцветную, прозрачную, легко воспламеняющуюся жидкость с характерным запахом, нерастворим в воде, растворим в ацетоне, смешивается в любых соотношениях с абсолютным спиртом и эфиром. Плотность - 0,867 г/см<sup>3</sup>. Показатель преломления - 1,4969.

**Дихлорметан** (ГОСТ 9968-86) - представляет собой растворитель для большинства пластиков, прозрачная легкоподвижная и легколетучая жидкость с характерным для галогенпроизводных запахом.

Поставлен компанией «База №1 Химических Реактивов» (Россия). Хлористый метилен обладает свойством с легкостью растворять различные органические соединения: пластмасса, каучук и т. д.

**Ксилол** (ГОСТ 9410-78) - прозрачная жидкость с характерным бензиновым запахом, не имеющая цвета. Важная особенность заключается в способности растворять органические вещества, при этом сама жидкость отличается стойкостью к воде. Поставлен компанией «База №1 Химических Реактивов» (Россия)

**N-метилпирролидон** (NMP) – является универсальным растворителем с превосходной растворяющей способностью и низкой токсичностью. Это про-

зрачная бесцветная жидкость со слегка аминоподобным запахом. NMП растворим в воде и большинстве органических растворителей и имеет температуру кипения 202°С.

### 2.1.8 Сверхкритический антирастворитель

Сверхкритический антирастворитель применяемый в данной работе:

**Диоксид углерода** с чистотой 99,0 % (ГОСТ 8050-85) — бесцветный газ (в нормальных условиях), почти без запаха (в больших концентрациях с кислотным «содовым» запахом), с химической формулой  $\text{CO}_2$ . Приобретен у компании Техгазсервис (Россия). Плотность при нормальных условиях 1,98 кг/м<sup>3</sup>. Характеристики СК  $\text{CO}_2$  приведены в таблицах 2.8, 2.9 и в рисунке 2.7.

Таблица 2.8 – Критические параметры диоксида углерода

Наименование показателя	Значение
Критическая температура, К	304,14
Критическое давление, МПа	7,378
Критическая плотность, кг/м <sup>3</sup>	467,8

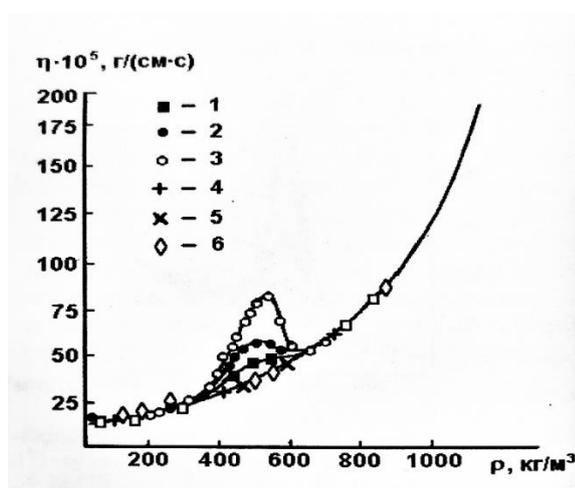


Рисунок 2.7 – Динамическая вязкость сверхкритического диоксида углерода: 1)  $T=307,75$  К; 2)  $305,35$  К; 3)  $304,25$  К; 4)  $313,15$  К; 5)  $323,15$  К; 6)  $348,15$  К.

Таблица 2.9 – Параметры сверхкритического диоксида углерода

Давление, МПа	T, °C	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, Па·с
8	40	277.90	2.1927e-05
15	40	780.23	6.8461e-05
25	40	879.49	8.7855e-05
15	60	604.09	4.5881e-05
25	60	786.55	7.0160e-05

## 2.2 Приготовление полимерных композиций

### 2.2.1 Смешение в расплаве

Приготовление полимерных смесей различных составов (табл. 2.8) производили в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» смесительного оборудования фирмы Brabender «Plasti – Corder® Lab-Station» (Германия). Режимы смешения (температура, скорость и время смешения) указаны в таблице 2.10. После заполнения смесительной камеры соответствующими полимерами их перемешивали в течение 3-5 минут, после чего смесь извлекали из смесительной камеры и листовали на холодных вальцах.

Таблица 2.10 – Режимы смешения полимерных смесей в расплаве

Смесь полимеров	Температура смешения, °C	Скорость вращения роторов, об/мин	Время смешения, мин
ПЭВД-153/ СЭВА-118, СЭВА-113/СЭВА-115	150	60	5
СЭВА-113/ ПК-010U	255	60	3
ПЭ 5118QM / ПК-010U	255	60	3
ПЭНД 2НТ22 12/ СКЭПТ	150	60	5
ПП 01030 «Бален»/ СКЭПТ	175	60	5
ПВХ/ПЭ 5118QM	150	60	3

### 2.2.2 Смешение с использованием сверхкритического диоксида углерода

Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенной для смешения и диспергирования смесей полимеров по методу SEDS, представлена на рисунке 2.8.

Лабораторная установка состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, систем подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе и антирастворителя, ячейки осаждения и системы сбора частиц. Подача растворов смесей полимеров в органическом растворителе (4-% раствор полимера) (2) и  $\text{CO}_2$  (1) осуществляется плунжерными насосами фирмы THAR (США) (4, 5). Цилиндрическая емкость из нержавеющей стали объемом 1 литр используется в качестве ячейки осаждения (10). Давление в ячейке измеряется с помощью манометра и регулируется регулятором обратного давления (11). Впрыскивание жидкого раствора и подача сверхкритического диоксида углерода происходят одновременно через коаксиальное сопло (рис.2.9) (9). При этом, раствор полимеров в органическом растворителе подается по внутреннему отверстию, а сверхкритический  $\text{CO}_2$  по внешнему кольцевому зазору. Для сбора частиц на дне реактора устанавливается металлическая подложка. Оставшийся после эксперимента органический растворитель собирается в сепараторе (12) для повторного использования.

Таблица 2.11 – Органический растворитель, используемый в методе SEDS

Смесь полимеров	Растворитель
ПЭВД-153/СЭВА-118, СЭВА-113/СЭВА-115	Ксилол
СЭВА-113/ПК-010U	Дихлорметан/толуол
ПЭ 5118QM /ПК-010U	Дихлорметан/толуол
ПЭНД 2НТ22 12/СКЭПТ	Дихлорметан/толуол
ПП 01030 «Бален»/СКЭПТ	Дихлорметан/толуол
ПВХ/ПЭ 5118QM	Дихлорметан/толуол
ПЭТФ	N-метилпиролидон

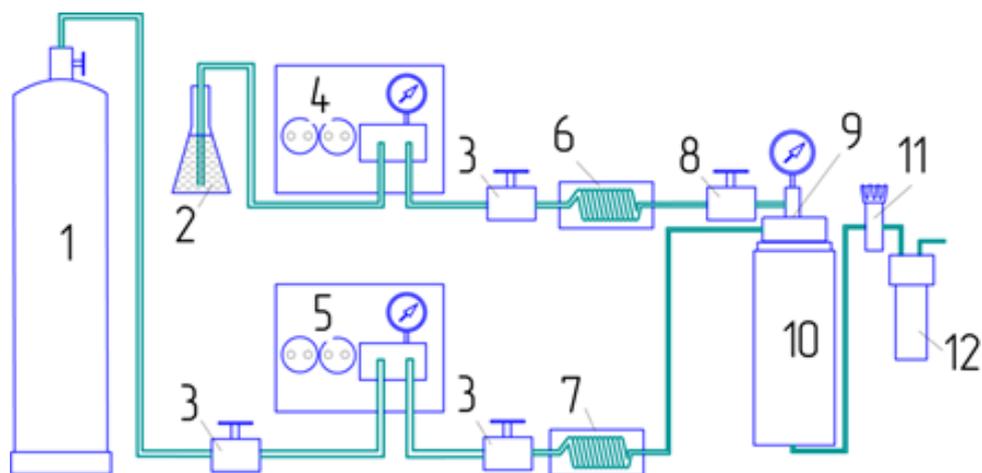


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS 1 – баллон с  $\text{CO}_2$ , 2 – емкость для раствора «исследуемое вещество – органический растворитель», 3 – вентиль, 4 – насос подачи раствора, 5 – насос подачи  $\text{CO}_2$ , 6 – нагреватель раствора, 7 – нагреватель  $\text{CO}_2$ , 8 – вентиль на линии подачи раствора в сопло, 9 – коаксиальное сопло, 10 – реактор, 11 – регулятор обратного давления, 12 – сепаратор

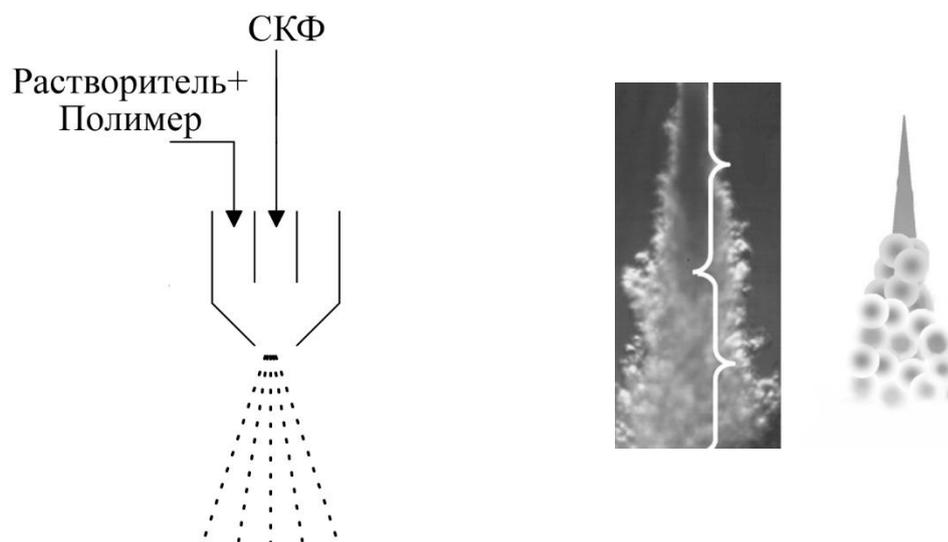


Рисунок 2.9 – схема коаксильного сопла и струи через коаксильное сопло в сверхкритических условиях (8,5 МПа, 40 °С,  $\varnothing=80$  мкм) [158]

### 2.2.3 Прессование

Образцы для испытаний получали прессованием на гидравлическом прессе УТ-30RS по ГОСТ 12019-66 в форме пластин: 100×100 мм и толщиной 1 мм. Для этого материал поместили в ограничительную рамку размером

100x100 мм, которая в свою очередь находилась на лавсановой подложке между двумя стальными пластинами. Собранный таким образом форму с образцом установили на нижнюю плиту прессы, после чего опускали верхнюю подвижную плиту для создания давления. Далее проводили предварительный нагрев в течение 5 минут. После этого образец формовали в течение 5 минут под давлением 100 кгс/см<sup>2</sup> при температурах, указанных в таблице 2.12. По истечению данного времени производили охлаждение в течении 30 секунд без снятия нагрузки. Затем охлаждение отключали, поднимали верхнюю плиту, и готовую пластину извлекали из ограничительной рамки.

Таблица 2.12 – Температурные режимы прессования полимерных смесей

Смесь полимеров	Температура прессования, °С
ПЭВД-15303-003/ СЭВА-118	150
ПЭНД/СКЭПТ	150
ПП/СКЭПТ	175
СЭВА-113/ПК	250
ПЭ 5118QM /ПК-010U	250
ПВХ/ПЭ	160

## 2.3 Методы испытаний и исследований образцов

### 2.3.1 Физико-механические испытания

Образцы в виде двусторонних лопаток вырубали из пластин испытуемых материалов с помощью штанцевого ножа с острозаточенным под определенным углом лезвием и вырубного прессы с рычажным приводом. Полученная лопаточка должны иметь ровную поверхность без дефектов. Перед испытанием было проведено измерение толщины и ширины рабочей части образца в 3 местах. Для дальнейших расчетов прочности использовали среднее арифметическое значения толщины и ширины рабочей части лопаток.

Упруго-прочностные свойства оценивали согласно ГОСТ 11262-76 по показателям условной прочности при разрыве и относительного удлинения

при разрыве, которые определялись на разрывной машине TeST GmbH модель 112.5 kN (Германия) при скорости 50 мм/мин. Прочность при разрыве определили в рамках требований ASTM D 882.

Разрушающее напряжение при разрыве определяется как отношение усилия, при котором происходит разрушение образца, к площади поперечного сечения рабочей части образца до разрыва.

В качестве результата испытания принимается среднее арифметическое для ряда образцов. Испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 12423-66 при температуре  $20\pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50\pm 5\%$ .

### 2.3.2 Исследование кинетики кристаллизации и превращение фаз

Исследование кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) DSC-200 TA с программным обеспечением Pyris. Скорости нагрева и охлаждения составляло  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Исследовали смеси полимеров, полученные традиционным способом (смешением в расплаве), так и диспергированием в среде сверхкритического диоксида углерода по методике, описанной в работе [219].

### 2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Полученная в результате диспергирования смесь полимеров анализируется методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора AURIGA Cross Beam (Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX.

### 2.3.4 Определения показателя текучести расплава

Измерение показателя текучести расплава производилось на приборе для измерения индекса расплава термопластов ИИРТ-5М. Испытания проводилась для вторичного полиэтилена при температуре 190 °С, нагрузке 5 кг, и диаметре капилляра 2мм. Отрезки экструдированного материала отбирались каждые 60 секунд.

### 2.3.5 Рентгеноструктурные исследования

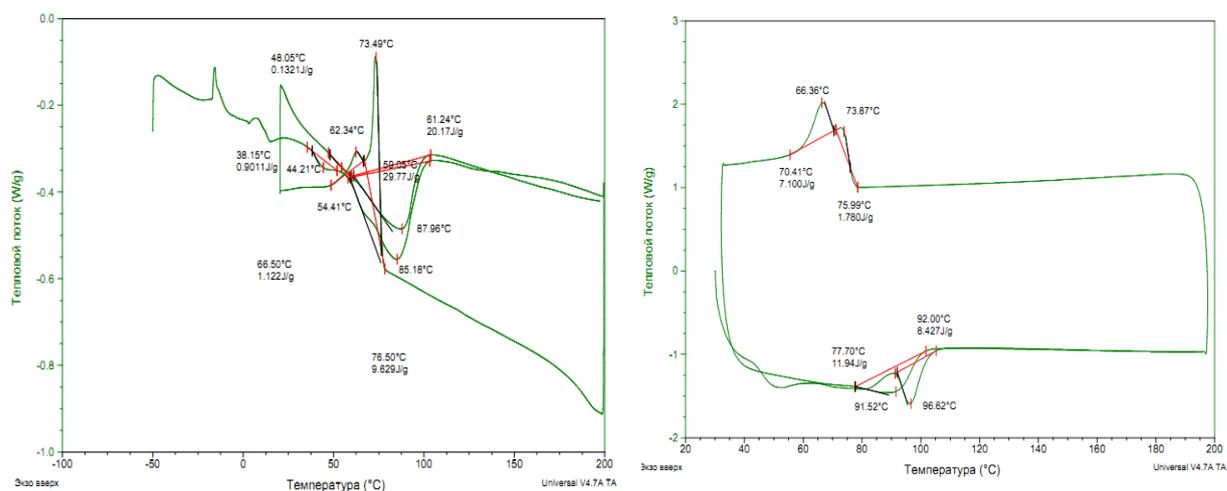
Исследования по определению степени кристалличности проведены на порошковом дифрактометре XRD-7000S, материал мишени – Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), рабочий ток – 30 мА, рабочее напряжение – 30 кВ; пошаговый режим сканирования, шаг – 0.05°, время экспозиции – 5 с. Съемка образцов осуществлялась при комнатной температуре, предобработка образцов не проводилась.

## ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиолефинов

#### 3.1.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом

При изучении процессов плавления и кристаллизации смесей СЭВА (имеющих небольшую разницу в содержании винилацетатных звеньев) с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии, было обнаружено, что при получении смешением и диспергированием по методу SEDS, в отличие от смешения в расплаве, реализуется система с повышенным модулем упругости и степенью структурной упорядоченности, выраженной возрастанием удельной теплоты плавления и соответственно степени кристалличности по сравнению с аддитивными значениями [206]. Диаграммы одной из смесей показаны на рисунках 3.1. (а), (б).



а)

б)

Рисунок 3.1 – Кривые ДСК смесей СЭВА113(30%)/СЭВА115(70%), полученные диспергированием по методу SEDS – (а), смешением в расплаве – (б)

Результаты всех исследований кривых ДСК объединены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Температура и теплота плавления смесей полимеров, полученных методом ДСК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS	
	Т <sub>пл.</sub> °С	Суммарное Q <sub>пл.</sub> Дж/г	Т <sub>пл.</sub> °С	Суммарное Q <sub>пл.</sub> Дж/г
СЭВА-113 (30%)/ СЭВА-115 (70%)	96,62 82(два пика)	11,94	85,18 (один пик)	29,77
СЭВА-113 (70%)/ СЭВА-115 (30%)	96,89 78,57 (два пика)	25,00	90,10(один пик)	30,30
СЭВА-113 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	92,61 71,25(два пика)	16,25	90,11 66,1(два пика)	19,93
ПЭВД-153 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	106,51 73,63(два пика)	24,72	98,35 69,43(два пика)	50,60

Необходимо отметить, что в смеси СЭВА113 (30%)/СЭВА115 (70%), полученной смешением в ксилоле теплота плавления составила 22,4 Дж/г, которая также ниже теплоты плавления смеси, полученной смешением по методу SEDS.

### 3.1.2 Исследование степени кристалличности смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, полученных методом SEDS.

Для подтверждения увеличения степени кристалличности смесей были проведены рентгеноструктурные исследования. Были проанализированы смеси, полученные при смешении по методу SEDS и показавшие наибольшую теплоту плавления. Исследования проведены на порошковом дифрактометре XRD-7000S.

Результаты исследований представлены на рисунках 3.2–3.6, в которых сперва приводится значение степени кристалличности образца, рассчитанное в программе TOPAS V4.2, затем значение, рассчитанное в пакете OriginPro 8 по методике Аггарвала и Тилля [207]. В данной методике, степень кристалличности  $a_k$  рассчитывается по формуле (2):

$$a_k = \frac{I_k}{I_k + I_a} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $I_k$  – интегральная интенсивность кристаллической фазы полимера,  $I_a$  – интегральная интенсивность аморфного гало.

В образцах помимо аморфного гало и кристаллической фазы полимеров наблюдаются пики благородных металлов – Ag или Au, поэтому также приведены результаты поиска по базе данных ICDD PDF-4. Наличие в образцах третьей фазы приводит к завышенным значениям степени кристалличности при расчете в программе TOPAS.

Для смесей СЭВА-113/СЭВА-115 программа TOPAS дает значение кристалличности  $a_k=34\%$ , а расчет в пакете OriginPro показал результат:  $a_k=24\%$ .

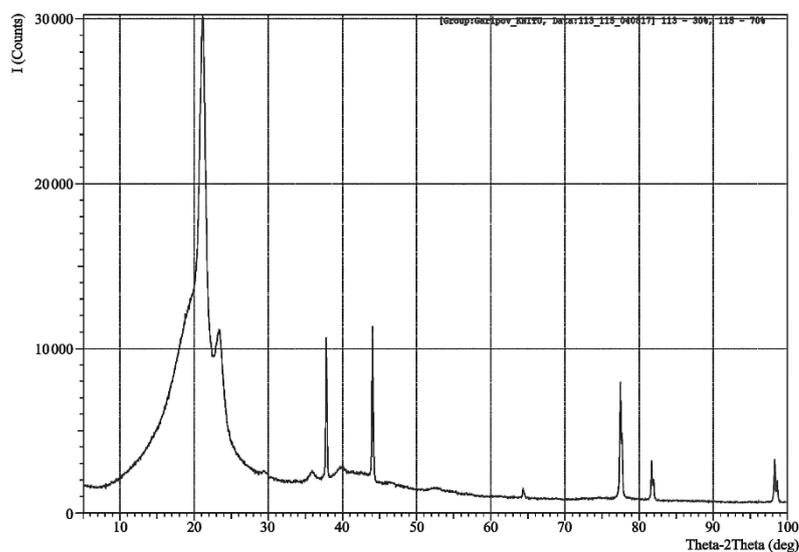


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма смеси СЭВА-113 (30%)/СЭВА-115 (70%) в программе TOPAS

На рисунках 3.4 и 3.6 показано, что пять дифракционных пиков смесей СЭВА-113(30%)/СЭВА-115(70%) и ПЭВД-153(50%)/СЭВА-118(50%) совпадают по положениям и интенсивностям с пиками как с Au, так и с Ag.

Для смесей ПЭВД-153/СЭВА-118 программа TOPAS дает значение кристалличности  $a_k=36\%$ , а расчет в пакете OriginPro показал результат  $a_k=28\%$ .

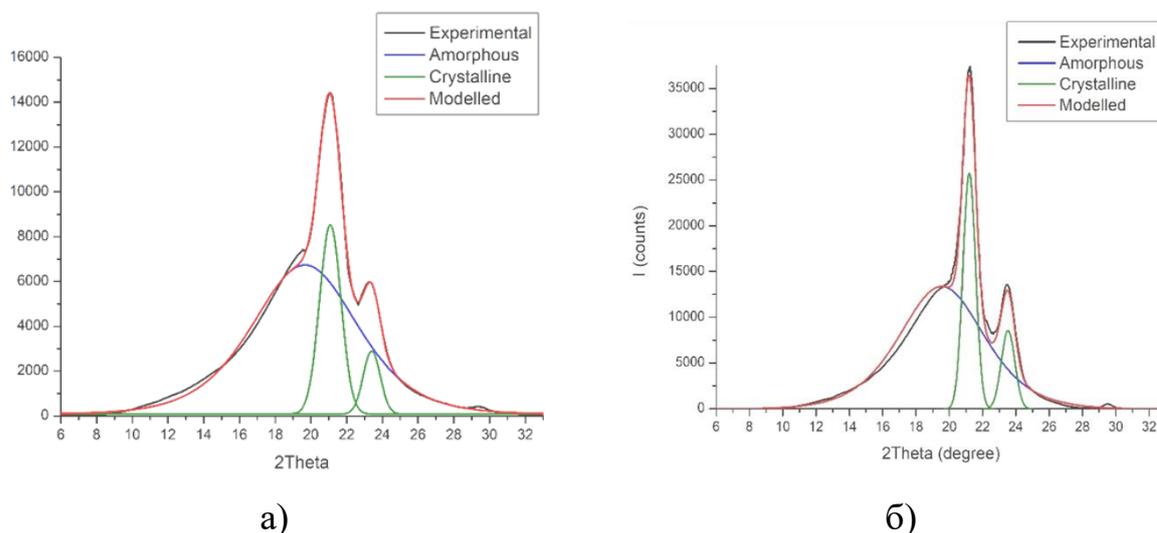


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы смесей СЭВА-113 (30%)/СЭВА-115 (70%) – (а), ПЭВД-153 (50%) – СЭВА-118 (50%) – (б) в программе OriginPro. Черным цветом изображены экспериментальные данные после сглаживания и вычитания фона и  $K_{\alpha}$ -линии; красным – модельная дифрактограмма (сумма кривых синего и зеленого цветов); зеленым – кристаллические пики, аппроксимированные гауссовыми функциями; синим – аморфное гало, аппроксимированное асимметричной двойной сигмоидальной функцией

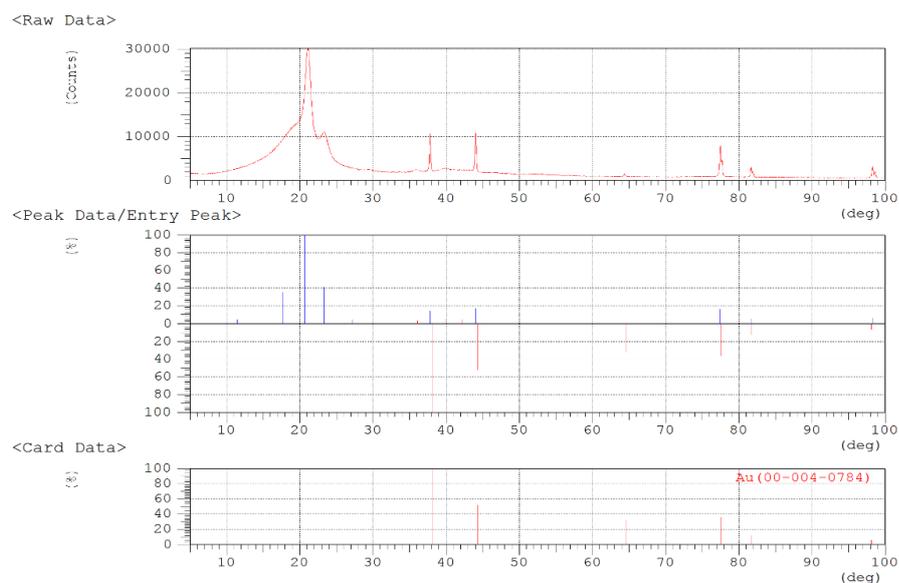


Рисунок 3.4 – Идентификация фаз смеси СЭВА-113(30%)/СЭВА-115(70%). Верхний график – дифрактограмма исследуемого образца; нижний – дифракционные пики Au из базы данных ICDD; центральный – сравнение дифракционных пиков исследуемого образца с базой данных

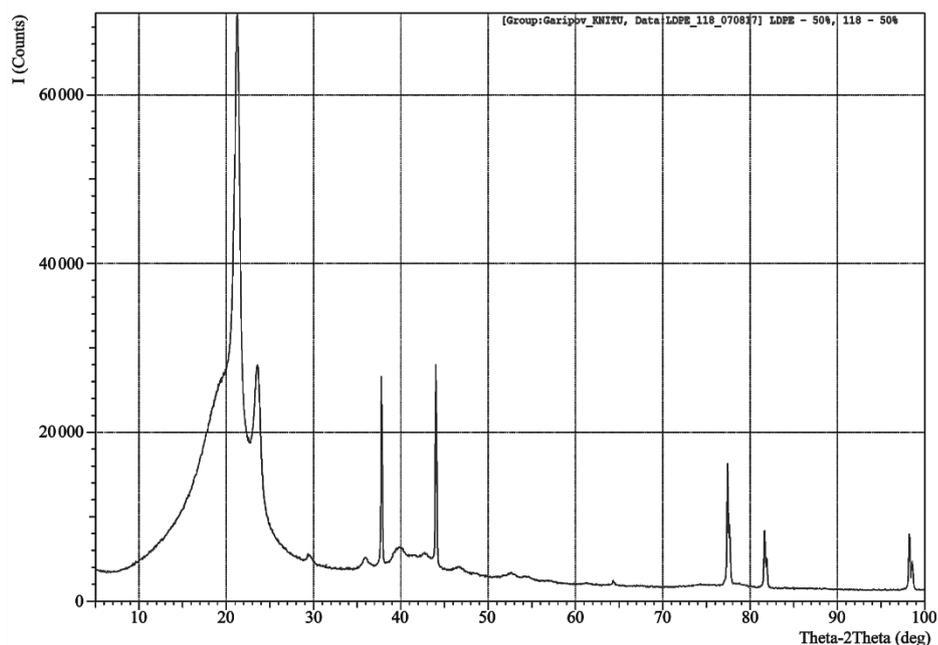


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма смеси ПЭВД-153 (50%)/СЭВА-118 (50%) в программе TOPAS

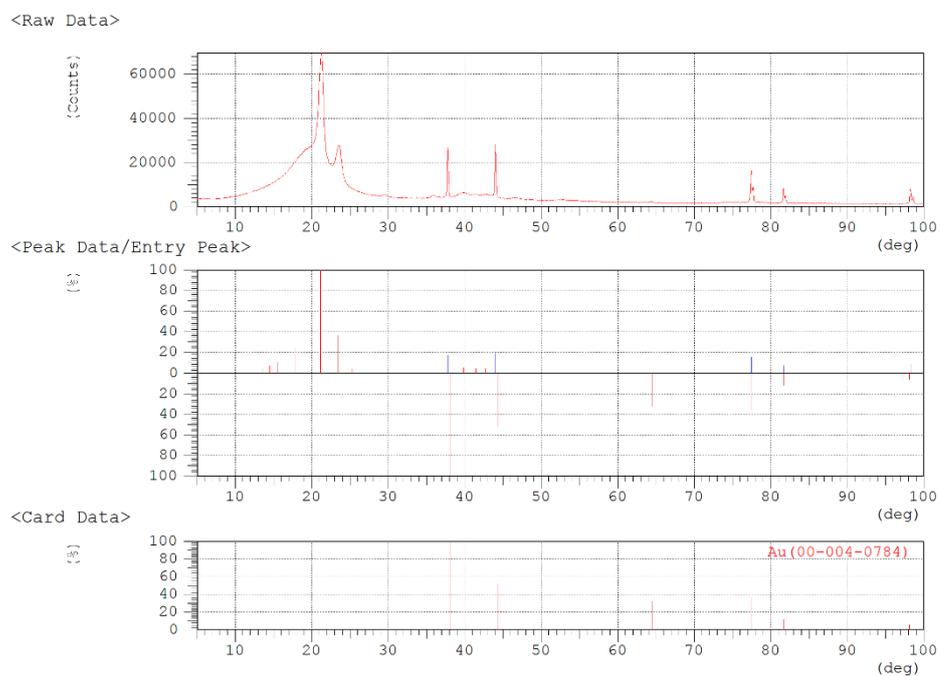


Рисунок 3.6 – Идентификация фаз смеси ПЭВД-153 (50%)/СЭВА-118 (50%). Верхний график – дифрактограмма исследуемого образца; нижний – дифракционные пики Au из базы данных ICDD; центральный – сравнение дифракционных пиков исследуемого образца с базой данных

Представленные исследования подтверждают повышение степени кристалличности смесей, полученных при смешении по методу SEDS.

3.1.3 Изучение физико-механических свойств смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, полученных методом SEDS

Повышение структурной упорядоченности должно, несомненно, привести к росту деформационно-прочностных свойств, полученных смесей. Для доказательства высказанного предположения были проведены физико-механические испытания изучаемых смесей. Результаты показаны в таблице 3.2 и на рисунке 3.7.

Таблица 3.2 – Результаты физико-механических испытаний смеси

Состав смеси	Смешение по методу SEDS		Смешение в расплаве	
	Условная прочность на разрыв $\sigma_r$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %	Условная прочность на разрыв $\sigma_r$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$ , %
СЭВА-113 (30%)/ СЭВА-115 (70%)	9,00	1430	7,35	660
СЭВА-113 (70%)/ СЭВА-115 (30%)	13,50	730	11,51	727
СЭВА-113 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	9,30	720	7,70	550
ПЭВД-153 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	7,81	485	5,70	239

При анализе данных таблицы 3.2 можно сделать вывод о том, что для всех исследуемых смесей физико-механические показатели композиций, полученных смешением по методу SEDS, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве. Особенно следует отметить композиции СЭВА-113(30%)/СЭВА-115(70%) и СЭВА-118(50%)/ПЭВД-153(50%), где относительное удлинение возрастает более чем в 2 раза, а прочность при разрыве на 30%.

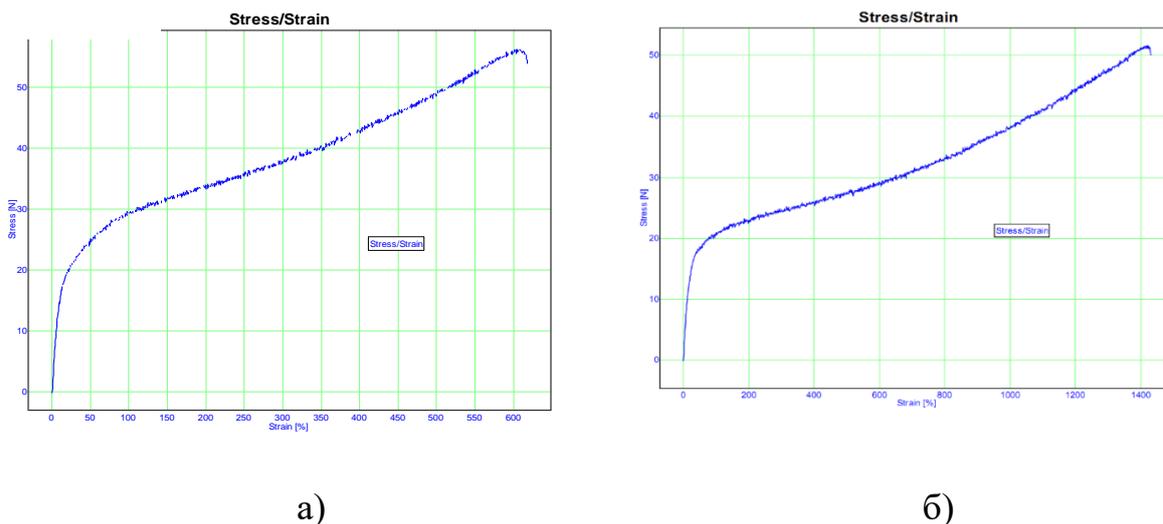


Рисунок 3.7 – Диаграмма испытаний прочности на разрыв смеси СЭВА113 (30%)/СЭВА115 (70%): а) - смешение в расплаве, б) - смешение по методу SEDS

### 3.2. Влияние способа смешения на структуру и свойства термоэластопластов на основе полиолефинов

Термоэластопласты (ТЭП) являются материалами, сочетающими в себе высокие прочностные свойства и эластичность, как у резин, и способность к вторичной переработке как у термопластов. Смесевые термоэластопласты получают путем смешения термопласта с эластомером [208-210]. Однако, данные материалы существенно уступают традиционным резинам в прочности, и особенно в остаточной деформации. Но из-за их низкой стоимости и способности к вторичной переработке, смесевые ТЭП нашли широкое применение в современном мире. В связи с этим была поставлена задача получения термоэластопластов на основе СКЭПТ и ПЭНД в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . При совмещении СКЭПТ с такими полимерами, как ПП и ПЭ, значительно улучшаются физикомеханические свойства, адгезионная прочность к металлу, а также термостабильность композиций [211].

### 3.2.1 Изучение диаграмм ДСК смесей этилен-пропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS

Были изучены кривые ДСК для исходных компонентов. Первоначально был выбран следующий режим диспергирования по методу SEDS: давление – 8 МПа и температура – 40 °С.

При анализе диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПЭНД (рис. 3.8 (а)), мы наблюдаем наличие пика при  $t=133$  °С, с  $Q_{пл}=188,5$  Дж/г. При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается также один пик при  $t=134$  °С, при этом  $Q_{пл}=220,8$  Дж/г.

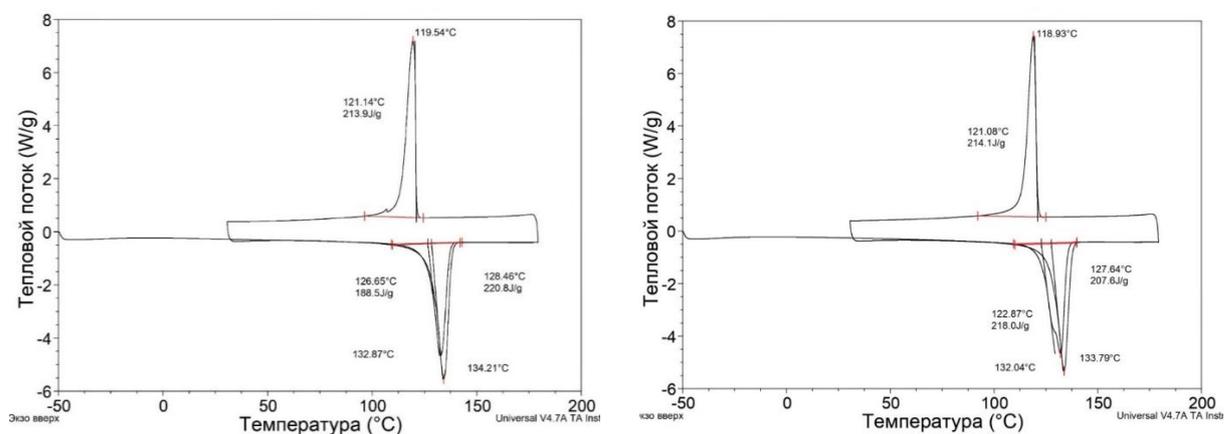


Рисунок 3.8 – Кривые ДСК для исходного полиэтилена – (а) и полученного диспергированием по методу SEDS – (б)

При изучении диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПЭНД, полученного диспергированием в рамках метода СКФ антирастворителя (рис. 3.8 (б)) мы видим наличие одного пика плавления при температуре 134 °С с теплотой плавления 207,6 Дж/г, что превышает теплоту плавления исходного полимера. При кристаллизации и повторном плавлении появляется также один пик при  $t=132$  °С, при этом  $Q_{пл}=218,0$  Дж/г, что близко к значению исходного полимера.

Следует отметить, что при реализации процесса SEDS происходит увеличение удельной теплоты плавления ПЭНД по сравнению с промышленным аналогом, что говорит об увеличении степени кристалличности.

При анализе диаграммы «плавления-кристаллизации-плавление» исходного СКЭПТ (рис. 3.9 (а)), мы наблюдаем наличие очень небольшого пика при температуре 77 °С, с теплотой плавления 1,68 Дж/г, который говорит о практически отсутствующей кристаллической фазе. При охлаждении не наблюдается ни каких существенных пиков и перегибов, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации СКЭПТ. При повторном нагревании также не наблюдается никаких изменений в характере кривой, что говорит об отсутствии кристаллической фазы.

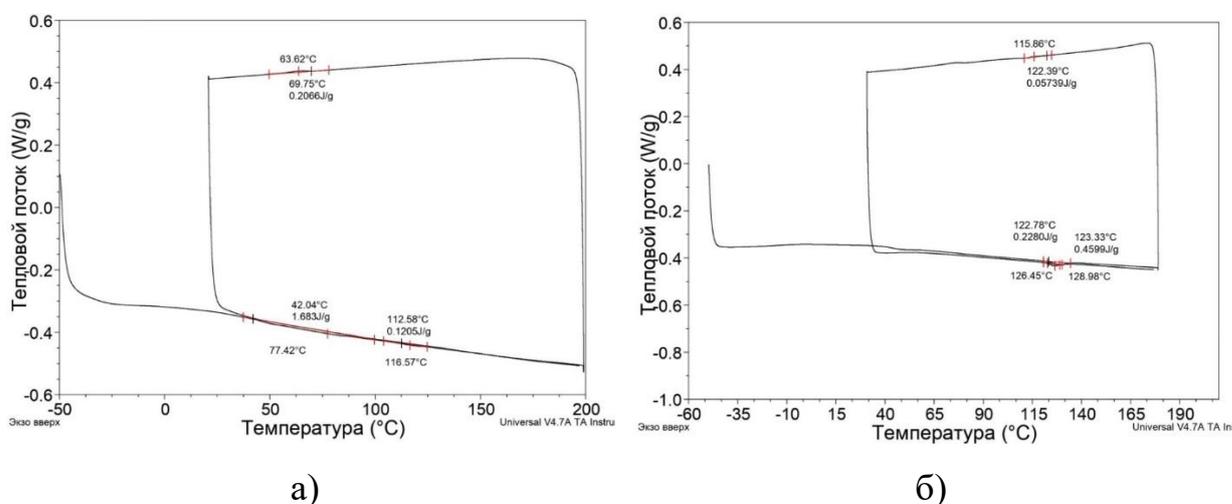


Рисунок 3.9 – Кривая ДСК для СКЭПТ исходного – (а), и полученного диспергированием по методу SEDS – (б)

При изучении диаграммы плавления СКЭПТ, полученного диспергированием по методу СКФ антирастворителя (рис. 3.9 (б)), наблюдается один маленький пик при  $t=129$  °С с  $Q_{пл}=0,46$  Дж/г. При охлаждении наблюдается небольшой пик кристаллизации с теплотой 0,228 Дж/г при температуре 127 °С. При повторном нагревании отсутствуют явные пики плавления.

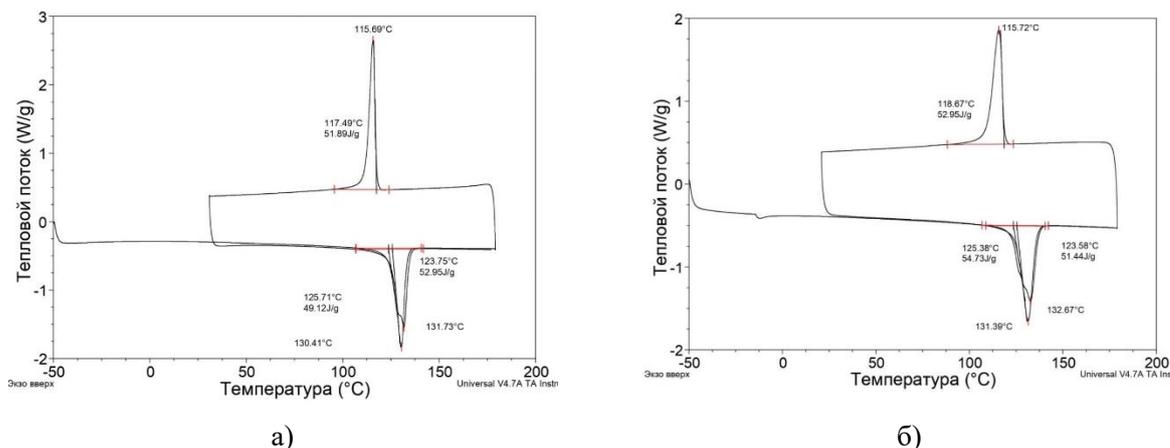


Рисунок 3.10 – Кривая ДСК для смесей ПЭНД(25%)/СКЭПТ(75%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Следующим этапом работы явилось исследование кривых ДСК смесей ПЭНД/СКЭПТ, полученных как смешением в роторном смесителе, так и диспергированием по методу SEDS. Были выбраны смеси с содержанием компонентов 25%, 50% и 75% соответственно.

На диаграмме ДСК смеси ПЭНД (25%)/СКЭПТ (75%), полученной смешением в расплаве (рис.3.10 (а)) наблюдается один пик плавления при  $t=130$  °С с  $Q_{\text{пл}}=52,95$  Дж/г (теплота плавления немного больше аддитивной – 47,13 Дж/г ( $188,5 \cdot 0,25$ )), принадлежащий фазе ПЭНД. При охлаждении смеси и повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 132 °С с теплотой плавления 49,12 Дж/г, также чуть выше аддитивного значения и принадлежащий ПЭНД.

При изучении кривой ДСК этой же смеси (рис.3.10 (б)), диспергированной методом СКФ антирастворителя, наблюдается один пик плавления при  $t=133$  °С с  $Q_{\text{пл}}=1,44$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, теплота немного выше аддитивной – 47,13 Дж/г ( $188,5 \cdot 0,25$ ). При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается один пик при  $t=131$  °С с  $Q_{\text{пл}}=54,73$  Дж/г, что чуть выше аддитивного значения.

Можно сделать вывод, что смесь ведет себя практически одинаково, как при смешении в расплаве, так и при диспергировании в рамках метода SEDS.

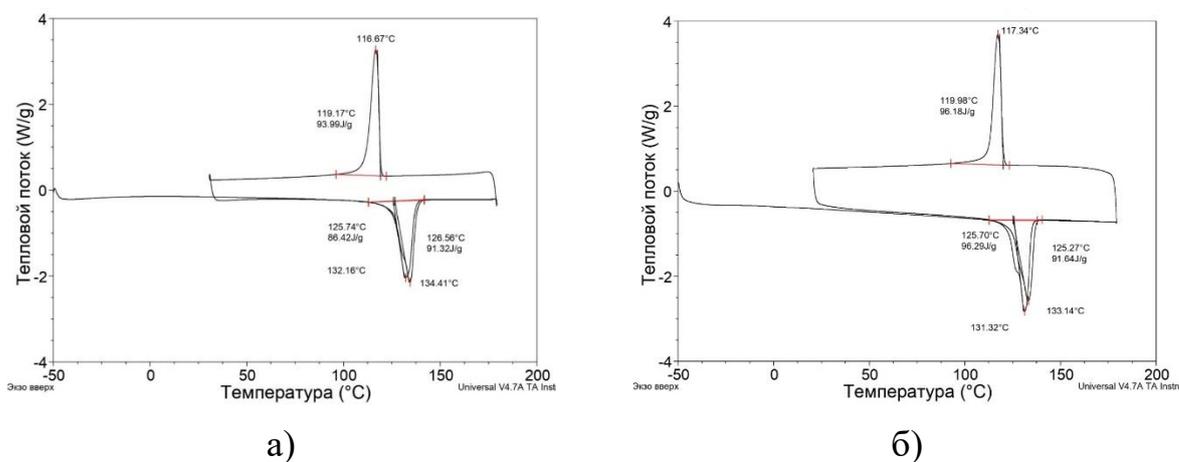


Рисунок 3.11 – Кривая ДСК для смесей ПЭНД(50%)/СКЭПТ(50%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Анализ кривой ДСК смеси ПЭНД (50%)/СКЭПТ (50%), полученной смешением в расплаве (рис.3.11 (а)) показало наличие одного пика при  $t=134$  °С с  $Q_{пл}=91,32$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, причем теплота немного ниже аддитивной – 94,25 Дж/г ( $188,5 \cdot 0,5$ ). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 117 °С, с выделяемой теплотой 93,99 Дж/г также соответствующий фазе ПЭНД. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 132 °С с теплотой плавления 86,42 Дж/г, что также ниже аддитивных значений и также принадлежащий ПЭНД. Можно сказать, что присутствие фазы СКЭПТ препятствует процессу кристаллизации ПЭНД.

На диаграмме ДСК смеси ПЭНД (50%)/СКЭПТ (50%), полученной диспергированием по методу SEDS (рис.3.11 (б)) можно видеть наличие одного пика при  $t=133$  °С с  $Q_{пл}=91,64$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, теплота также немного ниже аддитивной - 94,25 Дж/г ( $188,5 \cdot 0,5$ ). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 117 °С, с выделяемой теплотой 96,18 Дж/г также соответствующий фазе ПЭНД. При повторном нагревании

также наблюдается один пик при температуре 131 °С с теплотой плавления 96,29 Дж/г, что чуть выше аддитивного значения.

Изучение кривой ДСК третьей смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%) показало, что при смешении в расплаве (рис.3.12 (а)) наблюдается один пик при температуре 134 °С с теплотой плавления 159,9Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД. Причем теплота ниже аддитивной – 141,34 Дж/г (188,5·0,75). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 118 °С, с выделяемой теплотой 164,0 Дж/г также соответствующий фазе ПЭНД. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 133°С с теплотой плавления 146,7Дж/г, что чуть выше аддитивного значения.

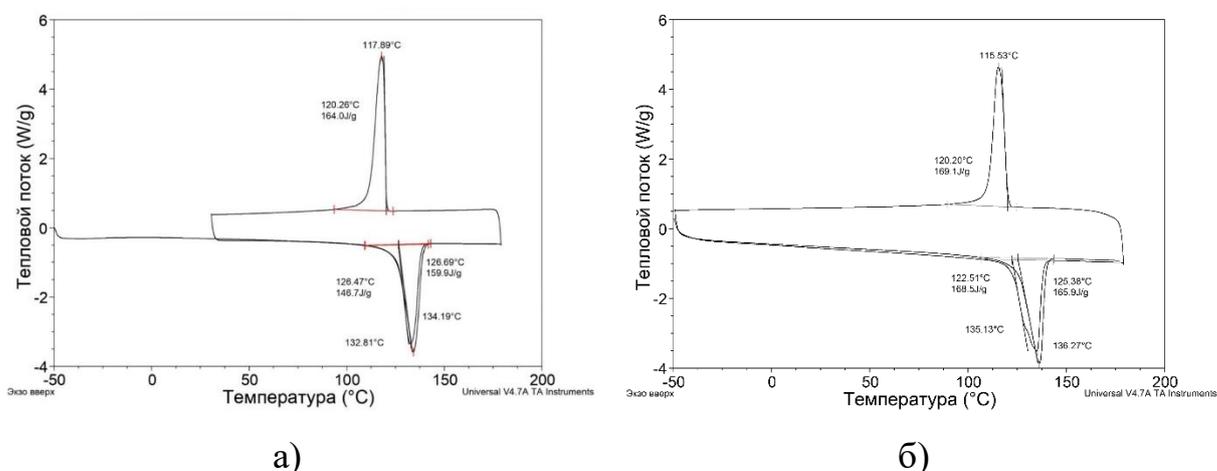


Рисунок 3.12 – Кривая ДСК для смесей ПЭНД(75%)/СКЭПТ(25%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

При анализе кривой ДСК смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%), но полученной по методу SEDS (рис.3.12 (б)), мы видим один пик при температуре 135°С с теплотой плавления 168,5 Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, причем теплота выше аддитивной - 141,34 Дж/г (188,5·0,75). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 116 °С, с выделяемой теплотой 169,1 Дж/г также соответствующий фазе ПЭНД. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 136 °С с теплотой плавления 165,9

Дж/г, что также выше аддитивного значения, то есть структура с повышенной степенью упорядоченности сохраняется даже после термообработки. Из полученных данных можно сказать, что присутствие фазы СКЭПТ при смешении в расплаве препятствует процессу кристаллизации ПЭНД, в отличие от условий метода SEDS.

Так же несомненный интерес представляло изучение влияния режимных параметров осуществления диспергирования по методу СКФ антирастворителя на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров. Для изучения этого вопроса была выбрана следующая смесь: ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%). Диаграммы ДСК показаны на рис.3.13.

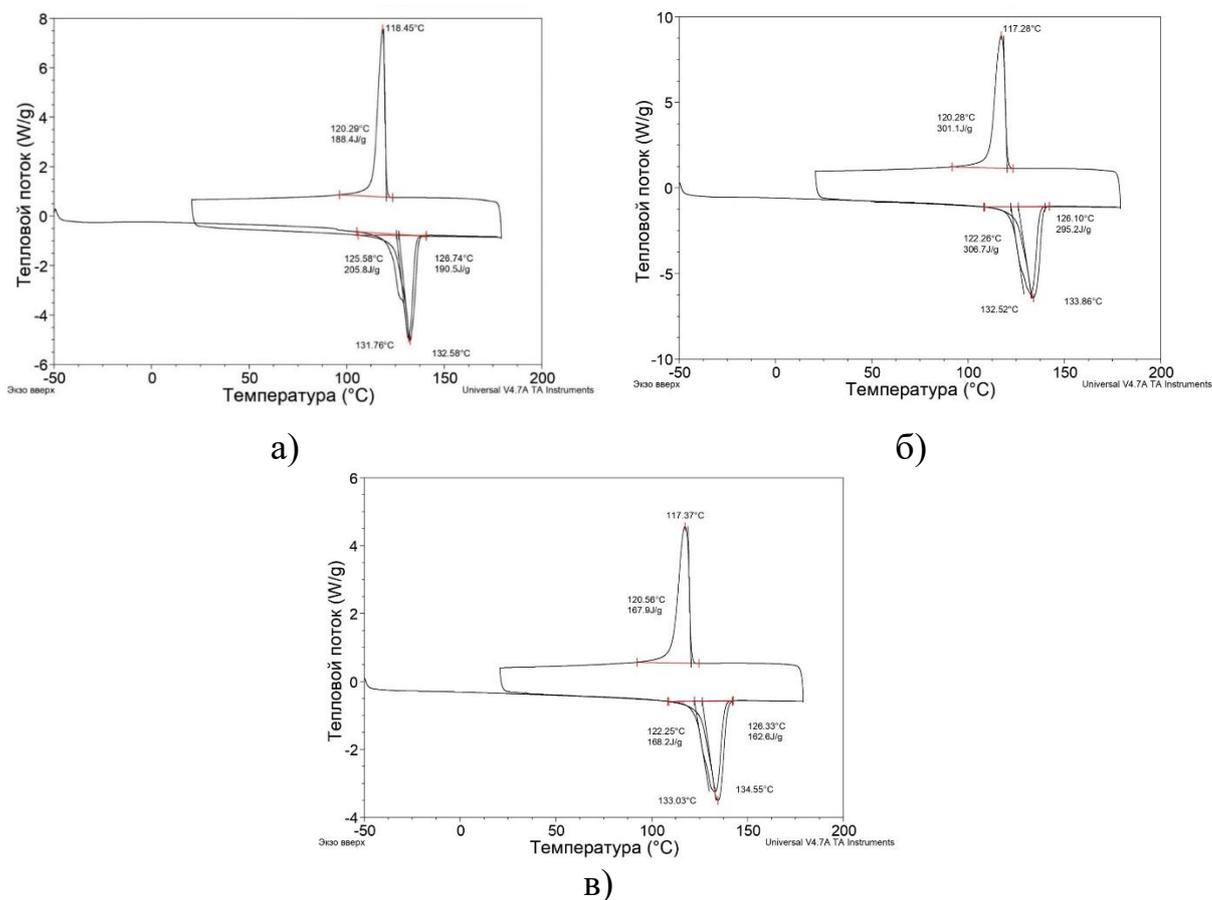


Рисунок 3.13 – Кривая ДСК для смесей ПЭНД(75%)/СКЭПТ(25%), полученных диспергированием по методу SEDS при  $P = 15$  МПа,  $T = 40$  °C – (а), при  $P = 25$  МПа,  $T = 40$  °C – (б),  $P = 15$  МПа,  $T = 60$  °C – (в)

На рис. 3.13 (а) показана кривая ДСК смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 40 °С. Мы видим один пик при  $t=132$  °С с  $Q_{\text{пл}}=205,8$  Дж/г соответствующий фазе ПЭНД, при этом теплота намного выше аддитивной - 141,34 Дж/г ( $188,5 \cdot 0,75$ ). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 118 °С, с теплотой кристаллизации 188,4 Дж/г. При повторном нагревании вновь наблюдается один пик при температуре 133 °С с теплотой плавления 190,5 Дж/г соответствующий фазе ПЭНД, причем теплота также существенно выше аддитивной.

При изучении кривой ДСК смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%), полученной при давлении 25 МПа и температуре 40°С, показанной на рис.3.13 (б) мы видим наличие одного пика при  $t=133$ °С с теплотой  $Q_{\text{пл}}=306,7$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, при этом теплота выше аддитивной (141,34 Дж/г) больше чем в 2 раза. При кристаллизации и повторном нагревании вновь наблюдается один пик при  $t=134$  °С с  $Q_{\text{пл}}=295,2$  Дж/г соответствующий фазе ПЭНД, причем теплота также выше аддитивной почти в 2 раза. Можно сказать, что в данных условиях SEDS создаются условия, благоприятствующие процессу кристаллизации и сохранению структуры при повторном плавлении.

При изучении кривой ДСК смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 60 °С, показанной на рис.3.13 (в), мы видим наличие одного пика при  $t=133$  °С с  $Q_{\text{пл}}=168,2$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭНД, при этом теплота выше аддитивной 141,34 Дж/г. При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается один пик при  $t=135$ °С с  $Q_{\text{пл}}=162,6$  Дж/г соответствующий фазе ПЭНД.

Исходя из полученных значений удельной теплоты для смесей ПЭНД/СКЭПТ (таблицы 3.3 и 3.4) можно утверждать, что для большинства образцов полученных диспергированием в рамках метода SEDS создаются лучшие условия для процесса кристаллизации ПЭНД. Так как удельная теплота для этих смесей выше аддитивных значений и соответственно больше

степень кристалличности (кроме смеси ПЭНД (25%)/СКЭПТ (75%) при  $t=40$  °С,  $P=8$  МПа и чистого СКЭПТ). Данный эффект сохраняется и после термической переработки.

Таблица 3.3 – Удельная теплота плавления смесей ПЭНД/СКЭПТ

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS, $t=40$ , $p=8$ МПа	
	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Суммарная $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
ПЭНД (100%)	132,87	188,5	133,79	207,6
СКЭПТ (100%)	77,42	1,68	128,98	0,459
ПЭНД (25%)/ СКЭПТ (75%)	130,41	52,95	132,67	51,44
ПЭНД (50%)/ СКЭПТ (50%)	134,41	91,32	133,14	91,64
ПЭНД (75%)/ СКЭПТ (25%)	134,19	159,9	135,13	168,5

Полученные результаты исследований кривых плавления ДСК смесей ПЭНД/СКЭПТ представлены в таблице 3.3 и 3.4.

Таблица 3.4 – Удельная теплота плавления смесей ПЭНД/СКЭПТ при разных режимах диспергирования

Состав смеси	Режим процесса, $t$ °С, $P$ МПа	Теплота плавления, $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$	Теплота плавления в расплаве $Q_{пл.}, \text{Дж/г}$
СКЭПТ (25%)/ ПЭНД (75%)	$t=40$ , $P=8$	168,5	159,9
СКЭПТ (25%)/ ПЭНД (75%)	$t=40$ , $P=15$	205,8	
СКЭПТ (25%)/ ПЭНД (75%)	$t=40$ , $P=25$	306,7	
СКЭПТ (25%)/ ПЭНД (75%)	$t=60$ , $P=15$	168,2	

### 3.2.2 Изучение физико-механических свойств смесей этиленпропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS

Следующим этапом работ явилось изучение физико-механических характеристик исследуемых смесей, которые проводили на отпрессованных образцах по методикам, представленных в экспериментальной части. Экспериментальные данные для наглядности объединены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Физико-механические свойства смесей этилен пропиленового каучука и полиэтилена.

Показатели	Смеси полученные по методу SEDS, при P=8 МПа, T=40 °C		Смеси полученные смешением в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СКЭПТ-75% ПЭНД-25%	1,83	100,3	0,98	112,7
СКЭПТ-50% ПЭНД-50%	5,95	28,7	5,85	45
СКЭПТ-25% ПЭНД-75%	15,03	13,7	15,29	33

Таблица 3.6 – Физико-механические свойства смесей этилен пропиленового каучука и полиэтилена при разных режимах диспергирования

Состав смеси	Режим процесса, t °C, P МПа	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СКЭ (75%)	t=40, P=8	15,03	13,7
СКЭПТ (25%) ПЭНД (75%)	t=40, P=15	14,23	10,7
СКЭПТ (25%) ПЭНД (75%)	t=40, P=25	15,43	15,3
СКЭПТ (25%) ПЭНД (75%)	t=60, P=15	15,18	12,5

Из таблицы 3.5 и 3.6 видно, что, для смесей СКЭПТ/ПЭНД прочностные свойства смесей, полученных диспергированием по методу СКФ антирастворителя, равны прочностным свойствам смесей, полученных смешением в роторном смесителе. Это связано с особенностью свойств смесей термопластов

и эластомеров и особенно с методами получения изделий из ТЭП к которым относятся в основном литье под давлением и экструзия. В нашем же случае образцы для физико-механических испытаний были получены прессованием. При испытании образцов, полученных другими методами характеристики материалов должны, в принципе, существенно отличаться.

### 3.2.3 Изучение диаграмм ДСК смесей этилен-пропиленового каучука и полипропилена, полученных методом SEDS

Полимерные смеси, полученные диспергированием по методу СКФ антирастворителя и смешением в роторном смесителе, были изучены с помощью ДСК.

Первоначально были исследованы исходные компоненты, диспергированные по методу SEDS: давление – 8 МПа и температура – 40 °С.

При анализе диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПП (рис. 3.14 (а)), мы наблюдаем наличие пика при  $t=167$  °С с  $Q_{пл}=91,40$  Дж/г. При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается также один пик при  $t=164$  °С с  $Q_{пл}=92,27$  Дж/г.

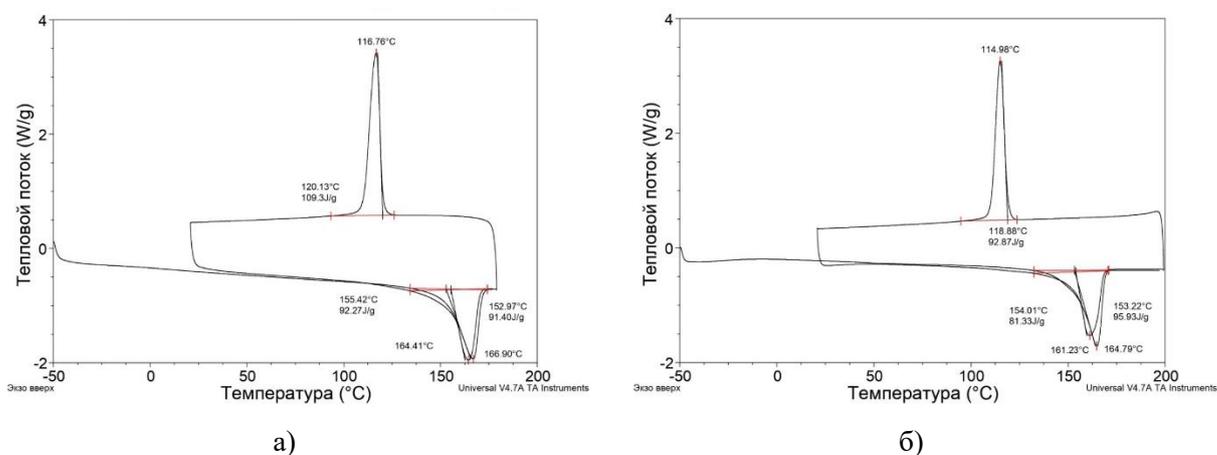


Рисунок 3.14 – Диаграммы ДСК для полипропилена исходного – (а) и полученного диспергированием по методу SEDS – (б)

При изучении кривой ДСК исходного ПП, диспергированного по методу SEDS (рис. 3.14 (б)) мы видим один пик при  $t=165$  °С с  $Q_{пл}=95,93$  Дж/г, что чуть превышает теплоту плавления исходного полимера. При кристаллизации и повторном плавлении виден также один пик при  $t=161$  °С, при этом  $Q_{пл}=81,33$  Дж/г.

При реализации процесса SEDS удельная теплота плавления ПП по сравнению с промышленным аналогом остается примерно на том же уровне.

Диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного СКЭПТ и диспергированного в рамках метода SEDS были представлены в предыдущем пункте 3.2.1 (рис. 3.9).

Следующим этапом работы явилось исследование кривых ДСК смесей ПП/СКЭПТ, полученных как смешением в роторном смесителе, так и диспергированных по методу SEDS. Были выбраны смеси с содержанием компонентов 25%, 50% и 75% соответственно.

На рис.3.15 (а) показана диаграмма ДСК смеси ПП (25%)/СКЭПТ (75%), полученной смешением в расплаве. Мы видим наличие двух пиков плавления при температуре 34 °С и при 164 °С с суммарной теплотой плавления 17,61 Дж/г. Первый маленький пик соответствует фазе СКЭПТ, второй же принадлежит ПП. Теплота плавления ниже аддитивной – 22,85 Дж/г ( $91,40 \cdot 0,25$ ). При кристаллизации смеси наблюдается также два пика при температурах 112 °С и 47 °С с выделяемой теплотой 19,68 Дж/г. При повторном нагревании наблюдается уже один пик при температуре 163 °С с теплотой плавления 15,98 Дж/г, ниже аддитивного значения и принадлежащий ПП.

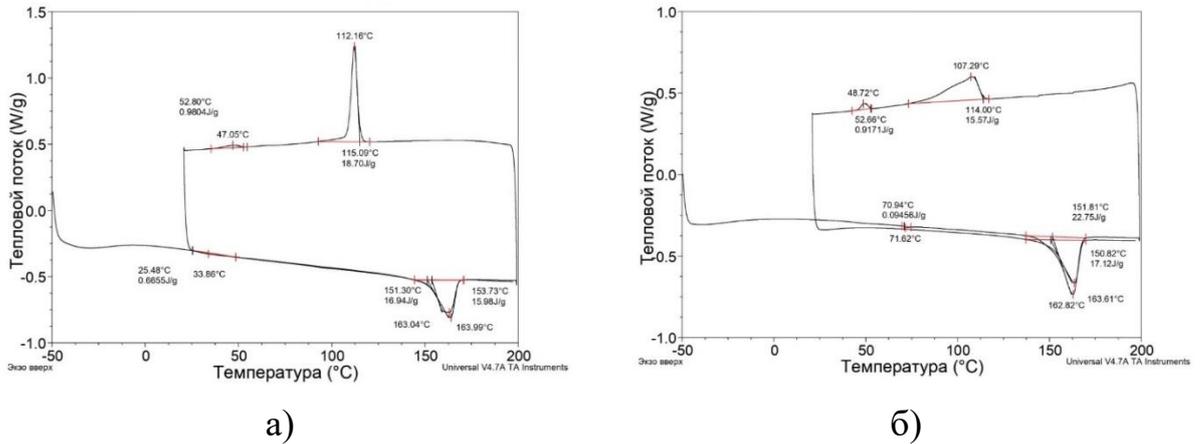


Рисунок 3.15 – Кривые ДСК для смесей ПП(25%)/СКЭПТ(75%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

На кривой ДСК для этой же смеси, но полученного диспергированием по методу SEDS (рис.3.15 (б)), наблюдается два пика при  $t=72$  °С принадлежащий фазе СКЭПТ и при  $t=163$  °С принадлежащий ПП, с суммарной  $Q_{пл}=22,85$  Дж/г (равна аддитивному значению –  $22,85$  Дж/г ( $91,40 \cdot 0,25$ )). При охлаждении и повторном нагревании наблюдается уже один пик при температуре 164 °С (принадлежащий ПП) с теплотой плавления 17,12 Дж/г, что ниже аддитивного значения. Исходя из этого можно утверждать, что для образца, полученного в сверхкритической среде, структурная упорядоченность выше чем для образца, полученного в расплаве, однако при повторном нагревании данное преимущество теряется.

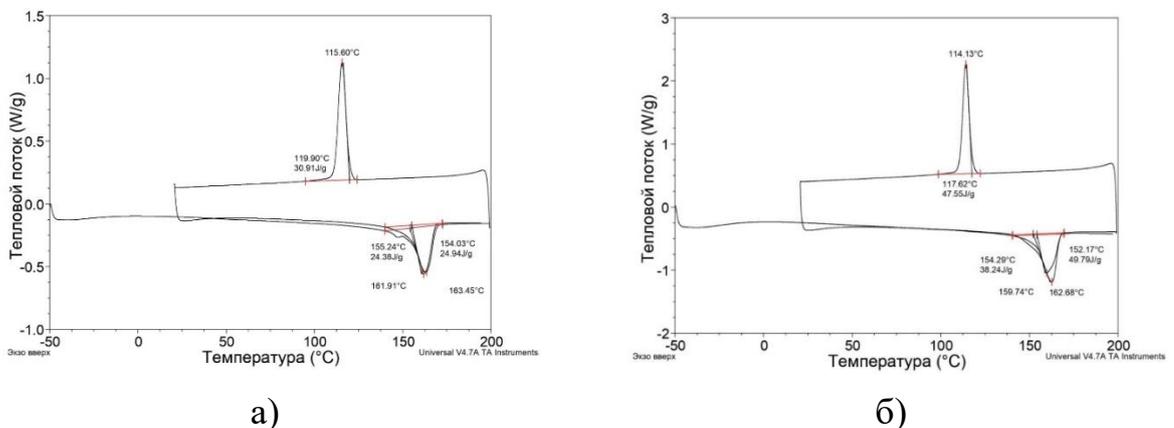


Рисунок 3.16 – Кривые ДСК для смесей ПП(50%)/СКЭПТ(50%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Изучение диаграммы ДСК смеси ПП(50%)/СКЭПТ(50%), полученной смешением в расплаве (рис.3.16 (а)) показало один пик плавления при  $t=163^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=24,94$  Дж/г, соответствующий фазе ПП, причем теплота немного ниже аддитивной – 45,7 Дж/г ( $91,40 \cdot 0,5$ ). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре  $116^{\circ}\text{C}$ , с выделяемой теплотой 30,91 Дж/г также соответствующий фазе ПП. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре  $162^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления 24,38 Дж/г, что также ниже аддитивных значений. Можно сказать, что присутствие фазы СКЭПТ препятствует процессу кристаллизации ПП.

На диаграмме ДСК смеси ПП(50%)/СКЭПТ(50%), полученной диспергированием по методу СКФ антирастворителя (рис.3.16 (б)) можно видеть один пик при  $t=163^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=49,79$  Дж/г, соответствующий фазе ПП, теплота немного выше аддитивной – 45,7 Дж/г. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре  $114^{\circ}\text{C}$ , с выделяемой теплотой 47,55 Дж/г, также соответствующий фазе ПП. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления 38,24 Дж/г, что чуть ниже аддитивного значения.

Изучение кривой ДСК третьей смеси, состоящей из ПП(75%) и СКЭПТ(25%) показало, что при смешении в расплаве (рис.3.17 (а)) наблюдается один пик при температуре  $164^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления 57,33 Дж/г, соответствующий фазе ПП. Причем теплота ниже аддитивной – 68,55 Дж/г ( $91,40 \cdot 0,75$ ). При кристаллизации и повторном плавлении также имеется один пик при  $t=161^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=55,21$  Дж/г (ниже аддитивного значения).

При анализе кривой ДСК смеси ПП(75%) и СКЭПТ(25%), но полученной по методу SEDS (рис.3.17 (б)), мы видим один пик при температуре  $163^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления 88,41 Дж/г, соответствующий фазе ПП, причем теплота выше аддитивной - 68,55 Дж/г. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре  $115^{\circ}\text{C}$ , с выделяемой теплотой 79,40 Дж/г также

соответствующий фазе ПП. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 161 °С с теплотой плавления 69,74 Дж/г, что также чуть выше аддитивного значения, то есть структура с повышенной степенью упорядоченности сохраняется даже после термообработки.

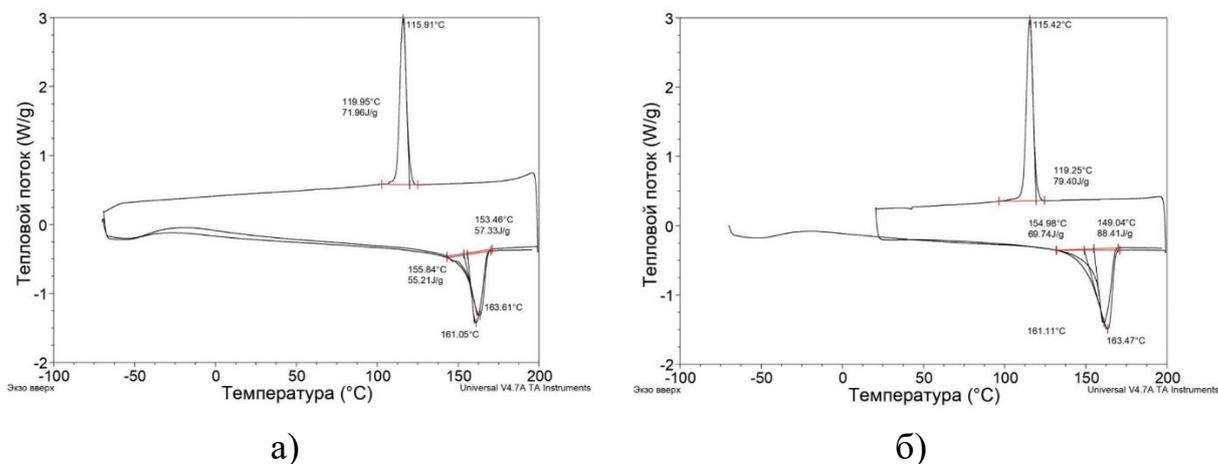


Рисунок 3.17 – Кривые ДСК для смесей ПП(75%)/СКЭПТ(25%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Было изучено влияния режима (температура и давление) осуществления диспергирования на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров. Для изучения этого вопроса была выбрана следующая смесь: ПП(75%)/СКЭПТ(25%). Диаграммы плавления показаны на рис.3.18.

На кривой ДСК смеси ПП(75%)/СКЭПТ(25%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 40 °С (рис. 3.18 (а)), имеется один пик при температуре 164 °С с теплотой плавления 75,25 Дж/г, соответствующий фазе ПП. При этом теплота выше аддитивной - 68,55 Дж/г ( $91,40 \cdot 0,75$ ). При кристаллизации и повторном плавлении также наблюдается один пик при  $t=161$  °С с  $Q_{пл}=61,88$  Дж/г (ниже аддитивного значения).

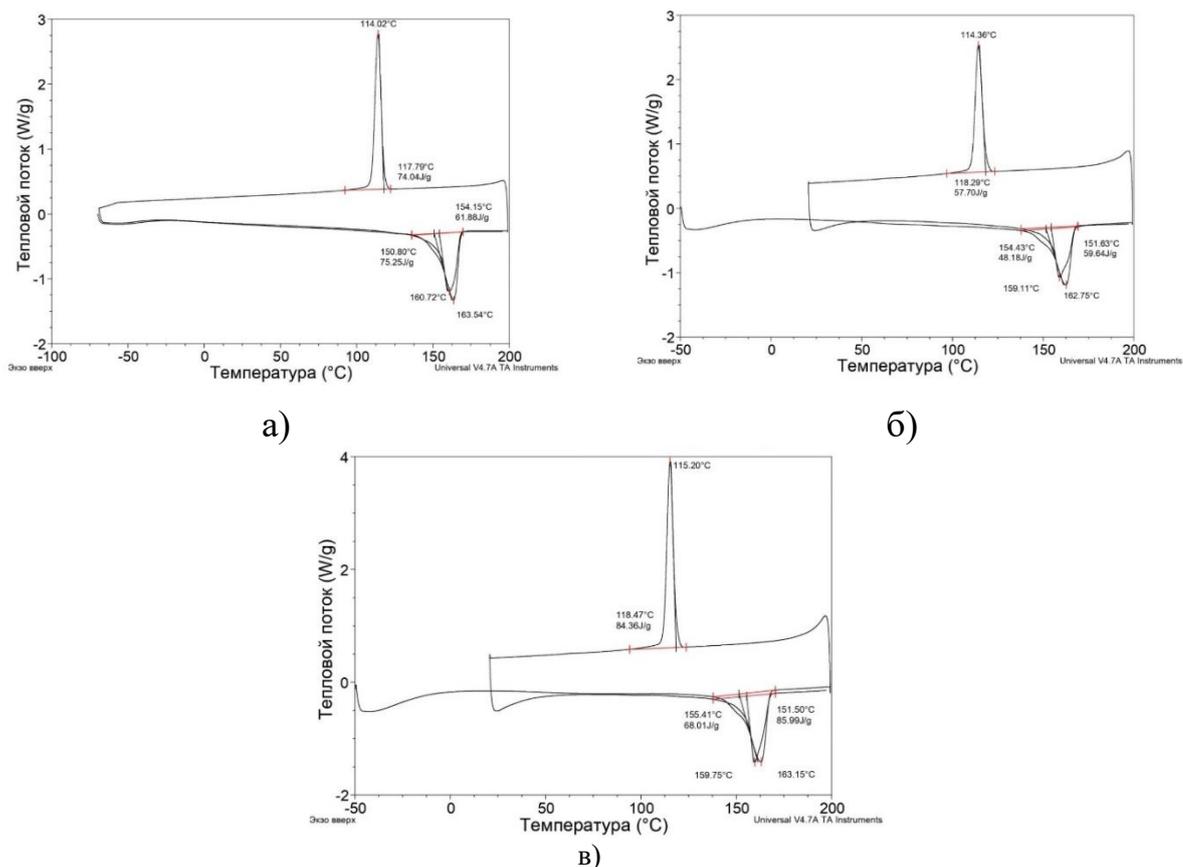


Рисунок 3.18 – Кривые ДСК для смесей ПП(75%)/СКЭПТ(25%), полученной диспергированием по методу SEDS при  $P = 15$  МПа,  $T = 40$  °С – (а), при  $P = 25$  МПа,  $T = 40$  °С – (б) и  $P = 15$  МПа,  $T = 60$  °С – (в)

При изучении кривой ДСК смеси состоящей из ПП(75%)/СКЭПТ(25%), полученной при давлении 25 МПа и температуре 40 °С, показанной на рис.3.18 (б) мы видим один пик при температуре 163 °С с теплотой плавления 59,64 Дж/г, соответствующий фазе ПП, при этом теплота ниже аддитивной 68,55 Дж/г. При кристаллизации и повторном нагревании вновь виден один пик при  $t = 159$  °С с  $Q_{пл} = 48,18$  Дж/г (соответствующий фазе ПП), причем теплота также ниже аддитивного значения.

При изучении кривой ДСК смеси ПП(75%)/СКЭПТ(25%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 60 °С (рис.3.18 (в)) имеется один пик при температуре 163 °С с теплотой плавления 85,99 Дж/г, соответствующий фазе

ПП, при этом теплота выше аддитивной 68,55 Дж/г. При охлаждении и повторном плавлении вновь наблюдается один пик при  $t=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=68,01\text{ Дж/г}$  соответствующий фазе ПП.

Полученные результаты исследований кривых плавления ДСК смесей ПП/СКЭПТ представлены в таблице 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7 – Удельная теплота плавления смесей ПП/СКЭПТ

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS, $t=40, p=8\text{ МПа}$	
	$T_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$	$T_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Суммарная $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$
ПП (100%),	166,90	91,40	164,79	95,93
СКЭПТ (100%)	77,42	1,68	128,98	0,459
ПП (25%)/ СКЭПТ (75%)	33,86 163,99 (два пика)	17,606	71,62 162,82 (два пика)	22,845
ПП (50%)/ СКЭПТ (50%)	163,45	24,94	162,68	49,79
ПП (75%)/ СКЭПТ (25%)	163,61	57,33	163,47	88,41

Таблица 3.8 – Удельная теплота плавления смесей ПП/СКЭПТ при разных режимах получения

Состав смеси	Режим процесса, $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P, \text{ МПа}$	Теплота плавления, $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$	Теплота плавления в расплаве $Q_{\text{пл.}},\text{ Дж/г}$
СКЭПТ (25%)/ПП (75%)	$t=40, P=8$	88,41	57,33
СКЭПТ (25%)/ПП (75%)	$t=40, P=15$	75,25	
СКЭПТ (25%)/ПП (75%)	$t=40, P=25$	59,64	
СКЭПТ (25%)/ПП (75%)	$t=60, P=15$	85,99	

Изучив все значения смесей ПП/СКЭПТ (табл. 3.7 и 3.8), можно утверждать, что удельная теплота плавления, а значит и степень кристалличности,

для всех смесей (кроме чистого СКЭПТ), полученных диспергированием с помощью метода СКФ антирастворителя, больше теплоты смесей, полученных в роторном смесителе.

### 3.2.4 Изучение физико-механических свойств смесей этиленпропиленового каучука и полипропилена

Следующим этапом работ явилось изучение физико-механических характеристик исследуемых смесей, которые проводили на отпрессованных образцах по методикам, представленных в экспериментальной части. Экспериментальные данные для наглядности объединены в таблице 3.9 и 3.10.

Таблица 3.9 – Физико-механические свойства смесей этилен пропиленового каучука и полипропилена

Показатели	Смеси полученные в СКФ P=8 МПа, T=40 °C		Смеси полученные в смешении в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СКЭПТ-75% ПП-25%	1,00	49	2,57	51,7
СКЭПТ-50% ПП-50%	6,51	17	10,19	28,7
СКЭПТ-25% ПП-75%	24,27	11	19,61	23,33

Таблица 3.10 – Физико-механические свойства смесей этилен пропиленового каучука и полиэтилена при разных режимах диспергирования

Состав смеси	Режим процесса, t °C, P МПа	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СКЭПТ (25%) ПП (75%)	t=40, P=8 МПа	24,27	11
СКЭПТ (25%) ПП (75%)	t=40°C, P=15 МПа	17,54	14,7
СКЭПТ (25%) ПП (75%)	t=40°C, P=25 МПа	15,61	9,17
СКЭПТ (25%) ПП (75%)	t=60°C, P=15 МПа	18,05	10

Относительное удлинение смесей, диспергированных по методу SEDS, меньше показателям смесей, полученных смешением в роторном смесителе. Однако для смесей с содержанием ПП – 75% и полученном по методу SEDS при  $t=40$  °С и  $P=8$  МПа, наблюдается увеличение прочности композиции, по сравнению с аналогичной смесью полученным в расплаве.

### 3.2.5 Изучение формы и размеров частиц смесей на основе этиленпропиленового каучука и полиэтилена, полученных методом SEDS

Были получены изображения смесей неполярных полимеров ПЭНД, ПП и СКЭПТ. На рис.3.19 представлена фотография смеси ПП (75%) – СКЭПТ (25%). Мы видим, что при кристаллизации этой смеси образуются пластинчатые (ламеллярные) кристаллы, представляющие собой плоские пластины ромбовидной формы толщиной от 10 до 50 нм с размерами сторон от 0,5 до 1 мкм. Еще нагляднее такая картина наблюдается на СЭМ изображении смеси ПЭНД – СКЭПТ (рис. 3.20), причем размеры кристаллов составляют от 3 до 10 мкм. Пластины являются первичными структурными элементами, различное расположение которых приводит к разнообразию структурных форм кристаллических полимеров. В, частности, формируются кристаллические структуры в виде многогранников (их называют эдритами и аксиалитами) или овалов (овоиды). Это компактные структуры, образованные множеством сложенных определенным образом пластин, которые соединяются вдоль одной оси кристаллитов, поэтому такие структуры относят к классу монокристаллов. Образование монокристаллов и приводит к большей степени кристалличности смесей полимеров при проведении процесса SEDS.

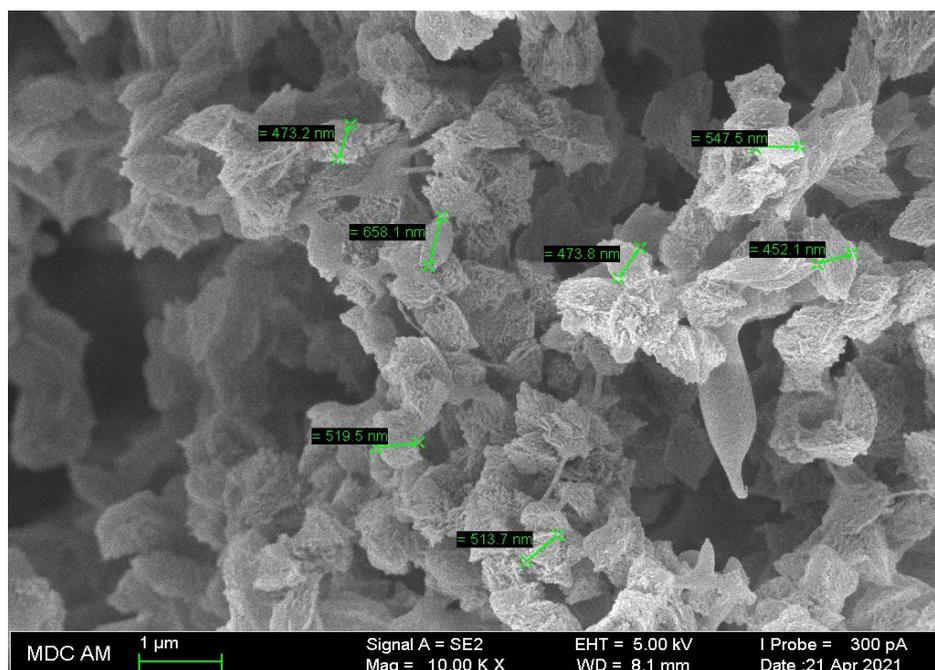


Рисунок 3.19 – СЭМ изображение смеси ПП 01030 (75%)/СКЭПТ (25%)

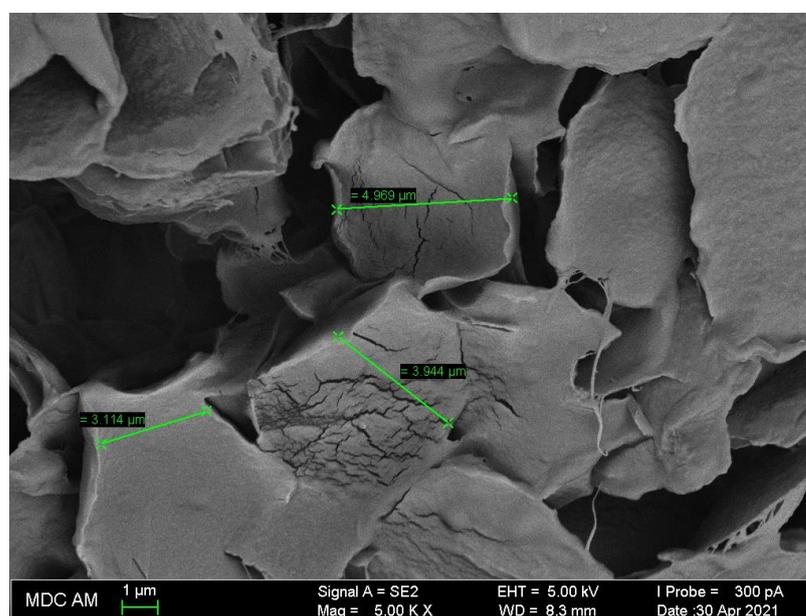
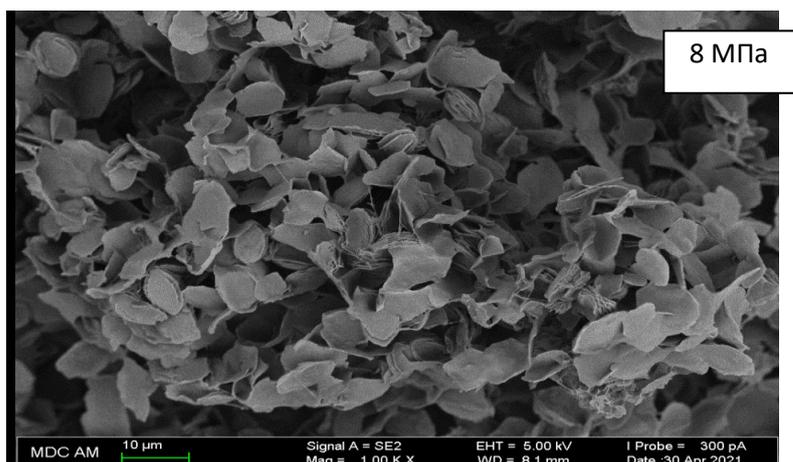


Рисунок 3.20 – СЭМ изображение смеси ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%)

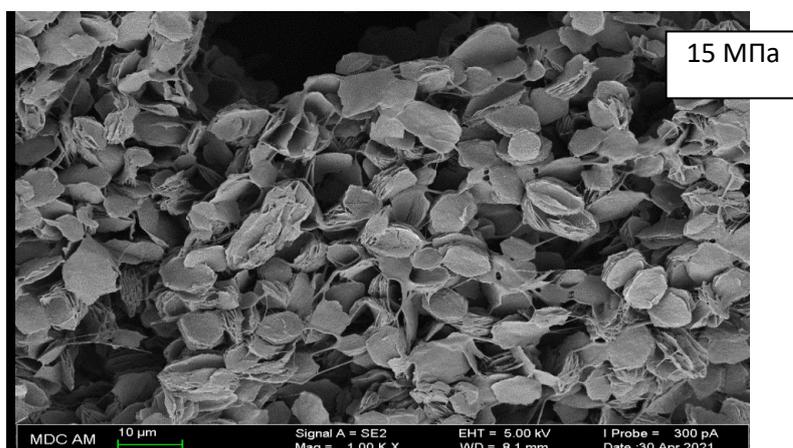
Следующим шагом было изучение структуры полимерных частиц с помощью СЭМ для смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), диспергированные при различных режимах (рис. 3.21 – 3.24).



8 МПа



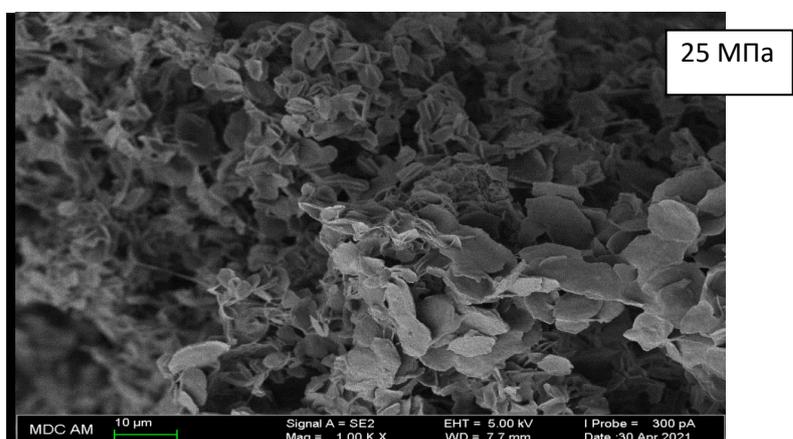
Рисунок 3.21 – СЭМ изображение и внешний вид смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), полученной в результате диспергирования при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=8\text{ МПа}$



15 МПа



Рисунок 3.22 – СЭМ изображение и внешний вид смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), полученной в результате диспергирования при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=15\text{ МПа}$



25 МПа



Рисунок 3.23 – СЭМ изображение и внешний вид смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученной в результате диспергирования при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=25\text{ МПа}$

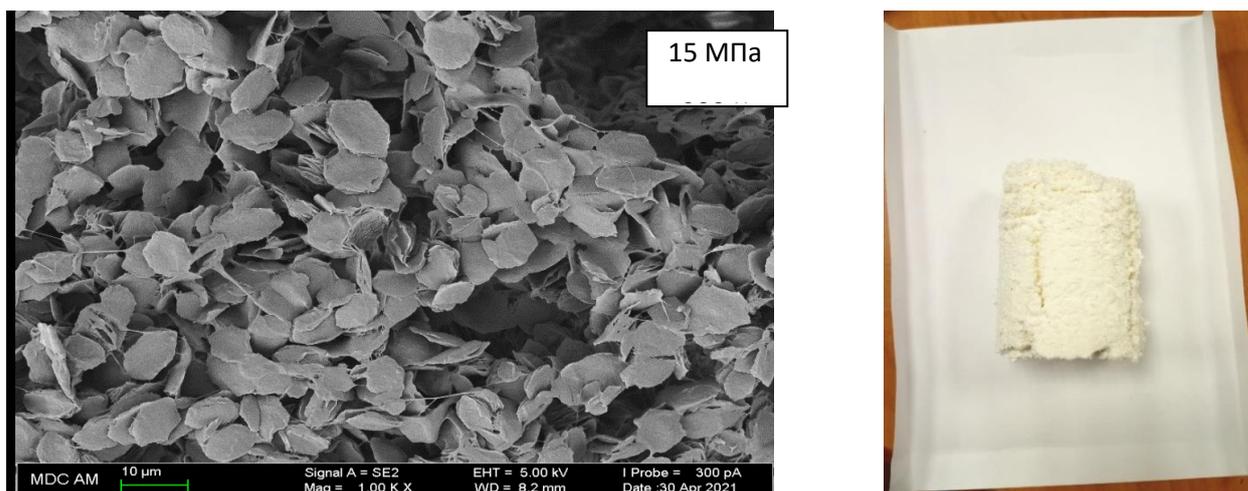


Рисунок 3.24 – СЭМ изображение и внешний вид смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), полученной в результате диспергирования при  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=8\text{ МПа}$

Частицы смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%) имеют тонкую овальную форму средним диаметром от 4,4 до 6,2 мкм в зависимости от условий эксперимента.

На диаграмме 3.25 показана зависимость диаметра частиц смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%) от давления, при котором осуществлялось диспергирование.

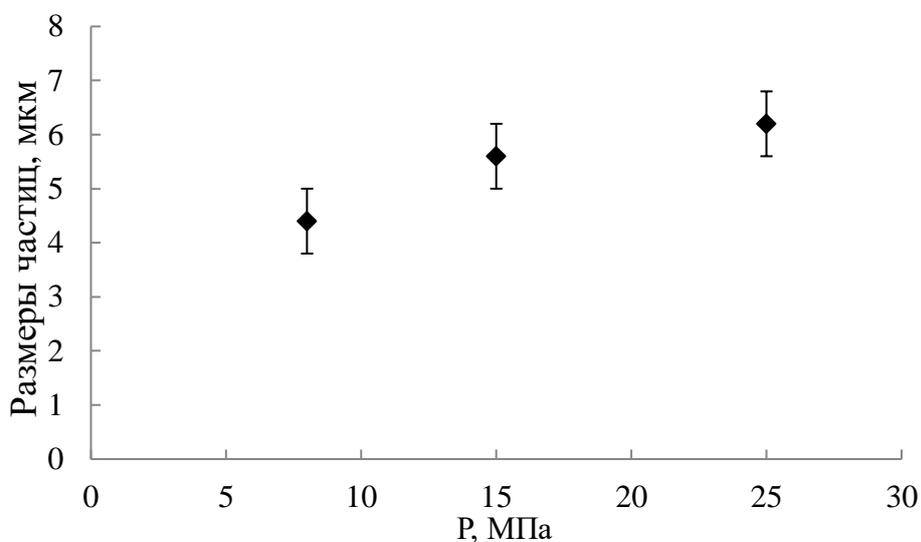


Рисунок 3.25 – Зависимость среднего размера частиц смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%) от давления при котором осуществлялось диспергирование

### **3.3 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе поликарбоната и полиолефинов**

В ходе данного исследования планировалось модифицировать поликарбонат сополимером этилена с винилацетатом для повышения ударной вязкости, термических и реологических свойств ПК. Так же СЭВА обладает хорошей адгезией к различным материалам, что в совокупности с высокой прочностью ПК, делают данную полимерную смесь потенциально хорошей защитной оболочкой. Существуют трудности в смешении ПК и СЭВА в расплаве, так как ПК имеет высокую температуру переработки (230 – 310 °С), а СЭВА при таких высоких температурах начинает разрушаться. Поэтому метод смешения с использованием сверхкритической флюидной среды наиболее предпочтителен, из-за отсутствия термического разрушения СЭВА.

#### **3.3.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS**

Первоначально образцы полимерных смесей СЭВА/ПК, полученные в ходе диспергирования по методу SEDS, а также смеси, полученные смешением в роторном смесителе, были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Перед изучением кривых ДСК смесей СЭВА-113 и ПК проанализированы диаграммы плавления и кристаллизации индивидуальных полимеров.

При анализе кривой ДСК исходного ПК (рис. 3.26 (а)), при температуре 166 °С наблюдается скачок, соответствующий переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное. При охлаждении, при температуре 150,18 °С наблюдается небольшой скачок, соответствующий температуре стеклования ПК. При повторном нагревании картина существенно не меняется, за исключением того лишь, что температура стеклования уменьшается

до 153 °С. Исходя из этого, можно говорить, что исходный ПК является аморфным полимером.

В случае кривой ДСК для образца ПК, полученного в результате диспергирования по методу СКФ антирастворителя при давлении – 8 МПа и температуре – 40 °С (рис. 3.26 (б)), можно видеть один явный пик с теплотой плавления в 12,79 Дж/г. При охлаждении и повторном нагревании наблюдается картина аналогичная той, что имеет место на диаграмме «плавление-кристаллизация-плавление» исходного полимера. Напрашивается вывод: в результате диспергирования в рамках метода SEDS поликарбонат частично кристаллизуется, что можно отнести к положительному фактору, присущему осуществляемому процессу.

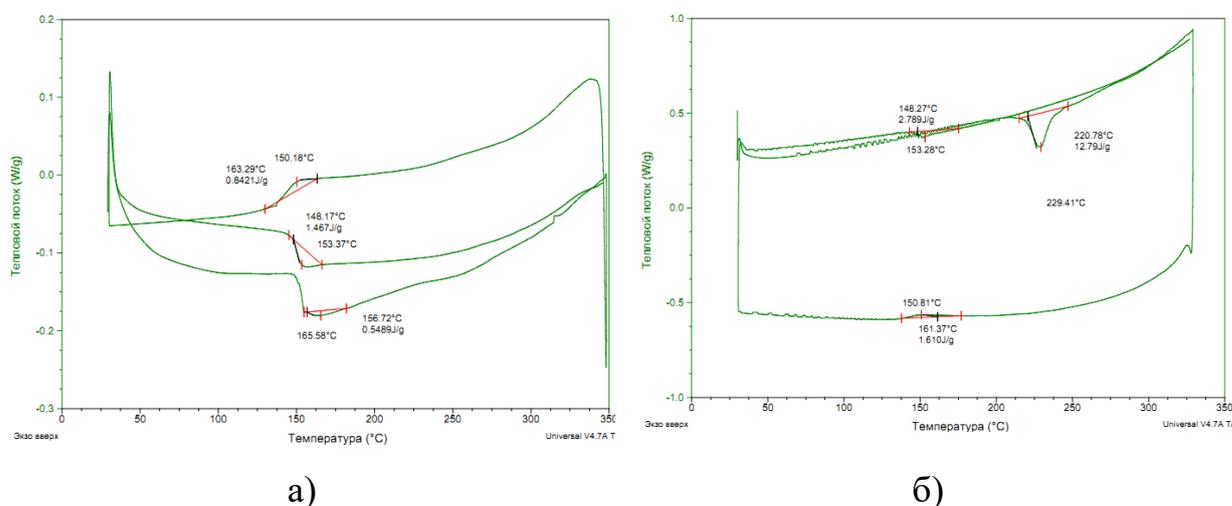


Рисунок 3.26 – Диаграммы ДСК для ПК исходного – (а) и полученного диспергированием по методу SEDS – (б)

При рассмотрении диаграммы ДСК (рис.3.27) для образца СЭВА-113, полученного в ходе диспергирования по методу SEDS при давлении – 8 МПа и температуре – 40 °С, наблюдается один пик плавления с теплотой плавления 45.73 Дж/г, которая чуть больше теплоты плавления, характерного для исходного промышленно выпускаемого полимера (43.13 Дж/г). При дальнейшей

кристаллизации и плавлении СЭВА-113 значение теплоты (35.34 Дж/г) становится меньше, что объясняется неравновесным процессом кристаллизации в этих условиях.

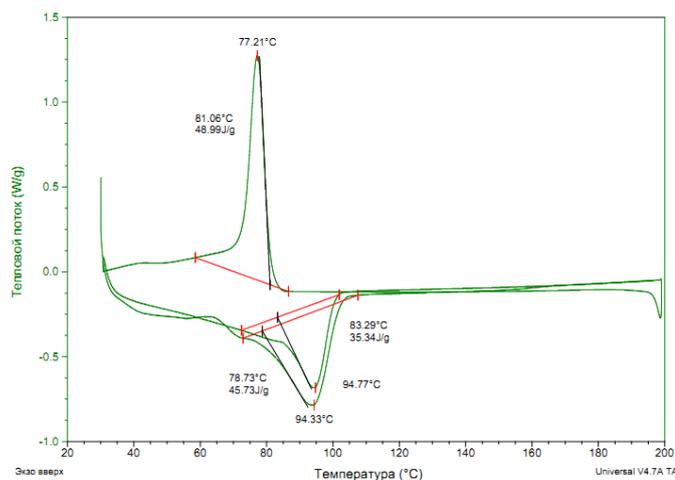
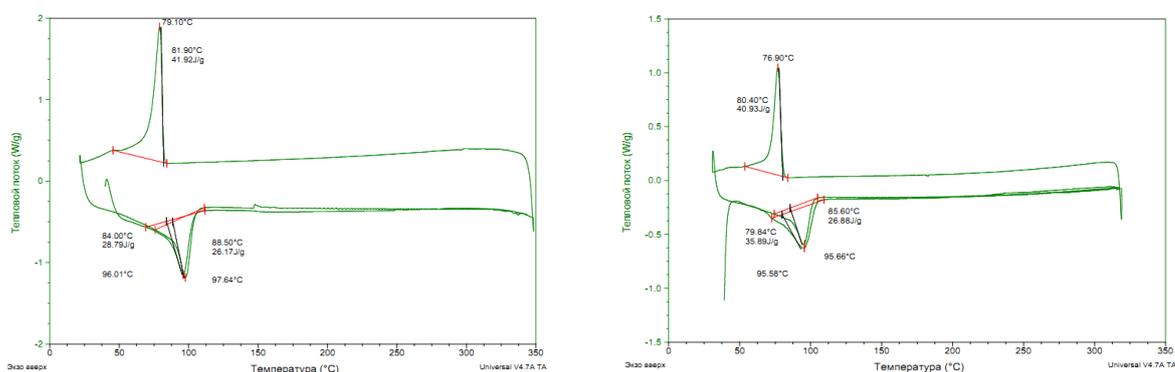


Рисунок 3.27 – Диаграмма ДСК СЭВА-113, полученного диспергированием по методу SEDS

Далее исследованы кривые ДСК смесей СЭВА-113/ПК, полученные смешением расплавов, и диспергированных в рамках метода SEDS. Выбраны смеси с содержанием компонентов в 25%, 50% и 75%.



а)

б)

Рисунок 3.28 – Диаграммы ДСК смесей СЭВА-113(75%)/ПК(25%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

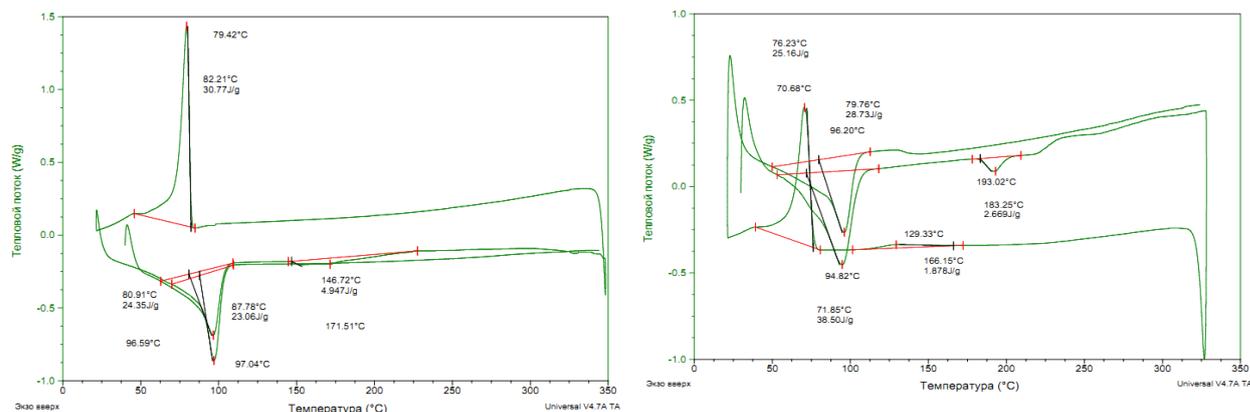
На рисунке 3.28 (а) приведена диаграмма ДСК смеси СЭВА-113(75%)/ПК(25%), полученной смешением в роторном смесителе. На

диаграмме можно увидеть один пик плавления с теплотой плавления 28,79 Дж/г, соответствующий фазе СЭВА-113. Причем, эта теплота плавления по своей величине ниже аддитивного значения, равного 32,34 Дж/г (43,1·0,75). Кристаллизация смеси отмечена одним пиком, наблюдаемым при температуре 79,1 °С, соответствующий фазе СЭВА-113. При повторном плавлении смеси также можно наблюдать один пик, фиксируемый при температуре 97,64 °С. При этом, теплота плавления также ниже аддитивного значения и составляет 26,17 Дж/г.

Можно заключить, что наличие фазы ПК препятствует кристаллизации СЭВА, в результате снижается удельная теплота плавления и соответственно степень кристалличности, что приводит к ухудшению физико-механических свойств полимерной смеси.

Для кривой ДСК этой же смеси, но полученной в ходе диспергирования по методу SEDS при давлении – 8 МПа и температуре – 40 °С (рис. 3.28 (б)), виден только один пик плавления, при температуре 95,58 °С, и с теплотой плавления 35,89 Дж/г, что выше аддитивного значения (32,34 Дж/г). При дальнейшей кристаллизации и повторном нагревании также наблюдается один пик плавления, с теплотой плавления 26,88 Дж/г, что ниже аддитивного значения, как и для смеси полученной смешением в расплаве.

Исходя из этого следует, что смешение с использованием метода SEDS позволяет получить смеси с более упорядоченной структурой, выраженной в росте удельной теплоты плавления и соответственно в возрастании степени кристалличности.



а)

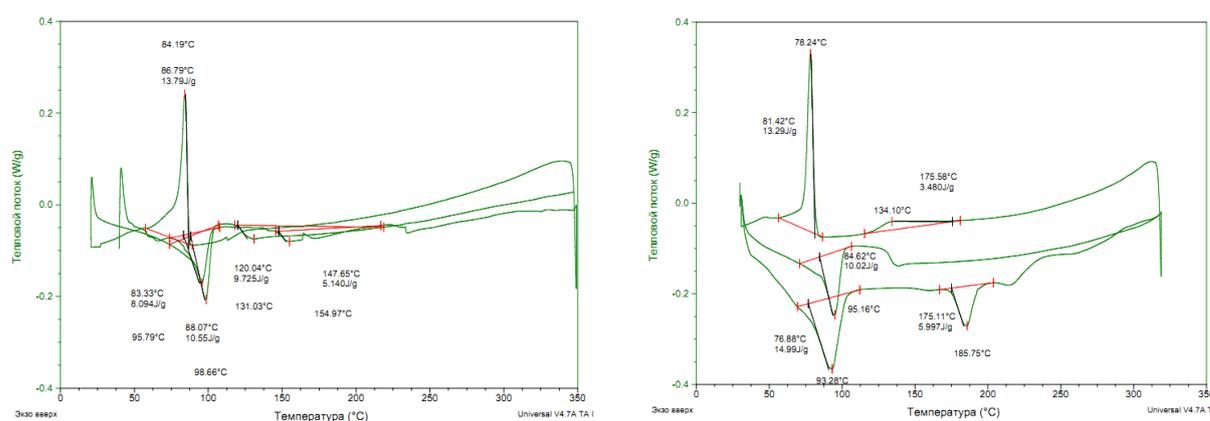
б)

Рисунок 3.29 – Диаграммы ДСК смесей СЭВА-113(50%)/ПК(50%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

На кривой ДСК смеси СЭВА-113(50%)/ПК(50%), полученной в расплаве (рис.3.29 (а)) наблюдается один пик плавления при температуре 97 °С соответствующего фазе СЭВА-113. Теплота плавления данной смеси (23,06 Дж/г) практически равна аддитивному значению, равному 21,6 Дж/г ( $43,13 \cdot 0,5$ ). При дальнейшей кристаллизации и повторном плавлении наблюдаются уже два пика: один из которых принадлежит фазе СЭВА при температуре 96.59 °С с теплотой плавления 24,35 Дж/г, а другой, небольшой скачок при температуре 147 °С, соответствует температуре стеклования ПК.

При изучении кривой ДСК для этой же смеси, но диспергированной в рамках метода СКФ антирастворителя (при  $P=8$  МПа и  $T=40$  °С) (рис. 3.29 (б)) заметны два явных пика: при  $t=94,82$  °С с  $Q_{пл}=38,5$  Дж/г, соответствующий фазе СЭВА, и при  $t=193,02$  °С с  $Q_{пл}=2,7$  Дж/г, принадлежащий фазе ПК. Суммарная теплота плавления равна 41,17 Дж/г, что намного выше аддитивного значения в 27 Дж/г ( $43,13 \cdot 0,5 + 12,79 \cdot 0,5$ ). После кристаллизации и повторного нагрева наблюдается пик при  $t=96,2$  °С с  $Q_{пл}=28,73$  Дж/г, принадлежащий фазе СЭВА, и при  $t=129,33$  °С наблюдается небольшой скачок, соответствующий температуре стеклования ПК.

Изучение диаграммы ДСК третьей полимерной смеси, состоящей из 25% СЭВА-113 и 75% ПК показывает, что при смешении в расплаве (рис.3.30 (а)) наблюдаются: пик, имеющий место при температуре 96 °С (соответствующий фазе СЭВА-113), с теплотой плавления равной 8,09 Дж/г, что ниже соответствующего аддитивного значения в 10,8 Дж/г (43,13·0,25) и скачок при температуре 155 °С, принадлежащий фазе ПК. В ходе кристаллизации и повторного плавления смеси возникают два пика, принадлежащий СЭВА с  $Q_{пл} = 10,55$  Дж/г, равной аддитивному значению, а также небольшой скачок при температуре 131 °С, соответствующий температуре стеклования ПК.



а)

б)

Рисунок 3.30 – Диаграммы ДСК смесей СЭВА-113(25%)/ПК(75%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Для диаграммы ДСК полимерной смеси СЭВА-113(25%)/ПК(75%), полученной диспергированием методом СКФ антирастворителя при давлении – 8 МПа и температуре – 40 °С, характерно наличие двух пиков (рис. 3.30 (б)): один при  $t=93^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{пл} = 15$  Дж/г и, характеризующий фазу СЭВА и второй при  $t=186^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{пл} = 6$  Дж/г, принадлежащий фазе ПК. Суммарная теплота плавления равна 21 Дж/г. При кристаллизации и повторном плавлении также наблюдаются два пика, принадлежащим СЭВА при температуре 95,16°С с теплотой плавления 10,02 Дж/г, близкой к аддитивному значению в 10,8 Дж/г.

Количественные характеристики исследованных диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» полимерных смесей СЭВА/ПК представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Количественные характеристики диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» полимерных смесей СЭВА/ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS, t=40, P=8 МПа	
	T <sub>пл.</sub> , °C	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	T <sub>пл.</sub> , °C	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г
ПК (100%)	T <sub>ст</sub> 156.72	-	229.41 (один пик)	12.79
СЭВА-113 (100%)	99.62	43.13	94.33 (один пик)	45,73
СЭВА-113(75%)/ ПК (25%)	96 (один пик)	28.79	95.5 (один пик)	35.89
СЭВА-113 (50%)/ ПК (50%)	97 (один пик)	23.06	94.82 193.02 (два пика)	41.17
СЭВА-113(25%)/ ПК (75%)	95.79 (один пик)	8.09	93.28 185.75 (два пика)	21

Исходя из вышесказанного можно утверждать, что для смесей СЭВА/ПК, полученных с помощью сверхкритического диоксида углерода, удельные теплоты плавления, а значит и степени кристалличности, возрастают в сравнении с аддитивными значениями, поэтому можно сказать, что реализуется система с повышенной степенью структурной упорядоченности. Данный вывод согласуется с результатами работы [220], посвященной исследованию кинетики кристаллизации в пленках полиэтилентерефталата в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>.

Несомненный интерес представляет и вопрос влияния режима диспергирования смесей, а именно давления и температуры, на значение удельной теплоты плавления смесей полимеров. Результаты данных исследований пред-

ставлены в таблице 3.12. В котором видно, что практически для всех приведенных режимных параметров диспергирования смесей, характерно увеличение теплоты плавления почти в два раза, по сравнению с теплотой смесей, полученных смешением в расплаве.

Таблица 3.12 – Влияние условий осуществления процесса диспергирования по методу SEDS на величину теплоты плавления смесей СЭВА/ПК

Состав смеси	Режимные параметры процесса		Теплота плавления, $Q_{пл.}$ , Дж/г	Теплота плавления в расплаве $Q_{пл.}$ , Дж/г
	t, °С,	P, МПа		
СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	40	8	41.17	23.06
СЭВА-113 (50%) ПК (50%)		15	45.21	
СЭВА-113 (50%) ПК (50%)		25	42.37	
СЭВА-113 (50%) ПК (50%)	60	15	39.94	
СЭВА-113(25%) ПК (75%)	40	8	21.00	8.09
СЭВА-113(25%) ПК (75%)		15	22.93	
СЭВА-113(75%) ПК (25%)		8	35.89	
СЭВА-113(75%) ПК (25%)	60	15	56.06	28.79

### 3.3.2 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS

Изучение физико-механических характеристик исследуемых смесей проведено на отпрессованных образцах по методикам, описанным во второй главе. Результаты исследования деформационно-прочностных показателей материалов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-механические показатели смесей СЭВА/ПК

Состав смеси	Смешение по методу SEDS		Смешение в расплаве	
	Условная прочность на разрыв $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon$ , %	Условная прочность на разрыв $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon$ , %
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	16.58	8.16	7.36	6.47
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	4.54	1.37	7.36	6.47
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=60\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	14.62	7.17	7.36	6.47
СЭВА-113 (50%) ПК (50%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=25$ МПа	3.82	1.2	7.36	6.47
СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	18.5	2.7	21.11	3.57
СЭВА-113(25%) ПК (75%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	15.91	2.3	21.11	3.57
СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=8$ МПа	7.4	162	7	41.8
СЭВА-113(75%) ПК (25%) $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ , $P=15$ МПа	9.48	86.6	7	41.8

В половине из образцов полимерных смесей физико-механические показатели, полученных в ходе диспергирования по методу SEDS, выше показателей смесей, полученных смешением в расплаве. При этом, хочется обратить особое внимание на два образца полимерной смеси СЭВА(50%)/ПК(50%), диспергированных в условиях:  $t=40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=8$  МПа и  $t=60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=15$  МПа. У этих образцов величина прочности при разрыве почти в 2 раза выше, чем у образцов, полученных смешением в расплаве. Но прямо противоположный эффект

в случае смесей того же состава имеет место для двух других образцов, полученных в иных термодинамических условиях:  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=15\text{ МПа}$  и  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=25\text{ МПа}$ .

Поскольку вышеприведенные условия, прежде всего, характеризуют состояние сверхкритического флюидного антирастворителя, в качестве которого выступает диоксид углерода, то рассмотрим численные значения его плотности и вязкости, значимо влияющие на гидродинамические и в целом массообменные процессы, в данном случае в рамках диспергирования по методу SEDS. Итак, плотности первой группы вышеотмеченных условий соответственно равны  $295.2\text{ кг/м}^3$  и  $596.4\text{ кг/м}^3$ , тогда как второй группе условий отвечают такие значения, как  $777.4\text{ кг/м}^3$  и  $879.7\text{ кг/м}^3$  [212] (таблица 2.9). Прослеживается четкое разделение на высокие и низкие плотности, с высокой вероятностью предполагающее такое значение плотности, при котором обсуждаемый эффект прочности на разрыв при сопоставлении двух методов смешения будет нулевым. Низким и высоким значениям плотности отвечают низкие и высокие вязкости диоксида углерода, соответственно. В частности, первой группе условий отвечают такие значения динамической вязкости ( $\eta \cdot 10^7$ , (н·сек)/м<sup>2</sup>) [212], как 242,1 и 459,1, а второй 681,0 и 881,1. Низкие значения плотности и вязкости антирастворителя это высокие массообменные характеристики процесса, это более значимые возможности для агломерации после зародышеобразования и большие размеры частиц, что в принципе и наблюдается на рисунке 3.31. Эти же факторы в полной мере определяют соотношение размеров образцов диспергированной смеси, представленных на рисунке 3.32. Касательно влияния термодинамических условий осуществления процесса на физико-механические показатели композиций можно предположить, что она с высокой вероятностью определяется вязкостно-плотностным фактором, проявляющимся в различных размерах частиц и степени их агломерации, а также

изменением степени кристалличности полимерной фазы в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  и соответственно совершенствованием структуры полимерной матрицы.

### 3.3.3 Изучение формы и размеров частиц смесей на основе поликарбоната и сополимера этилена, полученных методом SEDS

Для определения формы и размеров полученных частиц смесей СЭВА/ПК, а также влияния режима диспергирования на диаметр частиц, провели сканирующую электронную микроскопию. В качестве смесей были выбраны СЭВА-13(50%)/ПК(50%), диспергированных при давлениях 8, 15, 25 МПа (рис. 3.31).

Частицы смесей СЭВА(50%)/ПК(50%) имеют сферическую форму диаметром от 160 до 250 нм. Частицам, полученным при низких давлениях диспергирования, соответствуют наиболее объемные образцы, с меньшим диаметром частиц. Для образцов, диспергированных при больших давлениях, диаметры частиц больше, и, следовательно, объем образцов меньше.

На графике 3.32 приведена зависимость диаметра частиц полимерной смеси СЭВА-13(50%) /ПК(50%) от значения давления при котором происходило диспергирование. Аналогичный характер зависимости также можно найти в работах [213, 214] в рамках задач диспергирования полимерного процианидина и одного из антиоксидантов плода Манго.

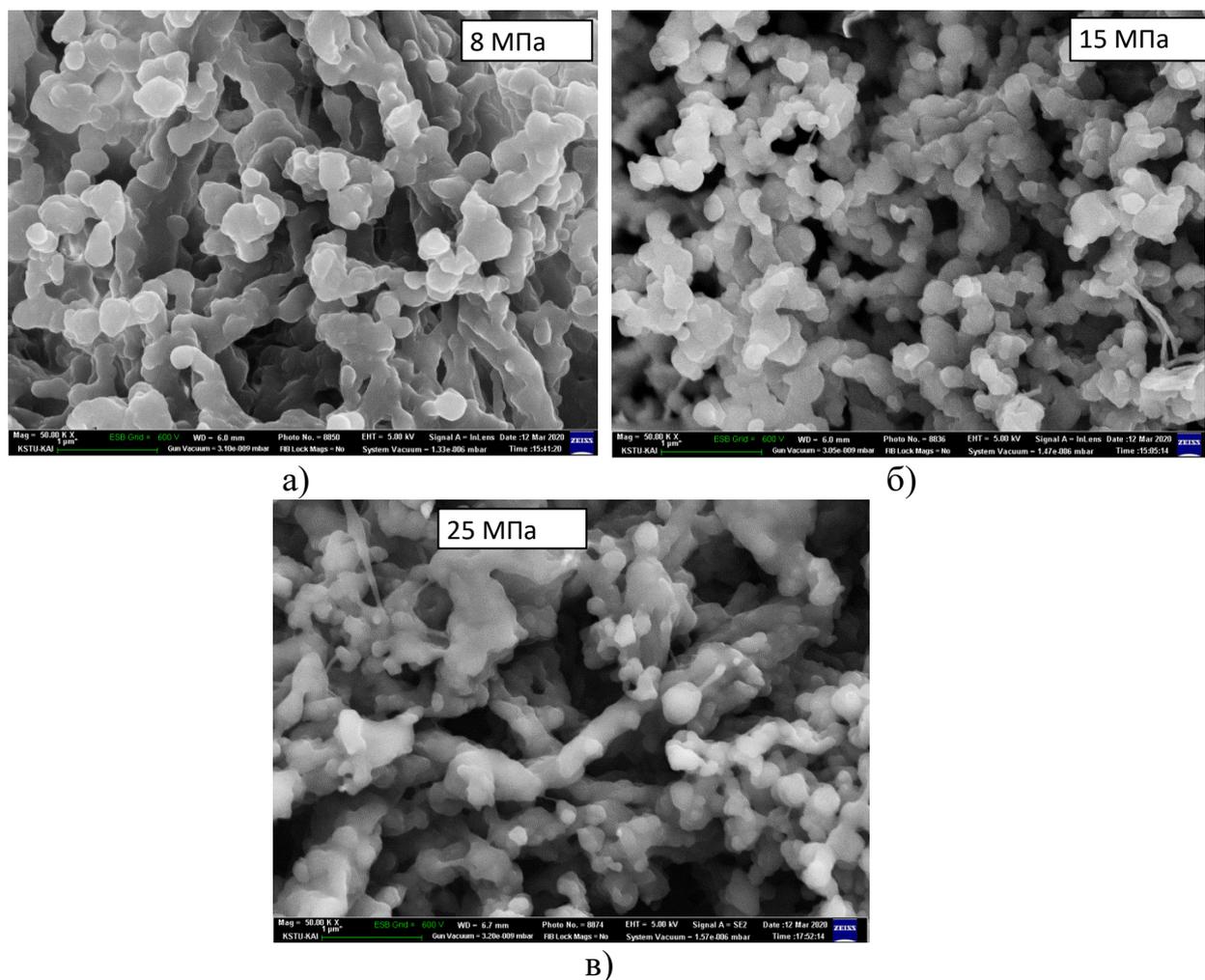


Рисунок 3.31 – СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%), полученных при  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлениях (табл. 2): (а) 8 МПа; (б) –15 МПа; (в) –25 МПа

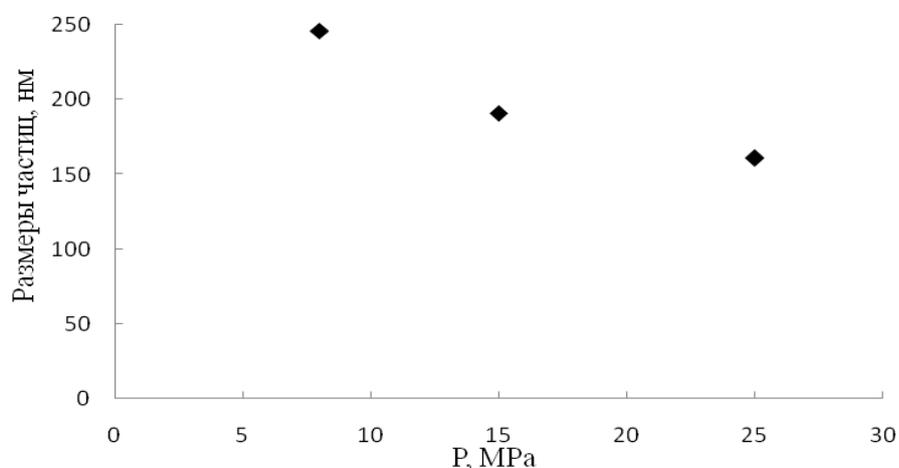


Рисунок 3.32 – Зависимость среднего размера частиц полимерной смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%) от давления в процессе диспергирования, осуществленного при  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 3.3.4 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поликарбоната и полиэтилена, полученных методом SEDS

На следующем этапе исследований были изучены смеси линейного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и поликарбоната (ПК). Были изучены смеси с содержанием компонентов 25, 50 и 75% соответственно. Первоначально был выбран следующий режим диспергирования по методу SEDS: давление – 8 МПа и температура – 40°C.

При рассмотрении диаграммы ДСК исходного ПЭВД (рис. 3.33 (а)) наблюдается один пик плавления при  $t=132$  °С с  $Q_{\text{пл}}=70,36$  Дж/г. После кристаллизации и повторного плавления наблюдается также один пик при  $t=130$  °С, при этом  $Q_{\text{пл}}=59,41$  Дж/г, что меньше значения теплоты плавления для исходного полимера, это можно объяснить менее равновесными условиями охлаждения.

При изучении кривой ДСК исходного ПЭВД, диспергированного методом SEDS (рис. 3.33 (б)) наблюдается один пик плавления при  $t=132$  °С с  $Q_{\text{пл}}=112,5$  Дж/г, что выше теплоты плавления исходного полимера в 1,6 раза. При кристаллизации и последующем плавлении появляется также один пик при  $t=130$  °С, при этом  $Q_{\text{пл}}=80,03$  Дж/г, что близко к значению исходного полимера.

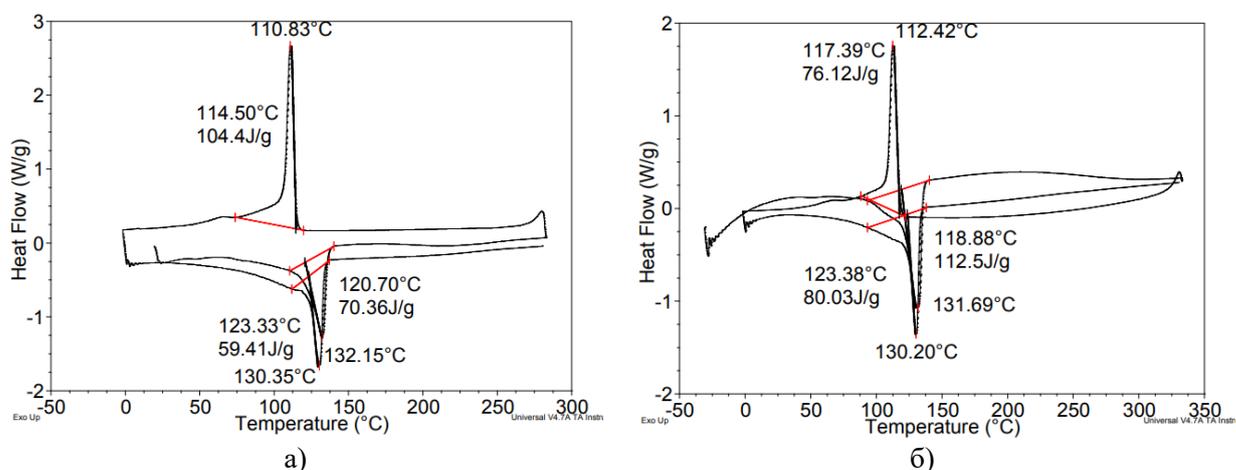


Рисунок 3.33 – Диаграммы ДСК для ПЭВД исходного – (а) и полученного диспергированием по методу SEDS – (б)

Следует отметить, что при реализации процесса SEDS происходит увеличение удельной теплоты плавления ПЭВД по сравнению с промышленным аналогом, что говорит об увеличении степени кристалличности.

При анализе диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПК (рис.3.34 (а)), мы наблюдаем наличие небольшого перегиба при температуре 161 °С с теплотой 2,05 Дж/г, который говорит о переходе полимера из стеклообразного состояния в вязкотекучее, так как промышленный ПК является аморфным полимером. При охлаждении наблюдается небольшой пик кристаллизации. При повторном нагревании также наблюдается небольшой перегиб при температуре 159 °С, с теплотой 1,49 Дж/г, который говорит о структурном переходе.

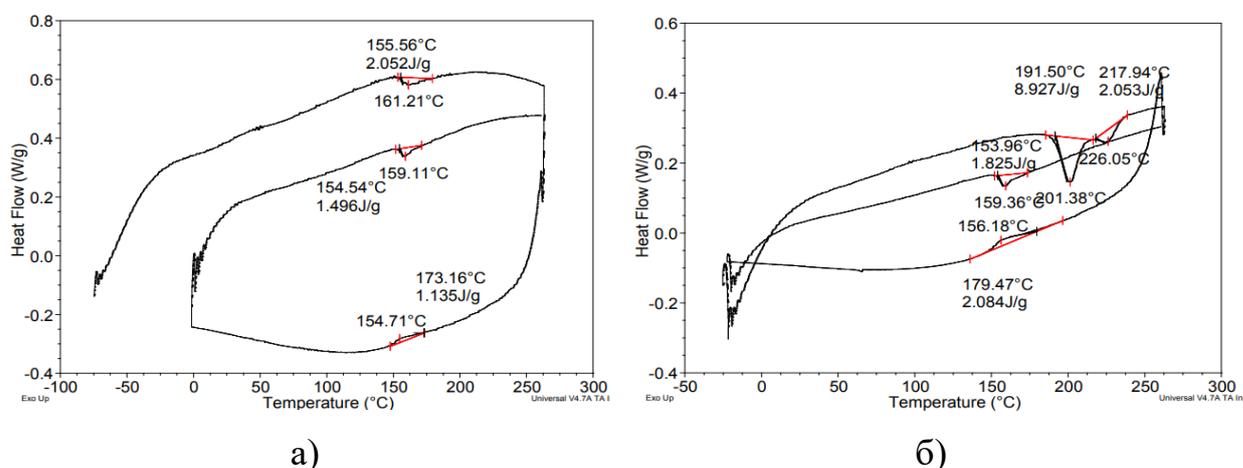


Рисунок 3.34 – Диаграммы ДСК для ПК исходного – (а) и диспергированного по методу SEDS – (б)

При изучении кривой ДСК для диспергированного по методу SEDS ПК (рис.3.34 (б)), наблюдается два пика плавления при  $t=201$  °С и 226 °С с  $Q_{пл}=8,92$  Дж/г и 2,05 Дж/г, что говорит о присутствии кристаллической фазы. Наличие двух пиков, предположительно, объясняется широким молекулярно-массовым распределением ПК, полученного в сверхкритической среде, где каждая отдельная фракция может кристаллизоваться самостоятельно. При

кристаллизации и повторном плавлении виден небольшой пик при  $t=159\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с  $Q_{\text{пл}}=1,82\text{ Дж/г}$ , что свидетельствует о том, что свойства вернулись к свойствам исходного промышленного ПК. Исходя из данных фактов следует, что при диспергировании в СКФ среде поликарбонат кристаллизуется, что является положительным эффектом процесса.

Далее были исследованы кривые ДСК смесей ПК/ПЭВД, полученных как смешением в расплаве, так и диспергированных в рамках метода СКФ антирастворителя. Были выбраны смеси с содержанием компонентов 25%, 50% и 75% соответственно.

На диаграмме ДСК смеси ПЭВД(25%)/ПК(75%) (рис.3.35 (а)), полученной смешением в расплаве, наблюдается один пик плавления при  $t=132\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=12,46\text{ Дж/г}$ , относящийся к фазе ПЭВД. К тому же теплота плавления ниже аддитивной -  $17,57\text{ Дж/г}$  ( $70,3 \cdot 0,25$ ), что связано с препятствием фазы ПК кристаллизации полиэтилена. При охлаждении смеси на кривой ДСК появляются два пика при  $t=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с  $Q_{\text{кр}}=17,6\text{ Дж/г}$  и при  $t=76\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{кр}}=0,58\text{ Дж/г}$ , также относящиеся к фазам ПЭ, но разным по молекулярной массе. При повторном плавлении имеется один пик с  $Q_{\text{пл}}=12,76\text{ Дж/г}$  (принадлежащий ПЭ), что ниже аддитивного значения и небольшой перегиб, соответствующий температуре стеклования ПК –  $159,03^{\circ}\text{C}$ .

На рис.3.35 (б) показана диаграмма ДСК смеси ПЭВД(25%)/ПК(75%), но полученной методом SEDS. На нем можно наблюдать один пик плавления при  $t=131\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=14,62\text{ Дж/г}$ , принадлежащий фазе ПЭВД. К тому же теплота плавления ниже аддитивной –  $17,57\text{ Дж/г}$  ( $70,3 \cdot 0,25$ ), что связано с препятствием фазы ПК кристаллизации полиэтилена. При охлаждении смеси наблюдается два пика при  $t=111\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с  $Q_{\text{кр}}=17,26\text{ Дж/г}$  и при  $t=91\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{кр}}=2,7\text{ Дж/г}$ , также соответствующие фазам ПЭВД, но разным по молекулярной массе. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления  $11,06\text{ Дж/г}$ , также ниже аддитивного значения.

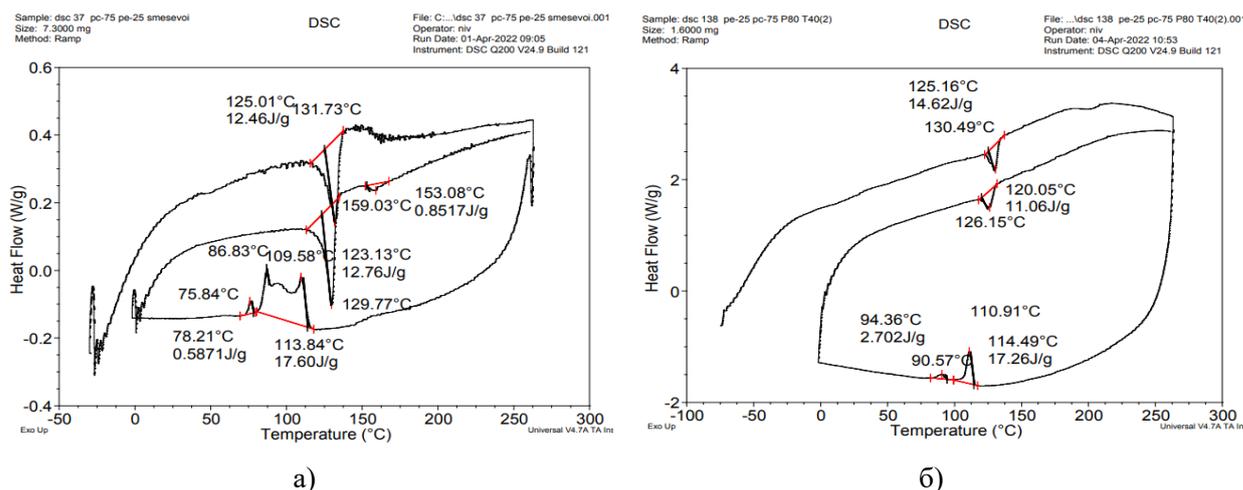


Рисунок 3.35 – Диаграммы ДСК для смесей ПЭВД(25%)/ПК(75%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

На кривой ДСК для смеси ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной смешением в расплаве (рис.3.36 (а)) можно увидеть один пик плавления при  $t=130$  °C с  $Q_{пл}=26,73$  Дж/г, принадлежащий фазе ПЭ. Причем теплота ниже аддитивной - 35,15 Дж/г ( $70,3 \cdot 0,5$ ) и небольшой перегиб при температуре 156 °C, соответствующий температуре стеклования ПК. При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается один пик при  $t=130$  °C с  $Q_{пл}=26,63$  Дж/г, что также ниже аддитивных значений принадлежащий ПЭВД и небольшой перегиб при температуре 158°C, соответствующий температуре стеклования ПК. Присутствие фазы ПК препятствует процессу кристаллизации ПЭВД.

Анализ кривой ДСК для смеси ПЭВД(50%)/ПК(50%), но полученной методом SEDS (рис.3.36 (б)) показало наличие двух пиков при  $t=134$  °C с  $Q_{пл}=52,83$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭ, причем теплота выше аддитивного значения - 35,15 Дж/г, и небольшой пик при температуре 201 °C, соответствующий уже кристаллической фазе ПК. При кристаллизации и повторном плавлении наблюдается один пик, принадлежащий ПЭВД, при  $t=132$  °C с  $Q_{пл}=37,81$  Дж/г, что практически равно аддитивному значению. В условиях

SEDS создают условия, благоприятствующие процессу кристаллизации, вплоть до образования кристаллической фазы у аморфного ПК.

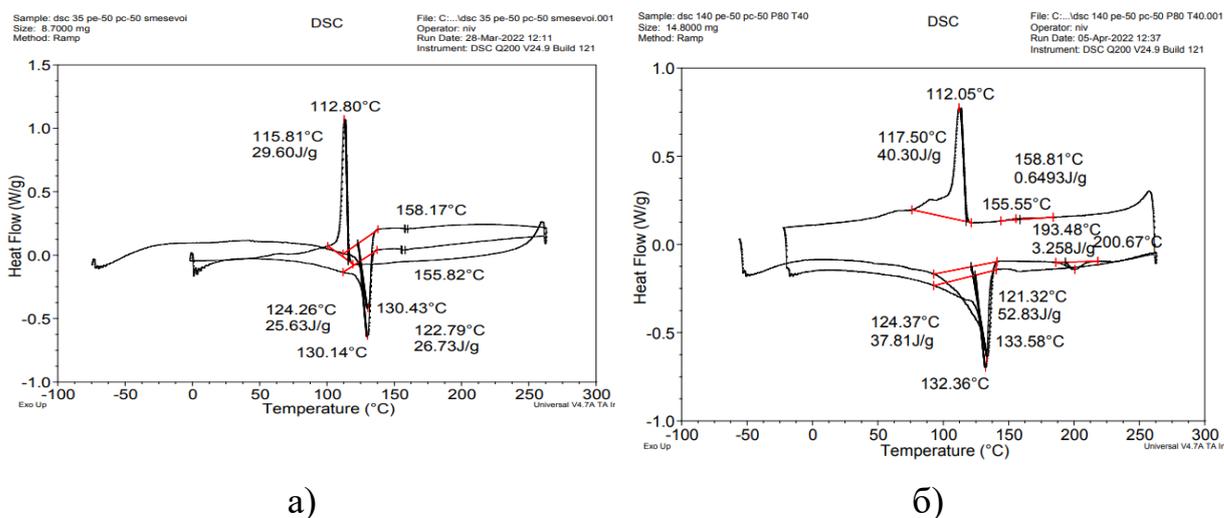


Рисунок 3.36 – Диаграммы ДСК для смесей ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Анализ кривой ДСК третьей смеси, состоящей из ПЭВД(75%) и ПК(25%) показал, что при смешении в расплаве (рис.3.37 (а)) наблюдается один пик при температуре 134 °С с теплотой плавления 58,88 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД. Причем теплота выше аддитивной - 52,72 Дж/г (70,3·0,75). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 111 °С, с выделяемой теплотой 56,20 Дж/г, также соответствующий фазе ПЭВД. При повторном нагревании наблюдается один пик при температуре 133 °С с теплотой плавления 57,52 Дж/г, что чуть выше аддитивных значений и также принадлежащий ПЭВД. Можно сказать, что практически весь полиэтилен кристаллизуется, возможно также частичная сокристаллизация с ПК.

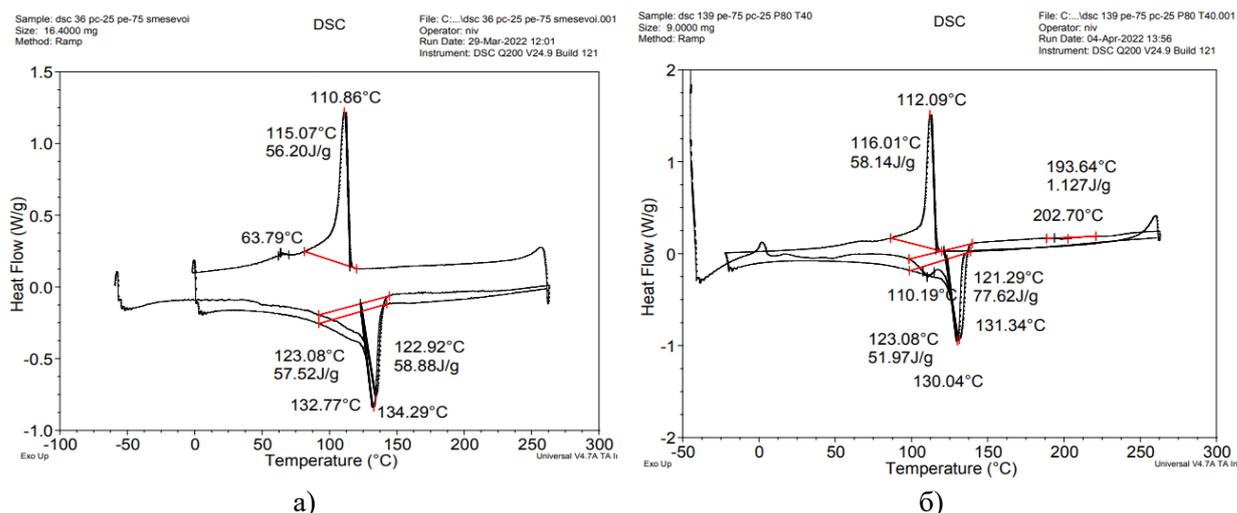


Рисунок 3.37 – Диаграммы ДСК для смесей ПЭВД(75%)/ПК(25%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

При анализе кривой ДСК смеси ПЭВД(75%) и ПК(25%), но полученной по методу SEDS (рис.3.37 (б)), мы видим один пик при температуре 131 °С с теплотой плавления 77,62 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота выше аддитивной 52,72 Дж/г. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 112 °С, с выделяемой теплотой 58,14 Дж/г, также соответствующий фазе ПЭВД. При повторном нагревании наблюдается один пик при температуре 130 °С с теплотой плавления 51,97 Дж/г, примерно равной аддитивному значению и также принадлежащий ПЭВД, то есть структура после термообработки аналогична структуре смеси, полученной в расплаве.

Определение зависимости влияния режимных параметров процесса диспергирования по методу СКФ антирастворителя на удельную теплоту плавления смесей ПЭВД/ПК представляет несомненный интерес. Для изучения этого вопроса была выбрана следующие смесь: ПЭВД(50%)/ПК(50%). Диаграммы плавления показаны на рис. 3.38.

На рис. 3.38 (а) показана кривая ДСК смеси ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 40 °С, на которой имеется один пик при  $t=130$  °С с  $Q_{пл}=26,75$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, при этом

теплота ниже аддитивной - 35,15 Дж/г (70,3·0,5). При кристаллизации и повторном плавлении также наблюдается один пик при  $t=129\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=14,78\text{ Дж/г}$ , соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота существенно ниже аддитивной.

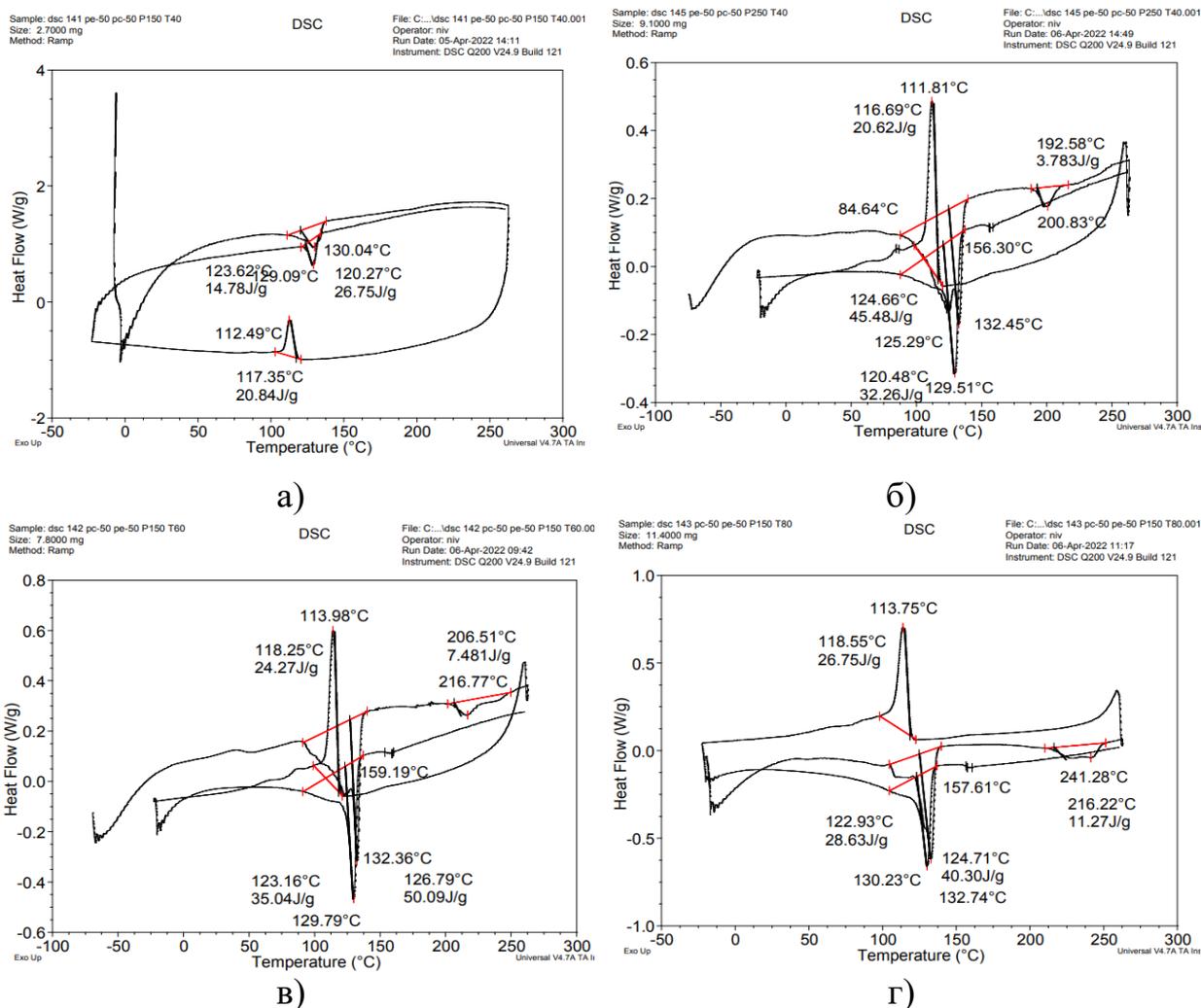


Рисунок 3.38 – Диаграммы ДСК для смесей ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной диспергированием по методу SEDS при  $P = 15\text{ МПа}$ ,  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  – (а), при  $P = 25\text{ МПа}$ ,  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  – (б), при  $P = 15\text{ МПа}$ ,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  – (в),  $P = 15\text{ МПа}$ ,  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  – (г)

При изучении кривой ДСК смеси состоящей из ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной при давлении 25 МПа и температуре 40 °С, показанной на рис.3.38 (б). На диаграмме видно наличие двух пиков при температуре 132 °С с теплотой плавления 45,48 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, при этом теплота

выше аддитивной 35,15 Дж/г и второго при температуре 201 °С с теплотой плавления 3,78 Дж/г, принадлежащего фазе уже частично кристаллизованного ПК. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 112 °С, с теплотой кристаллизации 20,26 Дж/г. При повторном нагревании вновь наблюдается один пик при температуре 130 °С с теплотой плавления 32,62 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота ниже аддитивной и перегиб при температуре 156,3 °С, соответствующий температуре стеклования уже аморфного ПК, то есть уже нет кристаллической фазы.

При изучении кривой ДСК смеси состоящей из ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 60 °С (рис.3.38 (в)), мы видим наличие двух пиков при температуре 132 °С с теплотой плавления 50,09 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, при этом теплота существенно выше аддитивной 35,15 Дж/г и второго при температуре 217 °С с теплотой плавления 7,48 Дж/г, принадлежащего фазе кристаллизованного ПК. При кристаллизации и повторном нагреве смеси наблюдается один пик при  $t=130$  °С с  $Q_{пл}=35,04$  Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота ниже аддитивной и перегиб при температуре 159 °С, соответствующий температуре стеклования уже аморфного ПК, то есть уже нет кристаллической фазы.

Изучение кривой ДСК для смеси ПЭВД(50%)/ПК(50%), полученной при давлении 15 МПа и температуре 80 °С показало наличие одного пика при температуре 133 °С с теплотой плавления 40,30 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, при этом теплота выше аддитивной - 35,15 Дж/г ( $70,3 \cdot 0,5$ ). При кристаллизации и повторном нагреве также имеется один пик при  $t=130$  °С с  $Q_{пл}=28,63$  Дж/г, что ниже аддитивного значения.

Полученные результаты исследований кривых плавления ДСК смесей ПЭВД – ПК представлены в таблице 3.14 и 3.15.

Таблица 3.14 – Удельная теплота плавления смесей ПЭВД/ПК

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS, t=40, p=8 МПа	
	T <sub>пл.</sub> , °C	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	T <sub>пл.</sub> , °C	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г
ПЭВД (100%),	132,15	70,36	131,69	112,5
ПК (100%)	161,21	-	191,5 217,94	8,92 2,05
ПЭВД (25%)/ ПК (75%)	131,73	12,46	130,49	14,62
ПЭВД (50%)/ ПК (50%)	130,43	26,76	133,58	52,83
ПЭВД (75%)/ ПК (25%)	134,29	58,85	131,34	77,62

Таблица 3.15 – Удельная теплота плавления при разных режимах диспергирования

Состав смеси	Режим процесса, t, °C и P, МПа	Теплота плавления, Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	Теплота плавления в расплаве Q <sub>пл.</sub> , Дж/г
ПК (50%)/ ПЭВД (50%)	t=40, P=8	52,83	26,76
ПК (50%)/ ПЭВД (50%)	t=40, P=15	26,75	26,76
ПК (50%)/ ПЭВД (50%)	t=40, P=25	45,48	26,76
ПК (50%)/ ПЭВД (50%)	t=60, P=15	50,09	26,76
ПК (50%)/ ПЭВД (50%)	t=80, P=15	40,3	26,76

Проанализировав результаты полученные в ходе исследования с помощью ДСК (таблицы 3.14 и 3.15) справедливо утверждать, что для большинства смесей и чистых полимеров (кроме смеси ПЭВД(50%)/ПК(50%) при t=40 °C, P=15 МПа), значение удельной теплоты плавления для смесей, диспергированных в рамках метода сверхкритического флюидного антирастворителя, выше, чем значения для смесей, полученных в расплаве. Это значит, что при диспергировании по методу сверхкритического флюидного антирастворителя создаются смеси с более высокой степенью кристалличности, поэтому удельная

теплота плавления выше аддитивной. Данный эффект сохраняется и после термообработки.

### 3.3.5 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поликарбоната и полиэтилена, полученных методом SEDS

После проведения теплофизических исследований были определены физико-механические характеристики исследуемых смесей, которые проводили на отпрессованных образцах по методикам, представленных в экспериментальной части. Экспериментальные данные для наглядности объединены в таблице 3.16 и 3.17.

Таблица 3.16 – Физико-механические свойства смесей ПК/ПЭВД

Состав смеси	SEDS T=40 °C, P =8 МПа		Смешение в расплаве	
	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭВД(100%)	17,39	790	15,34	617
ПК(25%)/ ПЭВД(75%)	12,32	9	10,37	28,3
ПК(50%)/ ПЭВД(50%)	15,68	4,7	14,20	6,7
ПК(75%)/ ПЭВД(25%)	22,87	3,7	21,71	3,9
ПК(100%)	56,23	7	56,85	7,5

При рассмотрении физико-механических свойств изготовленных образцов (таблиц 3.16 и 3.17) видно, что показатели для большинства смесей, диспергированных с помощью сверхкритического флюидного антирастворителя, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве, что согласуется с данными теплофизических исследований. Чем выше удельная теплота плавления и соответственно степень кристалличности, тем выше физико-механические свойства композиций.

Таблица 3.17 – Физико-механические свойства смесей ПК/ПЭВД при разных режимах диспергирования

Показатели	ПК-50% ПЭ-50% Т=40 °С, Р=8МПа	ПК-50% ПЭ-50% Т=40 °С, Р=15МПа	ПК-50% ПЭ-50% Т=60 °С, Р=15МПа	ПК-50% ПЭ-50% Т=80 °С, Р=15МПа	ПК-50% ПЭ-50% Т=40°С, Р=25МПа	ПК-50% ПЭ-50% Смеше- ние в рас- плаве
Условная прочность при разрыве, МПа	15,68	15,79	15,00	12,66	13,25	14,20
Относительное удлинение при разрыве, %	4,7	5,5	4,9	4,3	6,9	6,7

### 3.4 Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе поливинилхлорида с полиолефинами

Поливинилхлорид и полиэтилен на сегодняшний день являются одними из самых часто используемых полимеров. По объемам переработки полиэтилен стоит на первом месте (29%), а ПВХ на третьем (11%). И так, как и ПВХ, и ПЭ используют в изготовлении одноразовой упаковки и тары, необходимы технологии для совместной переработки этих двух полимеров. Смеси на основе ПВХ применяются при производстве строительных и отделочных материалов (оконный профиль, напольные покрытия, натяжные потолки и др.), упаковочных материалов для продуктов питания и фармацевтических изделий, материалов для легкой промышленности (искусственные кожи, пропитки для тканей) и во множестве других областей производства потребительских и промышленных товаров [122].

Существует множество работ посвященных совместной переработке ПВХ с ПЭ в расплаве и получения стабильных смесей. Однако смесей данных полимеров производством сейчас не выпускается, из-за термодинамической

несовместимости. Также при термической переработке ПВХ может выделяться соляная кислота что пагубно влияет на оборудование [215, 216].

Многие исследования, изучающие возможности совмещения ПВХ с термопластами, нацелены на создание совмещенных систем для переработки вторичного сырья. Поэтому применение сверхкритических флюидных технологий для получения смесей ПВХ с полиэтиленом может оказаться перспективным.

#### 3.4.1 Изучение диаграмм ДСК смесей на основе поливинилхлорида и полиэтилена, полученных методом SEDS

Полученные, диспергированием по методу SEDS и смешением в роторном смесителе, образцы смесей полимеров были проанализированы с помощью ДСК.

Сначала были изучены кривые ДСК исходных компонентов. Первоначально был выбран следующий режим диспергирования по методу SEDS: давление – 8 МПа, температура – 40 °С.

При анализе диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПВХ (рис. 3.39 (б)), мы наблюдаем наличие очень небольшого пика при температуре 120 °С, с теплотой плавления 0,85 Дж/г, который говорит о практически отсутствующей кристаллической фазе, так как промышленный ПВХ является аморфным полимером. При охлаждении не наблюдается никаких существенных пиков и перегибов, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации ПВХ. При повторном нагревании также не наблюдается никаких изменений в характере кривой, что говорит об отсутствии кристаллической фазы.

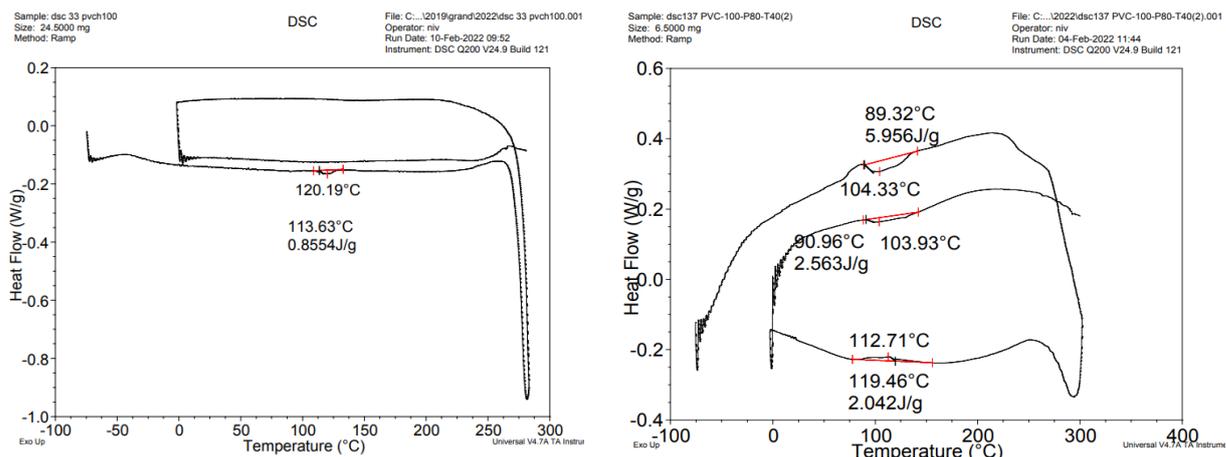


Рисунок 3.39 – Диаграммы ДСК для ПВХ исходного – (а) и диспергированного по методу SEDS – (б)

При изучении диаграммы плавления ПВХ диспергированного по методу SEDS (рис. 3.39 (б)), наблюдается один пик плавления при  $t=104$  °C с  $Q_{\text{пл}}=5,95$  Дж/г, то есть в этом случае можно говорить о присутствии кристаллической фазы. При охлаждении наблюдается небольшой пик кристаллизации с теплотой 2,04 Дж/г при температуре 113 °C. При повторном плавлении можно увидеть также один пик при  $t=104$  °C, но теплота плавления меньше и составляет 2,56 Дж/г, что говорит о снижении степени кристалличности ПВХ, однако по сравнению с исходным ПВХ здесь присутствует кристаллическая фаза, что несомненно является положительным моментом.

Диаграммы плавления-кристаллизации-плавления исходного ПЭВД и диспергированного по методу SEDS были показаны ранее на рис.3.33.

Следующим этапом работы явилось исследование кривых ДСК смесей ПЭВД/ПВХ, полученных как смешением в роторном смесителе, так и диспергированным по методу SEDS. Были выбраны смеси с содержанием компонентов 25%, 50% и 75% соответственно.

На кривой ДСК для смеси ПЭВД (25%)/ПВХ (75%), полученной смешением в расплаве (рис.3.40 (а)), наблюдается один пик при  $t=128$  °C с  $Q_{\text{пл}}=9,26$

Дж/г, характеризующий фазу ПЭВД. Причем теплота плавления ниже аддитивной - 17,57 Дж/г ( $70,3 \cdot 0,25$ ), что связано с препятствием фазы ПВХ кристаллизации полиэтилена. При кристаллизации и повторном нагревании также наблюдается один пик  $t=128\text{ }^\circ\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=11,55\text{ Дж/г}$ , также ниже аддитивного значения.

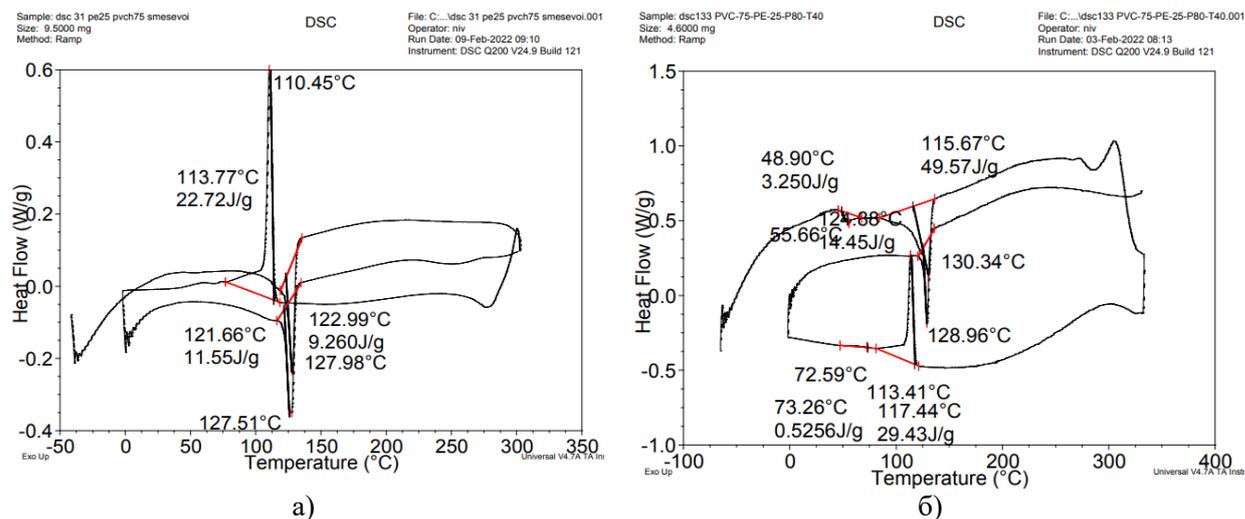


Рисунок 3.40 – Кривые ДСК для смесей ПЭВД(25%)/ПВХ(75%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

При анализе диаграммы ДСК этой же смеси, показанной на (рис.3.40 (б)), но диспергированной по методу SEDS наблюдается наличие уже двух пиков плавления при температуре 56 °С с теплотой плавления 3,25 Дж/г, соответствующий фазе ПВХ, то есть появляется кристаллическая фаза, и при температуре 130 °С с теплотой плавления 49,57 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота намного выше аддитивной - 17,57 Дж/г. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 113 °С с выделяемой теплотой 29,43 Дж/г, также соответствующий фазе ПЭВД. При повторном нагревании наблюдается только один пик при температуре 129 °С с теплотой плавления 14,45 Дж/г, примерно равный аддитивному значению.

Можно сделать вывод, что для смеси, полученной по методу SEDS создаются условия для более полной кристаллизации, выражающейся в превышение теплоты плавления над аддитивными значениями, причем при повторном нагревании смесь ведет себя традиционно, как при смешении в расплаве.

Изучение кривой ДСК смеси ПЭВД(50%)/ПВХ(50%), полученной смешением в расплаве (рис.3.41 (а)) показало наличие одного пика плавления при  $t=132\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=23,31\text{ Дж/г}$  (теплота ниже аддитивной -  $35,15\text{ Дж/г}$  ( $70,3\cdot 0,5$ )), относящейся к фазе ПЭВД. При кристаллизации и повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  с теплотой плавления  $20,41\text{ Дж/г}$ , что также ниже аддитивных значений. Можно сказать, что присутствие фазы ПВХ препятствует процессу кристаллизации ПЭВД.

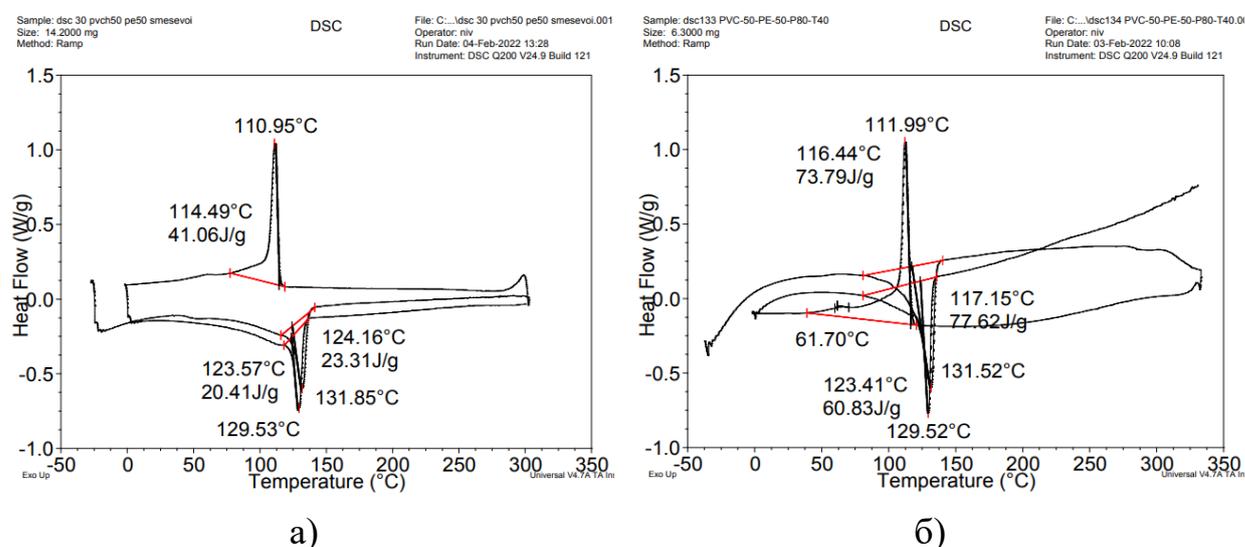


Рисунок 3.41 – Кривые ДСК для смесей ПЭВД(50%)/ПВХ(50%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

На кривой ДСК смеси ПЭВД (50%)/ПВХ (50%), но полученной в ходе диспергирования по методу SEDS (рис.3.41 (б)) можно наблюдать один пик при  $t=132\text{ }^{\circ}\text{C}$  с  $Q_{\text{пл}}=77,62\text{ Дж/г}$  (теплота выше аддитивной более чем в два раза -  $35,15\text{ Дж/г}$ ), принадлежащий фазе ПЭВД. При кристаллизации и повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре

130 °С с теплотой плавления 60,83 Дж/г, что также выше аддитивного значения, то есть структура с повышенной степенью упорядоченности сохраняется даже после термообработки.

Изучение кривой ДСК третьей смеси, состоящей из ПЭВД(75%) и ПВХ(25%) показало, что при смешении в расплаве (рис.3.42 (а)) наблюдается один пик при температуре 129 °С с теплотой плавления 34,54 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД. Причем теплота ниже аддитивной - 52,72 Дж/г ( $70,3 \cdot 0,75$ ). При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 113°С, с выделяемой теплотой 42,74 Дж/г, также соответствующий фазе ПЭВД. При повторном нагревании наблюдается один пик при температуре 128°С с теплотой плавления 33,86 Дж/г, что также ниже аддитивных значений. Присутствие фазы ПВХ препятствует процессу кристаллизации ПЭВД.

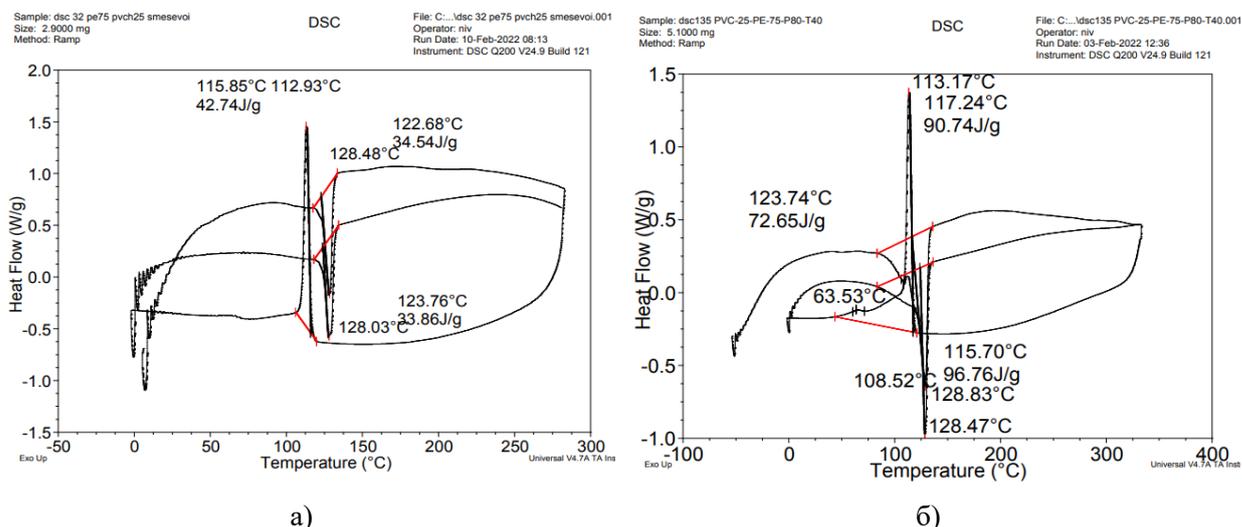


Рисунок 3.42 – Кривые ДСК для смесей ПЭВД(75%)/ПВХ(25%), полученной смешением в расплаве – (а) и полученной диспергированием по методу SEDS – (б)

Обратная картина наблюдается при анализе кривой ДСК смеси ПЭВД(75%) и ПВХ(25%), но полученной по методу SEDS (рис.3.42 (б)). Мы видим один пик при температуре 129 °С с теплотой плавления 96,76 Дж/г, соответствующий фазе ПЭВД, причем теплота выше аддитивной более чем в два

раза - 52,72 Дж/г. При кристаллизации смеси наблюдается один пик при температуре 113 °С, с выделяемой теплотой 90,74 Дж/г также соответствующий фазе ПЭВД. При повторном нагревании также наблюдается один пик при температуре 128 °С с теплотой плавления 72,65 Дж/г, что также выше аддитивного значения, структура с повышенной степенью упорядоченности сохраняется даже после термообработки.

Полученные результаты исследований кривых плавления ДСК смесей ПЭВД/ПВХ представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Удельная теплота плавления смесей ПЭВД/ПВХ

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS, t=40, p=8 МПа	
	T <sub>пл.</sub> , °С	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г	T <sub>пл.</sub> , °С	Суммарная Q <sub>пл.</sub> , Дж/г
ПЭВД (100%)	132	70,36	132	112,5
ПВХ (100%)	120	0,85	104	5,95
ПЭВД (25%) ПВХ (75%)	128	9,26	49 130	3,25 49,57
ПЭВД (50%) ПВХ (50%)	131	23,31	131	77,62
ПЭВД (75%) ПВХ (25%)	129	33,49	129	108,52

Можно видеть, что для всех смесей и исходных полимеров, полученных в ходе диспергирования по методу СКФ антирастворителя, удельная теплота плавления выше значения смесей, полученных смешением в расплаве в 1,5 – 5 раз. В ходе диспергирования по методу SEDS создаются смеси с улучшенной кристаллической структурой, поэтому значения удельной теплоты плавления для данных смесей выше аддитивных. Данный эффект сохраняется и после термической обработки. Увеличение степени кристалличности должно привести к росту физико-механических свойств.

### 3.4.2 Изучение физико-механических свойств смесей на основе поливинилхлорида и полиэтилена, полученных методом SEDS

Следующим этапом работ явилось изучение физико-механических характеристик исследуемых смесей, которые проводили на отпрессованных образцах по методикам, представленных в экспериментальной части. Экспериментальные данные для наглядности объединены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Физико-механические свойства смесей ПЭВД/ПВХ

Показатели	Смеси полученные в СКФ Р=8 МПа, Т=40 С		Смеси полученные в смешении в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ПВХ-75% ПЭВД-25%	10,664	2,4	2,319	155,0
ПВХ-50% ПЭВД-50%	9,222	12,8	5,083	370,0
ПВХ-25% ПЭВД-75%	10,352	486,7	12,907	820,0
ПЭВД-100%	17,389	790,0	15,338	616,7
ПВХ-100%	28,713	3,9	4,274	296,7

Исходя из результатов исследования физико-механических свойств, у большинства смесей, полученных в ходе диспергирования по методу SEDS, прочностные свойства выше, чем у смесей, полученных смешением в расплаве. Однако в смесях, содержащих ПВХ наблюдается заметное снижение относительного удлинения и, чем больше содержание ПВХ в смеси, тем больше разница в значениях.

Пластификация поливинилхлорида (ПВХ), позволяет получать различные виды полимерных материалов. При содержании пластификаторов до 10% ПВХ – жёсткий, хрупкий термопласт; увеличение количества пластификатора до 20% позволяет получать полужёсткие продукты, используемые при произ-

водстве плёночных материалов и искусственной кожи; при содержании пластификаторов свыше 30% ПВХ становится высокоэластичным термоэластопластом [217]. Полученные данные указывают на то, что в процессе диспергирования из ПВХ удаляется пластификатор, из-за чего он становится более прочным, однако и более хрупким.

### 3.5 Переработка вторичных термопластов с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя

#### 3.5.1 Переработка вторичного полиэтилена с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя

С помощью технологии СКФ можно перерабатывать вторичное сырье. В данном эксперименте мы взяли вторичный полиэтилен в гранулах и диспергировали его в среде СКФ. Из результатов видно (таблица 3.20), что в отличие от исходного вторичного полиэтилена, прочность и удлинения диспергированного ПЭ выше, а ПТР ниже, это говорит о более высокой вязкости расплава, и соответственно о более высокой молекулярной массе полимера, а также о том, что в процессе диспергирования по методу SEDS происходит удаление низкомолекулярных продуктов.

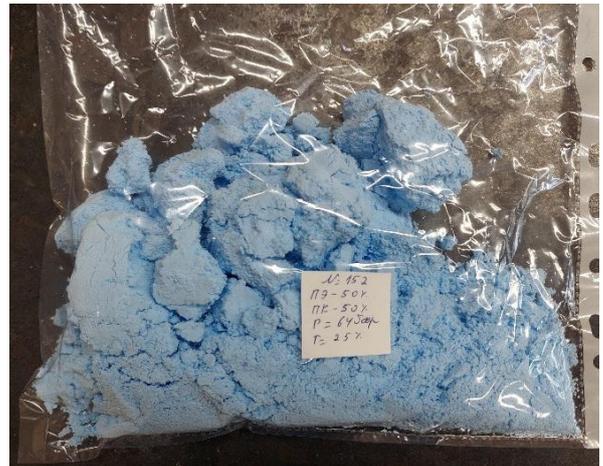
Таблица 3.20 Сравнительная таблица свойств вторичного полиэтилена, полученного диспергированием в среде СКФ

Физико-механические показатели	Вторичный полиэтилен	
	Диспергированный в сверхкритическом CO <sub>2</sub>	Гранулированный
Прочность, МПа	15,165	12,223
Относительное удлинение, %	580	427,5
ПТР (t=190 °С, P=49,03 Н)	1,105	1,702

Следующим этапом нашей работы явилось исследование возможности совместной переработки полиэтилена и поликарбоната используя метод сверхкритического флюидного антирастворителя. В качестве основы для сырья использовали полиэтиленовые пакеты и бутылки для воды из поликарбоната. Добавление полиэтилена способствует увеличению ударной вязкости и повышению разрушающего напряжения при изгибе поликарбоната.



а)



б)

Рисунок 3.43 – Внешний вид образцов смеси ПЭ(50%)/ПК(50%) полученного из вторичных материалов в ходе диспергирования по методу SEDS а) при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=8\text{ МПа}$ , б) при  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=6,4\text{ МПа}$

Вторичные поликарбонат и полиэтилен соотношением 50/50 сперва растворили в органическом растворителе, а затем диспергировали при различных давлениях и температурах. Полученные образцы представлены на рисунке 3.43. Образцы в расплаве получили путем смешения заранее измельченных поликарбоната и полиэтилена в роторном смесителе при температуре  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении 3 минут.

Пластины для дальнейших испытаний упруго-прочностных свойств получали прессованием: сначала полимерную смесь прогрели 5 минут при

температуре 250 °С без давления, затем подавали давление в 100 кгс и держали еще 5 минут, после чего плиты гидравлического пресса охлаждали водой.

Из таблицы 3.21 видно, что для многих смесей прочностные свойства смесей, полученных в рамках диспергирования по методу SEDS ниже свойств смесей, полученных традиционным смешением в расплаве. Однако можно заметить, что для смеси полученной в ходе диспергирования по методу SEDS при температуре 40 °С и давлении 25 МПа прочностные свойства находятся на уровне свойств смеси, полученной в расплаве. Поэтому можно смело утверждать, что вторичная переработка полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных технологий является перспективной, при дальнейшем изучении данного процесса.

Таблица 3.21 – Физико-механические свойства смесей вторичных полиэтилена и поликарбоната

Показатели	Смеси полученные в СКФ		Смеси полученные в смешении в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ПК(вторичка)-50% ПЭ(вторичка)-50% Т=40 °С, Р =8 МПа	16,35	2,77	30,19	5,7
ПК(вторичка)-50% ПЭ(вторичка)-50% Т=25 °С, Р =6,4 МПа	21,33	3,53		
ПК(вторичка)-50% ПЭ(вторичка)-50% Т=40 °С, Р =25 МПа	29,92	3,8		
ПК(вторичка)-50% ПЭ(вторичка)-50% Т=60 °С, Р =15 МПа	16,71	2,1		

### 3.5.2 Переработка вторичного поликарбоната и полиэтилентерефталата с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя

Выбранные объекты были проанализированы с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Предварительно перед изучением процессов плавления и кристаллизации смесей отходов ПЭТФ и ПК полученных, как смешением в расплаве, так и смешением в сверхкритическом диоксиде углерода, были проанализированы диаграммы плавления и кристаллизации исходных компонентов. Первоначально был выбран следующий режим диспергирования по методу SEDS: давление – 8 МПа, температура – 40 °С.

Диаграммы плавления ПК представлены на рис. 3.44. При анализе диаграммы плавления-кристаллизации-плавление исходного ПК (рис. 3.44 (а)), мы наблюдаем наличие небольшого перегиба при температуре 161,21 °С, с эффектом 2,05 Дж/г, который говорит о переходе полимера из стеклообразного состояния в вязкотекучее, так как промышленный ПК является аморфным полимером. При охлаждении наблюдается небольшой пик кристаллизации. При повторном нагревании также наблюдается небольшой перегиб при температуре 159,11 °С, с эффектом 1,49 Дж/г. который говорит о структурном переходе.

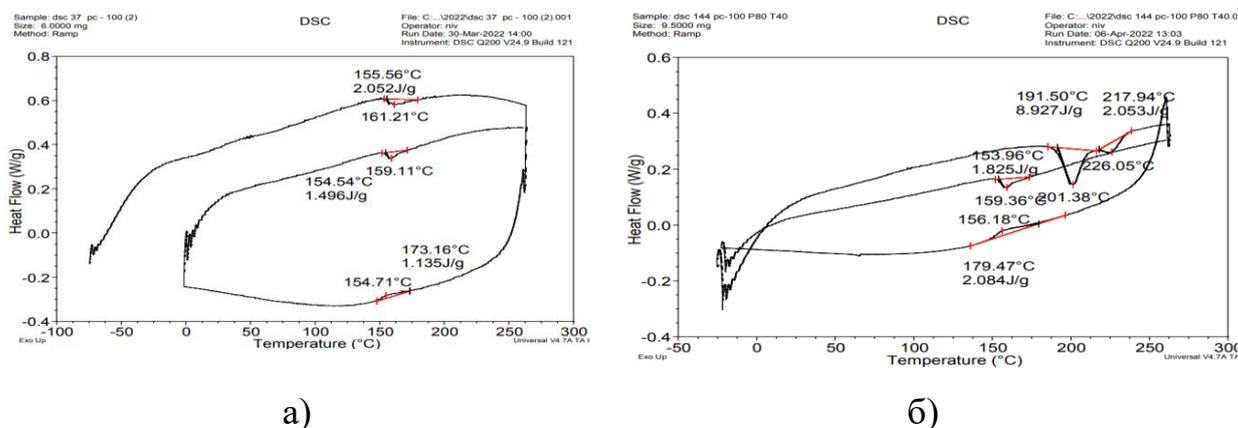


Рисунок 3.44 – Диаграммы ДСК ПК исходного – (а) и полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS – (б)

При изучении диаграммы плавления ПК полученного методом SEDS, наблюдается несколько отличная картина (рис.3.44 (б)). В частности, мы видим наличие двух пиков плавления при температуре 201,4 и 226,1 °С с теплотой плавления 8,92 и 2,05 Дж/г, что говорит о присутствии кристаллической фазы, наличие двух пиков предположительно объясняется широким молекулярно-массовым распределением ПК, полученного в сверхкритической среде, где каждая отдельная фракция может кристаллизоваться самостоятельно. При охлаждении наблюдается уже один небольшой пик кристаллизации при температуре 156,2 °С с теплотой 2,08 Дж/г. При повторном нагревании наблюдается небольшой пик при температуре 159,36 °С, с теплотой плавления 1,82 Дж/г, что говорит о том, что свойства вернулись к свойствам исходного промышленного ПК.

В дальнейшем теплофизические исследования проводились на калориметре марки NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix, поэтому были некоторые расхождения в результатах, но при этом общие закономерности сохранялись. Значения теплового потока приводились в других единицах, а также были учтены площади только явно выраженных пиков в результате теплоты плавления пришлось скорректировать.

При анализе диаграммы «плавление-кристаллизация-плавление» исходного вторичного ПЭТФ (рис. 3.45 (а)), мы видим наличие одного пика плавления при температуре 247,6 °С с теплотой плавления 39,5 Дж/г. При кристаллизации наблюдается один пик при температуре 185,7 °С с теплотой кристаллизации 38,1 Дж/г. При повторном нагревании наблюдается уже два пика плавления при температуре 236,1 °С и 246,1 °С, при этом суммарная теплота плавления составляет 36,97 Дж/г.

При анализе диаграммы «плавление-кристаллизация-плавление» исходного вторичного ПЭТФ, полученного методом SEDS (рис.3.45 (б)) мы видим

наличие одного пика плавления при температуре 247,8 °С с теплотой плавления 52 Дж/г, принадлежащего кристаллической фазе ПЭТФ. При охлаждении наблюдается уже один пик кристаллизации при температуре 177,3 °С с теплотой кристаллизации 29 Дж/г. При повторном нагревании наблюдается пик при температуре 245,3 °С, с теплотой плавления 28 Дж/г, что меньше теплоты кристаллизации исходного промышленного ПЭТФ, что вероятно связано с процессами деструкции полимера. Можно сделать вывод, что при диспергировании по методу SEDS реализуется более совершенная структура, выражающаяся в большей теплоте плавления и соответственно большей степени кристалличности, что приводит к повышению физико-механических свойств материала.

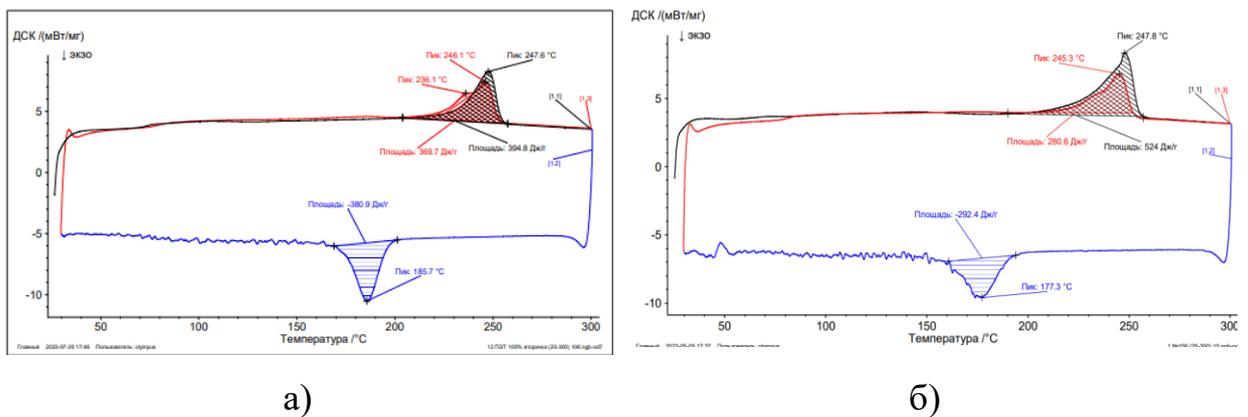


Рисунок 3.45 – Диаграммы ДСК для ПЭТФ исходного – (а) и полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS – (б)

Далее были изучены кривые плавления, полученные методом ДСК смесей вторичных ПЭТФ и ПК. На рис. 3.46 (а) показана диаграмма ДСК смеси отходов 25% ПЭТФ - 75% ПК, полученной смешением в расплаве. Мы видим наличие трех пиков плавления при температуре 244,7°С с теплотой плавления 12,45 Дж/г, соответствующий фазе ПЭТФ, наличие трех пиков можно объяснить широким ММР полимера после переработки и связанный с процессами

термоокислительной деструкции. При повторном нагревании пики на диаграмме не проявляются, что говорит об отсутствии кристаллической фазы. Это подтверждается тем, что не наблюдается явно выраженного пика кристаллизации.

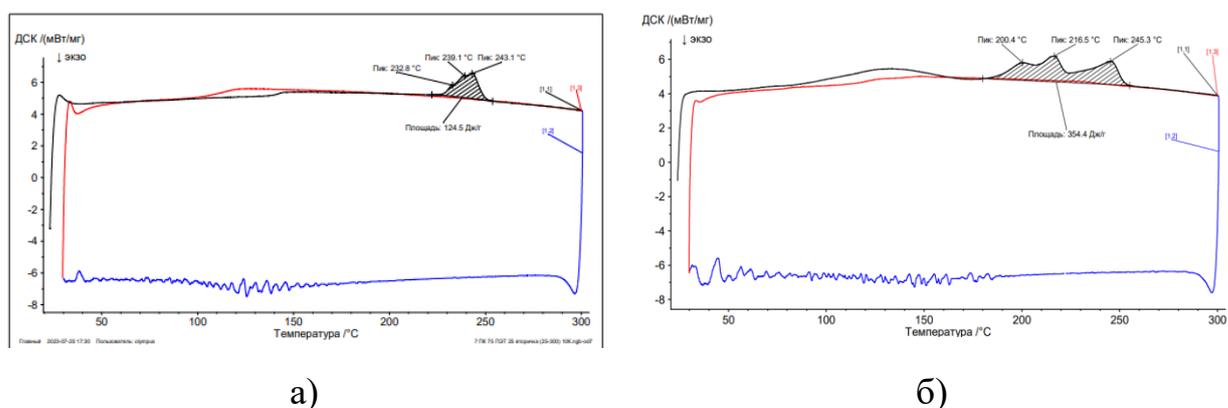


Рисунок 3.46 – Диаграммы ДСК для смесей отходов ПЭТФ 25% - ПК 75%, полученной смешением в расплаве – (а) и полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS – (б)

На рис. 3.46 (б) показана диаграмма ДСК смеси отходов 25 % ПЭТФ – 75 % ПК, полученной методом SEDS. Мы видим наличие трех пиков плавления при температурах 200.4 °C и 216.5 °C, принадлежащих фазе ПК с суммарной теплотой плавления примерно 16 Дж/г и при температурах 245.3 °C с теплотой плавления примерно 19.4 Дж/г., соответствующей фазе ПЭТФ, что говорит о присутствии кристаллической фазы, как у ПК, так и у ПЭТФ. При кристаллизации смеси не наблюдается никаких пиков, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации, что подтверждается практическим отсутствием пиков плавления при повторном нагревании. То есть в условиях SEDS создаются условия, благоприятствующие процессу кристаллизации.

На кривой плавления-кристаллизации-плавления смеси отходов 50% ПЭТФ – 50% ПК, полученной смешением в расплаве, показанной на рис. 3.46 (а) можно наблюдать наличие двух пиков при температурах 236.6 °C и при

температуре 243.6 °С с теплотой плавления примерно 27.4 Дж/г., соответствующей фазе ПЭТФ, что говорит о присутствии кристаллической фазы, принадлежащей ПЭТФ при этом теплота плавления выше аддитивного значения 19,8 Дж/г, вероятно связанного с тем, что ПК может частично кристаллизоваться вместе ПЭТФ, ввиду схожести строения макромолекул. При повторном нагревании не наблюдается никаких пиков, ввиду отсутствия процесса кристаллизации при охлаждении.

На кривой плавления-кристаллизации-плавления смеси отходов 50 % ПЭТФ – 50 % ПК, полученной методом SEDS (рис. 3.47 (б)) мы видим наличие трех пиков плавления при температуре 200.5 °С и 217.7 °С принадлежащий фазе ПК и 245.2 °С характерный фазе ПЭТФ с общей теплотой плавления 44 Дж/г, что говорит о присутствии кристаллической фазы как ПК, так и ПЭТФ.

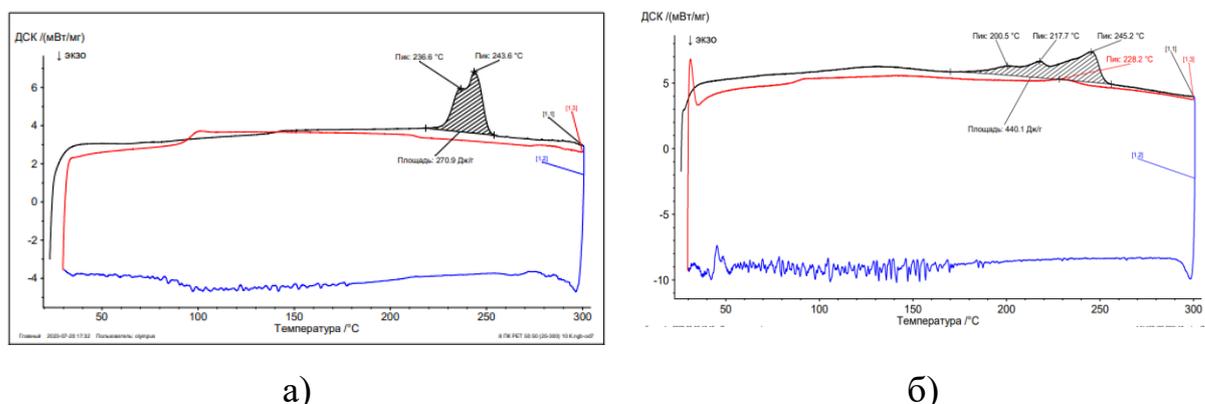
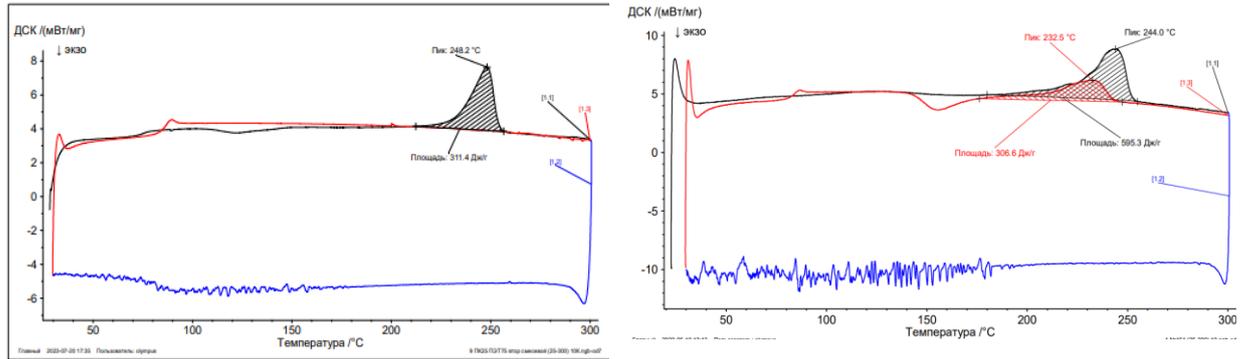


Рисунок 3.47 – Диаграммы ДСК для смесей отходов ПЭТФ 50% - ПК 50%, полученной смешением в расплаве – (а) и полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS – (б)

При кристаллизации смеси не наблюдается никаких пиков, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации, что подтверждается практическим отсутствием пиков плавления при повторном нагревании.

На рис. 3.48 (а) показана диаграмма ДСК смеси отходов 75 % ПЭТФ – 25 % ПК, полученной смешением в расплаве. Наблюдается один пик при температуре 248,2 °С с теплотой плавления 31,1 Дж/г, принадлежащий фазе ПЭТФ при этом значение почти равно аддитивному 30 Дж/г (0,75·39,5). При

охлаждении нет никаких пиков, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации.



а)

б)

Рисунок 3.48 – Диаграммы ДСК смесей отходов ПЭТФ 75 %– ПК 25 %, полученной смешением в расплаве –(а) и полученного в рамках его диспергирования по методу SEDS – (б)

На рис. 3.48 (б) показана диаграмма ДСК смеси отходов 75% ПЭТФ - 25% ПК, полученной методом SEDS. Мы видим наличие одного пика плавления при температуре 244.0 °С с теплотой плавления примерно 59.3 Дж/г., соответствующей фазе ПЭТФ. При кристаллизации смеси также не наблюдается отчетливого пика из-за наличия помех. Однако можно отметить интересный факт при повторном нагревании: в области температур около 150 °С наблюдается экзотермический эффект, вызванный, скорее всего кристаллизацией фазы ПЭТФ в равновесных условиях, связанный с низкой скоростью охлаждения, далее наблюдается пик плавления при температуре 232.5 °С с теплотой плавления 30.6 Дж/г.

В результате можно сделать вывод: при использовании технологии SEDS для смешения и диспергирования в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> создаются условия, благоприятствующие процессу кристаллизации, вплоть до образования кристаллической фазы у аморфных ПК и ПЭТФ.

Следующим этапом работы явилось изучение влияния режимных параметров процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров, что представляет несомненный интерес. Для изучения этого вопроса была выбрана смесь отходов: ПЭТФ 50 % - ПК 50 %. Диаграммы плавления показаны на рисунках 3.49.

На рис. 3.49 (а) показана кривая плавления-кристаллизации-плавления смеси отходов 50 % ПЭТФ – 50 % ПК, полученной методом SEDS при давлении 15 МПа и температуре 40 °С. Мы видим наличие двух пиков плавления при температуре 228.2 °С и 244.7 °С, принадлежащие соответственно фазам ПК и ПЭТФ с общей теплотой плавления 34 Дж/г, что говорит о присутствии кристаллической фазы как ПК, так и ПЭТФ. При кристаллизации смеси не наблюдается никаких пиков, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации, что подтверждается отсутствием пиков плавления при повторном нагревании. В результате можно сделать вывод: что и при этих параметрах процесса SEDS создаются условия, благоприятствующие процессу кристаллизации до образования кристаллической фазы у аморфных ПК и ПЭТФ.

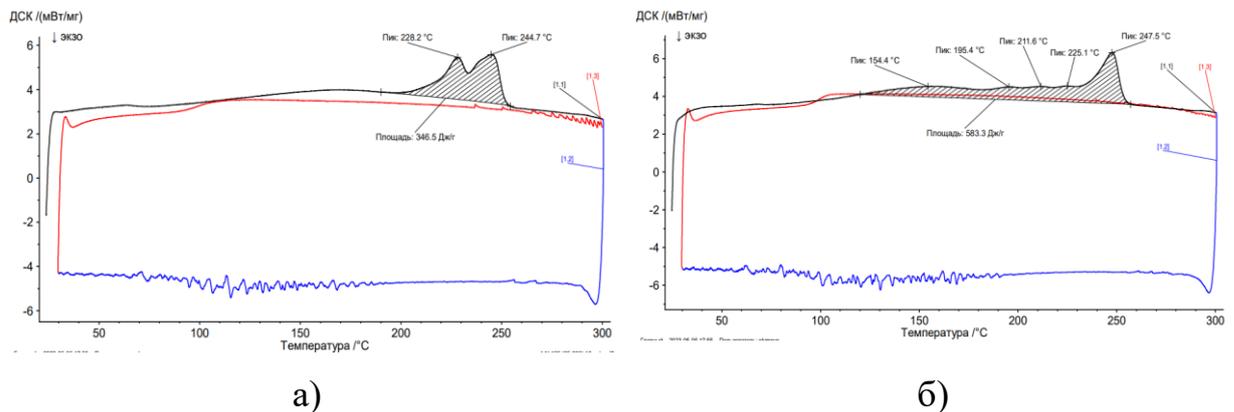


Рисунок 3.49 – Диаграммы ДСК для смесей отходов ПЭТФ 50% - ПК 50%, полученной методом SEDS при  $P = 15$  МПа,  $T = 40^\circ\text{C}$  – (а) и при  $P = 25$  МПа,  $T = 40^\circ\text{C}$  – (б)

При анализе диаграммы ДСК смеси, состоящей из отходов ПЭТФ 50 % - ПК 50 %, полученной при давлении 25 МПа и температуре 40 °С, показанной

на рис. 3.49 (б) мы видим несколько небольших пиков, характерных для переходов из стеклообразного состояния и принадлежащих фазе ПК при температурах 154.4 °С, 195.4 °С, 211.6 °С с общей теплотой плавления 38 Дж/г, это говорит о присутствии кристаллической фазы ПК. Также имеется пик плавления при температуре 247.5 °С с теплотой плавления примерно 20 Дж/г, принадлежащий фазе ПЭТФ. При кристаллизации смеси пики не наблюдаются, что говорит об отсутствии процесса кристаллизации, что подтверждается отсутствием пиков плавления при повторном нагревании. В результате можно сделать вывод: что при этих параметрах процесса SEDS создаются условия, не всегда благоприятствующие процессу кристаллизации в результате только ПЭТФ кристаллизуется до образования кристаллической фазы, а ПК остается аморфным.

В результате калориметрических исследований смесей отходов ПЭТФ – ПК можно сказать, что для всех смесей отходов и чистых полимеров, полученных по методу SEDS удельная теплота плавления превышает значения промышленных смесей как индивидуальных, так и полученных в расплаве. Это значит, что в условиях SEDS создаются лучшие условия для процесса кристаллизации, вплоть до кристаллизации аморфных поликарбоната и полиэтилен-терефталата.

Эти данные свидетельствуют о том, что при проведении процесса смешения в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> формируется полимерная матрица с более совершенной структурой, что несомненно должно привести к повышению физико-механических свойств композиций. Для подтверждения данного утверждения были проведены исследования по определению физико-механических характеристик исследуемых смесей отходов ПЭТФ и ПК, которые проводили на отпрессованных образцах по методикам, представленных в экспериментальной части. Экспериментальные данные для наглядности объединены в таблицах 3.22 и 3.23.

Таблица 3.22 – Физико-механические свойства смесей отходов ПК и ПЭТФ

Состав смеси	SEDS T=40 °C, P =8 МПа		Смешение в расплаве	
	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПК-75% (отходы) ПЭТФ-25% (отходы)	30,99	2,05	54,36	3,30
ПК-50% (отходы) ПЭТФ-50% (отходы)	19,57	2,85	26,21	3,20
ПК-25% (отходы) ПЭТФ-75% (отходы)	27,73	3,40	31,30	3,60
ПЭТФ-100% (отходы)	42,70	3,70	52,80	3,30
ПК-100% (отходы)	56,23	7,00	61,22	35,33

Таблица 3.23 – Физико-механические свойства смесей отходов ПК и ПЭТФ при разных режимах

Показатели	ПК-50% ПЭТФ-50% T=40 °C, P=8МПа	ПК-50% ПЭТФ-50% T=40 °C, P=15МПа	ПК-50% ПЭТФ-50% T=40°C, P=25МПа	ПК-50% ПЭТФ-50% Смешение в расплаве
Условная прочность при разрыве, МПа	19,57	23,71	19,70	26,21
Относительное удлинение при разрыве, %	2,85	2,90	1,43	3,20

При анализе данных таблиц 3.22 и 3.23 можно сделать вывод о том, что для большинства исследуемых смесей физико-механические показатели композиций, полученных смешением по методу SEDS, не превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве.

Этот факт можно объяснить тем, что в процессе смешения в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  происходит вымывание всех функциональных добавок, повышающих эксплуатационные характеристики материалов, все это в конечном итоге и приводит к снижению физико-механических свойств. Однако так же необходимо отметить следующий факт: испытания проводились на отпрессованных образцах по ранее апробированным методикам, хотя ПЭТФ и ПК в основном перерабатываются экструзией и литьем под давлением. Поэтому проведение физико-механических испытаний на образцах, полученных этими методами должно показать другие результаты.

### 3.6 Расчет энтропии при кристаллизации полимеров в процессе смешения и диспергирования по методу SEDS

В предыдущих подглавах было установлено что для всех пар полимеров теплота плавления, полученных в ходе их диспергирования с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя, больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве. Данное явление можно объяснить увеличением энтропии системы.

Известно термодинамическое выражение фазового перехода при этом он является равновесным (формула 3):

$$\Delta G_{\text{пл.}} = \Delta H_{\text{пл.}} - T_{\text{пл.}} \Delta S_{\text{пл.}} = 0 \quad (3)$$

где  $\Delta G_{\text{пл.}}$  – изменение свободной энергии при плавлении 1 моля кристаллической фазы;  $T_{\text{пл.}}$  – фактическая температура плавления реального кристалла;  $\Delta H_{\text{пл.}}$ ,  $\Delta S_{\text{пл.}}$  – мольная энтальпия и энтропия плавления бесконечно большого идеального кристалла.

Данное выражение равно 0, так как фазовый переход является равновесным процессом, изобарный – изотермический процесс постоянен.

$$\Delta H = T \Delta S. \quad (4)$$

$T_{\text{пл.равн.}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  – температура плавления бесконечно большого идеального кристалла, при которой полностью исчезают следы кристалличности. Из уравнения (4) найдем энтропию плавления:

$$\Delta S_{\text{пл. равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.равн.}}}{T_{\text{пл.равн.}}} \quad (5)$$

Таблица 3.24 – термодинамические параметры плавления некоторых полимеров.

Полимер	$T_{\text{пл.равн.}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пл. равн.}}, \text{ Дж/Г}$
Полиэтилен высокого давления	414	288
Полиэтилен низкого давления	420	307
Полипропилен изотактический	450	182
Полипропилен синдиотактический	417	105
Поливинилхлорид	546	181
Полиэтилентерефталат	553	140

Термодинамические параметры плавления для термопластов из Таблицы 3.24 были взяты из «Справочника по химии полимеров» Липатова Ю.С. [218].

Первоначально рассчитаем энтропию плавления для используемых в данной работе исходных полимеров.

Найдем равновесную энтропию плавления для полиэтилена.

$T_{\text{пл.равн.}} = 141 \text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\Delta H_{\text{равн.}} = 288 \text{ Дж/г}$ , исходя из таблицы 3.24, тогда:

$$\Delta S_{\text{равн.}} = \frac{288 \text{ Дж/г}}{141 \text{ }^\circ\text{C}} = 2,04 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}),$$

где  $\Delta S_{\text{равн.}}$  – равновесная энтропия плавления.

На основе полученных с помощью ДСК данных о теплотах плавления и удельной теплоемкости, можно вычислить энтропию плавления полимеров, используемых в данной работе.

Вычислим энтропию плавления для полиэтилена (ПЭВД15303-003), который смешали в расплаве с СЭВА-118:

$$\Delta S_{\text{см.распл.}} = \frac{19,08 \text{ Дж/г}}{106,5 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,18 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}},$$

где  $\Delta S_{\text{см.распл.}}$  – энтропия плавления для исходного полимера.

И энтропию плавления для полиэтилена (ПЭВД15303-003), смешанный с СЭВА-118 по методу SEDS:

$$\Delta S_{\text{SEDS}} = \frac{48,30 \text{ Дж/г}}{99 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,49 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}.$$

где  $\Delta S_{\text{SEDS}}$  – энтропия плавления для полимера, диспергированного по методу SEDS.

Из расчётных данных видно, что для полиэтилена полученного в ходе реализации метода SEDS энтропия плавления выше в несколько раз.

Определим энтропию плавления и для остальных полимеров, используемых в данной работе (таблица 3.25).

Для всех полимеров, диспергированных методом SEDS расчетные значения энтропии плавления выше значений энтропии для аналогичных исходных полимеров.

Таблица 3.25 – Расчетные значения энтропии для исходных полимеров

Полимер	$\Delta S_{\text{равн.}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$	$\Delta S_{\text{см.распл.}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$	$\Delta S_{\text{SEDS}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$
ПЭВД15303-003	2,04	0,18	0,49
СЭВА-113	–*	0,43	0,48
ПЭВД (5118QM)	2,04	0,53	0,85
ПВХ	0,66	0,007	0,057
ПЭНД 2НТ22-12	2,09	1,42	1,55
ПП 01030 «Бален»	1,03	0,54	0,58

\* - в «Справочнике по химии полимеров» Липатова Ю.С. отсутствуют данные по термодинамическим параметрам СЭВА, в связи с этим равновесная энтропия плавления для СЭВА не была рассчитана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены смеси термодинамически несовместимых полимеров методом диспергирования с использованием сверхкритического флюидного антирастворителя. Изучены полимерные смеси: СЭВА - СЭВА, СЭВА - ПЭВД, СЭВА - ПК, ПЭ - ПК, СКЭПТ - ПП, СКЭПТ - ПЭ, ПЭ - ПВХ.

2. Установлена зависимость физико-механических, термодинамических свойств получаемых смесей полимеров от режима осуществления процесса диспергирования в сверхкритической флюидной среде. Показано, что наилучшим режимным параметром осуществления процесса диспергирования полимерных смесей является режим, при давлении равной 8 МПа и температуре 40 °С.

3. Установлено, что для всех пар полимеров теплота плавления смесей, полученных в ходе диспергирования с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя, больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве за счет большей энтропии системы при кристаллизации.

4. Показано, что физико-механические свойства большинства смесей, диспергированных с помощью сверхкритического флюидного антирастворителя, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве на 25-100%, что согласуется с данными теплофизических исследований.

5. Показана возможность использования технологии сверхкритического флюидного антирастворителя для очистки вторичных термопластов, позволяющих получить материалы по свойствам не уступающие исходным промышленным полимерам.

Перспективой дальнейшей разработки темы является возможность применения данного метода для получения смесей полимеров с повышенным уровнем совместимости, а также возможность вторичной переработки полимеров с целью получения материалов не уступающим по свойствам исходным

полимерам. Другим важным направлением развития данной работы является возможность получение передовых теплоизоляционных материалов (аэрогелей) из термоэластопластов, полученных в ходе диспергирования в рамках метода SEDS.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McHugh, M.A. *Supercritical fluid Extraction: Principles and Practice* / M.A. McHugh, V.J. Krukonis – Boston: Butter-worth-Heinemann, 1986. – 507 p.
2. Cooper, A.I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide / A.I. Cooper // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 10. – № 2. – P. 207-234.
3. Поляков, М. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии / М. Поляков, В.Н. Баграташвили // *Российский химический журнал.* – 1999. – Т. 43. – №2. – С. 93-99.
4. Леменовский, Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии. / Д.А. Леменовский, В.Н. Баграташвили // *Соросовский Образовательный журнал.* – 1999. – № 10. – С. 36-41.
5. Гумеров, Ф.М. Суб-и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров: учеб. пособие. / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова – Казань: ФЭН, 2000. — 320 с.
6. Michels, A. Measurements on the dielectric constant of CO<sub>2</sub> at 25, 50 and 100 C up to 1700 atmospheres / A. Michels, L. Kleerekoper // *Physica.* – 1939. – Vol. 6. – P. 586-590.
7. Peper, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated / S. Peper, J.M.S. Fonseca, R. Dohrn // *Fluid Phase Equilib.* – 2019. – Vol. 484. – P. 126-224.
8. Sovovà, H. Supercritical fluid extraction from vegetable materials / H. Sovovà, R.P. Stateva // *Rev. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 27. – P. 79-156.
9. Glišić, S.B. Supercritical carbon dioxide extraction of carrot fruit essential oil: Chemical composition and antimicrobial activity / S.B. Glišić, D.R. Mišić, M.D. Stamenić, I.T. Zizovic, R.M. Ašanin, D.U. Skala // *Food Chem.* – 2007. – Vol. 105. – P. 346-352.

10. Brunner, G. On the Solubility of Glycerides and Fatty Acids in Compressed Gases in the Presence of an Entrainer / G. Brunner, S. Peter // *Sep. Sci. Technol.* – 1982, – Vol. 17, – P. 199-214.

11. Hamdan, S. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and subcritical propane / S. Hamdan, H.G. Daood, M. Toth-Markus, V. Illés // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – Vol. 44. – P. 25-30.

12. Da Porto, C. Response surface optimization of hemp seed (*Cannabis sativa* L.) oil yield and oxidation stability by supercritical carbon dioxide extraction / C. Da Porto, D. Voinovich, D. Decorti, A. Natolino // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 68. – P. 45-51.

13. Capuzzo, A. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances / A. Capuzzo, M.E. Maffei, A. Occhipinti // *Molecules.* – 2013. – Vol. 18. – P. 7194-7238.

14. Chojnacka, K. An innovative technology of algal extracts / K. Chojnacka // *Przem. Chem.* – 2014. – Vol. 4. – P. 590-592.

15. Anekpankul, T. Extraction of anti-cancer damnacanthol from roots of *Morinda citrifolia* by subcritical water / T. Anekpankul, M. Goto, M. Sasaki, P. Pavasant, A. Shotipruk // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – Vol. 55. – P. 343-349.

16. Ben Said, A Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of contaminants from polypropylene intended for food contact: Effects of contaminant molecular structure and processing parameters / A. Ben Said, C. Guinot, J.C. Ruiz, A. Grandjean, P. Dole, C. Joly, Y. Chalamet // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – Vol. 110. – P. 22-31.

17. Shende, R.V. Supercritical extraction with carbon dioxide and ethylene of poly(vinyl butyral) and dioctylphthalate from multi-layer ceramic capacitors / R.V. Shende, S.J. Lombardo // *J. Supercrit. Fluids.* – 2002. – Vol. 23. – P. 153-162.

18. Aliakbarian, B. Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water / B. Aliakbarian, A.Fathi, P. Perego, F. Dehghani // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 65. – P. 18-24.

19. Ben Said, A. Modeling of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: Solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions / A. Ben Said, C. Guinot, J.C. Ruiz, A. Grandjean, P. Dole, C. Joly, Y. Chalamet // Chem. Eng. Res. Des. – 2017. – Vol. 117. – P. 95-109.

20. da Silva, R.P.F.F. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds / R.P.F.F. da Silva, T.A.P. Rocha-Santos, A.C. Duarte // Trac Trends Anal. Chem. – 2016. – Vol. 76. – P. 40-51.

21. Hedrick, J.L. Mikrochimica Acta Su-percritical Fluid Extraction. Mikrochim / J.L. Hedrick, L.J. Mulcahey, L.T. Taylor // Acta. – 1992. – Vol. 108. – P. 115-132.

22. Pereira, C.G. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives / C.G. Pereira, M.A.A. Meireles // Food Bioprocess Technol. – 2010. – Vol. 3. – P. 340-372.

23. Małgorzata D. Ekstrakcja kwasów karboksylowych z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym / D. Małgorzata, H.Marek // In'zynieria I Apar. Chem. – 2015. – Vol. 54. – P. 314-315.

24. Dias, A.M.A. Wound dressings loaded with an anti-inflammatory jucá (Libidibia ferrea) extract using supercritical carbon dioxide technology / A.M.A. Dias, A. Rey-Rico, R.A. Oliveira, S. Marceneiro, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, R.N.C. Júnior, M.E.M. Braga, H.C. De Sousa // J. Supercrit. Fluids. – 2013. – Vol. 74. – P. 34-45.

25. Majewska, E. Zielona chemia w przemyśle spożywym / E. Majewska, E. Bialecka-Florjanczyk // Chem. Didact. Ecol. Metrol. – 2010. – Vol. 15. – P. 21-27.

26. Perrut, M. Towards ingredients by combining Supercritical Fluids with other processes / M. Perrut, V. Perrut // J. Supercrit. Fluids – 2018. – Vol. 134. – P. 214–219.

27. De Marco, I. Life cycle assessment of supercritical impregnation: Starch aerogel + A-tocopherol tablets / I. De Marco, S. Riemma, R. Iannone // *J. Supercrit. Fluids.* – 2019, – Vol. 143, – P. 305–312.
28. García-Casas, I. Impregnation of mesoporous silica with mangiferin using supercritical CO<sub>2</sub> / I. García-Casas, A. Montes, D. Valor, C. Pereyra, E.J. Martínez de la Ossa // *J. Supercrit. Fluids* – 2018. – Vol. 140. – P. 129–136.
29. Löffler, S. Electrochemically triggered release of acetylcholine from scCO<sub>2</sub> impregnated conductive polymer films evokes intracellular Ca<sup>2+</sup> signaling in neurotypic SH-SY5Y cells / S. Löffler, S. Seyock, R. Nybom, G.B. Jacobson, A. Richter-Dahlfors // *J. Control. Release.* – 2016. – Vol. 243. – P. 283–290.
30. Comin, L.M. Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO<sub>2</sub> / L.M. Comin, F. Temelli, M.D.A. Saldaña // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 61, – P. 221–228.
31. Varona, S. Supercritical impregnation of lavender (Lavandula hybrida) essential oil in modified starch / S. Varona, S. Rodríguez-Rojo, Á. Martín, M.J. Cocero, C.M.M. Duarte // *J. Supercrit. Fluids* – 2011. – Vol. 58. – P. 313–319.
32. Xu, L. Green-plasticized poly(lactic acid)/nanofibrillated cellulose bio-composites with high strength, good toughness and excellent heat resistance / L. Xu, J. Zhao, S. Qian, X. Zhu, J. Takahashi // *Compos. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 203. – P. 608-613.
33. Von Schnitzler, J. Mass transfer in polymers in a supercritical CO<sub>2</sub>-atmosphere / J. Von Schnitzler, R. Eggers // *J. Supercrit. Fluids* – 1999. – Vol. 16. – P. 81-92.
34. Kazarian, S.G. Spectroscopy of polymer/drug formulations processed with supercritical fluids: In situ ATR-IR and Raman study of impregnation of ibuprofen into PVP / S.G. Kazarian, G.G. Martirosyan // *Int. J. Pharm.* – 2002. – Vol. 232. – P. 81-90.

35. Sanchez-Sanchez, J. Impregnation of mango leaf extract into a polyester textile using supercritical carbon dioxide / J. Sanchez-Sanchez, M.T. Fernández-Ponce, L. Casas, C. Mantell, E.J.M. de la Ossa // *J. Supercrit. Fluids.* – 2017. – Vol. 128. – P. 208-217.
36. Goñi, M.L. Supercritical CO<sub>2</sub>-assisted impregnation of LDPE/sepiolite nanocomposite films with insecticidal terpene ketones: Impregnation yield, crystallinity and mechanical properties assessment / M.L. Goñi, N.A. Gañán, S.E. Barbosa, M.C. Strumia, R.E. Martini // *J. Supercrit. Fluids.* – 2017. – Vol. 130. – P. 337-346.
37. Marizza, P. Polymer-filled microcontainers for oral delivery loaded using supercritical impregnation / P. Marizza, S.S. Keller, A. Müllertz, A. Boisen // *J. Control. Release.* – 2014. – Vol. 173. – P. 1-9.
38. Costa, V.P. Development of therapeutic contact lenses using a supercritical solvent impregnation method / V.P. Costa, M.E.M. Braga, J.P. Guerra, A.R.C. Duarte, C.M.M. Duarte, E.O.B. Leite, M.H. Gil, H.C. de Sousa // *J. Supercrit. Fluids* – 2010. – Vol. 52. – P. 306-316.
39. Barros, A.A. Ketoprofen-eluting biodegradable ureteral stents by CO<sub>2</sub> impregnation: In vitro study / A.A. Barros, C. Oliveira, R.L. Reis, E. Lima, A.R.C. Duarte // *Int. J. Pharm.* – 2015. – Vol. 495. – P. 651-659.
40. Torres, A. Effect of processing conditions on the physical, chemical and transport properties of polylactic acid films containing thymol incorporated by supercritical impregnation / A. Torres, E. Ilabaca, A. Rojas, F. Rodríguez, M.J. Gallotto, A. Guarda, C. Villegas, J. Romero // *Eur. Polym. J.* – 2017. – Vol. 89. – P. 195-210.
41. Üzer, S. Polymer swelling and impregnation using supercritical CO<sub>2</sub>: A model-component study towards producing controlled-release drugs / S. Üzer, U. Akman, Ö. Hortaçsu // *J. Supercrit. Fluids* – 2006. – Vol. 38. – P. 119-128.

42. Champeau, M. Drug loading of polymer implants by supercritical CO<sub>2</sub> assisted impregnation: A review / M. Champeau, J.M. Thomassin, T. Tassaing, C. Jérôme // *J. Control. Release* – 2015. – Vol. 209. – P. 248–259.

43. Hussain, Y.A. Ibuprofen impregnation into submicron polymeric films in supercritical carbon dioxide / Y.A. Hussain, C.S. Grant // *J. Supercrit. Fluids*. – 2012. – Vol. 71. – P. 127-135.

44. López-Periago, A. Impregnation of a biocompatible polymer aided by supercritical CO<sub>2</sub>: Evaluation of drug stability and drug-matrix interactions / A. López-Periago, A. Argemí, J.M. Andanson, V. Fernández, C.A. García-González, S.G. Kazarian, J. Saurina, C. Domingo // *J. Supercrit. Fluids*. – 2009. – Vol. 48. – P. 56-63.

45. Giufrida, W.M. Production of microparticles of PHBV polymer impregnated with progesterone by supercritical fluid technology / W.M. Giufrida, F.A. Voll, A.C. Feihmann, M.H. Kunita, E.H. Madureira, M.R. Guilherme, D.R.L. Vedy, V.F. Cabral, L. Cardozo-Filho // *Can. J. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 94. – P. 1336-1341.

46. Milovanovic, S. Supercritical impregnation of cellulose acetate with thymol / S. Milovanovic, M. Stamenic, D. Markovic, J. Ivanovic, I. Zizovic // *J. Supercrit. Fluids*. – 2015. – Vol. 97. – P. 107-115.

47. Milovanovic, S. Solubility of thymol in supercritical carbon dioxide and its impregnation on cotton gauze / S. Milovanovic, M. Stamenic, D. Markovic, M. Radetic, I. Zizovic // *J. Supercrit. Fluids* – 2013. – Vol. 84. – P. 173-181.

48. Rojas, A. Supercritical impregnation and kinetic release of 2-nonanone in LLDPE films used for active food packaging / A. Rojas, D. Cerro, A. Torres, M.J. Galotto, A. Guarda, J. Romero // *J. Supercrit. Fluids*. – 2015. – Vol. 104. – P. 76-84.

49. De Souza, A.C. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging / A.C. De Souza, A.M.A. Dias, H.C. Sousa, C.C. Tadini // *Carbohydr. Polym.* – 2014. – Vol. 102. – P. 830-837.

50. Barros, A.A. Green solvents for enhanced impregnation processes in biomedicine / A.A. Barros, J.M. Silva, R. Craveiro, A. Paiva, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* – 2017. – Vol. 5. – P. 82-87.

51. Cabezas, L.I. Production of biodegradable porous scaffolds impregnated with indomethacin in supercritical CO<sub>2</sub> / L.I. Cabezas, V. Fernández, R. Mazarro, I. Gracia, A. De Lucas, J.F. Rodríguez // *J. Supercrit. Fluids* – 2012. – Vol. 63. – P. 155-160.

52. Mustapa, A.N. Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels / A.N. Mustapa, A. Martin, L.M. Sanz-Moral, M. Rueda, Cocero, M.J. // *J. Supercrit. Fluids* – 2016. – Vol. 116. – P. 251-263.

53. Braga, M.E.M. Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives / M.E.M. Braga, M.T.V. Pato, H.S.R.C. Silva, E.I. Ferreira, M.H. Gil, C.M.M. Duarte, H.C. de Sousa // *J. Supercrit. Fluids*. – 2008. – Vol. 44. – P. 245-257.

54. Goñi, M.L. Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation / M.L. Goñi, N.A. Gañán, M.C. Strumia, R.E. Martini // *J. Supercrit. Fluids* – 2016. – Vol. 111. – P. 28-35.

55. Ngo, T.T. Supercritical fluid impregnation of different azodyes into polymer: In situ UV/Vis spectroscopic study / T.T. Ngo, C.L. Liotta, C.A. Eckert, S.G. Kazarian // *J. Supercrit. Fluids*. – 2003. – Vol. 27. – P. 215-221.

56. Popov, V.K. Modification of tribological properties of polyarylate by supercritical fluid impregnation of copper(II) hex-afluoroacetylacetonate / V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, A.P. Krasnov, E.E. Said-Galiyev, L.N. Nikitin, O.V. Afonicheva, A.D. Aliev // *Tribol. Lett.* – 1998. – Vol. 5. – P. 297-301.

57. Alessi, P. Plasticization of polymers with supercritical carbon dioxide: Experimental determination of glass-transition temperatures / P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, F. Vecchione // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 88. – P. 2189-2193.

58. Hao, J. Plasticization and Spraying of Poly (DL-lactic acid) Using Supercritical Carbon Dioxide: Control of Particle Size / J. Hao, M.J. Whitaker, B. Wong, G. Serhatkulu, K.M. Shakesheff, S.M. Howdle // *J. Pharm. Sci.* – 2004, – Vol. 93, – P. 1083-1090.

59. Fleming, O.S. Polymer Processing with Supercritical Fluids / O.S. Fleming, S.G. Kazarian, // *Supercrit. Carbon Dioxide Polym. React. Eng.* – 2006. – Vol. 42. – P. 205-238.

60. Cejudo Bastante, C. Effect of supercritical CO<sub>2</sub> and olive leaf extract on the structural, thermal and mechanical properties of an impregnated food packaging film / C. Cejudo Bastante, M.J. Cran, L. Casas Cardoso, C. Mantell Serrano, E.J. Martínez de la Ossa, S.W. Bigger // *J. Supercrit. Fluids.* – 2019. – Vol. 145. – P. 181-191.

61. Weidner, E. Impregnation via supercritical CO<sub>2</sub>—What we know and what we need to know / E. Weidner // *J. Supercrit. Fluids.* – 2018. – Vol. 134. – P. 220-227.

62. Marizza, P. Supercritical impregnation of polymer matrices spatially confined in microcontainers for oral drug delivery: Effect of temperature, pressure and time / P. Marizza, L. Pontoni, T. Rindzevicius, J.F. Alopaeus, K. Su, J.A. Zeitler, S.S. Keller, I. Kikic, M. Moneghini, N. De Zordi // *J. Supercrit. Fluids* – 2016. – Vol. 107. – P. 145-152.

63. Partap, S. Formation of porous natural-synthetic polymer composites using emulsion templating and supercritical fluid assisted impregnation / S. Partap, A.K. Hebb, I. Ur Rehman, J.A. Darr, // *Polym. Bull.* – 2007. – Vol. 58. – P. 849-860.

64. Muth, O. Polymer modification by supercritical impregnation / O. Muth, T. Hirth, H. Vogel // *J. Supercrit. Fluids* – 2000. – Vol. 17. – P. 65-72.

65. Kikic, I. Supercritical impregnation of polymers / I. Kikic, F. Vecchione, // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 7. – P. 399-405.

66. Ginty, P.J. supercritical CO<sub>2</sub> injection system for the production of polymer/mammalian cell composites / P.J. Ginty, D. Howard, C.E. Upton, J.J.A. Barry, F.R.A.J. Rose, K.M. Shakesheff, S.M. Howdle // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – Vol. 43. – P. 535-541.
67. Chen, C.X. Pore formation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds with melting point reduction in supercritical CO<sub>2</sub> foaming / C.X. Chen, Q.Q. Liu, X. Xin, Y.X. Guan, S.J. Yao // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – Vol. 117. – P. 279-288.
68. Fanovich, M.A. Sorption and diffusion of compressed carbon dioxide in polycaprolactone for the development of porous scaffolds / M.A. Fanovich, P. Jaeger // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2012. – Vol. 32. – P. 961-968.
69. Kravanja, G. Interfacial tension and gas solubility of molten polymer polyethylene glycol in contact with supercritical carbon dioxide and argon / G. Kravanja, M.K. Hrnčič, M. Škerget, Ž. Knez // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – Vol. 108. – P. 45-55.
70. Guo, H. Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part I: Low-temperature CO<sub>2</sub> sorption, diffusion, and the depression in PMMA glass transition / H. Guo, V. Kumar, // *Polymer (Guildf).* – 2015. – Vol. 57. – P. 157-163.
71. Karimi, M. Formation and size distribution of pores in poly( $\epsilon$ -caprolactone) foams prepared by pressure quenching using supercritical CO<sub>2</sub> / M. Heuchel, T. Weigel, M. Schossig, D. Hofmann, A. Lendlein // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 61. – P. 175-190.
72. Primožič, M. Advantages and disadvantages of using SC CO<sub>2</sub> for enzyme release from halophilic fungi / M. Primožič, M. Čolnik, Ž. Knez, M. Leitgeb, // *J. Supercrit. Fluids.* – 2019. – Vol. 143. – P. 286-293.
73. Frerich, S.C. Biopolymer foaming with supercritical CO<sub>2</sub>-Thermodynamics, foaming behaviour and mechanical characteristics / S.C. Frerich // *J. Supercrit. Fluids.* – 2015. – Vol. 96. – P.349-358.

74. Gedler, G. Effects of graphene nanoplatelets on the morphology of polycarbonate-graphene composite foams prepared by supercritical carbon dioxide two-step foaming / G. Gedler, M. Antunes, J.I. Velasco // *J. Supercrit. Fluids* – 2015. – Vol. 100. – P.167-174.

75. Di Maio, E. Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges / E. Di Maio, E.Kiran // *J. Supercrit. Fluids*. – 2018. – Vol. 134. – P.157-166.

76. Watkins, J.J. Polymerization in Supercritical Fluid-Swollen Polymers: A New Route to Polymer Blends / J.J. Watkins, T.J. McCarthy // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27. – P.4845-4847.

77. Jiang, R. Effect of chain topological structure on the crystallization, rheological behavior and foamability of TPEE using supercritical CO<sub>2</sub> as a blowing agent / R. Jiang, S. Yao, Y. Chen, T. Liu, Z. Xu, C.B. Park, L. Zhao // *J. Supercrit. Fluids*. – 2019. – Vol. 147. – P.48-58.

78. Sun, Y. Solubility and diffusion coefficient of supercritical-CO<sub>2</sub> in polycarbonate and CO<sub>2</sub> induced crystallization of polycarbonate / Y. Sun, M. Matsumoto, K. Kitashima, M. Haruki, S.I. Kihara, S. Takishima // *J. Supercrit. Fluids*. – 2014. – Vol. 95. – P.35-43.

79. Cansell, F. Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing Applications to polymers and wastes treatment / F. Cansell, S. Rey, P. Beslin // *Rev. L'institute Fr. Du Pet.* – 1998. – Vol. 53. – P.71–98.

80. Tsai, W.C. Progress of supercritical fluid technology in polymerization and its applications in biomedical engineering / W.C. Tsai, Y. Wang, // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – Vol. 98. – P.101-161.

81. Boyère, C. Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis: An overview / C. Boyère, C. Jérôme, A. Debuigne // *Eur. Polym. J.* – 2014. – Vol. 61. – P.45-63.

82. Duarte, A.R.C. Supercritical fluid polymerisation and impregnation of molecularly imprinted polymers for drug delivery / A.R.C. Duarte, T. Casimiro, A. Aguiar-Ricardo, A.L. Simplício, C.M.M. Duarte // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – Vol. 39. – P.102-106.

83. Nalawade, S.P. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications / S.P. Nalawade, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 31. – P.19-43.

84. Haldorai, Y. Synthesis of polymer-inorganic filler nanocomposites in supercritical CO<sub>2</sub> / Y. Haldorai, J.J. Shim, K.T. Lim // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 71. – P.45-63.

85. Yue, B.; Yang, J.; Huang, C.Y.; Dave, R.; Pfeffer, R. Synthesis of macroporous PMMA/silica nanocomposite monoliths in supercritical carbon dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, – Vol. 26. – P. 1406–1411.

86. Meziani, M.J. Supercritical fluid processing of nanoscale particles from biodegradable and biocompatible polymers / M.J. Meziani, P. Pathak, T. Desai, Y.P. Sun // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 3420–3424.

87. Reverchon, E. Polymer microparticles production by supercritical assisted atomization / E. Reverchon, A. Antonacci // *J. Supercrit. Fluids* – 2007. – Vol. 39. – P. 444–452.

88. Sproule, T.L. Bioactive polymer surfaces via supercritical fluids / T.L. Sproule, J.A. Lee, H. Li, J.J. Lannutti, D.L. Tomasko // *J. Supercrit. Fluids* – 2004. – Vol. 28. – P. 241–248.

89. Ngo, T.T. Drug impregnation for laser sintered poly(methyl methacrylate) biocomposites using supercritical carbon dioxide / T.T. Ngo, S. Blair, K. Kuwahara, D. Christensen, I. Barrera, M. Domingo, S. Singamneni // *J. Supercrit. Fluids* – 2018. – Vol. 136. – P. 29–36.

90. Watson, M.S. Incorporation of proteins into polymer materials by a novel supercritical fluid processing method / M.S. Watson, M.J. Whitaker, S.M. Howdle, K.M. Shakesheff // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 1802–1804.

91. Chen, A.Z. Microencapsulation of puerarin nanoparticles by poly(l-lactide) in a supercritical CO<sub>2</sub> process / A.Z. Chen, Y. Li, F.T. Chau, T.Y. Lau, J.Y. Hu, Z. Zhao, D.K. Mok // *Acta Biomater.* – 2009. – Vol. 5. – P. 2913–2919.

92. Randolph, T.W. Sub-Micrometer-Sized Biodegradable Particles of Poly(L-Lactic Acid) via the Gas Antisolvent Spray Precipitation Process / T.W. Randolph, A.D. Randolph, M. Mebes, S. Yeung, // *Biotechnol. Prog.* – 1993. – Vol. 9. – P. 429–435.

93. Kuska, R. Thermal analysis of polylactic acid under high CO<sub>2</sub> pressure applied in supercritical impregnation and foaming process design / R. Kuska, S. Milovanovic, S. Frerich, J. Ivanovic // *J. Supercrit. Fluids.* – 2019. – Vol. 144. – P. 71–80.

94. Ivanovic, J. Supercritical CO<sub>2</sub> sorption kinetics and thymol impregnation of PCL and PCL-HA / J. Ivanovic, S. Knauer, A. Fanovich, S. Milovanovic, M. Stamenic, P. Jaeger, I. Zizovic, R. Eggers // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – Vol. 107. – P. 486–498.

95. Prieto, C. Supercritical fluid extraction of emulsions to nanoencapsulate vitamin E in polycaprolactone / C. Prieto, L. Calvo // *J. Supercrit. Fluids.* – 2017. – Vol. 119. – P. 274–282.

96. Akolade, J.O. Microencapsulation of eucalyptol in polyethylene glycol and polycaprolactone using particles from gas-saturated solutions / J.O. Akolade, M. Balogun, A. Swanepoel, R.B. Ibrahim, A.A. Yusuf, P. Labuschagne // *Rsc Adv.* – 2019. – Vol. 9. – P. 34039–34049.

97. Kiran, E. Supercritical fluids and polymers-The year in review-2014 / E. Kiran // *J. Supercrit. Fluids.* – 2016. – Vol. 110. – P. 126–153.

98. Pham, M. Micronisation of poly(ethylene oxide) solutions and separation of water by PGSS-Drying / M. Pham, S. Pollak, M. Petermann // *J. Supercrit. Fluids*. – 2012. – Vol. 64. – P. 19–24.

99. Hamidinejad, M. Enhanced Electrical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polymer-Graphene Nanoplatelet Composites Fabricated via Supercritical-Fluid Treatment and Physical Foaming / M. Hamidinejad, B. Zhao, A. Zandieh, N. Moghimian, T. Filleter, C.B. Park // *Acs Appl. Mater. Interfaces* – 2018. – Vol. 10. – P.30752–30761.

100. Shen, J. Computer Simulation on Supercritical Carbon Dioxide Fluid. A potential model for the benzene-carbon dioxide system from ab initio calculations / J. Shen, K.B. Domański, O. Kitao, K. Nakanishi, M. Carlo // *Fluid Phase Equilib.* – 1995. – Vol. 104. – P. 375–390.

101. Chang, S.H. Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems / S.H. Chang, S.C. Park, J.J. Shim // *J. Supercrit. Fluids*. – 1998. – Vol. 13. – P. 113–119.

102. Si-Moussa, C. Novel density-based model for the correlation of solid drugs solubility in supercritical carbon dioxide / C. Si-Moussa, A. Belghait, L. Khaouane, S. Hanini, A. Halilali // *Comptes Rendus Chim.* – 2017. – Vol. 20. – P. 559–572.

103. Asgarpour Khansary, M. Representing solute solubility in supercritical carbon dioxide: A novel empirical model / M. Asgarpour Khansary, F. Amiri, A. Hosseini, A. Hallaji Sani, H. Shahbeig // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – Vol. 93, 355–365.

104. Li, H. Determination, correlation and prediction of the solubilities of niflumic acid, clofenamic acid and tolfenamic acid in supercritical CO<sub>2</sub> / H. Li, D. Jia, Q. Zhu, B. Shen // *Fluid Phase Equilib.* – 2015. – Vol. 392. – P. 95–103.

105. Bitencourt, R.G. Prediction of solid solute solubility in supercritical CO<sub>2</sub> with cosolvents using the CPA EoS / R.G. Bitencourt, A.M. Palma, J.A.P. Coutinho, F.A. Cabral, A.J.A. Meirelles // *Fluid Phase Equilib.* – 2019. – Vol. 482. – P. 1–10.
106. Kikic, I. Polymer-supercritical fluid interactions / I. Kikic // *J. Supercrit. Fluids.* – 2009. – Vol. 47. – P. 458–465.
107. Reddy, S.N. Modeling of ternary solubilities of solids in supercritical carbon dioxide in the presence of cosolvents or cosolutes / S.N. Reddy, G. Madras // *J. Supercrit. Fluids.* – 2012. – Vol. 63. – P. 105–114.
108. Hizaddin, H.F. Prediction of CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids using the PSRK model / H.F. Hizaddin, M.K. Hadj-Kali, I.M. Alnashef, F.S. Mjalli, M.A. Hashim // *J. Supercrit. Fluids.* – 2015. – Vol. 100. – P. 184–193.
109. Funazukuri, T. Concerning the determination and predictive correlation of diffusion coefficients in supercritical fluids and their mixtures / T. Funazukuri // *J. Super-crit. Fluids.* – 2018. – Vol. 134. – P. 28–32.
110. Sodeifian, G. Solubility of an antiarrhythmic drug (amiodarone hydrochloride) in supercritical carbon dioxide: Experimental and modeling / G. Sodeifian, S.A. Sajadian, F. Razmimanesh // *Fluid Phase Equilib.* – 2017. – Vol. 450. – P. 149–159.
111. Caputo, G. Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide / G. Caputo, M. Scognamiglio, I. De Marco // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2012. – Vol. 90. – P. 1082–1089.
112. Sihvonen, M. Advances in supercritical carbon dioxide technologies / M. Sihvonen, E. Järvenpää, V. Hietaniemi, R. Huopalahti // *Trends Food Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 10, 217–222.
113. Machado, B.A.S. Supercritical Fluid Extraction Using CO<sub>2</sub>: Main Applications and Future Perspectives / B.A.S. Machado, C.G. Pereira, S.B. Nunes, F.F. Padilha, M.A. Umsza-Guez // *Sep. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 48. – P. 2741–2760.

114. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров. / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев – М.: Высшая школа, 1972. – 367 с.
115. Кулезнев, В.Н. Состояние теории «совместимости» полимеров; сб. «Многокомпонентные системы» / под ред. Р.Ф. Голда. пер. с англ. под ред. А.Я. Малкипа и В.Н. Кулезнева. – М: Химия, 1974. – 304 с.
116. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров. – С-Пб: Издательство НОТ, 2013. – 214 с.
117. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 406 с.
118. Малкин, А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.Н. Кулезнев, Г.И. Файдель – М: Химия, 1975. – 288 с.
119. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 575 с.
120. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров. Структура и свойства / В.Н. Кулезнев – М: Химия, 1980. – 304 с.
121. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах. / Ю.С. Липатов – Киев- Наукова Думка, 1980. – 260 с.
122. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен. – М.: Мир, 1981. – 1008 с.
123. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров. / В.Н. Кулезнев – М.: Знание, 1984. – 304 с.
124. Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions / P.J. Flory // J. Chem. Phys. – 1942. – Vol. 10. – P. 51.
125. Yang, J. The glass transition temperatures of PS/PPO blends: Couchman volume-based equation and its verification / J. Yang, L. An, T. Xu // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 7887–7892.

126. K.R. Sharma: In: Polym. Blends Copolym. 214th ACS Natl. Meet, ACS, Dallas (1998)

127. Wang, H. Compatibilization of immiscible polymer blends using in situ formed janus nanomicelles by reactive blending / H. Wang, W. Dong, Y. Li // ACS Macro Lett. – 2015. – Vol. 4. – P. 1398–1403.

128. Patil, H. Hot-melt extrusion: From theory to application in pharmaceutical formulation / H. Patil, R.V. Tiwari, M.A. Repka // AAPS Pharm. Sci. Tech. – 2016. – Vol. 17. – P. 20–42.

129. White, J.L. Polymer blend compounding and processing, in Encyclopedia of Polymer Blends Wiley-VCH / J.L. White, S.H. Bumm // Weinheim. – 2011. – Vol. 2. – P. 1–26

130. Killheffer, D.H. Banbury the Master Mixer / D.H. Killheffer // Palmetton, New York. – 1962. – Vol. 6.

131. Siemann, U. Solvent Cast Technology – A Versatile Tool for Thin Film Production / U. Siemann // Springer, Berlin/Heidelberg – 2005– Vol. 130. – P. 1–14

132. Zhu, G. Study on properties of poly(vinylalcohol)/polyacrylonitrile blend film / G. Zhu, F. Wang, K. Xu, Q. Gao, Y. Liu // Polímeros Ciência E Tecnol. – 2013. – Vol. 23. – P. 146–151.

133. Tomba, J.P. Polymer blend latex films: Miscibility and polymer diffusion studied by energy transfer / P. Tomba, X. Ye, F. Li, M.A. Winnik, W. Lau // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 2055–2064.

134. Feng, J. Polymer blend latex films: Morphology and transparency / J. Feng, M.A. Winnik, R.R. Shivers, B. Clubb // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – P. 7671–7682.

135. Matson, D.W. Rapid expansion of supercritical fluid solutions: solute formation, thin films, and fibers of powders / D.W. Matson, J.L. Fulton, R.C. Petersen, R.D. Smith // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – Vol. 26. – P. P.2298 – 2306.

136. Yildiz, N. Micronization of salicylic acid and taxol (paclitaxel) by rapid expansion of supercritical fluids (RESS) / N. Yildiz, S. Tuna, O. Dokr, A. Calimi // *J. Supercritical Fluids*. – 2007. – Vol. 41. – P. 440-451.

137. Thakur, R. Rapid expansion of supercritical solution with solid cosolvent (RESS – SC process): formation of 2-aminobenzoic acid nanoparticle / R. Thakur, R.B. Gupta // *J. Supercritical Fluids*. – 2006. – Vol. 37. – P. 307-315.

138. Domingo, C. Solid crystallization by rapid expansion of supercritical ternary mixtures / C. Domingo, F.E. Wubbolts, R.R. Clemente, G.M. Rosmaltn // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – Vol. 198. – P. 760-766.

139. Hannay, J.B. On the solubility of solids in gases / J.B. Hannay, J. Hogarth // *Proc. Roy. Soc.* – 1879. – Vol. 29. – P. 324-326.

140. Garrabos, Y. Fluides critiques et gravite, fluides supercritiques et materiaux / Y. Garrabos, B. Le Neindre, P. Subra, F. Cansell, C. Pommier // *Ann. Chim. Fr.* – 1992. – Vol. 17. – №1. – P. 55.

141. Cansell, F. Fluides supercritiques et materiaux / F. Cansell, J.P. Petiter // France. LIMHP CNRS. – 1995. – P. 327.

142. Armellini F.J. Precipitation of sodium chloride and sodium sulfate in water from sub- to supercritical conditions: 150 to 550 °C, 100 to 300 bar / F.J. Armellini, W.T. Jefferson, G.T. Hong // *J. Supercrit. Fluids*. – 1994. – Vol. 7. – №3. – P. 147.

143. Reverchon, E. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices / E. Reverchon, G. Donsi, D. Gorgoglione // *J. Supercrit. Fluids*. – 1993. – Vol. 6. – №4. – P. 241.

144. Ohgani, K. Analysis of long-chain polyprenols using supercritical fluid chromatography and matrix-assisted laser / K. Ohgani, H. Kobayashi, T. Katayama, N. Hirokawa // *J. Supercrit. Fluids*. – 1990. – Vol. 3. – №3. – P. 103.

145. Mohamed, R.S. Effects of process conditions on crystals obtained from supercritical mixtures / R.S. Mohamed, D.S. Halverson, P.G. Debenedetti,

R.K. Prudhomme // *Supercritical fluid science and technology*. – 1989. – Vol. 23. – P. 355.

146. Smith, R.D Solubilities in supercritical fluids: the application of chromatographic measurement methods / R.D. Smith, H.D. Udseth // *Supercritical fluid technology*. – 1985. – P. 191.

147. Courtecuisse, V.G. Kinetics of the titanium isopropoxide decomposition in supercritical isopropyl alcohol / V.G. Courtecuisse, J.F. Bocquent, K. Chhor, C. Pommier // *J. Supercrit. Fluids*. – 1996. – Vol. 9. – №4. – P. 222.

148. Tom J.W. Precipitation of poly(l-lactic acid) and composite poly(l-lactic acid)pyrene particles by rapid expansion of supercritical solutions / Tom J.W., Debenedetti P.G. // *J. Supercrit. Fluids*. – 1994. – Vol. 7. – № 1. – P. 9.

149. Debenedetti P.G. Rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Fundamentals and applications / P.G. Debenedetti, J.W. Tom, X. Kwauk, S.D. Yeo // *Fluid Phase Equilib.* – 1993. – Vol. 82. – P. 311.

150. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 4.734.451.

151. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 4.582.731.

152. Reverchon E. Interactions of phase equilibria jet fluid dynamics and mass transfer during supercritical antisolvent micronization / E. Reverchon, E. Torino, S. Dowy, A. Braeuer, A. Leipertz // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 156. – P. 446-458

153. Petersen R.C. Matson D.W., Smith R.D. Polymer engineering and science. 1987. – Vol. 27. №22. – P.1692.

154. Kröber, H. Microencapsulation of particles using supercritical carbon dioxide. / H.Kröber, U.Teipel // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2005. – Vol. 44. – P. 215–219.

155. Della Porta, G. Bacteria microencapsulation in PLGA microdevices by supercritical emulsion extraction. / G. Della Porta, F. Castaldo, M. Scognamiglio, L.

Paciello, P. Parascandola, E. Reverchon // *J. Supercrit. Fluids* – 2012. – Vol. 63. – P. 1-7.

156. Tsai, W.C. Liposomal microencapsulation using the conventional methods and novel supercritical fluid processes. / W.C. Tsai, S.S.H. Rizvi // *Trends Food Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 55. – P. 61–71.

157. Han, F.Y. Sustained-Release Hydromorphone Microparticles Produced by Supercritical Fluid Polymer Encapsulation. / F.Y. Han, A. Whittaker, S.M. Howdle, A. Naylor, A. Shabir-Ahmed, M.T. Smith // *J. Pharm. Sci.* – 2019. – Vol. 108. – P. 811-814.

158. Lason', E. Kapsułkowanie–metoda immobilizacji materiałów bioaktywnych / E. Lason', J. Ogonowski // *Lab. Lab. Apar. Bad.* – 2010. – Vol. 15. – P. 29-35.

159. Lason', E. Kapsułkowanie w przemyśle spożywczym / E. Lason', J. Ogonowski // *Lab Lab. Apar. Bad.* – 2010. – Vol. 15. – P. 34-40.

160. Ribeiro Dos Santos, I. Microencapsulation of protein particles within lipids using a novel supercritical fluid process / I. Ribeiro Dos Santos, J. Richard, B. Pech, C. Thies, J.P. Benoit // *Int. J. Pharm.* – 2002. – Vol. 242. – P. 69-78.

161. Prosapio, V. Antisolvent micronization of BSA using supercritical mixtures carbon dioxide + organic solvent / V. Prosapio, E. Reverchon, I. De Marco // *J. Supercrit. Fluids.* – 2014. – Vol. 94. – P. 189-197.

162. Kalogiannis, C.G. Microencapsulation of amoxicillin in poly(L-lactic acid) by supercritical antisolvent precipitation / C.G. Kalogiannis, C.M. Michailof, C.G. Panayiotou // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 8738-8743.

163. Janiszewska-Turak, E. Carotenoids microencapsulation by spray drying method and supercritical micronization / E. Janiszewska-Turak // *Food Res. Int.* – 2017. – Vol. 99. – P. 891-901.

164. Karim, F.T. Microencapsulation of fish oil using supercritical antisolvent process / F.T. Karim, K. Ghafoor, S. Ferdosh, F. Al-Juhaimi, E. Ali, K.B. Yunus,

M.H. Hamed, A. Islam, M. Asif, I.S.M. Zaidul // *J. Food Drug Anal.* – 2017. – Vol. 25. – P. 654-666.

165. Soh, S.H. Microencapsulation and nanoencapsulation using supercritical fluid (SCF) techniques / S.H. Soh, L.Y. Lee // *Pharmaceutics* – 2019. – Vol. 11. – P. 21

166. Sharif, N. Nano/microencapsulation of anthocyanins: a systematic review and meta-analysis / N. Sharif, S. Khoshnoudi-Nia, S.M. Jafari // *Food Res. Int.* – 2020. – Vol. 132. – P. 109077.

167. Petermann, M. Supercritical fluid-assisted sprays for particle generation / M. Petermann // *J. Supercrit. Fluids* – 2018. – Vol. 134. – P.234–243.

168. Knez, Z. Particle Formation Using Sub- and Supercritical Fluids / Z. Knez, M. Škerget, M. Knez Hrncić, D. Čuček, // *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly.* – 2006. – Vol. 12. – P. 141-146.

169. Wang, Y. Quality analysis and microencapsulation of chili seed oil by spray drying with starch sodium octenylsuccinate and maltodextrin / Y. Wang, B. Liu, X. Wen, M. Li, K. Wang, Y. Ni, // *Powder Technol.* – 2017. – Vol. 312. – P. 294-298.

170. Kujur, A. Microencapsulation of *Gaultheria procumbens* essential oil using chitosan-cinnamic acid microgel: Improvement of antimicrobial activity, stability and mode of action / A. Kujur, S. Kiran, N.K. Dubey, B. Prakash // *Lwt Food Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 86. – P. 132-138.

171. Yeo, S.D. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review / S.D. Yeo, E. Kiran // *J. Supercrit. Fluids* – 2005. – Vol. 34. – P. 287-308.

172. Fernandes, R.V.D.B. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil / R.V.D.B. Fernandes, S.V. Borges, D.A. Botrel // *Carbohydr. Polym.* – 2014. – Vol. 101. – P. 524-532.

173. Cook, M.T. Microencapsulation of probiotics for gastrointestinal delivery / M.T. Cook, G. Tzortzis, D. Charalampopoulos, V.V. Khutoryanskiy // *J. Control. Release* – 2012. – Vol. 162. – P. 56-67.

174. Esfandiari, N. Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide / N. Esfandiari // *J. Supercrit. Fluids* – 2015. – Vol. 100. – P. 129–141.

175. Almeida, A.P. Microencapsulation of oregano essential oil in starch-based materials using supercritical fluid technology / A.P. Almeida, S. Rodríguez-Rojo, A.T. Serra, H. Vila-Real, A.L. Simplicio, I. Delgadillo, S. Beirão Da Costa, L. Beirão Da Costa, I.D. Nogueira, C.M.M. Duarte // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* – 2013. – Vol. 20. – P. 140-145.

176. Thote, A.J. Formation of nanoparticles of a hydrophilic drug using supercritical carbon dioxide and microencapsulation for sustained release / A.J. Thote, R.B. Gupta // *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* – 2005. – Vol. 1. – P. 85–90.

177. Bakry, A.M. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications / A.M. Bakry, S. Abbas, B. Ali, H. Majeed, M.Y. Abouelwafa, A. Mousa, L. Liang // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* – 2016. – Vol. 15. – P. 143–182.

178. Chiou, A.H.J. Micronization and microencapsulation of felodipine by supercritical carbon dioxide / A.H.J. Chiou, H.C. Cheng, D.P. Wang // *J. Microencapsul.* – 2006. – Vol. 23. – P. 265–276.

179. Hee, Y.Y. Production of virgin coconut oil microcapsules from oil-in-water emulsion with supercritical carbon dioxide spray drying / Y.Y. Hee, C.P. Tan, R.A. Rahman, M. Noranizan, R.L. Smith, G.H. Chong // *J. Supercrit. Fluids* – 2017. – Vol. 130. – P. 118–124.

180. Roy C. Generation des particules selon un procedure avec assiste CO<sub>2</sub> comprime: cristallisation et formation / C. Roy // *These doctoret. UniversiteParis* – 2008. – Vol. 13. – P. 243.

181. Jung, J. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey / J. Jung, M. Perrut // *J. Supercritical Fluids*. – 2001. – №20. – P. 179-219.
182. Reverchon, E. Nanomaterials and Supercritical fluids / E. Reverchon, R. Adami // *J. Supercritical Fluids*. – 2006. – Vol. 37. – P. 1-22.
183. Reverchon, E. Review: Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles / E. Reverchon // *J. Supercrit. Fluids*. – 1999. – Vol. 15. – P. 1-21.
184. Foster, N.R. Processing pharmaceuticals Using Dense Gas Technology // N.R. Foster, K. Bezanehtak, M. Charoenchaitrakool, G. Combes, F. Deghani, L. Sze Tu, R. Thiering, B. Warwick, R. Bustami, H.K. Chan // *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluid*. 8-12 April, Atlanta (USA). – 2000.
185. Sheth, P. Producing in-situ nanoparticles of griseofulvin using supercritical antisolvent methodology / P. Sheth // *Open Access Dissertations*. – 2013. – P. 187.
186. Okamoto, H. Application of supercritical fluid to preparation of powders of high-molecular weight drugs for inhalation / H. Okamoto, K. Danjo // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – №60. – P. 433–446.
187. Mishima, K. Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas / K. Mishima // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – №60. – P. 411-432.
188. Fages, J. Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology / J. Fages, H. Lochard, J.J. Letourneau, M. Sauceau, E. Rodier // *Powder Technology*. – 2004. – №141. – P. 219-226.
189. Tabernero, A. Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling / A. Tabernero, M. Eva, M. del Valle, M. A. Galán // *Chemical Engineering and Processing*. – 2012. – №60. – P. 9-25.

190. Bermejo, D.V. High catechins/low caffeine powder from green tea leaves by pressurized liquid extraction and supercritical antisolvent precipitation / D.V. Bermejo, E. Ibanez, G. Reglero, C. Turner, T.F.I. Rodriguez-Meizoso // Separation and Purification Technology. – 2015. – №148. – P. 49-56.

191. Santiago, L.M. Polystyrene based sub-micron scintillating particles produced by supercritical anti-solvent precipitation / L.M. Santiago, Y. Masmoudi, A. Tarancón, R. Djerafi, H. Bagán, J.F. García, E. Badens // J. of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 103. – P. 18-27.

192. Mezzomo, N. Nanosizing of sodium ibuprofen by SAS method / N. Mezzomo, S. R. R. Comima, C. E.M. Campos, S. R.S. Ferreira // Powder Technology. – 2015. – №270. – P. 378-386.

193. Prosapio, V. PVP/corticosteroid microspheres produced by supercritical antisolvent coprecipitation / V. Prosapio, I. De Marco, E. Reverchon // Chemical Engineering Journal. – 2016. – №292. – P. 264-275.

194. Fernández-Ponce, M.T. Particle design applied to quercetin using supercritical anti-solvent techniques / M.T. Fernández-Ponce, Y. Masmoudi, R. Djerafi, L. Casas, C. Mantell, E. M. de la Ossa, E. Badens // J. of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 105. – P. 119-127.

195. Martín, Á. Micronization of polyethylene glycol by PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions)-drying of aqueous solutions / Á. Martín, H.M. Pham, A. Kilzer, S. Kareth, E. Weidner // Chem. Eng. Process. Process Intensif. – 2010. – Vol. 49. – P. 1259-1266.

196. Pestieau, A. Optimization of a PGSS (particles from gas saturated solutions) process for a fenofibrate lipid-based solid dispersion formulation / A. Pestieau, F. Krier, P. Lebrun, A. Brouwers, B. Streel, B. Evrard // Int. J. Pharm. – 2015. – Vol. 485. – P. 295-305.

197. Suttiruengwong, S. Hyperbranched polymers as drug carriers: Microencapsulation and release kinetics / S. Suttiruengwong, J. Rolker, I. Smirnova, W. Arlt,

M. Seiler, L. Lüderitz, Y. Pérez De Diego, P.J. Jansens // *Pharm. Dev. Technol.* – 2006. – Vol. 11. – P. 55-70.

198. De Paz, E. Formulation of  $\beta$ -carotene with soybean lecithin by PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions)-drying. / E. De Paz, Á. Martín, M.J. Cocero // *J. Supercrit. Fluids* – 2012. – Vol. 72. – P. 125-133.

199. Haq, M. Microencapsulation of omega-3 polyunsaturated fatty acids and astaxanthin-rich salmon oil using particles from gas saturated solutions (PGSS) process. / M. Haq, B.S. Chun // *Lwt* – 2018. – Vol. 92. – P. 523-530.

200. Vijayaraghavan, M. Suitability of polymer materials for production of pulmonary microparticles using a PGSS supercritical fluid technique: Preparation of microparticles using PEG, fatty acids and physical or chemical blends of PEG and fatty acids. / M. Vijayaraghavan, S. Stolnik, S.M. Howdle, L. Illum // *Int. J. Pharm.* – 2013. – Vol. 441. – P. 580-588.

201. Walker, T. Supercritical carbon dioxide extraction of lipids from *Pythium irregular* / T. Walker, H. Cochran, G. Hulbert // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 76. – P. 595–602.

202. Battelle Memorial Inst., Brevet US. 5.28.723.

203. European patent WO Patent 95/01221. M. Hanna, P. York. Method and apparatus for the formation of particles. 1995

204. European patent WO patent 97/31691 B. Subramaniam, S. Said, R.A. Rajevski, V. Stella. Methods and apparatus for particle precipitation and coating using near-critical and supercritical antisolvents. 1997.

205. Taberbero, A. Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling. / A. Taberbero, E.M. Martín del Valle, M.A. Galán // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2012. – Vol. 60. – P. 9-25.

206. Стоянов, О.В. Структура бинарных смесей этиленвинилацетатных сополимеров / Р.М. Хузаханов, Л.Ф. Стоянова, В.К. Герасимов, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, М.В. Вокаль // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – №11. – 15.
207. Aggarwal, S.L. Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer. / S.L. Aggarwal, G.P. Tilley // J. Polym. Sci. – 1955. – Vol. 18. – P. 17–26.
208. Хакимуллин, Ю.Н. Термоэластопластичные материалы на основе блок-сополимеров: учебное пособие / Ю.Н. Хакимуллин, Н.А. Охотина – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 84 с.
209. Вольфсон, С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства / С.И.Вольфсон – М.: Наука, 2004. – 170 с.
210. Вострякова, И.В. Свойства и применение термоэластопластов: Темат. обзор/ И.В. Вострякова – М.: ЦНИИнефтехим, 1979. – 50 с.
211. Мовлаев, И.Г. Термостабильность смесей СКЭПТ с хлорполимерами / И.Г. Мовлаев // Пластические массы. – 1988. – № 9. – С.63-64.
212. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-ое изд. / Н.Б. Варгафтик– М. «Наука». 1972. –720 с.
213. Yang, L./ Preparation and radical scavenging activities of polymeric pro-cyanidins nanoparticles by a supercritical antisolvent (SAS) process / L.Yang, J.-M.Huang, Y.-G.Zu, C.-H.Ma, H.Wang, X.-W.Sun, Z.Sun. // Food Chemistry. – 2011. – Vol.128. – P. 1152-1159.
214. Guaman-Balcazar, M.C. Production of submicron particles of the antioxidants of mango leaves/PVP by supercritical antisolvent extraction process / M.C.Guaman-Balcazar, A.Montes, C.Pereyra, E.Martinez de la Ossa. // J. of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol.143. – P. 294-304.

215. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.

216. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Перевод с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.

217. Козлов, П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П.В. Козлов, С.П. Папков – М., 1982. – 224 с.

218. Липатов, Ю.С. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский – К.: Научовая думка, 1971. – 536 с.

219. Ivanova A.V. The effect of maleinimides on the properties of a rubber compound based on nitrile butadiene rubber / A.V. Ivanova, V.A. Danilov, O.A.Kolyamshin, N.F.Ushmarin, N.I.Kol'tsov A.I.Khasanov // Int. Polymer Science and Technology. – 2015. – Vol. 42. – Issue 3. – P. 19-22.

220. Lambert S.M. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by carbon dioxide sorption at elevated pressures. / S.M. Lambert, M.E. Paulaitis, //J. Superc.Fluids. – 1991. – Vol. 4. – P. 15.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

**Протокол лабораторных испытаний вторичного ПЭТФ переработанного  
с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя**



**ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ**  
**Акционерное общество "Экопэт"**  
**(АО "Экопэт")**

г.Калининград, Балтийское шоссе, д. 123  
 тел. 8 (4012) 634-022, e-mail: office@ekopet.ru

УТВЕРЖДАЮ  
 Заместитель начальника химической  
 лаборатории  
 \_\_\_\_\_  
 Г.И.Новосельцева  
 «30» 05 2023 г.

**ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**



№ 206.23.ХЛ от 30.05.2023

Наименование и адрес заказчика	АО "ЭКОПЭТ" 236013, г. Калининград, Балтийское шоссе, 123
Место проведения отбора проб	Казанский национальный исследовательский технологический университет 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
Основание для проведения испытаний	Распоряжение генерального директора А.А. Ефимова
Акт отбора (приемки) проб	От 26.05.2023 г.
Дата отбора / дата доставки проб	26.05.2023 / 29.05.2023 время доставки 13:00
Отбор проб проведен	Заведующим кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» профессором д.т.н. Дебердеевым Т.Р.
Дата начала / завершения анализа	29.05.2023 / 30.05.2023
Условия окружающей среды (за период проведения лабораторных испытаний):	температура окружающего воздуха – 24,0 °С атмосферное давление – 770 мм.рт.ст. относительная влажность – 33,0 %
Дополнительные сведения	Проба вторичного переработанного ПЭТФ (флекс) после обработки растворителем с последующим осаждением в реакторе с диоксидом углерода; проба неоднородная по составу, представляет собой мелкодисперсную пыль. При определении характеристической вязкости и содержания остаточных карбоксильных групп в растворе полимера присутствуют нерастворившиеся механические примеси черного цвета. ХЛ ответственность за отбор проб не несет, результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу.

**Результаты лабораторных испытаний:**

Проба №	Объект испытаний	Наименование пробы		Вид пробы
07.310.23	Полиэтилентерефталат	ОК ПЭТФ из отходов(коричнев) (СКФ-чистка)		простая
Наименование определяемого показателя	Единица измерения	Результат испытания	Методика (шифр НД)	
Температура плавления	°С	246,4 ± 3,0*	ФР.1.32.2016.22914	
Массовая доля ацетальдегида	млн <sup>-1</sup>	1,96 ± 0,20**	ФР.1.31.2019.34362	
Характеристическая вязкость	дл/г	0,766 ± 0,024**	ФР.1.31.2019.34105	
Содержание диэтиленгликоля	%	1,17 ± 0,11*	ФР.1.31.2016.22912	
Содержание изофталевой кислоты	%	2,13 ± 0,19*	ФР.1.31.2016.22912	
Массовая доля воды	%	0,0520 ± 0,0078*	ФР.1.31.2017.25929	
Содержание карбоксильных групп	ммоль/кг	34,0 ± 2,3*	ФР.1.31.2016.22913	
Сурьма мокрым озонием ПЭТФ	млн <sup>-1</sup>	267,43 ± 13,37*	МАК 01-05-05-180-2020	

\* - расширенная неопределенность измерений;

\*\* - точность (погрешность) измерений

**Средства измерений, применяемые для проведения испытаний**

Наименование СИ	Заводской номер	Дата поверки	Свид. №
PVS-3 Автоматическая система измерения вязкости PVS 3	S180009073	24.11.2022	С-С/24-11-2022/ 203655978
DSC 214 Polyma Дифференциальный сканирующий калориметр	21400A-0605-L	25.05.2023	С-С/25-05-2023/2 49577166
DR5000 Спектрофотометр	1359228	25.01.2023	С-БС/25-01-2023/ 218501094
CP225D Весы лабораторные электронные	22807291	18.05.2023	С-БС/18-05-2023 /247309222
C30X Анализатор влажности	B127164243	09.12.2022	С-БС/09-12-2022 /207589492
Clarus 500 Хроматограф	650N8032601	22.02.2023	С-БС/22-02-2023/ 226799784
T5 Автоматический титратор Mettler Toledo	C019396957	15.05.2023	С-БС/15-05-2023/ 247309203
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26891	03.03.2023	С-ДТТ/03-03/202 3/227772309
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26890	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772310
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26889	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772311
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26888	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772312



Ответственные лица:

Ведущий инженер химик

Инженер химик 1 категории

М.Б. Храмова

О.С. Косарева

Отпечатано в 2-х экз

экз. № 1 - для АО "ЭКОПЭТ",

экз. № 2 - ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Протокол не может быть полностью или частично воспроизведен и использован без разрешения лаборатории.

**Протокол лабораторных испытаний вторичного ПЭТФ**



**ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ**  
**Акционерное общество "Экопэт"**  
**(АО "Экопэт")**

г.Калининград, Балтийское шоссе, д. 123  
 тел. 8 (4012) 634-022, e-mail: office@ekopet.ru

УТВЕРЖДАЮ  
 Заместитель начальника химической  
 лаборатории  
 Г.И. Новосельцева  
 «01» 06 2023 г.

**ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**



№ 209.23.ХЛ от 01.06.2023

Наименование и адрес заказчика	АО "ЭКОПЭТ" 236013, г. Калининград, Балтийское шоссе, 123
Место проведения отбора проб	Казанский национальный исследовательский технологический университет 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
Основание для проведения испытаний	Распоряжение генерального директора А.А. Ефимова
Акт отбора (приемки) проб	От 31.05.2023 г.
Дата отбора / дата доставки проб	31.05.2023 / 31.05.2023 время доставки 10:00
Отбор проб проведен	Заведующим кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» профессором д.т.н. Дебердеевым Т.Р.
Дата начала / завершения анализа	31.05.2023 / 01.06.2023
Условия окружающей среды (за период проведения лабораторных испытаний):	температура окружающего воздуха – 24,4 °С атмосферное давление – 768 мм.рт.ст. относительная влажность – 39,0 %
Дополнительные сведения	Дробленный полиэтилентерефталат разного цвета и размера, перемешанный с пылью. При определении характеристической вязкости и содержания остаточных карбоксильных групп в растворе полимера присутствуют нерастворившиеся механические примеси черного цвета. ХЛ ответственность за отбор проб не несет, результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу.

**Результаты лабораторных испытаний:**

Проба №	Объект испытаний	Наименование пробы		Вид пробы
07.313.23	Полиэтилентерефталат	ОК ПЭТФ из отходов "Навеска - 20 г."		простая
Наименование определяемого показателя	Единица измерения	Результат испытания	Методика (шифр НД)	
Сурьма мокрым озонением ПЭТФ	млн-1	341,14 ± 17,06*	МАК 01-05-05-180-2020	
Содержание диэтиленгликоля	%	1,09 ± 0,10*	ФР.1.31.2016.22912	
Содержание карбоксильных групп	ммоль/кг	26,8 ± 1,8*	ФР.1.31.2016.22913	
Массовая доля ацетальдегида	млн-1	4,34 ± 0,43**	ФР.1.31.2019.34362	
Характеристическая вязкость	дл/г	0,665 ± 0,024**	ФР.1.31.2019.34105, МАК-01-05-01-176-2020	
Температура плавления	°С	248,9 ± 3,0*	ФР.1.32.2016.22914	
Содержание изофталевого кислоты	%	1,95 ± 0,18*	ФР.1.31.2016.22912	
Массовая доля воды	%	0,302 ± 0,045*	ФР.1.31.2017.25929	

\* - расширенная неопределенность измерений;

\*\* - точность (погрешность) измерений

**Средства измерений, применяемые для проведения испытаний**

Наименование СИ	Заводской номер	Дата поверки	Свид. №
PVS-3 Автоматическая система измерения вязкости PVS 3	S180009073	24.11.2022	С-С/24-11-2022/ 203655978
DSC 214 Polyma Дифференциальный сканирующий калориметр	21400A-0605-L	25.05.2023	С-С/25-05-2023/ 249577166
DR5000 Спектрофотометр	1359228	25.01.2023	С-БС/25-01-2023/ 218501094
CP225D Весы лабораторные электронные	22807291	18.05.2023	С-БС/18-05-2023/ 1247309222
С30Х Анализатор влажности	B127164243	09.12.2022	С-БС/09-12-2022/ 1207589492
Clarus 500 Хроматограф	650N8032601	22.02.2023	С-БС/22-02-2023/ 226799784
T5 Автоматический титратор Mettler Toledo	C019396957	15.05.2023	С-БС/15-05-2023/ 247309203
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26891	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772309
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26890	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772310
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26889	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772311
ИВА-6Н-Д Термогигрометр автономный	26888	03.03.2023	С-ДТТ/03-03-202 3/227772312



Ответственные лица:

Ведущий инженер химик

Инженер химик 1 категории

М.Б. Храмова

О.С. Косарева

Отпечатано в 2-х экз.

экз. № 1 для АО "ЭКОПЭТ",

экз. № 2 - ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Протокол не может быть полностью или частично воспроизведен и использован без разрешения лаборатории.