

---

УДК 541.64+544.351.4

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПО МЕТОДУ SEDS

**<sup>1</sup>И.Ш. Хабриев, <sup>1</sup>М.Н. Патрушева, <sup>1, 2</sup>В.Ф. Хайрутдинов\*,  
<sup>1</sup>Р.М. Хузаханов, <sup>1</sup>Ф.М. Гумеров, <sup>1</sup>Р.М. Гарипов**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Казань, Россия

<sup>2</sup>ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия

\*kvener@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2017 г.

Приведены результаты экспериментального исследования характеристик фазовых равновесий для систем, включающих толуол, сверхкритический CO<sub>2</sub> и сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА). Проведено совместное диспергирование полимерных смесей СЭВА и полиэтилена высокого давления методом SEDS при 8,0–25,0 МПа и 313, 323 и 333 К. Сравнение процессов плавления и кристаллизации в полученных смесях сополимеров с процессами в смесях того же состава, полученных смешением в расплаве, показало, что использование метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности полимерных смесей.

**Ключевые слова:** сополимер этилена с винилацетатом, сверхкритический CO<sub>2</sub>, фазовое равновесие, растворимость, диспергирование, метод SEDS, кристаллизация.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Использование композиционных материалов на основе смесей полимеров имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно расширить комплекс свойств полимерных материалов. Следует учесть, что большинство полимеров являются термодинамически несовместимыми друг с другом [1–2], однако их смеси успешно используются в технологической практике. Признанными являются и перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред в процессах получения и переработки полимерных материалов [3–8]. Отмеченные выше обстоятельства указывают на актуальность изучения, в том числе, проблемы диспергирования смесей термодинамически несовместимых полимеров с использованием суб- и сверхкритических флюидных сред.

В отличие от традиционных методов смешения полимеров, технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидных (СКФ) сред, позволяют получать более однородные частицы с физико-химическими свойствами и морфологией, высокочувствительными к значениям параметров осуществления процессов. Существенным достоинством СКФ технологий является их экологическая безопасность [9].

СКФ среды (при сопоставлении с субкритическими) чаще, чем субкритические, находят применение при диспергировании; они могут быть использованы как в качестве растворителя (метод RESS), так и в роли антирастворителя или

осадителя (методы SAS, GAS, SEDS, ASEs). Подробное описание этих методов приведено в работах [3, 10—12].

С учетом относительно низкой растворимости полимеров в сверхкритическом (СК)  $\text{CO}_2$  при решении задач по их диспергированию возможности метода антирастворителя представляются более предпочтительными, так как в этом случае отсутствует необходимость выполнения условия растворимости диспергируемого материала в СКФ среде.

При диспергировании с целью получения композиционных материалов сравнительно успешным оказывается метод SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids) [13]. Принцип метода антирастворителя в варианте SEDS достаточно прост: посредством коаксиального сопла в камеру расширения одновременно подаются раствор диспергируемого материала (полимера или смеси полимеров) в органическом растворителе и СК- $\text{CO}_2$ , плохо растворяющий или не растворяющий вовсе диспергируемый материал. Варьируя условия в реакторе (давление, температура, наличие вибрации и т.д.), можно достигать более или менее быстрого осаждения исходного материала в виде мелкодисперсных частиц.

При выборе параметров проведения процесса диспергирования необходима ориентация на соответствующие области фазовой диаграммы системы «органический растворитель — обрабатываемый материал — СК- $\text{CO}_2$ ». Этим обусловлена важность данных о взаимной растворимости ее компонентов.

Ранее в работе [14] при смешении в расплаве сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных (ВА) звеньев были обнаружены необычные физико-химические свойства смесей. При небольшой разнице в содержании ВА в марках СЭВА, наблюдается положительное отклонение от аддитивных значений модуля упругости и степени кристалличности, оцененной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Однако природа этого явления до конца не исследована.

Реализация процесса расширения газожидкостной струи, сформированной жидкокофазным раствором смесей сополимеров и СК антирастворителем, позволяет изучать процессы кристаллизации смесей сополимеров практически в идеальных условиях существования одиночных полимерных молекул. Поэтому изучение кристаллизации полимерных смесей с использованием метода SEDS представляет несомненный интерес.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы следующие полимеры и сополимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003, сополимеры этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетата марок 11306-075, 11507-375 и 11808-1750 (далее обозначаются как СЭВА 113, СЭВА 115 и СЭВА 118 соответственно). Некоторые свойства полимеров приведены в таблице 1.

В качестве СКФ антирастворителя в процессе диспергирования использован диоксид углерода чистотой 99,0 % (ГОСТ 8050-85). В качестве органического растворителя использован толуол марки «особо чистый» (ТУ 2631-065).

Для установления концентрации антирастворителя (СК- $\text{CO}_2$ ), обеспечивающей максимально полное осаждение диспергируемого материала из его раствора в органическом растворителе, необходимо было получить данные о растворимости полимера в смешанном растворителе в зависимости от концентрации СК- $\text{CO}_2$ . Это исследование было осуществлено методом «точки выпадения в осадок» [6, 15],

Таблица 1

**Физические свойства исследуемых полимеров**

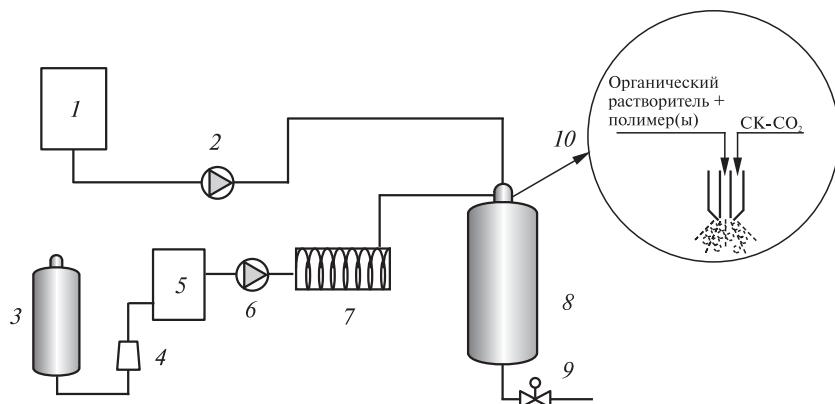
№	Материал	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/г
1	ПЭВД 15303-003	108,55	72,15
2	СЭВА 113	99,6	43,13
3	СЭВА 115	82,1	17,6
4	СЭВА 118	75	8,7

16] с использованием экспериментальной установки, подробно описанной в работе [6].

Суть метода заключается в следующем: для установления равновесия в тройной системе используется исходный заведомо ненасыщенный раствор полимера в органическом растворителе и лишь затем по мере поэтапной подачи малых порций СО<sub>2</sub> устанавливается итоговая концентрация СО<sub>2</sub>, в присутствии которой раствор полимера в смешанном растворителе становится насыщенным. По этой концентрации рассчитывается величина растворимости полимера в смеси жидкого органического растворителя и сверхкритического диоксида углерода. Учитывая, что СК-СО<sub>2</sub> плохо растворяет СЭВА и поэтому используется в качестве антирастворителя, легко предположить, что все большим количествам диоксида углерода в тройной системе будут отвечать все меньшие равновесные концентрации СЭВА в смеси органического растворителя и СК-СО<sub>2</sub>.

Экспериментальная установка, предназначенная для диспергирования смесей полимеров методом SEDS, представлена на рис. 1.

Экспериментальная установка состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, системы подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе, ячейки осаждения и системы сбора частиц.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для диспергирования смесей полимеров методом SEDS:

1 — емкость для раствора исследуемого вещества в органическом растворителе; 2, 6 — плунжерные насосы; 3 — баллон с СО<sub>2</sub>; 4 — фильтр-осушитель; 5 — холодильник; 7 — электронагреватель; 8 — ячейка осаждения; 9 — регулятор обратного давления; 10 — коаксиальное сопло

Таблица 2

**Параметры процесса диспергирования методом SEDS**

№ опыта	Диаметр сопла, мкм	Давление, МПа	Температура, К	Состав смеси	Концентрация смеси полимеров в толуоле, % масс.	Мольная доля CO <sub>2</sub> в растворителе
1	150	8	313	30 % СЭВА 113 70 % СЭВА 115	2	0,7
2	150	15	313	То же	2	0,7
3	150	25	313	То же	2	0,7
4	150	15	323	То же	2	0,7
5	150	15	333	То же	2	0,7
6	150	15	313	То же	1,5	0,7
7	150	15	313	То же	3	0,7
8	150	15	313	70 % СЭВА 113 30 % СЭВА 115	2	0,7
9	150	15	313	50 % СЭВА 113 50 % СЭВА 118	2	0,7
10	150	15	313	50 % ПЭВД 153 50 % СЭВА 118	2	0,7

Для подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе (из емкости 1) и CO<sub>2</sub> (из баллона 3) используются плунжерные насосы 2 и 6 фирмы THAR. В качестве ячейки осаждения 8 используется цилиндрическая емкость из нержавеющей стали. Давление в ячейке измеряется с помощью манометра и регулируется регулятором обратного давления 9. Впрыскивание жидкого раствора и подача сверхкритического диоксида углерода происходят одновременно через коаксиальное сопло 10. При этом раствор полимеров в органическом растворителе подается через внутреннее отверстие, а CO<sub>2</sub> — через внешний кольцевой зазор. Для сбора диспергированных частиц на дне ячейки устанавливается металлический поддон.

Параметры процесса SEDS, при которых проводилось диспергирование смесей полимеров, указаны в таблице 2.

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

Исследование кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров проведено с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-200 TA с программным обеспечением Pyris [17] при скоростях нагрева и охлаждения 10 °C/мин. Исследованы образцы смесей полимеров, полученные как традиционным способом (смешением в расплаве и растворе), так и диспергированием методом SEDS. Смеси СЭВА с разным содержанием винилацетатных звеньев получены смешением в расплаве при температуре 110–115 °C на вальцах производства «Gerhard Koch» (диаметр валка 0,08 м) в течение 4–5 мин. Смесь СЭВА с ПЭВД получена смешением на вальцах при температуре 140–150 °C в течение

3 мин. Во всех случаях частота вращения и фрикция валков составляют, соответственно, 50 об/мин и 1 : 1,2. Для снятия внутренних напряжений отвальцованные смеси выдержаны при комнатной температуре в течение суток.

Термогравиметрический анализ образцов был проведен на приборе TGA Q500 TA Instruments с точностью взвешивания 0,01 % и чувствительностью 0,1 мг.

Определение степени кристалличности порошков смеси полимеров проводилось на дифрактометре XRD-7000S (по линии  $\text{Cu K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Предпочтение методу RESS или же одному из методов антирастворителя (в частности, методу SEDS) определяется соответствующим уровнем растворимости диспергируемого материала в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Из полученных данных (см. таблицу 3) можно сделать вывод о низкой растворимости СЭВА 113 и СЭВА 115 в СК- $\text{CO}_2$ , что делает целесообразным использование метода SEDS для их диспергирования.

Следующий этап термодинамического анализа применительно к методу SEDS предполагает установление области параметров осуществления процесса, при которых бинарная система «органический растворитель — антирастворитель» находится в СКФ состоянии. Для этого необходимо установить характеристики бинодали системы. Характеристики фазового равновесия бинарной системы «толуол — диоксид углерода» исследованы во многих работах. В частности, в работе [18] представлены данные по фазовому равновесию системы при температурах 311,2; 352,5; 393,7 и 477,0 К и давлениях от 0,3 до 15,0 МПа, а в работе [19] — при 353,15; 383,15 и 413,15 К и 0,3—13,0 МПа. В обеих цитированных работах использован статический метод исследования. Полученные зависимости приведены на рис. 2.

По результатам исследования фазового равновесия бинарной системы «толуол —  $\text{CO}_2$ » предпочтительные для диспергирования методом SEDS давления лежат при 311,2 и 353,15 К в области выше 8 и 12 МПа соответственно. Результаты исследования растворимости СЭВА в системе «толуол — СК- $\text{CO}_2$ » методом «точки выпадения в осадок» приведены на рис. 3 и 4.

Как и предполагалось, с ростом содержания диоксида углерода в тройной системе равновесная концентрация СЭВА 113 и СЭВА 115 снижается, причем с

*Таблица 3*

**Растворимость СЭВА 113 и СЭВА 115 в сверхкритическом диоксиде углерода при 313 К**

№	Полимер	Давление, МПа	Мольная доля полимера в насыщенном растворе
1	СЭВА 113	10	$5,07 \cdot 10^{-8}$
2		15	$7,34 \cdot 10^{-8}$
3		20	$7,89 \cdot 10^{-8}$
4	СЭВА 115	10	$2,15 \cdot 10^{-7}$
5		15	$3,55 \cdot 10^{-7}$
6		20	$5,84 \cdot 10^{-7}$

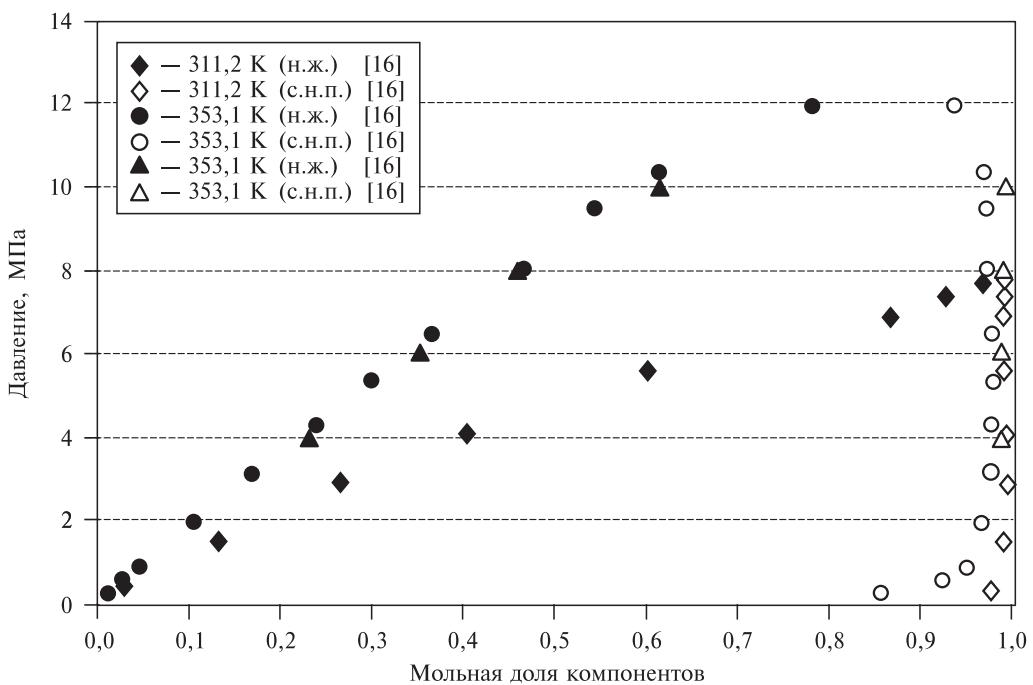


Рис. 2. Фазовая диаграмма бинарной системы «толуол — диоксид углерода» (н.ж. — насыщенная жидкость; с.н.п. — сухой насыщенный пар)

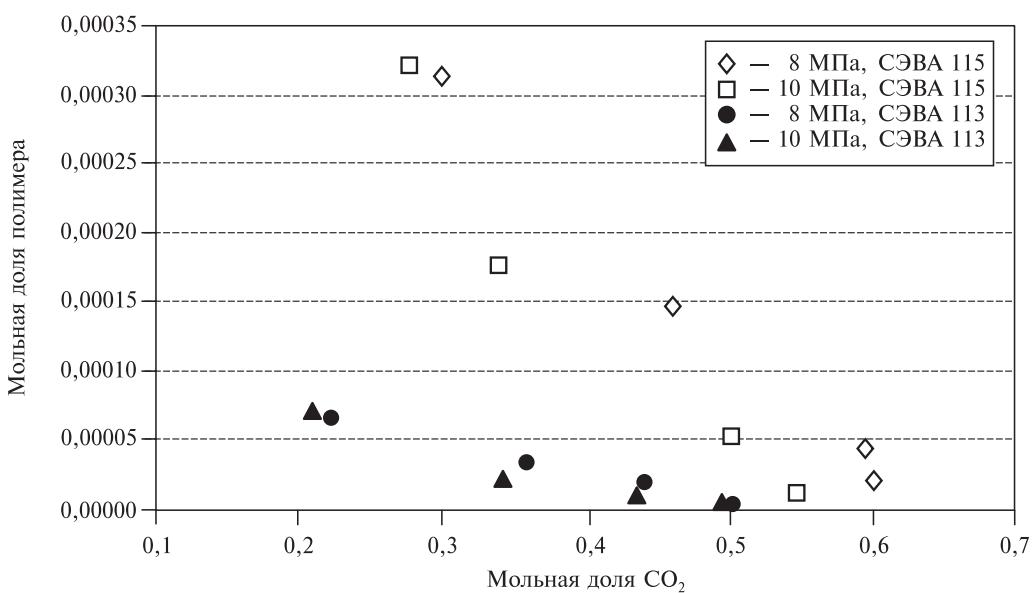
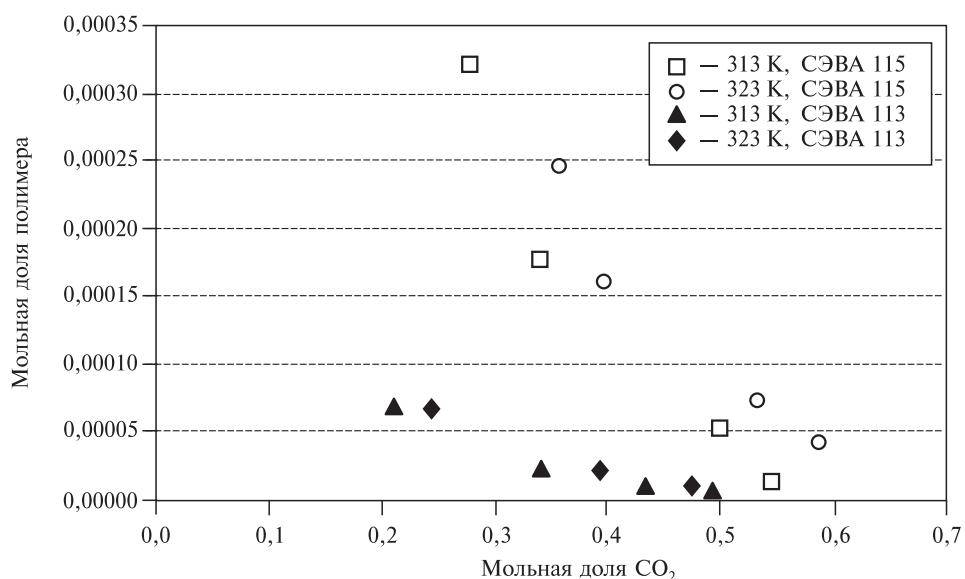


Рис. 3. Зависимость растворимости СЭВА 113 и СЭВА 115 (мольной доли полимера в насыщенном растворе) в системе «толуол — СК- $\text{CO}_2$ » при 313 К и различных давлениях от мольной доли  $\text{CO}_2$  в смешанном растворителе



**Рис. 4.** Зависимость растворимости СЭВА 113 и СЭВА 115 (мольной доли полимера в насыщенном растворе) в системе «толуол — СК-СО<sub>2</sub>» при 10 МПа и различных температурах от мольной доли СО<sub>2</sub> в смешанном растворителе

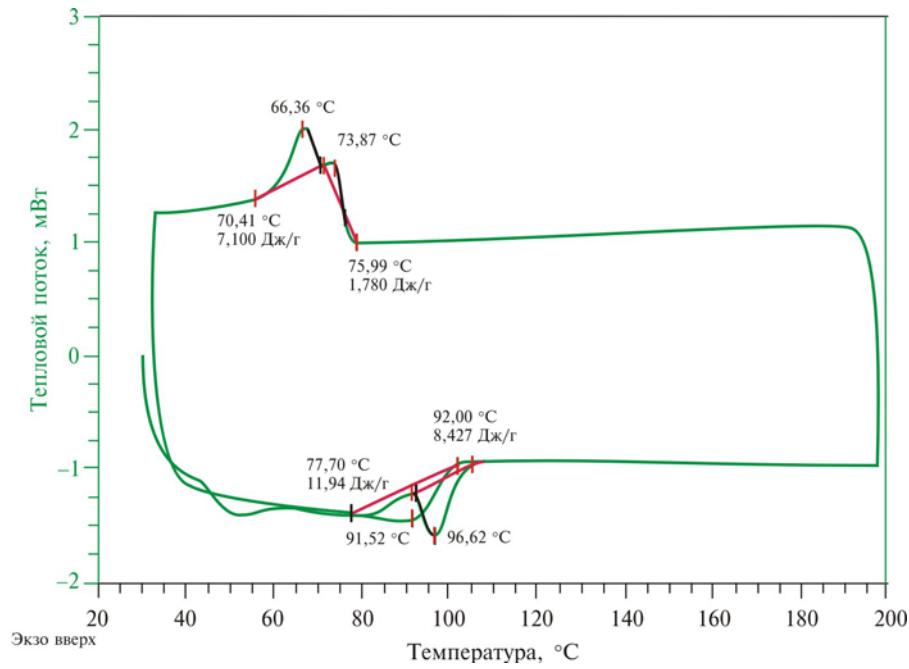
ростом давления это снижение становится более интенсивным. С ростом температуры наблюдается некоторый рост растворимости.

СЭМ изображения диспергированных частиц полимерных смесей, полученных в условиях, указанных в таблице 2 (см. рис. 5), позволяют судить об их размерах и морфологии.

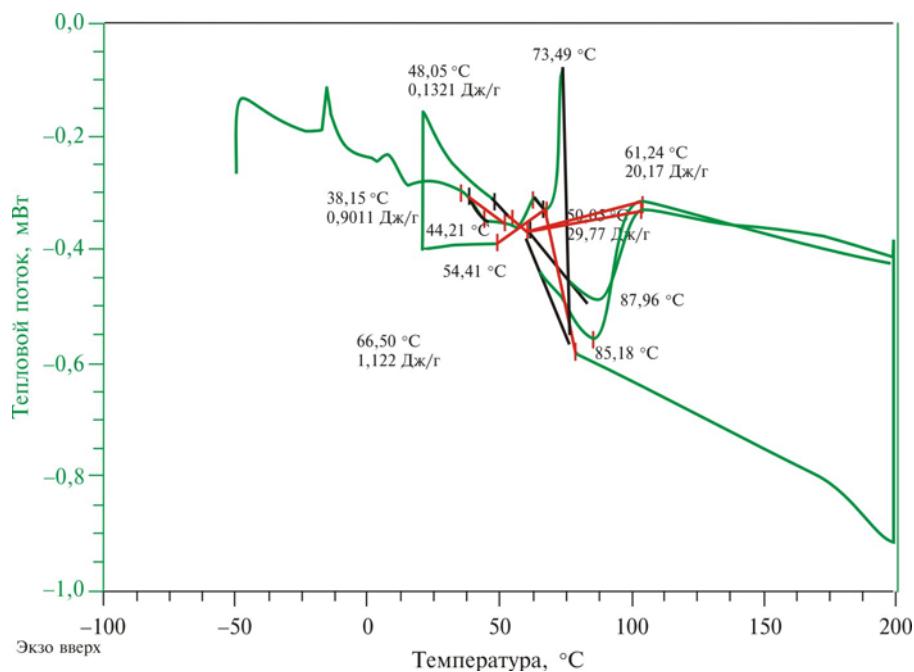
Состояние компонентов в полученных смесях было изучено методом ДСК по протеканию в них процессов плавления — кристаллизации в сравнении с образцами того же состава, но полученных смешением в расплаве.

На кривой «плавление — кристаллизация — плавление» смеси СЭВА с небольшой разницей в содержании винилацетата (30 % вес. СЭВА 113 — 70 % вес. СЭВА 115), полученной смешением в расплаве (рис. 6, см. цв.вкладку), установлено наличие двух пиков при температурах 96,6 и ~82 °C, характерных соответственно для СЭВА 113 и СЭВА 115 с суммарной теплотой плавления 11,94 Дж/г. При охлаждении смеси наблюдается процесс кристаллизации, характеризующийся наличием двух пиков при температурах 73,9 и 66,4 °C, соответствующих индивидуальным полимерам СЭВА 113 и СЭВА 115. Теплота кристаллизации в сумме составляет 8,88 Дж/г. При повторном нагревании исследуемой смеси наблюдается широкий пологий пик плавления с началом при 77,7 °C и завершением при 92 °C. Темпера плавления при этом составляет 8,43 Дж/г, что практически совпадает с теплотой кристаллизации.

На кривой «плавление — кристаллизация — плавление», аналогичной по составу смеси, полученной методом SEDS (таблица 2, № 2), наблюдается несколько отличная картина (рис. 7, см. цв.вкладку). В частности, на ней присутствует один пик плавления при температуре 85,2 °C с теплотой 29,77 Дж/г. Эта величина выше аддитивной (по данным таблицы 1: 43,13 · 0,3 + 0,7 · 17,6 = 25,26 Дж/г). При кристаллизации смеси наблюдается два пика. Первый — при температуре 73,5 °C, соответствующий СЭВА 113, второй — при температуре 62,4 °C, соответствующий СЭВА 115,

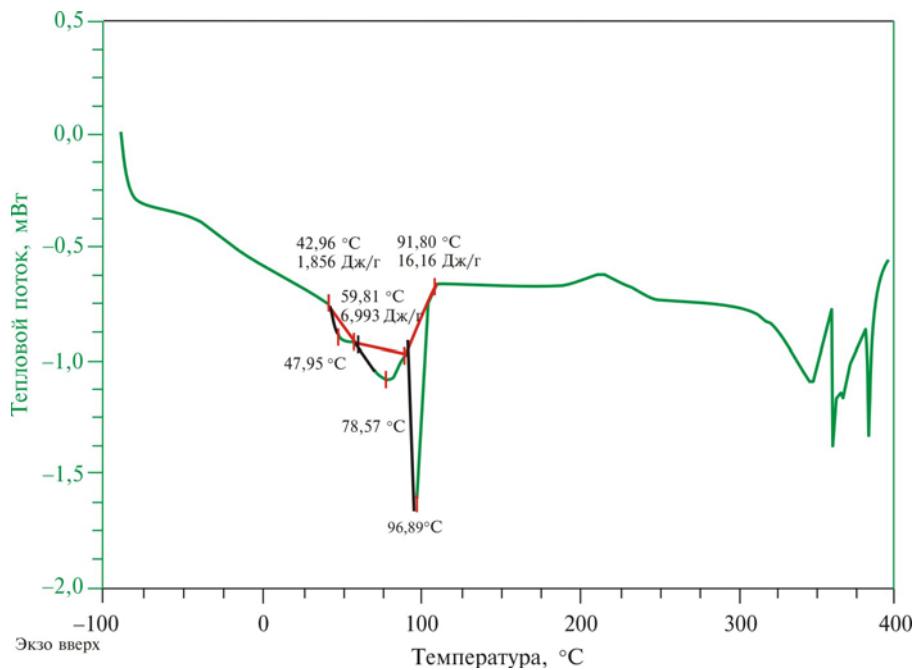


**Рис. 6.** Кривая «плавление — кристаллизация — плавление» смеси 30 % вес. СЭВА 113 и 70 % вес. СЭВА 115, полученной смешением в расплаве

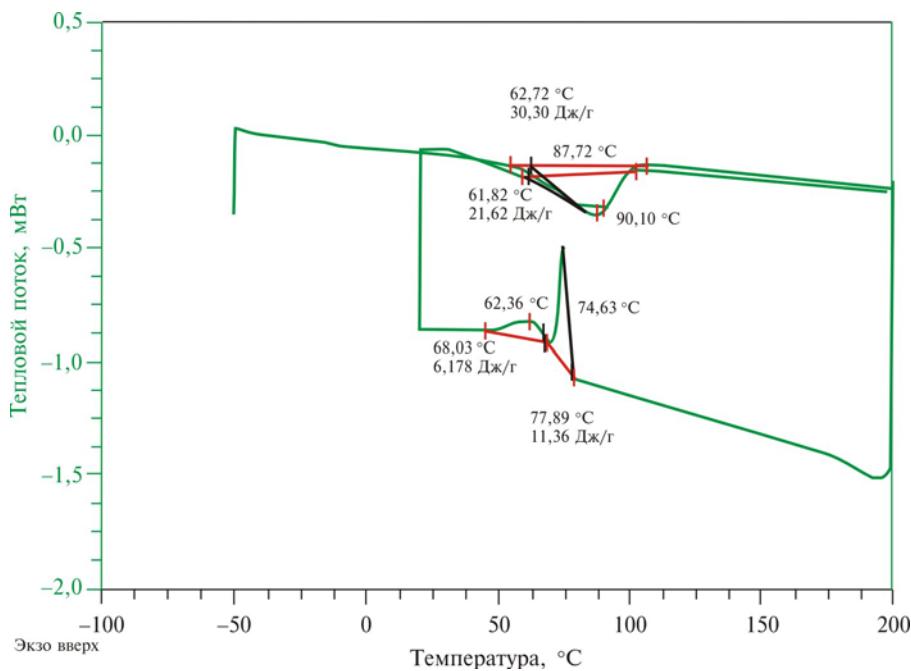


**Рис. 7.** Кривая «плавление — кристаллизация — плавление» смеси СЭВА 113 и СЭВА 115, полученной методом SEDS (таблица 2, № 2)

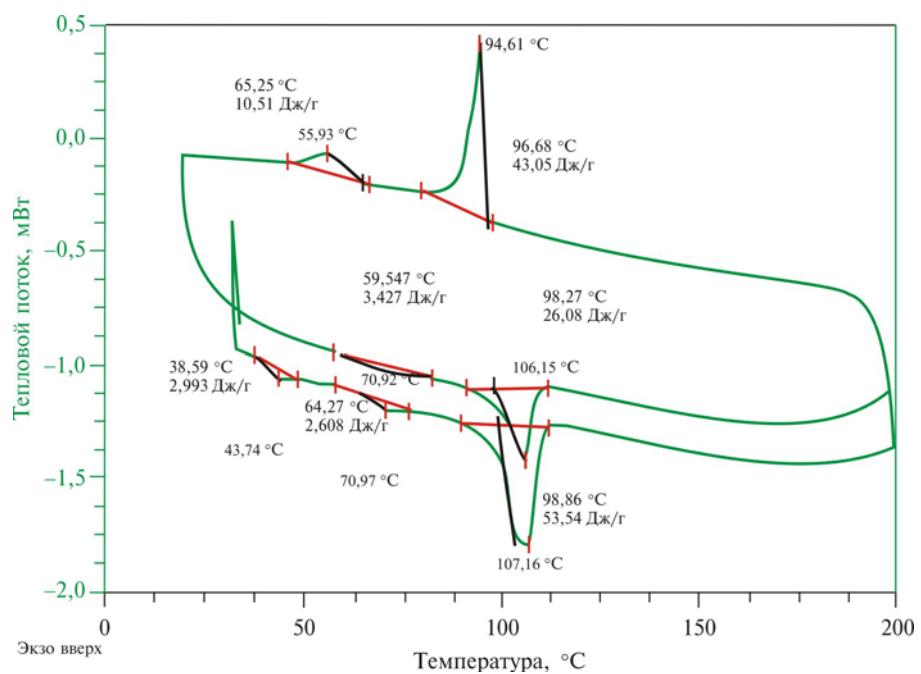
«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 13. № 1. 2018



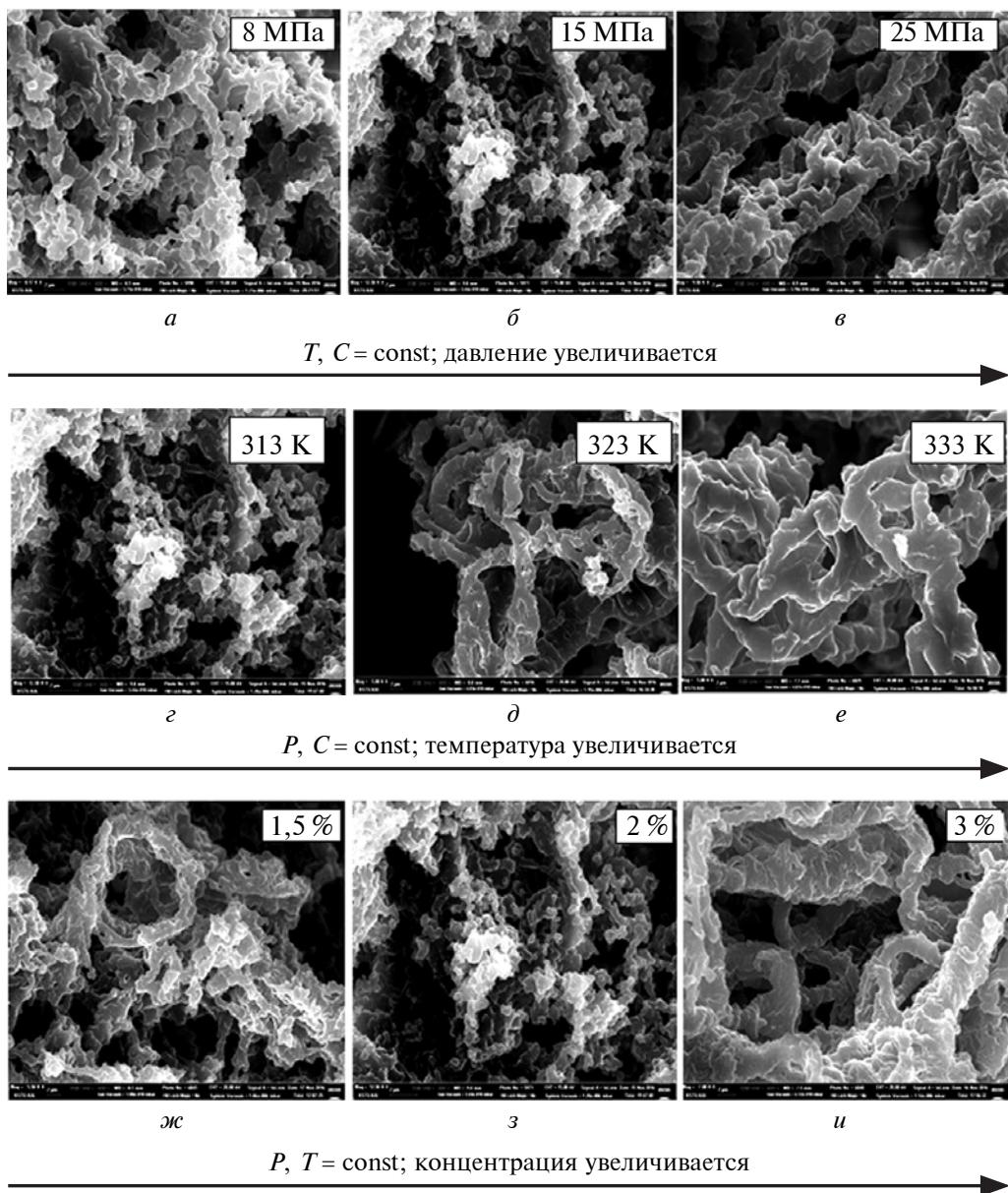
**Рис. 8.** Кривая плавления смеси 70 % вес. СЭВА 113 — 30 % вес. СЭВА 115, полученной смешением в расплаве



**Рис. 9.** Кривая плавления смеси 70 % вес. СЭВА 113 — 30 % вес. СЭВА 115, полученной методом SEDS (таблица 2, № 8)



**Рис. 10.** Кривая плавления смеси 50 % вес. СЭВА 118 — 50 % вес. ПЭВД 153, полученной методом SEDS (таблица 2, № 10), после выдержки более 1 года



**Рис. 5.** Морфология и размеры диспергированных СЭВА (СЭМ изображения частиц полимерных смесей:  
 $a - \text{№} 1; b - \text{№} 2; c - \text{№} 3; d - \text{№} 2; e - \text{№} 4; f - \text{№} 5; g - \text{№} 6; h - \text{№} 2; i - \text{№} 7$   
 соответствуют составу и условиям проведения процесса, указанным в таблице 2)

причем более интенсивным, в отличие от смеси, полученной смешением в расплаве, является пик кристаллизации СЭВА 113. При повторном нагревании наблюдается также один пик плавления при  $88,0^{\circ}\text{C}$ , однако теплота плавления составляет  $20,17 \text{ Дж/г}$ , что даже ниже аддитивной величины.

В результате анализа кривых «плавление — кристаллизация — плавление» можно сделать вывод о том, что при смешении методом SEDS образуется система с

повышенной структурной упорядоченностью, что приводит к росту удельной теплоты плавления вследствие увеличения степени кристалличности.

Исследование процессов плавления и кристаллизации аналогичной смеси СЭВА 113 и СЭВА 115, полученной смешением в ксиололе, показало, что кривая плавления не отличается от наблюдающихся для смесей, полученных при смешении в расплаве и методом SEDS. При этом теплота плавления составляет 22,39 Дж/г, что ниже значения, измеренного для образца, полученного методом SEDS (29,77 Дж/г). Это частично подтверждает высказанные ранее предположения.

Для подтверждения сделанных выводов исследована смесь «обратного» состава 70 % вес. СЭВА 113 — 30 % вес. СЭВА 115 (см. кривые плавления на рис. 8 и 9, см. цв. вкладку). В предыдущем случае непрерывной фазой являлся СЭВА 115, а в данном — СЭВА 113. На рис. 8 показана кривая плавления смеси, полученной смешением в расплаве, на которой наблюдаются два пика: при 78,6 °С, соответствующий СЭВА 115, и 96,9 °С, соответствующий СЭВА 113, что характерно для типичной двухфазной системы. Это можно объяснить несовместимостью и низкой взаимной растворимостью компонентов смеси. При этом общая теплота плавления составляет 25 Дж/г, что меньше аддитивного значения 35,47 Дж/г ( $0,7 \cdot 43,13 + 0,3 \cdot 17,6$ ).

На кривой «плавление — кристаллизация — плавление» аналогичной смеси, полученной методом SEDS (таблица 2, № 8, см. рис. 9, цв. вкладка), при первом плавлении наблюдается лишь один широкий пик плавления при температуре 90,1 °С с теплотой 30,3 Дж/г. При последующем охлаждении смеси наблюдается два пика кристаллизации, соответствующие индивидуальным сополимерам, при 74,6 °С (СЭВА 113) и 62,36 °С (СЭВА 115) с теплотой, соответственно, 11,36 Дж/г и 6,18 Дж/г. При повторном нагревании можно видеть небольшой, едва заметный, пик при 61,8 °С, соответствующий плавлению СЭВА 115. Малая величина теплоты плавления (17,6 Дж/г) объясняется меньшим содержанием сополимера СЭВА 115 в смеси и низкой степенью его кристалличности. Второй пик при 87,7 °С соответствует плавлению СЭВА 113, теплота плавления составляет 21,62 Дж/г.

В результате можно сделать вывод о том, что для обеих систем наблюдается похожая картина: при смешении в расплаве образуется система из двух видов кристаллитов разных полимеров (наличие двух пиков плавления). Однако повышение удельной теплоты плавления говорит об увеличении степени кристалличности обоих сополимеров. При смешении методом SEDS, по-видимому, удается получить смешанные кристаллиты, что выражается в наличии одного пика плавления; повышение удельной теплоты плавления указывает на увеличение степени кристалличности.

Представляет интерес исследование смеси сополимеров этилена с винилацетатом с большой разницей в содержании винилацетатных элементарных звеньев (СЭВА 113 и СЭВА 118), а также смеси ПЭВД, не содержащего ВА групп, с СЭВА 118, имеющего максимальное их содержание (29—30 %), с целью обнаружения описанных выше эффектов. Были выбраны следующие сочетания полимеров: СЭВА 113 (12—14 % звеньев ВА) с СЭВА 118 и ПЭВД 153 (не содержит звеньев ВА) с СЭВА 118 (29—30 % звеньев ВА). Соотношение компонентов в смеси составляет 1 : 1. При таком соотношении их можно считать практически не смешивающимися.

Для смеси СЭВА 113 с СЭВА 118, полученной смешением в расплаве (таблица 4, № 3), наблюдалось три пика плавления. Первый пик при 40,7 °С с удельной теплотой 2,45 Дж/г можно отнести к переходу между двумя кристаллическими

Таблица 4

**Характеристики плавления полимерных смесей**

№	Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение методом SEDS	
		Температура плавления, °C	Суммарная теплота плавления, Дж/г	Температура плавления, °C	Суммарная теплота плавления, Дж/г
1	СЭВА 113 (30 %) СЭВА 115 (70 %)	96,6 и 82 (два пика)	11,94	85,2 (один пик)	29,77
2	СЭВА 113 (70 %) СЭВА 115 (30 %)	96,9 и 78,6 (два пика)	25	90,1 (один пик)	30,3
3	СЭВА 113 (50 %) СЭВА 118 (50 %)	92,6, 71,25 и 40,7 (три пика)	16,25	90,1 и 66,1 (два пика)	19,93
4	ПЭВД 153 (50 %) СЭВА 118 (50 %)	106,5 и 73,6 (два пика)	24,72	98,35 и 69,4 (два пика)	50,6

формами, одна из которых появляется при резком охлаждении; то есть полимер имеет «замороженную» кристаллическую структуру [20]. Второй пик при 71,25 °C принадлежит фазе СЭВА 118 с теплотой плавления 2,96 Дж/г. Третий пик при 92,6 °C обусловлен плавлением фазы СЭВА 113 с теплотой 10,84 Дж/г. Суммарная теплота плавления составляет 16,25 Дж/г, что намного меньше аддитивного значения 25,91 Дж/г ( $0,5 \cdot 43,13 + 0,5 \cdot 8,7$ ), то есть система является полностью несовместимой. При охлаждении наблюдаются два пика кристаллизации при температурах 77,0 °C и 57,4 °C, принадлежащие соответственно фазам СЭВА 113 и СЭВА 118 с общей теплотой кристаллизации 22,16 Дж/г, приближенно равной аддитивному значению. Это также подтверждает то, что смесь является двухфазной с несовместимыми компонентами.

На кривой «плавление — кристаллизация — плавление» смеси того же состава, полученной методом SEDS (таблица 2, № 9), можно отметить некоторые особенности. На ней присутствуют два пика плавления с температурами 90,1 и 66,1 °C. Суммарная теплота плавления составляет 19,93 Дж/г, что выше по сравнению со смесью, полученной в расплаве (таблица 4, № 3). При охлаждении смеси также наблюдаются два пика, принадлежащие компонентам смеси, причем температуры кристаллизации практически совпадают с наблюдавшимися для смеси, полученной смешением в расплаве. Но теплота кристаллизации равна 27,21 Дж/г, что немного превышает аддитивные значения. При повторном плавлении характер кривой не меняется, но общая теплота плавления составляет всего 5,89 Дж/г, что даже меньше теплоты плавления смеси, полученной в расплаве. Можно сделать вывод, что при смешении методом SEDS с участием сверхкритического диоксида углерода создаются условия, облегчающие процесс совместной кристаллизации компонентов смеси.

Особый интерес представляет изучение кривых «плавление — кристаллизация — плавление» смесей полностью несовместимых полимеров СЭВА 118 и ПЭВД. Кривая первого плавления смеси, полученной смешением в расплаве, показала наличие трех пиков, отнесение которых аналогично сделанному выше для смеси СЭВА 113 и ПЭВД (таблица 4, № 4). Температуры плавления 73,63 и 106,51 °C соответствуют фазам СЭВА 118 и ПЭВД, причем теплоты плавления существенно ниже по сравнению с индивидуальными полимерами (2,0 против 8,7 и 22,72 против 72,15 Дж/г соответственно), то есть компоненты смеси препятствуют кри-

сталлизации друг друга. При охлаждении обнаружено два пика кристаллизации, принадлежащие фазе ПЭВД 95,3 °С (теплота кристаллизации 26,14 Дж/г) и фазе СЭВА 118 57,3 °С (теплота кристаллизации 6,19 Дж/г). При повторном нагревании наблюдаются только два пика, соответствующие компонентам смеси, что объясняется более равновесным процессом кристаллизации. Вид кривой характерен для двухфазной несовместимой смеси.

На кривой плавления смеси СЭВА 118 и ПЭВД 153, полученной методом SEDS (таблица 2, № 10), наблюдаются также два пика: при 69,4 °С (плавление СЭВА 118) и при 98,35 °С с суммарной теплотой плавления 50,6 Дж/г, что выше аддитивного значения 40,42 Дж/г ( $0,5 \cdot 72,15 + 0,5 \cdot 8,7$ ), причем основной вклад вносит фаза ПЭВД. По-видимому, при смешении методом SEDS создаются условия, способствующие более полной кристаллизации ПЭВД наряду с возможным образованием совместных кристаллов, так как теплота плавления СЭВА 118 (2,29 Дж/г) ниже пропорционального аддитивного вклада 4,35 Дж/г. При охлаждении этой смеси мы также видим наличие двух пиков кристаллизации при 94,1 °С (кристаллизация ПЭВД) и 55,2 °С (кристаллизация СЭВА 118) с суммарной теплотой 40,08 Дж/г, равной аддитивному значению теплоты 40,42 Дж/г. Повторное плавление этой смеси показывает наличие двух пиков, соответствующих СЭВА и ПЭВД, причем общая теплота плавления составляет 27,87 Дж/г, что сопоставимо со значением теплоты плавления для смеси, полученной в расплаве (24,72 Дж/г).

Несомненный интерес представляло исследование полученных методом SEDS смесей после выдержки более одного года для определения продолжительности действия полученных эффектов.

Для смеси 30 % СЭВА 113 и 70 % СЭВА 115 характер кривой плавления не изменяется, однако общая теплота плавления со временем уменьшается и составляет 15,23 Дж/г по сравнению с 29,77 Дж/г, т.е. приближается к значению для смеси, полученной в расплаве.

Иная картина наблюдается для смесей 50 % СЭВА 113 — 50 % СЭВА 118 и 50 % СЭВА 118 — 50 % ПЭВД 153, как видно из анализа кривой «плавление — кристаллизация — плавление» для второй из них, показанной на рис. 10 (см. цв.вкладку). Для обеих систем суммарная теплота плавления после выдержки более одного года превышает первоначальные значения: для смеси СЭВА 113 и СЭВА 118 она составляет 24,19 Дж/г по сравнению с 19,93 Дж/г, а для смеси СЭВА 113 и ПЭВД 153 — 59,14 Дж/г по сравнению с 50,6 Дж/г. Это может говорить о процессе вторичной кристаллизации полимера после быстрого первоначального охлаждения; в результате увеличивается теплота плавления, что вызвано ростом степени кристалличности.

Для выяснения возможности образования кристаллосольватов в процессе смешения двух сополимеров проведены термогравиметрические исследования полученных смесей. Были выбраны две смеси, показавшие наибольшее увеличение степени кристалличности смеси: 30 % вес. СЭВА 113 — 70 % вес. СЭВА 115 и 50 % вес. СЭВА 118 — 50 % вес. ПЭВД 153. Результаты показали, что потеря массы начинается при температурах более 300 °С, что соответствует температуре деструкции сополимеров. Эффектов потери массы при более низких температурах нет, что подтверждает отсутствие растворителя в составе смеси сополимеров.

Предполагаемое нами увеличение степени кристалличности было доказано методом рентгенофазового анализа. Степени кристалличности смесей 30 % вес. СЭВА 113 — 70 % вес. СЭВА 115 и 50 % вес. СЭВА 118 — 50 % вес. ПЭВД 153

составили, соответственно, 34 % и 36 %, что существенно превышает аддитивные значения 16,5 % ( $0,3 \cdot 20 + 0,7 \cdot 15$ ) и 26 % ( $0,5 \cdot 45 + 0,5 \cdot 7$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование некоторых термодинамических характеристик, соответствующих процессу диспергирования сополимеров этилена с винилацетатом с использованием метода SEDS. Низкая растворимость СЭВА в сверхкритическом диоксиде углерода явилась основанием для выбора метода антирастворителя для диспергирования этих сополимеров. Установлены количественные характеристики предпочтительной области параметров сверхкритического флюидного состояния для бинарной системы «толуол — диоксид углерода» для осуществления процесса диспергирования методом SEDS и концентрации CO<sub>2</sub> в тройной системе, обеспечивающие полное осаждение диспергируемой субстанции.

Установлен характер влияния условий осуществления процесса диспергирования СЭВА методом SEDS на морфологию получаемого продукта.

В результате исследований процессов плавления и кристаллизации полимерных смесей можно сделать вывод, что для всех пар полимеров при смешении методом SEDS теплота плавления выше, чем для полученных смешением в расплаве. Следовательно, смешение методом SEDS приводит к увеличению степени кристалличности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.
2. Ивановский С.К., Ишкуватова А.Р., Трифонова К.В. Успехи современного естествознания. 2014. № 12. С. 92.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. 328 с.
4. Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering / Ed. by M.F. Kemmere, T. Meyer. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. 1131 p.
5. Timashev P.S., Krotova L.I., Lemenovskii D.A., Popov V.K. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 4. Is. 7. P. 1158.
6. Khairutdinov V.F., Gabitov F.R., Gumerov F.M., Le Neindre B., Vorob'ev E.S. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2011. Vol. 5. Is. 8. P. 1228.
7. Gil'mutdinov I.M., Khairutdinov V.F., Kuznetsova I.V., Mukhamadiev A.A., Gabitov F.R., Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3. Is. 8. P. 1145.
8. Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 1. С. 43.
9. Заленугин Д.Ю., Гамзадзе А.И., Тилькунова Н.А. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 1. С. 25.
10. Jung J., Perrut M. J. Supercrit. Fluids. 2001. Vol. 20. P. 179.
11. Yeo S.D., Kiran E. J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 34. P. 287.
12. Mishima K. Advanced Drug Delivery Reviews. 2008. Vol. 60. Is. 3. P. 411.
13. Patent WO 95/01221. 1995.
14. Стоянов О.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В. Клей. Герметики. Технологии. 2010. № 11. С. 15.
15. Wubbolts F.E., Bruinsma O.S.L., van Rosmalen G.M. J. Cryst. Growth. 1999. Vol. 198. P. 767.
16. Shariati A., Peters C.J. J. Supercrit. Fluids. 2002. Vol. 23. P. 195.
17. Utracki L.A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. RAPRA, 2004. 600 p.
18. Ng H.-J., Robinson D.B. J. Chem. Eng. Data. 1978. Vol. 23. No. 4. P. 325.
19. Morris W.O., Donohue M.D. J. Chem. Eng. Data. 1985. Vol. 30. P. 259.
20. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1983. 304 с.

**CRYSTALLIZATION OF POLYMER MIXTURES IN THE COURSE  
OF THEIR DISPERSING USING THE SEDS METHOD**

**<sup>1</sup>I.Sh. Khabriev, <sup>1</sup>M.N. Patrusheva, <sup>1, 2</sup>V.F. Khairutdinov,  
<sup>1</sup>R.M. Khuzakhanov, <sup>1</sup>F.M. Gumerov, <sup>1</sup>R.M. Garipov**

<sup>1</sup>*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education  
«Kazan National Research Technological University», Kazan, Russia*

<sup>2</sup>*Limited Liability Company «Engineering-Promotional Center «Inzhekhim», Kazan, Russia*

The results of an experimental study of the characteristics of phase equilibria for the systems consisting of toluene, supercritical carbon dioxide and ethylene-vinyl acetate copolymers (EVAC) are presented. The joint dispersing of different EVAC's and polyethylene using the SEDS method is performed at 8.0—25 MPa and 313, 323 and 333 K. A comparison of melting and crystallization processes in the mixtures of copolymers shows that those obtained by the SEDS method have higher degree of crystallinity as compared with the mixtures of the same compositions, but obtained by melt mixing.

**Key words:** ethylene-vinyl acetate copolymer, supercritical CO<sub>2</sub>, phase equilibrium, solubility, dispersing, SEDS method, crystallization.

---

---