

УДК 541.64.536.7

УСТАНОВКА ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ: ИЗГОТОВЛЕНИЕ, ОПЫТ РАБОТЫ И ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОПЛОТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

В.Г. Пименов, Е.Е. Шевелева*, А.М. Сахаров

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

*sheveleva@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.05.2011 г.

Подробно описан опыт изготовления оригинальной установки для сверхкритической сушки полимерных гелей и работы на ней. Особое внимание уделено приготовлению безводного оксида углерода. Показана эффективность работы сконструированного оборудования для получения образцов аэрогелей различной химической природы.

Ключевые слова: оборудование для сверхкритической сушки, полимерный аэрогель.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время область использования материалов на основе полимерных аэрогелей постоянно расширяется. За последние два десятилетия низкоплотные полимерные пены нашли применение для исследований в области инерциального термоядерного синтеза. Такие пены являются основой для изготовления мишеней с различной микроструктурой и служат для изучения свойств лазерного пучка, проходящего через малоплотные среды [1].

Очень перспективными для подобных исследований стали дейтеросодержащие полимеры, в частности, дейтерированные полиэтилен и полистирол, и особенно созданные на их основе малоплотные микроячеистые пены [2, 3, 4, 5]. Положительные результаты получены при использовании других органических полимеров. Проведены эксперименты с мишенями на основе аэрогелей из дифенилолпропан-формальдегидной смолы; из ацетатцеллюлозы получены не только сверхмалоплотные аэрогели, но также пеноподобия, содержащие добавки тяжелых элементов [6].

При получении полимерного аэрогеля удаление растворителя из сформированного на предыдущей стадии геля является ключевой стадией для создания бездефектного изделия. Сушка с использованием сверхкритического (СК) флюида является во многих случаях незаменимой процедурой для формирования материала требуемого качества и образца необходимой формы. В связи с этим актуальность проектирования лабораторного оборудования для проведения СК сушки становится очевидной.

В данной статье описан опыт изготовления лабораторной установки для проведения сушки малоплотного полимерного органического геля с использованием СК- CO_2 . Структура аэрогеля формируется известным способом: сжиженная углекислота замещает под давлением растворитель в гелях, переводится в СК состояние, а затем при сбросе давления удаляется из системы.

Ранее нами изготавливались образцы полимерных пен также и сублимационной сушкой, однако процесс замораживания негативно сказывался на тонкой структуре получаемых пеноизделий, поэтому от этого более удобного в некоторых отношениях способа пришлось отказаться. При проектировании описанной ниже установки мы исходили из того, что она должна быть выполнена на основе дешевых и доступных элементов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Схема лабораторной установки представлена на рис. 1. Установка позволяет проводить СК сушку образцов в предварительно осушенном СК- CO_2 при давлении до 12 МПа и температурах 42–45 °C.

Характеристика отдельных узлов установки

Установка включает заполненный силикагелем и углекислотой пятилитровый баллон 1, насос высокого давления с двумя охлаждаемыми головками 2, мерник-сборник 3, жидкостный термостат типа U1 (производство ГДР) для циркуляции хладоносителя, охлаждающую головки, блок программирования температуры с термостатом (от хроматографа ЛХМ), на крышке которого смонтирована ячейка высокого давления 4, краны 6–10, фильтры 11–14 и капилляры для их обвязки, а также манометры 15–17 и рестриктор 18. Жидкостный термостат типа U1 и блок программирования температуры с термостатом от хроматографа ЛХМ на рис. 1 не показаны.

1. Рабочий баллон 1. Стандартный пятилитровый баллон с рабочим давлением 15 МПа.

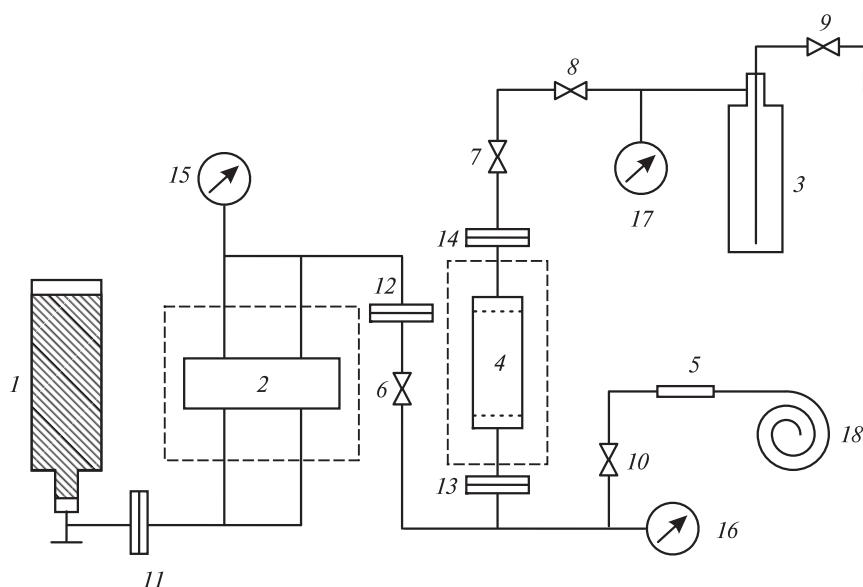


Рис. 1. Принципиальная схема установки для сверхкритической сушки:
1 — пятилитровый баллон; 2 — насос; 3 — мерник-сборник; 4 — ячейка высокого давления; 5 — соединительная муфта; 6–10 — краны; 11–14 — фильтры; 15–17 — манометры; 18 — рестриктор; пунктирующей линией выделены охлаждаемые элементы

2. Насос 2. В описываемой установке использовали насос, разработанный в СКБ ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Он имеет две головки с сапфировыми поршнями диаметром 5 мм. Ход поршней 9 мм, уплотнения выполнены из графлона. Внутренние диаметры стальных капилляров на линиях всасывания и нагнетания равны соответственно 2 и 1 мм. Клапаны сапфировые, рассчитаны на 70 МПа. Электродвигатель насоса трехфазный, мощностью 60 Вт. Максимальная производительность при работе двух головок 31 мл/мин (90 качков каждой головкой в минуту).

Последовательность сборки элементов в схеме диктует необходимость при работе установки оставлять кран 6, расположенный перед ячейкой высокого давления 4, открытым. Это требование связано с тем, что объем капилляров мал и уплотнение одного из поршней выходит из строя, если включение насоса производить при закрытой линии нагнетания.

Головки насоса 2 помещали в коробку из оргстекла, снабженную штуцерами для ввода (нижний) и вывода (верхний) хладоносителя. Уплотнение стыков проводили герметиком «Гермесил». Хладоноситель (этиловый спирт) подавали из термостата U1 в стальной змеевик, охлаждаемый в пенопластовом стаканчике приливианием жидкого азота. Далее хладоноситель поступал в охлаждающий кожух, затем проходил вокруг головок, охлаждая их, и через верхний штуцер сливался обратно в термостат. За 10 мин циркуляции головки захолаживались до 0 ... -5 °C. Охлаждение обеспечивало устойчивую работу насоса и исключало вскипание углекислоты в клапанах и головках.

Работу на установке проводили и без насоса, но, во-первых, поступление углекислоты самотеком из баллона замедляло работу, и, во-вторых, качество СК сушки зависело от исходного давления в ячейке 4 [7], т. е. для перевода в СК состояние необходимо было использовать углекислоту, находящуюся при более высоком давлении, чем равновесное при данной температуре.

3. Ячейка высокого давления 4. Ячейка (внутренний диаметр 22 мм, толщина стенки 2 мм, длина 150 мм, объем рабочей части 57 мл) устанавливается вертикально. Уплотнение крышек фторопластовое. Ввод углекислоты в ячейку осуществляли внизу, через верхний штуцер удаляли менее плотный, чем жидкую углекислоту, метанол. Таким образом ячейка работала в наиболее эффективном режиме вытеснения. При факторе безопасности 4 (работа с СК флюидами) рабочее давление в ячейке составляло 18,5 МПа [8].

4. Типовые элементы и соединительные линии установки. Обвязку насоса, ячейки, кранов и других элементов установки выполнили из стальных капилляров наружным диаметром 2 мм и внутренним — 1 мм. Соединения использовали стандартные со стальными муфтами и уплотняющими гайками M6×0,75, краны — стандартные для жидкостной хроматографии (игольчатые с фторопластовым уплотнением). Все краны установили седлом к ячейке, так как это предохраняло систему в дальнейшем от возможных утечек. Использовали фильтры для жидкостной хроматографии с фильтрующим элементом из металлокерамики со средним размером пор 10 мкм.

В обвязке предусмотрели отсутствие застойных зон. По этой причине манометр 16, измеряющий давление в ячейке 4, установили перед ней. В противном случае в манометр мог попасть растворитель, что в дальнейшем приводило бы к гарантированной усадке образцов. При работе со сверхкритической сушкой предлагаем обязательно изучить общую инструкцию по безопасности [9].

5. Рестриктор 18. Рестриктор был изготовлен самостоятельно. Так как СК флюид из ячейки необходимо сбрасывать через реометр с постоянной скоростью

(100—150 мл/мин), то обычный вентиль для этих целей не подходит. Рестриктор был изготовлен из отрезка стандартной капиллярной трубы длиной ~20 см, расплющенной под прессом. Капилляр аналогично часовой пружине навили на стержень диаметром 15 мм, закрепив один конец. Другой оставили свободным и зафиксировали винтом. Уменьшая или увеличивая диаметр витков «пружины», мы имели возможность точно регулировать поток газа.

При дросселировании углекислоты сильно охлаждается и проходимость рестриктора резко снижается. Во избежание этого охлаждающийся участок при сбросе давления постоянно обогревали (до 65—70 °С) небольшим феном (140 Вт), пригодным для длительной непрерывной работы. Все капилляры были тщательно промыты, продуты и высушены. Опрессовку системы проводили сжатым воздухом при 10—15 МПа. Общие принципы компоновки оборудования и приемы работы с отдельными частями изложены в литературе [10].

Методика проведения эксперимента

Эксперимент по проведению сверхкритической сушки готовых образцов на описываемой лабораторной установке с получением полимерных аэрогелей представлял собой совокупность следующих этапов работы:

- осушка жидкой углекислоты;
- монтировка образцов в ячейке высокого давления;
- заполнение ячейки жидкой углекислотой под давлением;
- выдерживание рабочего режима на установке;
- оценка качества полученных аэрогелей.

Методика подготовки углекислоты

Осушку углекислоты (углекислота сварочная, точка росы –34 °С, содержание воды 100 мг/кг) проводили над силикагелем КСМ [11—13]. Предварительно отмытый от мелких частиц и пыли гранулированный силикагель высушивали в два этапа: при 180 °С в сушильном шкафу, а затем в вакуумной установке при откачке форвакуумным насосом до 0,05 мм рт. ст. (6,67 Па) в течение 16 ч. Чистый сухой пятилитровый баллон (рабочее давление 15 МПа) полностью заполняли свежеоткаченным силикагелем (2278 г) и вакуумировали. Чтобы предотвратить попадание частиц силикагеля в вентиль баллона, использовали металлокерамический фильтр. По литературным данным [14, 15] влагоемкость силикагеля КСМ составляет 1,7 % при точке росы осущеной углекислоты –50 °С, то есть засыпанного силикагеля должно быть достаточно для поглощения 38,7 г H₂O или осушки 383 кг сварочной углекислоты. По данным других авторов [16] влагоемкость силикагеля составляет 0,2 % при точке росы осущенного воздуха –70 °С и, таким образом, планируемая загрузка силикагеля позволит поглотить 4,6 г H₂O или осушить 45,5 кг сварочной углекислоты до необходимого для данной работы качества.

Расчеты показали, что используемого количества силикагеля достаточно для осушки всего содержимого стандартного сорокалитрового баллона с углекислотой. В работе установки пятилитровый баллон для осушки одновременно использовали и в качестве расходного баллона, для чего в него периодически закачивали насосом углекислоту из сорокалитрового баллона и после трехдневной выдержки применяли по назначению. Количество в пятилитровом баллоне доступного CO₂ (находящегося вне пор силикагеля) составляло ~1,6 кг. Этого достаточно для 5—6 циклов СК сушки (~300 мл на цикл).

После осушки 40 л углекислоты расходный баллон полностью стравливали, силикагель извлекали из баллона и регенерировали откачкой при 0,05 мм рт. ст. (6,67 Па) в течение 6 ч при 180 °С. Регенерированный силикагель использовали для следующего цикла осушки.

Качество осущеной углекислоты специально не проверяли, поскольку такая процедура связана с потерями осущеного газа при определении следов воды на уровне 0,0001 % (1 ч/млн). Весовой метод, основанный на поглощении влаги из газа при пропускании его через поглотительную трубку, наполненную перхлоратом магния, для гарантированного определения на уровне нескольких ч/млн может потребовать прохождения почти 200 г газа [17]. Промышленные влагомеры по точке росы рассчитаны в своей работе на еще большие потоки [18]. Хроматографический способ прямого определения воды в газах на носителях типа порапак (Porapak) требует исключительно высокой степени осушки газа-носителя и ограничен уровнем не менее 150 ч/млн [19]. Другие модификации метода сложны и связаны с предварительным концентрированием [20]. В нашем случае показателем хорошего качества используемой углекислоты считалось отсутствие усадки в полученных образцах.

В последнее время в работе без предварительного обезвоживания успешно использовали углекислоту Балашихинского компрессорного завода марки ОСЧ с точкой росы не выше –48 °С (содержание водяных паров менее 0,001 %).

Методика подготовки метанола

Подготовка образцов включала в себя два этапа: во-первых, обезвоживание метанола, который предназначался для замещения жидкой фазы в гелях, во-вторых, собственно замена используемого в ходе химического синтеза полимера растворителя на метанол. От качества проведенной предварительной работы во многом зависело качество получаемых аэрогелей.

Метанол обезвоживали многократной исчерпывающей осушкой над свежепрокаленным гранулированным цеолитом типа 3А (6 ч при 450 °С и остаточном давлении 0,05 мм рт.ст.) с последующей перегонкой. В литровую бутыль с растворителем вносили до 100 г осушителя и после встряхивания оставляли на ночь. Отработанный цеолит откачивали 1,5 ч форвакуумным насосом до 0,05 мм рт. ст. (6,67 Па) при комнатной температуре (для удаления метанола, удерживаемого в связующем гранул цеолита) и после взвешивания на аналитических весах регенировали. Если после регенерации уменьшение в массе при пересчете на 100 г цеолита составляло менее 1,6 г (адсорбционная способность цеолита по воде при 25°С при парциальном давлении водяных паров 10^{-4} мм рт. ст. [21]), осушку считали законченной.

При смене растворителя в полимерных гелях во избежание концентрационного шока образцы последовательно выдерживали в смесях с возрастающим содержанием метанола, например, с 25 % метанола, с 50 % метанола и т.д. Образцы полимеров, синтезированных в водных растворах, подвергали следующей обработке. Воду удаляли выдерживанием в сухом метаноле при многократной смене отработанного растворителя на свежий. При ежедневной смене процесс занимает до семи суток [15]. На последнем этапе образцы досушивали цеолитом из расчета один объем цеолита на один объем образца. Эту операцию повторяли трижды. При проведении поликонденсации разбавленных растворов исходных реагентов образуются низкоконцентрированные гели, имеющие малую механическую прочность, поэтому их получали в специальных разборных формах, изготовленных из

пористого металлокерамического листа. В экспериментах применяли стаканчики диаметром 8 мм и длиной 15 мм. Диаметр пор в металлокерамике 20 мкм.

Методика подготовки ячейки высокого давления 4 к работе

Для заполнения ячейку устанавливали вертикально, заливали полностью сухим метанолом и в специальных пронумерованных корзинках из пористого листа переносили в нее подготовленные образцы. Во избежание усадки образцов габаритные размеры корзинок спроектировали так, чтобы сечение ячейки 4 не было ими полностью перекрыто. После сборки ячейку присоединяли к установке. Опресовку присоединенной ячейки производили углекислотой из баллона 1. Приоткрывая кран 6, медленно набирали давление в системе; наблюдение осуществляли по манометру 16. Контроль утечки углекислоты осуществляли, покрывая ячейку мыльной пеной и определяя падение давления за 15 мин. В данной работе допустимой считали такую скорость утечки, при которой оголение верхних образцов, размещенных в ячейке, не сможет произойти в течение ночи. По опыту известно, что хорошо опрессованная система практически герметична. Добиться этого можно только последовательной систематической проверкой всех соединений.

Методика поддержания рабочего режима установки

Ячейку и подводящие капилляры при работе обязательно охлаждали, т.к. при заполнении системы равновесным диоксидом углерода нет гарантии, что система не заполнена газообразным CO₂. Термостат с ячейкой захолаживали постепенным приливанием небольших порций жидкого азота в металлический стакан, установленный внутри термостата. При заполнении и промывке ячейки диоксидом углерода температуру в термостате поддерживали на уровне –5...–10 °C. Для достижения требуемой температуры было достаточно 15 мин.

Промывку ячейки CO₂ производили при охлажденных до –5...–10 °C головках насоса 2 и ячейке 4. Мы предлагаем осуществлять эту процедуру в виде следующей последовательности операций:

- 1) открыть последовательно краны 6 и 10, при этом рестриктор 18 должен остатся заглушенным;
- 2) дождаться появления жидкого CO₂ из капилляра; убедиться при этом, что насос и подводящие трубы заполнены жидким CO₂;
- 3) закрыть кран 10, открыть кран 7, включить насос 2 и начать набор давления; по достижении 10–20 МПа начать промывку ячейки, регулируя давление в ней краном 8; так как вязкость метанола выше, чем у CO₂, обычно наблюдается рост давления;
- 4) по достижении 14 МПа насос выключить и излишек давления сбросить до 8 МПа краном 8 в сборник 3.

Для полного замещения метанола могло потребоваться несколько циклов набора-сброса давления. Замену метанола на CO₂ делали и без насоса самотеком, предварительно убедившись, что в ячейку поступает именно жидкий CO₂. Для этого ячейку охлаждали до –10 °C и ниже. Когда весь метанол из ячейки был вытеснен, начинался рост давления в мернике-сборнике 3; контроль осуществляли по манометру 17. Так как объем мерного баллончика известен, всегда можно было определить количество прошедшего через ячейку CO₂.

Для удаления из мерника-сборника 3 растворителя использовали сифон и кран 9. Количество процедур по смене CO₂ в ячейке, то есть количество промывок, определяли по опыту на основании качества сушки образца (см. ниже). Обыч-

но промывку проводили 6—7 раз. Полное удаление растворителя очень важно, т.к. его следы конденсируются и разрушают образец [22].

Обычно промывку проводили в начале и в конце рабочего дня; 6—8 часов было достаточно, чтобы концентрации в ячейке и образцах полностью выровнялись. В конце рабочего дня давление в ячейке доводили до 12 МПа, чтобы компенсировать возможную утечку CO₂ за ночь.

После окончания очередной сушки количество оставшегося CO₂ контролировали взвешиванием расходного баллона (весы на 20 кг с ценой деления 5 г), при этом последнюю промывку проводили в начале рабочего дня, чтобы потом оставалось не менее 6—8 рабочих часов на сброс СК флюида.

Перевод CO₂ в СК состояние производили при исходном давлении 12 МПа и при подъеме температуры в термостате и ячейке до 42—45 °C со скоростью ~2 °C за три минуты. В наших экспериментах мы осуществляли следующую последовательность действий:

- периодически сбрасывали избыточное давление кранами 7 и 8 в мерник-сборник 3, причем сначала — в отрезок капилляра между кранами 7 и 8 и только затем из него в мерник-сборник; превышения максимального рабочего давления не допускали, так как не уменьшение температуры в ячейке, а только быстрый сброс давления может гарантировать безопасную работу;

- по достижении заданной температуры в течение 30 мин выжидали выравнивания температурных и концентрационных градиентов в ячейке; во время всего цикла сброса давления поддерживали постоянную температуру, так как локальное переохлаждение пористого тела ведет к конденсации газа в его порах с неизбежными последствиями в виде усадки;

- после установления температуры с конца рестриктора 18 снимали заглушку, соединяли рестриктор с реометром пластиковой трубкой и открывали кран 10; резкий сброс давления в начальный момент исключали;

- постепенным ослаблением «пружины» рестриктора устанавливали расход газа через реометр на уровне 100—150 мл/мин, при этом включали постоянный обогрев рестриктора.

Так как давление в ячейке постепенно падало, периодически заново устанавливали расход. Сброс давления обычно занимал 8—10 часов. После прохождения критической точки (73 атм) скорость сброса увеличивали.

Проверка качества сушки

После сброса всего давления ячейку отсоединяли от установки и вскрывали. Во время первых сушек об отсутствии остаточного растворителя судили по запаху. В противном случае количество промывок ячейки увеличивали. Образцы проверяли на просвет перед лампой. Затемнение внутри могло указывать на неполноту удаления растворителя. Главным критерием сушки считали усадку. Если наутро образцы, помещенные в эксикатор с предварительно осушенным силикагелем, не давали усадки, сушку признавали успешной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе сверхкритической сушке подвергались образцы гелей органических полимеров. В результате проведения эксперимента нами получены аэрогели на основе дифенилолпропано-формальдегидной смолы, а также на основе дайтерополиэтилена и ацетата целлюлозы.

Мы использовали дейтерированный полиэтилен, изготовленный в Российском научном центре «Прикладная химия», с характеристиками: отношение D/H > 90 %, плотность не менее 1 г/см³, температура размягчения 125—130 °С. Растворитель тетралин (1,2,3,4-тетрагидрофталинов 95—98 %) и антиоксидант гальваноксил (Galvinoxyl 98 %) фирмы «Acros Organics» использовали без дополнительной очистки. Получение дейтерополиэтиленовых гелей описано нами в предыдущей работе [23].

По ранее опубликованной методике были получены стабильные низкоконцентрированные гели на основе ацетата целлюлозы [24]. В соответствии с ней хлопковую целлюлозу после предварительного активирования ацилировали уксусным ангидридом в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты. Условия ацилирования подбирали так, что в результате получалась ацетатцеллюлоза с максимальной молекулярной массой и с такой степенью замещения, чтобы полученный полимер легко растворялся в горячем хлороформе, но с трудом — в холодном. При разбавлении горячего полимерного раствора в CHCl₃ равным объемом метанола с последующим охлаждением смеси до 0 °С образовывались прочные прозрачные гели. Возможность гелеобразования сохранялась даже при концентрации 0,1—0,2 % (1—2 мг полимера на 1 мл раствора). Этот способ был нами использован при получении тонких пленок в металлических оправках [25].

Для приготовления дифенилолпропано-формальдегидного геля предварительно получали водный раствор олигомера по реакции поликонденсации дифенилолпропана (2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана) с водным раствором формальдегида в присутствии щелочи (NaOH). Нами была использована видоизмененная методика [26]. Низкоплотный пеноцилиндр на основе полимера такого строения представлен на рис. 2 (см цветную вкладку).

Особый интерес использование СК сушки представляет в случае получения изделий сложной формы. Нами предложен способ приготовления образцов аэрогелей в виде полусферы. На рис. 3 изображена схема поэтапного получения этого изделия. Способ получения полусферической оболочки из плоского геля основывается на термообратимом характере [27] ацетатцеллюлозного геля.

Стандартной отливкой между стеклами был получен гель (концентрация 10 мг/см³), вправляемый в медную шайбу. Поверхность меди предварительно была обработана таким образом, чтобы обеспечить максимальную адгезию геля к оправке.

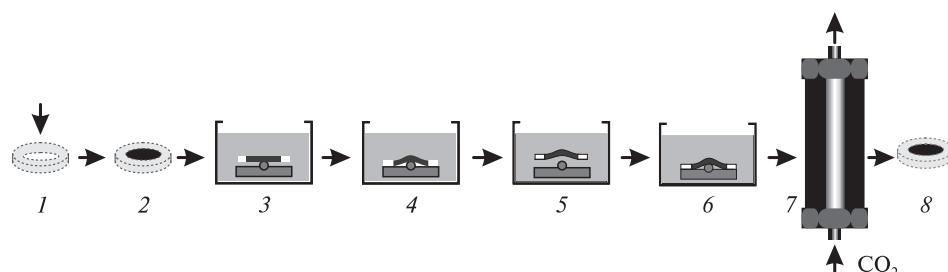


Рис. 3. Схема получения образцов ацетатцеллюлозного аэрогеля в виде полусферы:
1 — заливка оправки раствором; 2 — оправка с гелем; 3 — прогрев шайбы с гелем, установленной над полусферической оправкой; 4 — осаживание геля на сферическую оправку; 5 — снятие отформованного геля с оправки; 6 — смена растворителя на метанол; 7 — сверхкритическая сушка; 8 — готовый аэрогель

Шайба с гелем накладывалась сверху на оправку с полусферическим выступом, и вся эта конструкция прогревалась при медленном подъеме температуры. По мере приближения к точке плавления (45 °C) гель размягчался, оправка с гелем под действием силы тяжести постепенно опускалась на полусферический выступ, придавая гелю соответствующую форму. После охлаждения до 0 °C, когда гель вновь приобретал свои упругие свойства, оправку промывали метанолом и гель подвергали СК сушке.

Нами установлено, что если оправку с гелем сушить отдельно от детали, задающей форму поверхности, то силы усадки, возникающие при сушке, практически полностью разравнивают полусферу, превращая ее в плоскость. Чтобы избежать этого, оправку с отформованным гелем сначала снимали с полусферы, а затем, после промывки в метаноле, устанавливали обратно и подвергали СК сушке. В этом случае аэрогель полностью сохранял придданную ему форму и его можно было снять с полусферы без повреждений. Вероятно, зазор, возникающий при повторной установке отформованного геля, эффективно предотвращает прилипание аэрогеля к поверхности [28].

Во всех случаях сушке подвергали образцы, в которых произошла сегрегация (разделение) фаз, то есть находящиеся в студнеобразном состоянии. Всю жидкость в образцах гелей заменяли на полностью смешивающийся с жидкой углеводородной метанол, поэтому сам процесс сушки по сути заключался в вытеснении метанола из пустот полимерной матрицы.

В результате проведенной работы нами были получены полимерные низкоклопотные аэрогели с различной в зависимости от технического задания формой. Свойства изделий представлены в таблице.

При получении готовых аэрогелей на заключительном этапе наблюдалась общая для всех изделий тенденция к усадке материала. Изменение размеров зависело как от химической природы аэрогеля, так и от концентрации растворов, подвергающихся термической сегрегации фаз. Мы полагаем, что влияние химической

Таблица

Характеристики полимерных аэрогелей

Химическая природа аэрогеля	Наполнитель	Плотность аэрогеля, г/см ³	Диаметр пор, мкм	Форма изделия
Дейтерополиэтилен	Нет	10 ÷ 40		Цилиндр
Дифенилолпропано-формальдегидный полимер	Нет	2,0	5,8	Цилиндр
		4,0	1,7	
		6,0	1,2	
		8,0	0,8	
		10,0	0,8	
		16,9	0,7	
Ацетат целлюлозы	Нет	1 ÷ 2		Пленка
		10		Полусфера
		2,5 ÷ 20		Многослойный разноплотный цилиндр

структуры полимерной цепи связано с наличием непрореагировавших функциональных групп, которые на заключительном этапе могут вступать во взаимодействие, приводя к усадке изделия. В связи с этим было бы интересно более подробно изучить зависимость поведения образца при сушке от его химической структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сконструированная нами установка для получения аэрогелей методом сушки сверхкритическим CO₂ является доступным лабораторным оборудованием. С ее помощью получен ряд важных для практического использования образцов полимерных материалов на основе дифенилолпропан-формальдегидной смолы, ацетата целлюлозы и дайтерополиэтилена. Пористые изделия различной формы — цилиндр, полусфера, пленка — формируются при удалении из полимерной матрицы растворителя (в нашем случае метанола) вытеснением его жидким CO₂.

Предлагаемая конструкция прибора компактна, позволяет использовать необходимый для проводимых исследований размер рабочей ячейки. В нашем случае он невелик, что дает возможность с большой экономией средств и материальных ресурсов проводить серийные эксперименты по отработке технологии получения высококачественных изделий из пористых полимерных материалов.

Сама процедура сверхкритической сушки модифицирована с учетом наших требований к конечному продукту. Подача жидкого CO₂, имеющего комнатную температуру, из баллона в рабочую область установки, расположенную вертикально, производится снизу таким образом, что растворитель постепенно вытесняется из ячейки без смещивания с выдавливающим его CO₂. Поскольку наша установка предназначена главным образом для получения органических аэрогелей, обладающих малой механической прочностью, в ходе экспериментов был внедрен новый технологический прием: в рабочей зоне подъем давления начинается не с точки насыщения CO₂, а создается предварительно, что положительно сказывается на получении бездефектных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Меркульев Ю.А., Акунец А.А., Борисенко Н.Г., Воронцов А.С., Горлевский В.В., Громов А.И., Дороготовцев В.М., Забродин А.В., Маркушкин Ю.Е., Пименов В.Г., Свицин Р.А., Старшинова В.Г., Стороженеко П.А., Халенков А.М., Чирин Н.А.* Препринт ФИАН. М., 2005. № 25. С. 44 (<http://ellphi.lebedev.ru/12/pdf25.pdf>).
2. *Zhang Lin, Tang Yongjian, Zhong Chifeng, Luo Xuan, Zhang Houqiong.* Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2002. Vol. 480. Is. 1. No. 11. P. 242.
3. *Steckle W.P. Jr., Langlois D.A., Small J.H.* Polymer preprints. 2001. Vol. 42. No. 1. P. 41.
4. *Zhang Lin, Luo Xuan, Du Kai, Liu Lin.* J. of Nuclear and Radiochemistry. 2005. Vol. 27. No. 3. P. 173.
5. *Акунец А.А., Ананьев С.С., Бакишаев Ю.Л., Блинов П.И., Вихрев В.В., Данько С.А., Казаков Е.Д., Коняхин В.С., Королев В.Д., Мещеров Б.Р., Недосеев С.Л., Пименов В.Г., Смирнова Е.А., Устроев Г.И., Черненко А.С.* Материалы XXII международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». 1—6 марта 2007, п. Эльбрус, Кабардино-Балкарская республика, РФ. Черноголовка, 2007. С. 59.
6. *Борисенко Н.Г., Акимова И.В., Громов А.И., Меркульев Ю.А., Халенков А.М., Пименов В.Г., Кондрашов В.Н., Лимпоух И., Кроуский Е., Куба И., Масек К., Пфайфер М.* Препринт ФИАН. М., 2005. № 26. С. 45 (<http://ellphi.lebedev.ru/12/pdf26.pdf>).
7. *Laudise R.A., Johnson D.W. J. Non-Cryst. Solids.* 1986. Vol. 79. P. 155.
8. Сверхкритическая флюидная хроматография / Под ред. Р. Смита. М.: Мир, 1991. 280 с.

9. *Bastacky J., Hayes T.L.* Scanning. 1985. Vol. 7. P. 255.
 10. Стыскин Е.Л., Ицкисон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 287 с.
 11. Пименова Т.Ф. Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного CO₂. М.: Пищевая промышленность, 1982. С. 208.
 12. Пименова Т.Ф. Холодильная техника. 1973. № 10. С. 6.
 13. Пименова Т.Ф. Холодильная техника. 1974. № 10. С. 46.
 14. Hollis O.L., Hayes W.V.J. Gas Chrom. 1966. P. 235.
 15. Береснев А.Н., Форов В.Б., Мирзаянов В.С., Мацнева Н.В. ЖАХ. 1969. Т. 24. № 2. С. 280.
 16. Жданов Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. С. 189.
 17. Усольцев В.А. Измерение влажности воздуха. Л.: Гидрометеоиздат, 1959. С. 182.
 18. Халиф А.Л., Туревский Е.Н., Сайкин В.В. Приборы для определения влажности природного газа. М.: ИРЦ Газпром, 1995. С. 45.
 19. Neumann G.M. Z. Anal. Chem. 1969. Vol. 244. P. 302.
 20. Митчел Дж., Смит Д. Акваметрия. М.: Химия, 1980. С. 600.
 21. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 324.
 22. Lea P.J., Ramjohn S.A. Microscopica Acta. 1980. Vol. 83. No. 4. P. 291.
 23. Pimenov V., Sheveleva E., Sakharov A. Book of Abstracts. International Conference «3rd Moscow Workshop on Target and Application». Moscow, 15—19 October, 2007. P. 61.
 24. Пименов В.Г., Дрожжин В.С., Сахаров А.М. Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 106.
 25. Pimenov V., Sheveleva E., Sakharov A. Book of Abstracts. International Conference «3rd Moscow Workshop on Target and Application». Moscow, 15—19 October, 2007. P. 64.
 26. Russian Federation Patent № 2026869 (1995).
 27. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. С. 303.
 28. Pimenov V., Sheveleva E., Sakharov A. Book of Abstracts. International Conference «3rd Moscow Workshop on Target and Application». Moscow, 15—19 October, 2007. P. 66.
-

INSTALLATION FOR SUPERCRITICAL DRYING: PREPARATION, TEST RUN AND RESULTING LOW-DENSITY POLYMER AEROGELS

V.G. Pimenov, E.E. Sheveleva, A.M. Sakharov

Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

A detailed explanation of manufacturing of installation for supercritical drying of polymer gels is presented. A special attention is paid to the preparation of moisture-free carbon dioxide. The effectiveness of constructed equipment is demonstrated on the examples of preparation of aerogel samples of given shape from organic polymers of different chemical compositions.

Key words: supercritical drying equipment, polymer aerogel.
