

СМЕШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКОГО ТРОЙНОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА В ПРОЦЕССЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЕТОДОМ SEDS

И.Ш. Хабриев — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-0327-0343. Эл. почта: termi0@yandex.ru (для переписки)

В.Ф. Хайрутдинов — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-8137-6450. Эл. почта: kvener@yandex.ru

Ф.М. Гумеров — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

Р.М. Хузаханов — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: huzahanov62@mail.ru

Р.М. Гарипов — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0001-5387-1916. Эл. почта: rugaripov@mail.ru

Л.Ю. Сабирова — Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-7702-1155. Эл. почта: Ludmila@tnhi.ru

И.М. Абдулагатов — Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия. ORCID: 0000-0001-5157-1063. Эл. почта: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2021 г. Прошла рецензирование 03.07.2021 г.

Принята к публикации 03.07.2021 г.

В работе представлены результаты совместного диспергирования смеси полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и синтетического каучука этилен-пропиленового тройного (СКЭПТ) в диапазоне давлений 8.0–25 МПа при температуре 313 и 333 К с использованием метода SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids). Установлено влияние термодинамических параметров на морфологию полученных частиц. Проведены термогравиметрические исследования и сравнительный анализ полимеров, полученных смешением в расплаве и с использованием метода SEDS.

Ключевые слова: сверхкритический CO₂, фазовое равновесие, растворимость, диспергирование по методу SEDS, кристаллизация

ВВЕДЕНИЕ

Когда возникает потребность в материале с новым комплексом свойств, не всегда целесообразно синтезировать новые полимеры и развивать их производство — это путь достаточно сложный, продолжительный и часто дорогой. Физическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами другой природы и структуры, назначение которой — упрочнить получаемый материал, придать ему особый комплекс свойств, зависящий от вида

наполнителя, и удешевить — один из перспективных путей решения проблемы. Второй путь — получение сплавов полимеров, подобно тому, как получают сплавы металлов, легирование полимеров малыми добавками других полимеров. Поэтому в науке о полимерах в последние годы на одно из первых мест выходит проблема создания полимерных композиционных материалов. Разработка научных основ их получения позволяет значительно расширить круг пластиков и разнообразие их свойств на основе уже созданных и выпускаемых промышленностью полимеров [1].

Применение суб- и сверхкритических флюидов (СКФ) открывает новые возможности в вопросах получения, переработки и модификации полимеров и является причиной широкомасштабных исследований, ведущихся в последние три десятилетия.

В рамках настоящей работы показана реализация процесса получения композитов на основе термодинамически несовместимых полимеров, т.е. не образующих единую общую фазу, а состоящую из частиц разных фаз, имеющих четкую границу раздела, с использованием метода SEDS [2]. При этом существуют широкие возможности модификации свойств частиц, таких как размер и диапазон их размеров, кристалличность и морфология путем варьирования различных характеристик СКФ-сред [3—7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были использованы следующие полимеры: полиэтилен марки ПЭНД 2НТ22-12 и каучук марки СКЭПТ 50 (ОАО «Казаньоргсинтез»). Диоксид углерода с чистотой 99,0 % был приобретен у компании ТехГазСервис (Россия). Органические растворители толуол с чистотой 99,8 % (CAS 108-88-3) и дихлорметан с чистотой 99,9 % (CAS 75-09-2) поставлены компанией «База №1 ХимРеактивов» (Россия).

Для совместного диспергирования полимерной смеси выбран состав ПЭНД (75 %)/СКЭПТ (25 %), отвечающий наиболее часто применяемому составу термоэластопластов (ТЭП), которые включают 75 % термопласта и 25 % каучука.

Смешение полимеров осуществляли с помощью установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS, принципиальная схема которой показана на рис. 1.

Экспериментальная установка включает следующие системы: создания, регулирования и измерения давления; измерения и регулирования температуры; подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе и антирастворителя; ячеек осаждения и сбора частиц.

Для подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе (2) и CO_2 (1) использовали плунжерные насосы фирмы THAR (США) (4, 5). Цилиндрическую емкость из нержавеющей стали объемом 1 л применяли в качестве ячейки осаждения (10), давление в которой измеряли манометром и изменяли регулятором обратного давления (11). Впрыскивание жидкого раствора и подачу СК- CO_2 проводили одновременно через коаксиальное сопло (9). При этом раствор полимеров в органическом растворителе подавали по внутреннему отверстию, а CO_2 — по внешнему кольцевому зазору. Для сбора диспергированных частиц на дне реактора устанавливали металлическую подложку. Оставшийся после эксперимента органический растворитель собирали в сепараторе (12).

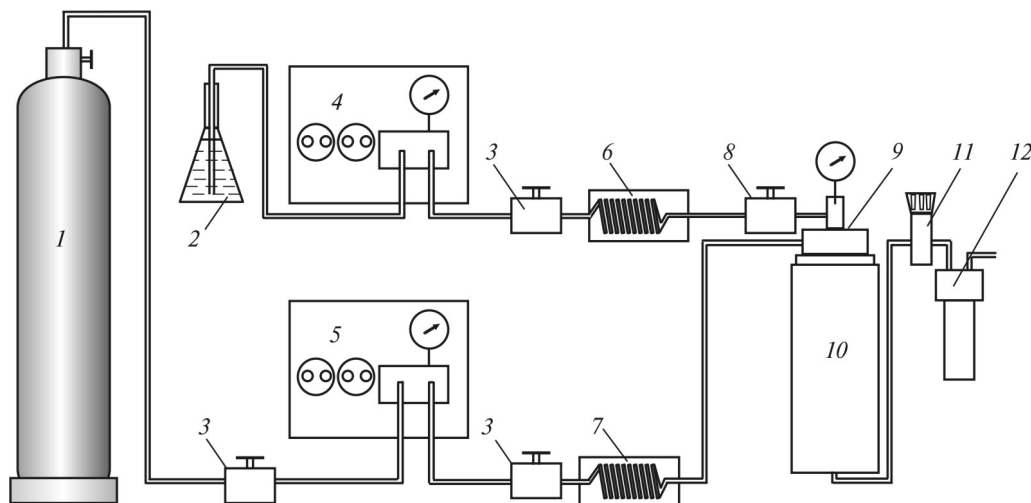


Рис. 1. Схема установки для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS:

1 — баллон с CO_2 ; 2 — емкость для раствора «исследуемое вещество — органический растворитель»; 3 — вентиль; 4 — насос подачи раствора; 5 — насос подачи CO_2 ; 6 — нагреватель раствора; 7 — нагреватель CO_2 ; 8 — вентиль на линии подачи раствора в сопло; 9 — коаксиальное сопло; 10 — реактор (ячейка осаждения); 11 — регулятор обратного давления; 12 — сепаратор

Подробное описание установки и методики проведения экспериментов приведены в работе [8].

Размеры и распределение по размерам полученных частиц определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора AURIGA Cross Beam (Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX.

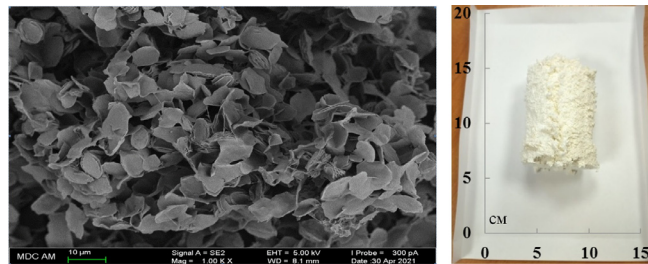
Сравнительный анализ физических свойств смесей полимеров, полученных традиционным способом и с использованием метода SEDS, проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) DSC-200 TA (США) с программным обеспечением Pyris. Скорость нагрева и охлаждения составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Калориметрическая точность оборудования составляет 0,05 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

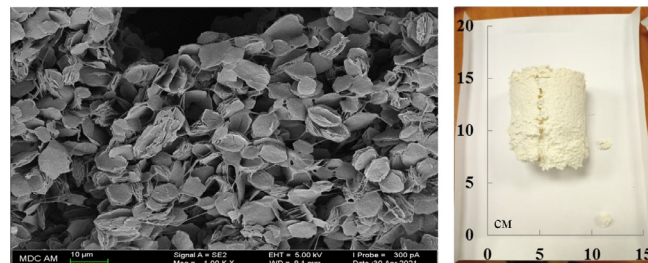
Для определения количества CO_2 , необходимого для полного осаждения смеси полимеров из ее раствора с органическим растворителем, проведено изучение фазового равновесия тройных систем «ПЭНД—толуол—диоксид углерода» при варьировании температуры и давления (рис. 2 и 3).

В нашем случае при достижении $X_{\text{CO}_2} \approx 0,6$ уже происходит осаждение основного количества полимера из его раствора с органическим растворителем (в этой точке концентрация полимера в толуоле составляет всего $\sim 0,1$ мас. %). Дальнейшее увеличение концентрации диоксида углерода до $X_{\text{CO}_2} > 0,7$ позволяет осадить практически весь полимер из его раствора, что было подтверждено экспериментально в результате осуществления процесса диспергирования.

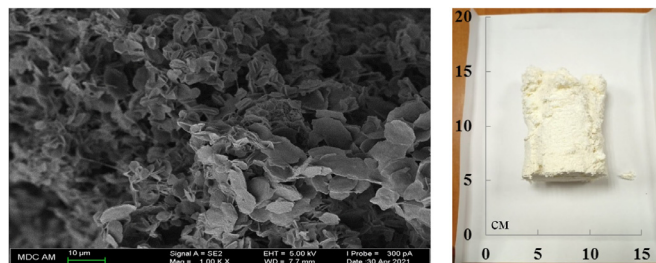
Вкладка к статье И.Ш. Хабриева, В.Ф. Хайрутдинова, Ф.М. Гумерова,
Р.М. Хузаханова, Р.М. Гарипова, Л.Ю. Сабировой, И.М. Абдулагатова
«Смешение термодинамически несовместимых полиэтилена низкого
давления и синтетического тройного этилен-пропиленового каучука
в процессе диспергирования методом SEDS»



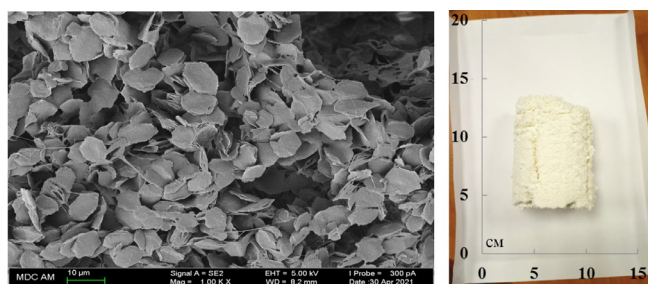
a



б



в



г

Рис. 4. СЭМ изображение и внешний вид смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ 50(25%), полученной в результате диспергирования при разных температурах и давлениях:
a — 313 К, 8 МПа; *б* — 313 К, 15 МПа; *в* — 313 К, 25МПа; *г* — 333 К, 15 МПа

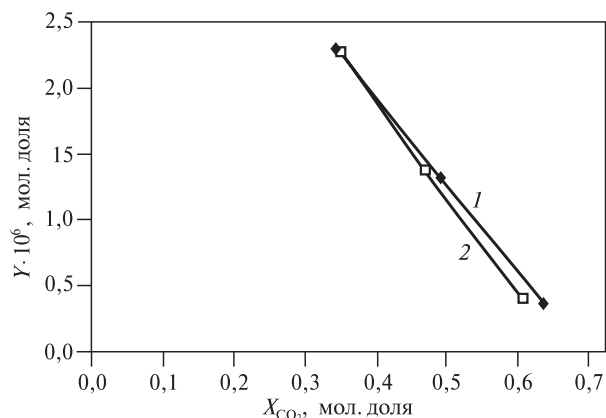


Рис. 2. Растворимость ПЭНД в смеси «толуол—диоксид углерода» при $T=313$ К для разных давлений, МПа:

1 — 8; 2 — 15

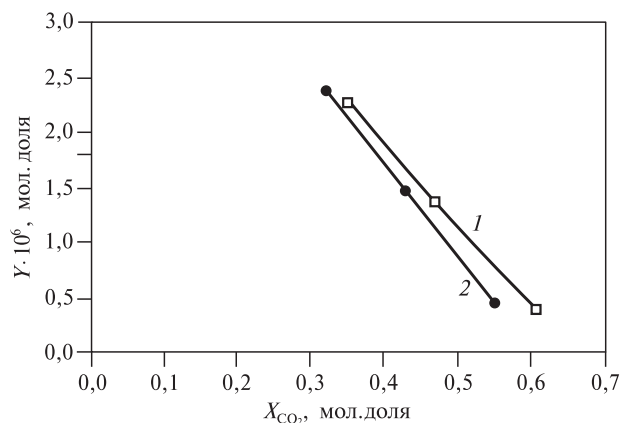


Рис. 3. Растворимость ПЭНД в смеси «толуол—диоксид углерода» при $P=15$ МПа для разных температур, К:

1 — 313; 2 — 333

На рис. 4 (см. цв.вкладку) представлены СЭМ-изображения полимерных частиц смеси ПЭНД(75 %)/СКЭПТ-50(25 %), полученной в рамках диспергирования при различных условиях.

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

На рис. 5 приведена зависимость среднего размера частиц полимерной смеси ПЭНД(75 %)/СКЭПТ-50(25 %), полученной в результате диспергирования, от давления в процессе. Согласно полученным результатам, кривая этой зависимости имеет тенденцию к небольшому увеличению.

Представляло интерес изучить влияние параметров процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров в сопоставлении с традиционным способом. Поскольку структура композита определяется наличием кристаллической фазы, а для частично кристаллизующихся полимеров — степенью кристалличности, то, как известно, чем больше степень кристалличности, тем выше теплота плавления. Полученные

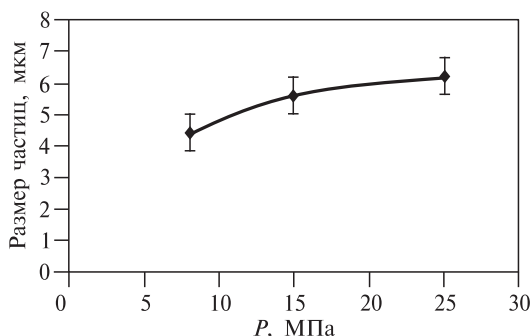


Рис. 5. Зависимость среднего размера частиц смеси ПЭНД (75 %)/СКЭПТ-50 (25 %) от давления при $T=313$ К

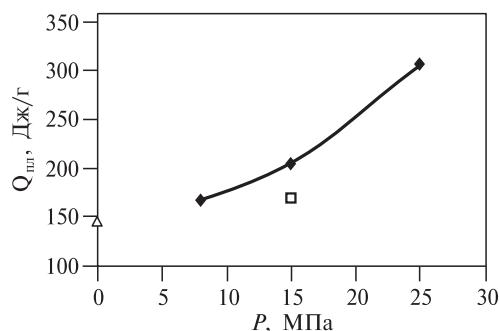


Рис. 6. Зависимость теплоты плавления ($Q_{пл}$, Дж/г) смеси ПЭНД (75 %)/СКЭПТ-50 (25 %), полученной различными методами и при разной температуре, от давления:

□ — метод SEDS, 313 К; ■ — метод SEDS, 333 К;
Δ — традиционный метод

результаты (рис. 6) демонстрируют, как меняется теплота плавления образцов, полученных методом SEDS и смешением в расплаве (традиционный метод). Анализ этих данных позволяет заключить, что во всех приведенных случаях диспергирования смесей полимеров методом SEDS удельная теплота плавления превышает значения для смесей, полученных смешением в расплаве, в некоторых случаях до ~2 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты совместного диспергирования полимерных смесей ПЭНД и СКЭПТ, осуществленного в диапазоне давлений 8,0–25,0 МПа при 313 и 333 К с использованием метода SEDS.

Показано влияние условий процесса диспергирования полимеров методом SEDS на морфологию получаемого продукта.

Результаты исследования диаграмм «плавление—кристаллизация—плавление» образцов смесей ПЭНД (75 %)/СКЭПТ (25 %) показали, что теплота плавления смесей, полученных с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве. В результате можно сделать вывод, что при смешении в среде СК- CO_2 реализуется система с повышенной структурной упорядоченностью, выраженной в повышении удельной теплоты плавления вследствие увеличения степени кристалличности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ, проект № 19-73-10029. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Г. // Основы физики полимерных композиционных материалов. Учебное пособие. М.: МГУ, 2010. 99 с.
2. Хабриев И.Ш., Патрушева М.Н., Харутдинов В.Ф., Хузаханов Р.М., Гумеров Ф.М., Гарипов Р.М. //Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С. 51.

3. Гумеров Ф.М., Лунин В.В., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Зарипов З.И., Галяметдинов Ю.Г., Осипова В.В., Косточко А.В., Хузаханов Р.М., Гарипов Р.М., Ле Нейдр Б., Патрушева М.Н., Гараева М.Р., Петров В.А., Кузнецова Н.В., Паренаго О.О., Покровский О.И., Воробей А.М., Устинович К.Б., Мартьянов О.Н., Нестеров Н.С., Габитов Ф.Р., Никитин В.Г., Мухаммадиева Л.Н., Шамгунова Ж.Р., Сошин С.А., Шалыгин А.С. // Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения. Казань: Изд-во Академии наук РТ. 2018. 292 с.
 4. Гильмутдинов И.М., Хайрутдинов В.Ф., Кузнецова И.В., Мухаммадиев А.А., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 25.
 5. Siang I.-H., Liang L.P.-F., Tan C.-S. // J. of Supercritical Fluids. 2010. Vol. 51. Issue 3. P. 384.
 6. Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khuzakhanov R.M. // J. of Mol. Liquids. 2021. V. 337. № 116371. P. 1. DOI 10.1016/j.molliq.2021.116371.
 7. Wang K., Pang Y., Wentao F.W., Zheng Z.W. // J. of Supercritical Fluids. 2016. Vol. 110. P. 65.
 8. Bayraktara Z., Kiran E. // J. of Supercritical Fluids. 2008. Vol. 44. Issue. 1. P. 48.
-

MIXING OF THERMODYNAMICALLY INCOMPATIBLE HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMER RUBBER DURING THE DISPERSION BY THE SEDS METHOD

I.Sh. Khabriev — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 0000-0002-0327-0343. E-mail: termi0@yandex.ru

V.F. Khairutdinov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 0000-0002-8137-6450. E-mail: kvener@yandex.ru

F.M. Gumerov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 0000-0002-3806-2165. E-mail: kvener@yandex.ru

R.M. Khuzakhanov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 0000-0003-2389-1515. E-mail: huzahanov62@mail.ru

R.M. Garipov — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 000-0001-5387-1916. E-mail: rugari pov@mail.ru

L.Yu. Sabirova — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.
ORCID: 0000-0002-7702-1155. E-mail: Ludmila@tnhi.ru

I.M. Abdulagatov — Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia. ORCID: 0000-0001-5157-1063. E-mail: ilmutdina@gmail.com

The paper presents the results of joint dispersion of a mixture of low-pressure polyethylene (HDPE) and synthetic ethylene-propylene ternary rubber (EPDM) in the pressure range of 8.0–25 MPa at temperatures of 313 and 333 K using the SEDS method (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids). The influence of thermodynamic parameters on the morphology of the obtained particles is established. Thermogravimetric studies and comparative analysis of polymers obtained by mixing in a melt and using the SEDS method were carried out.

Key words: supercritical CO₂, phase equilibrium, solubility, SEDS dispersion, crystallization.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation, Project No 19-73-10029.

The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use Nanomaterials and Nanotechnology» of the Kazan National Research Technological University.

REFERENCES

1. *Shevchenko V.G.* // Fundamentals of Physics of Polymer Composite Materials. Training manual. M.: MSU, 2010, P. 99.
 2. *Khabriev I.Sh., Patrusheva M.N., Khairutdinov V.F., Khuzakhanov R.M., Gumerov F.M., Garipov R.M.* // Russian J. of Physical Chemistry B. 2018. Vol. 12. № 8. P. 1229.
 3. *Gumerov F.M., Lunin V.V., Khairutdinov V.F. et al.* // Supercritical fluid anti-solvent method. Some applications. Kazan: Publishing House of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan. 2018. P. 292.
 4. *Gilmudinov I.M., Khairutdinov V.F., Kuznetsova I.V., Mukhamadiev A.A., Gabitov A.R., Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N.* // Sverkhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2009. V. 4. No 3. P. 25 (*In Russ.*).
 5. *Siang I.-H., Liang L.P.-F., Tan C.-S.* // J. of Supercritical Fluids. 2010. Vol. 51. Issue 3. P. 384.
 6. *Khabriev I.Sh., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khuzakhanov R.M.* // J. of Mol. Liquids. 2021. V. 337. № 116371. P.1. DOI 10.1016/j.molliq.2021.116371.
 7. *Wang K., Pang Y., Wentao F.W., Zheng Z.W.* // J. of Supercritical Fluids. 2016. Vol. 110. P. 65.
 8. *Bayraktara Z., Kiran E.* // J. of Supercritical Fluids. 2008. Vol. 44. Issue 1. P. 48.
-
-