УДК 667.6:54-139:338.12.017

# СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ: ТЕХНОЛОГИИ, РЫНКИ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

**И. А. Макарян*, А. Ю. Костин, И. В. Седов**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

*irenmak@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.07.2017 г.

В обзоре анализируются работы по использованию возможностей сверхкритических флюидных технологий для формирования эффективных покрытий на основе микродисперсных полимерных материалов. Рассмотрены потенциальные преимущества комбинированных процессов, позволяющих объединить в единой технологической цепочке различные стадии формирования порошкового покрытия. Определены возможные направления дальнейших научных и инжиниринговых исследований. Дана оценка положения на мировом рынке порошковых полимерных покрытий; отмечен быстрорастущий спрос на продукцию; представлен прогноз развития рынка на ближайшие годы.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, микронизация, полимеризация, полимерные микрочастицы, функциональные порошковые покрытия, развитие рынка.

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные покрытия на основе полиолефинов, фторполимеров, полиамидов и биосовместимых полимеров обладают высокой износостойкостью, прочностью, стойкостью к воздействию атмосферных осадков, солнечного света, температуры, агрессивных химических веществ и т. д. [1]. Лидирующими сегментами рынка полимерных покрытий являются производство потребительских товаров, автомобилестроение, архитектура и строительство, приборостроение, авиация, мебельная промышленность, электроника, телекоммуникации, оборонная промышленность и иные вновь возникающие наукоемкие области экономики. Полимерные покрытия широко представлены и на рынке изделий медицинского назначения, где они успешно применяются в хирургическом оборудовании и инструментарии, кардиологических, оптических, эндоскопических и радиологических приборах и т. д.

Используемые в промышленности методы нанесения защитных полимерных покрытий на основе жидких лакокрасочных материалов в настоящее время успешно вытесняются технологиями порошковой покраски. Во многом это обусловлено постоянно ужесточающимися экологическими стандартами, ограничивающими выбросы токсичных и вредных веществ в окружающую среду, что становится существенной проблемой при использовании традиционных покрытий на основе органических растворителей [2]. Однако такая замена связана не только с экологическими ограничениями, но и с рядом технологических проблем, возникающих при использовании лакокрасочных материалов (неоднородность нанесения по-

крытия, большой перерасход материалов, неустойчивость, небольшой срок службы и т. д.). Метод порошковой полимерной покраски включает нанесение на поверхность материала заранее приготовленного сухого порошка определенной морфологии и фракционного состава с дальнейшей термообработкой изделия, в ходе которой формируется прочное сплошное покрытие. Однако при этом традиционные методы формирования самих полимерных порошков также связаны с использованием органических растворителей.

Конкурентоспособную альтернативу токсичным органическим растворителям в процессах получения и переработки полимеров составили сверхкритические флюиды (СКФ), позволившие осуществлять микрокапсулирование и микродиспергирование полимерных материалов с получением частиц микронного, субмикронного и наноразмерного уровня, а также создавать на их основе так называемые «зеленые» экологически безопасные технологии с использованием сверхкритических флюидов [3, 4]. Их появление обеспечило возможность устранения недостатков, свойственных традиционным методам получения порошков, что существенно улучшило эксплуатационные характеристики формируемых полимерных покрытий [5, 6].

Лидирующая роль в качестве экологически безопасного растворителя в сверхкритических флюидных технологиях (СКФТ) принадлежит диоксиду углерода благодаря его инертности, нетоксичности, пожаро- и взрывобезопасности, дешевизне, доступности и возможности сравнительно легко переводить его в сверхкритическое (СК) состояние [7]. СК-$CO_2$ является хорошим растворителем многих неполярных и некоторых полярных веществ с низким молекулярным весом, однако является плохим растворителем для многих полимеров с высоким молекулярным весом. При этом следует отметить, что хотя растворимость большинства полимеров в СК-$CO_2$ и чрезвычайно низка, тем не менее растворимость самого $CO_2$ во многих полимерах весьма существенна, что может привести к значительному снижению как температуры их стеклования, так и вязкости расплава при весьма умеренных давлениях [8, 9].

Несмотря на относительную молодость СКФТ, которые стали широко использоваться лишь в 1980-х годах, в наши дни они стремительно развиваются и внедряются в мировую промышленную практику, о чем свидетельствует постоянно увеличивающееся число научных статей и патентов в этой области.

Целью настоящей обзорной статьи является рассмотрение разработок по использованию возможностей сверхкритических флюидных технологий в микронизации полимерных веществ и производстве современных многофункциональных порошковых полимерных покрытий, а также анализ состояния и перспектив развития мирового рынка такой продукции.

## РОЛЬ СКФТ В МИКРОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Традиционные методы диспергирования полимерных материалов основаны на механическом воздействии (разламывании, разрезании, истирании и пр.), а также на получении порошков из растворов или расплавов, однако этим производственным операциям свойственны существенные недостатки. Так, механическое воздействие приводит к получению порошков со значительной полидисперсностью, с неоднородной морфологией и примесями частиц дробящих тел, а также ведет к механической деструкции полимера. Порошки, формируемые из растворов, содер-

жат следы токсичных растворителей, а получение порошков из расплавов осложняется их высокой вязкостью и неизбежной термодеструкцией полимера.

Одним из путей решения проблемы эффективного получения микрочастиц стала возможность применения методик на основе СКФТ, которые можно разделить на три большие группы в зависимости от роли, выполняемой сверхкритическим флюидом [10]:

— СКФ является растворителем диспергируемого вещества (процессы RESS, PGSS, RESOLV, RESAS, DELOS);

— СКФ служит средой для осаждения вещества из другого растворителя (процессы GAS, ASES, PCA, SAS, ASAIS, SEDS);

— СКФ выступает в качестве диспергирующего агента (процессы CAN-BD, SAA).

Среди большого разнообразия СКФТ и их модификаций можно выделить ряд основополагающих методов, которые наиболее широко и успешно используются для микронизации полимерных частиц в научных исследованиях и промышленной практике [1, 10, 11]:

— RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions — быстрое расширение сверхкритического раствора);

— GAS (Gas AntiSolvent — газообразный антирастворитель);

— SAS (Supercritical AntiSolvent — сверхкритический антирастворитель);

— PGSS (Particles from Gas Saturated Solution — частицы из насыщенного газом раствора).

**Метод RESS** был первым предложен для получения микрочастиц с использованием СКФ в качестве растворителя. В настоящее время он является одним из наиболее распространенных и применяемых на практике методов микронизации с использованием СКФ. При микронизации этим методом раствор диспергируемого вещества в СК-флюиде проходит через капиллярное сопло, в котором происходит сброс давления от высокого на входе до низкого на выходе. Резкая декомпрессия приводит к разделению фаз с характерным временем $10^{-5}$—$10^{-6}$ с и быстрому зарождению твердой фазы. Преимуществами метода RESS являются его простота, возможность повторного использования СК растворителя в случае проведения непрерывного циклического процесса, отсутствие следов остаточного растворителя в образующихся частицах, возможность применения для диспергирования многокомпонентных систем. Однако следует отметить и недостатки RESS, наиболее существенным из которых является, как отмечено выше, плохая растворимость в СК-$CO_2$ большинства полимерных материалов, что сильно ограничивает возможности применения метода.

В основе процесса RESS лежат две ключевые стадии: а) растворение диспергируемого вещества в СКФ (например, в диоксиде углерода); б) формирование микрочастиц из пересыщенного раствора, образующегося при сбросе давления.

Сначала в камере высокого давления проводится растворение или экстракция твердого вещества СК-флюидом, а затем полученный раствор проходит через сопло или капилляр в камеру низкого давления (рис. 1) [10]. Здесь вещество СК-флюида переходит в состояние обычного газа и адиабатически расширяется, что приводит к быстрому падению температуры и давления и формированию микрокапель или частиц вещества непосредственно в расширительном устройстве. Путем регулирования условий проведения процесса можно получать частицы с узким распределением по размерам (этот процесс иногда может также называться процессом SFN — Supercritical Fluid Nucleation, то есть нуклеацией в сверхкритическом флюиде).

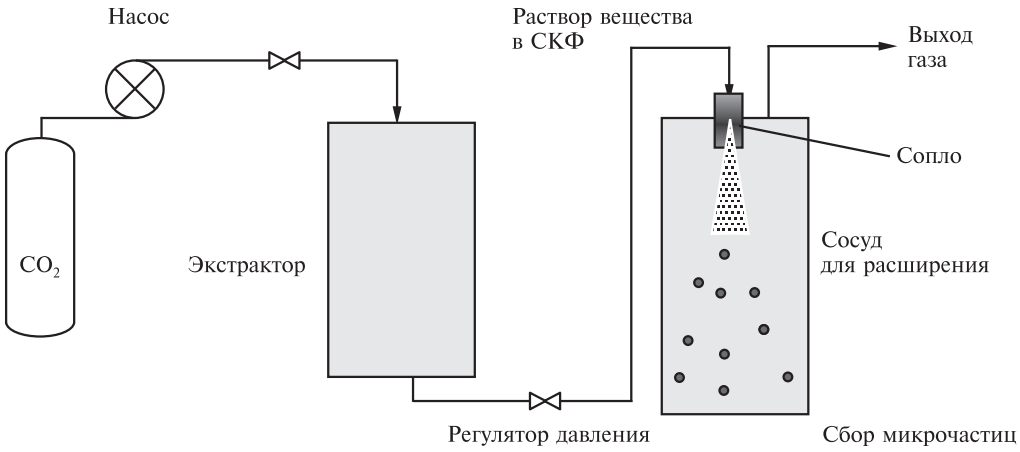


**Рис. 1.** Схема процесса RESS [10]

Метод RESS характеризуется существенным влиянием условий проведения процесса на характеристики получаемых частиц *до* и *после* момента расширения. К первым параметрам (до расширения) относятся температура, давление, сырье, структура растворяемой субстанции (кристаллическая или аморфная, смесевая или чистая) и растворителя; ко вторым (после расширения) — температура сопла, его геометрия, размеры, дистанция и угол встречи струи с поверхностью.

Метод привлекает своей простотой и относительной легкостью реализации, по крайней мере, при малых масштабах производства, когда используется только одно сопло. При масштабировании процесса RESS в сторону увеличения требуется либо применение системы из множества параллельно работающих сопел, либо использование пористых материалов с узким распределением размеров пор. Одним из ограничений для использования RESS на практике до сих пор остается недостаточная растворимость большого количества соединений в СК-флюидах, что во многих случаях препятствует формированию разумных цен на продукцию [12]. Реализация процесса RESS на коммерческом уровне возможна только в том случае, когда растворимость исходного соединения в СК-$CO_2$ при приемлемых давлениях не слишком мала и составляет $\geq 10^{-3}$ кг/кг [10].

Показано, что в процессе RESS из суспензии поли-2-этилгексилакрилата в СК-$CO_2$ со средним размером капель ~70 мкм при распылении из сопла диаметром 30—100 мкм могут формироваться прочные однородные пленки широкого спектра применения [13]. Особенностью процесса явилось значительное снижение вязкости за счет растворения $CO_2$ в полимерной фазе, при этом суспензия полимера после сброса давления и его повторного повышения состояла уже из более крупных капель по сравнению с исходной суспензией.

Предложен процесс получения покрытий из полимерных микрочастиц, все операции в ходе которого осуществляются в СК-флюиде (предпочтительно $CO_2$) при любых давлениях выше критического и температурах выше критической вплоть до 190 °С [14]. Показано влияние растворимости полимера в СКФ на размер получаемых частиц, а также возможность управления распределением частиц по размерам путем пошагового сброса температуры и давления в камере смешения. Авторам удалось решить ряд практически важных задач: они уменьшили число стадий технологического процесса и улучшили их совместимость, обеспечили го-

могенное смешение компонентов, улучшили внешний вид и механическую прочность образуемого порошкового покрытия.

С целью изучения формирования частиц низкомолекулярного перфторполиэфирдиамида в среде СК-$CO_2$ методом RESS осуществлено математическое моделирование процесса [15, 16]. Определена взаимосвязь между характеристиками капель и брызг, образующихся в системе, состоящей из низкомолекулярного перфторполиэфирдиамида, растворенного в $CO_2$, и условиями проведения процесса RESS (температура, концентрация раствора, форма сопла). Изучение процесса осаждения полимера включало:

а) моделирование гидродинамики процесса;

б) моделирование динамики движения аэрозоля;

в) анализ фазового равновесия растворитель/растворенное вещество.

Определялись давления, при которых достигались точки помутнения, а также составы термодинамически равновесных композиций в различных системах растворитель/растворенное вещество, что послужило основой для разработки многомерной математической модели движения аэрозоля, показавшей хорошее соответствие с экспериментальными данными и позволяющей предсказывать образование микроразмерных полимерных капель в заданных условиях. Исследованный авторами фторсодержащий полимер можно использовать в качестве эффективного покрытия в архитектуре и строительстве для защиты от разрушения зданий и конструкций, выполненных из камня. Такие покрытия устойчивы к действию кислот, высоким температурам, УФ излучению и окислителям; они прозрачны, бесцветны и позволяют надолго сохранить естественный вид природного камня.

С использованием современных методик исследования группой ученых были изучены свойства водорастворимых эпоксидных покрытий с добавками наночастиц полианилина, синтезированных в среде СК-$CO_2$ [17, 18]. Показано, что добавки такого наноструктурированного полианилина позволяют существенно улучшить антикоррозионные свойства формируемого эпоксидного покрытия.

Для улучшения гидрофобности чувствительных к влаге биоразлагаемых материалов в качестве субстрата использовалось полимерное покрытие на основе наночастиц политрифторэтилметакрилата, полученных методом RESS в среде СК-$CO_2$, а также смесь термопластичного крахмала с полибутиленадипинаттерефталатом [19]. Изучено влияние условий процесса (температура, давление, концентрация политрифторэтилметакрилата) на морфологию поверхности и гидрофобность получаемого полимерного покрытия на основе частиц размером от 30 нанометров до нескольких микрометров; определены оптимальные параметры проведения процесса, позволяющие получать стойкие гидрофобные полимерные покрытия.

Применение безводных методов нанесения полимерных покрытий в бумажной промышленности может обеспечить существенную экономию за счет снижения расхода воды и энергии по сравнению с традиционно применяемыми в отрасли методами влажного нанесения. Так, для изучения процесса нанесения покрытия на бумагу был применен и испытан сухой метод формирования порошковых покрытий на основе полиметилметакрилата с добавлением модифицированного карбоната кальция и неорганического пигмента в среде СК-$CO_2$, который можно успешно применять в писчебумажной промышленности [20]. Проведено также исследование *in situ* полимеризации метилметакрилата на бумаге в безводных условиях в СК-$CO_2$ в присутствии каолина [21]. Изучение влияния концентрации мономера, инициатора и стабилизатора на молекулярный вес и морфологию

образующегося полиметилметакрилата с применением гель-хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа показало, что характеристики полиметилметакрилата в качестве пленкообразователя по молекулярно-массовому распределению соответствуют традиционным методам нанесения покрытия в условиях, когда концентрация мономера в растворителе равна ~10 % вес., а концентрация инициатора 1,0—1,5 % вес. и стабилизатора ~10 % вес. относительно мономера. Установлено, что образующиеся при этом полимерные покрытия обладают хорошими эксплуатационными характеристиками и стабильностью. Сделан вывод о возможности эффективного использования порошковых покрытий на основе композиции полиметилметакрилат/каолин для нанесения защитных покрытий на бумажную основу сухим способом в промышленных условиях.

**Метод SAS** используется для микронизации нерастворимых или малорастворимых в сверхкритическом флюиде веществ, что характерно для многих полимерных соединений [22]. В данном методе раствор вещества в обычном жидком растворителе через насадку впрыскивается в емкость с СК антирастворителем, где вещество осаждается в виде твердых частиц. В зависимости от условий проведения процесса методом SAS, изменяя форму сопла и исходные материалы, можно получать такие структуры, как [23]:

— микро- (500—5000 нм) или наносферы (50—200 нм);

— полые сферы (5—50 мкм), сформированные из наночастиц;

— микроволокнистые структуры и полые микроволокна диаметром ≥ 0,01 мкм.

К достоинствам метода SAS относят возможность применения более низких давлений и более концентрированных растворов, а к его основным недостаткам — использование традиционных жидких растворителей, в частности, токсичных органических, загрязняющих конечный продукт, из-за чего этот метод не столь популярен, как RESS.

Разработан процесс получения полимерных покрытий на основе наночастиц с использованием процесса SAS с СК антирастворителем [24]. Процесс нанесения покрытия происходит в тот момент, когда СК растворитель (например, $CO_2$) и содержащая наночастицы суспензия смешиваются, что приводит к осаждению суспендированных наночастиц в виде нанопокрытий. Определены оптимальные параметры процесса, улучшающие эффективность SAS, а также методика и система контроля за процессом нанесения полимерного покрытия. Разработка авторов имеет перспективу широкого использования в таких областях, как фармацевтика, косметическая, пищевая, химическая и агрохимическая промышленность, производство пестицидов, катализаторов и т. д.

Метод SAS был также применен в фармацевтических исследованиях при изучении процесса нанесения и инкапсулирования мельчайших частиц полимера [25]. В качестве объектов нанесения были выбраны синтезированные частицы диоксида кремния, а в качестве материала покрытия — биоразлагаемый полимер полилактид-согликолид, используемый для контролируемой разблокировки лекарств в нужной точке организма. В процессе SAS суспензия частиц диоксида кремния в растворе ацетон—полимер распылялась через капиллярное сопло в СК-$CO_2$, который действовал в качестве антирастворителя ацетона. Быстрая взаимная диффузия СК-$CO_2$ и ацетона вызывала перенасыщение полимерного раствора, приводя к нуклеации и осаждению полимера, инкапсулированного в частицах субстрата. При изучении влияния различных условий проведения SAS (весовое соотношение полимер/частица, концентрация полимера, температура, давление, ско-

рость потока раствора полимера, добавки растворимого в сверхкритическом $CO_2$ поверхностно-активного вещества) было установлено, что критическими параметрами для успешного инкапсулирования частиц диоксида кремния с их минимальной агломерацией являются соотношение полимер/частица и концентрация полимера, в то время как остальные параметры практически не оказывают влияния на процесс SAS.

С использованием SAS разработан эффективный процесс нанесения полимерных покрытий на агломераты наночастиц в псевдоожиженном слое [26]. В качестве модельных объектов были выбраны частицы диоксида титана ($TiO_2$) и раствор полимера Pluronic F-127 в этаноле. Изучались параметры процесса, которые могут способствовать увеличению выхода и установлению унимодального по размеру распределения частиц с небольшим увеличением их среднего размера относительно исходного $TiO_2$. Показано, что больше всего на выход продукта влияют скорость подачи раствора (она должна быть низкой) и концентрация раствора (предпочтительны низкие концентрации). Размеры получаемых частиц, которые варьировались от 0,60 до 3,00 мкм, сильно зависят от массового соотношения полимер/частица. Что касается морфологии формируемого покрытия, то вводимый полимер распределяется по всей поверхности агломерата, а объемная плотность суспензии линейно возрастает с увеличением массового соотношения полимер/частица. Полученные результаты показали, что предложенный авторами процесс с использованием SAS мог бы стать хорошей альтернативой традиционным методам нанесения полимерных покрытий.

**Метод GAS** также применим для нерастворимых в СКФ веществ. В основе метода GAS лежит уменьшение растворяющей способности жидкости по отношению к целевому веществу при насыщении ее газом (из газовой или сверхкритической флюидной фазы). При этом за счет скорости подачи антирастворителя можно тонко регулировать степень пересыщения раствора и управлять морфологией формируемого покрытия (от микрочастиц до кристаллов крупных размеров).

В [27] для покрытия полимерной оболочкой аэрогель-подобных частиц, наполненных фармпрепаратом, были использованы методы GAS и PCA (Precipitation from Compressed Antisolvent — осаждение из сжатого антирастворителя). Первый из них применялся для сравнительно больших частиц (300 нм), когда покрытие наносилось при смешении суспензии частиц аэрогеля в ацетоне с растворенным в ней полимером со сжатым $CO_2$; для покрытия частиц меньшего размера (65 нм) суспензия впрыскивалась в непрерывный поток $CO_2$. Все покрытия наносились без предварительной функционализации поверхности частиц аэрогеля. Результаты исследований показали, что пористые частицы использованного в опытах субстрата субмикронного и нанометрового размера успешно покрывались полимером, образуя слабосвязанные агломераты. Отмечается, что предложенный метод можно применять для получения фармацевтической продукции и микрочастиц со структурой «ядро—оболочка» с узким распределением по размерам.

Заметим, что особая привлекательность процессов GAS и SAS отмечается именно при создании дорогостоящих продуктов, получаемых на небольших производственных мощностях (от единиц до нескольких сотен килограммов в день), в частности, для производства фармацевтических препаратов, косметики, сверхпроводящих материалов и т. д. [12].

**Метод PGSS** часто применяется при получении полимерных частиц сложного состава. Процесс предназначен для формирования микрочастиц из материалов, хорошо адсорбирующих вещество СК-флюида. Методика имеет большие перс-

пективы производства полимерных порошковых покрытий в промышленных масштабах [1].

В процессе PGSS вещество из СК-флюидной фазы растворяется в расплаве или суспензии полимера, а затем полученная смесь под высоким давлением распыляется через сопло. К преимуществам процесса PGSS относят следующие моменты: вещество не надо растворять в СК-$CO_2$ [28]; можно формировать микрочастицы из суспензий полимеров; расход флюида и создаваемое в реакторе давление более низкие по сравнению с методом RESS, а значит, в случае коммерциализации процесса PGSS потребуются меньшие капиталовложения [29].

Процессы получения микро- и наноразмерных частиц на основе PGSS уже реализуются в относительно крупных масштабах. Особенно эффективно и наиболее часто преимущества метода PGSS используются в фармацевтической промышленности при разработке систем адресной доставки лекарств [30—32]. При этом простота метода PGSS, приводящая к относительно низким капиталовложениям, обеспечивает возможность дальнейшего расширения областей его практического использования, в том числе для формирования полимерных микрочастиц [28].

**Преимущества и недостатки СКФТ.** Благодаря рассмотренным выше процессам RESS, SAS, GAS и PGSS, представляющим собой различные варианты реализации СКФТ, стало возможным формирование микронных и наноразмерных полимерных частиц, которые затем можно использовать для нанесения на различные субстраты в качестве многофункциональных порошковых покрытий с высокими потребительскими свойствами.

В противоположность уже ставшим традиционными способам получения порошковых покрытий, таких, например, как нанесение в псевдоожиженном слое и электростатическое распыление, метод формирования порошковых лакокрасочных покрытий, основанный на системах распыления с помощью СК-$CO_2$, характеризуется следующими достоинствами [33]:

а) экономическими (снижение капитальных, энергетических и эксплуатационных затрат, экономия расхода наносимого материала);

б) экологическими (снижение выделения токсичных органических соединений до 85 % с потенциалом до 100 % при промышленном производстве, уменьшение количества вредных загрязняющих окружающую среду веществ и твердых отходов (вплоть до 100 %), исключение огнеопасных растворителей);

в) технологическими (формирование пленочных покрытий высокого качества, упрощенный способ нанесения (например, в виде спреев), возможность регулирования толщины покрытия, повышенная коррозионная устойчивость).

В целом можно отметить, что все функциональные порошковые полимерные покрытия, получаемые с использованием СКФТ, обладают целым рядом неоспоримых конъюнктурных преимуществ:

— использование экологически безопасных сверхкритических растворителей;

— возможность получения микро- и наноразмерных частиц наносимых материалов с узким распределением по размеру, что способствует формированию однородных высокопрочных функциональных покрытий;

— сочетание свойств газов (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (значительная плотность, высокая растворяющая способность) обеспечивает быстрый массоперенос в объеме полимерного материала;

— легкое удаление растворителя благодаря переходу в газовую фазу при сбросе давления.

Что касается недостатков СКФТ, то в первую очередь эти технологии связаны с высокими капиталовложениями в промышленное освоение, существенно ограничивающими их широкое практическое использование. Как правило, организация промышленных СКФТ производств по формированию порошковых полимерных покрытий бывает эффективной лишь в тех случаях, когда необходим выпуск востребованных дорогостоящих продуктов, которые нельзя получать иными способами.

Для изменения ситуации в этом вопросе потребуются годы интенсивных исследований, направленных на повышение эффективности СКФТ и снижение их капиталоемкости, при этом необходимо будет существенно расширить и ассортимент товарной продукции с нанесенными порошковыми полимерными покрытиями. Этому, в частности, может способствовать объединение различных стадий формирования покрытий в едином производственном СКФТ процессе.

## КОМБИНИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ЕДИНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКЕ СКФТ

Технологии получения полимерных порошковых покрытий в первую очередь должны обеспечить решение двух актуальных задач:

— формирование частиц микро- и нанометровых размеров заданной морфологии;

— нанесение полученных частиц на поверхность с образованием порошкового покрытия с соответствующими эксплуатационными характеристиками.

Большой практический интерес представляет возможность комбинирования различных стадий сверхкритических флюидных технологий и объединения их в единой непрерывной технологической цепочке. Речь идет, в частности, о следующих возможных вариантах при организации производства порошковых полимерных покрытий.

**Комбинирование процессов микронизации частиц и нанесения покрытий.** В большинстве случаев для этих целей применяют модифицированный метод RESS-ED, представляющий собой комбинацию процесса RESS с процессом электростатического осаждения ED (Electrostatic Deposition).

Такой объединенный метод RESS-ED, в частности, был использован в работе [34]. На рис. 2 представлена схема процесса формирования тонких пленок и покрытий за счет осаждения в сильном электрическом поле на металлические и полупроводниковые субстраты частиц трех различных фторсодержащих полимеров, полученных методом быстрого расширения растворов в сверхкритическом $CO_2$. На первой стадии методом RESS получали наноразмерные полимерные частицы, которые затем заряжались в электростатическом поле высокого напряжения, прикладываемого к соплу. Частицы оседали на твердой поверхности, образуя однородное покрытие толщиной от десятков нанометров до нескольких микрометров.

Метод RESS-ED был также использован для получения сверхгидрофобного полимерного покрытия [35]. Синтезированный полимер (поливинилацетат—поливинилтриметилацетат) растворялся в смеси СК-$CO_2$ и ацетона и затем распылялся. Между соплом и подложкой, на которую осаждалось покрытие, поддерживалась разность потенциалов 8 кВ. Для нахождения оптимальных параметров распыления изменяли расстояние между соплом и подложкой (3, 6 и 9 см) и

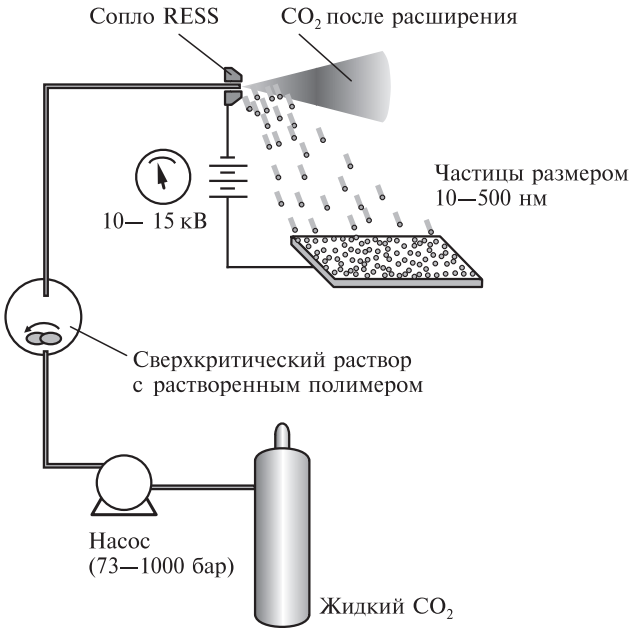


**Рис. 2.** Схема получения фторполимерных микрочастиц в процессе RESS с их последующим осаждением на субстрат в сильном электрическом поле (комбинированный метод RESS-ED) [34]

концентрацию полимера. Использование RESS-ED при дистанции распыления 9 см привело к получению высоких контактных углов выше 150° и углов скатывания 11° во всем интервале исследованных концентраций полимера. Исключение составило распыление на расстояние 6 см, при котором образование сверхгидрофобных поверхностей наблюдалось только при определенных концентрациях полимера.

**Комбинирование процессов полимеризации и микронизации.** Обычно традиционным подходом к синтезу непосредственно полимерных частиц служит эмульсионная полимеризация, которую можно успешно проводить в среде сверхкритического флюида [36]. Однако плохая растворимость в $CO_2$ поверхностно-активных веществ, обычно применяемых при эмульсионной полимеризации в жидких средах, вынуждает использовать специальные дорогостоящие фторсодержащие и силоксановые стабилизаторы, растворимые в $CO_2$.

В связи с этим большой интерес представляют разработки эффективных сверхкритических флюидных технологий, объединяющих процессы полимеризации и микронизации в едином процессе.

Так, в ряде работ [37, 38] приводятся данные о комбинировании процессов полимеризации в СК растворителях и формирования микрочастиц методом PGSS. Отличительной чертой такого подхода является возможность разработки модифицированных полимерных систем, в которых собственные физико-химические свойства полимера способны обеспечить формирование частиц с заданными рабочими характеристиками. Так, например, в СК-$CO_2$ были получены сополимеры акрилонитрила с метилметакрилатом и 2-хлорстиролом и показана возможность регулирования температуры стеклования полимера при изменении условий его синтеза [39].

В стадии разработки специалистов Института проблем химической физики РАН находится оригинальная технология получения полимерных покрытий с использованием СК-$CO_2$. Разрабатываемый комбинированный метод позволяет наносить покрытия на основе полимерных микрочастиц, в том числе композиционных материалов, на поверхность изделий из различных материалов и основан на совместном использовании в единой непрерывной технологической цепочке трех хорошо зарекомендовавших себя по отдельности методик:

а) проведение неизотермической (фронтальной) полимеризации в среде суб- и сверхкритического флюида [40—43],

б) синтез полимерных композиционных материалов методом полимеризационного наполнения [44] и

в) диспергирование продукта реакции за счет быстрой декомпрессии через капиллярное сопло.

Важной особенностью рассматриваемого комбинированного подхода является то, что частицы наполнителя присутствуют в полимеризующейся среде, при этом часть полимерных макрорадикалов рекомбинирует на поверхности этих частиц, формируя прочную химическую связь между полимером и наполнителем. Другая часть полимерных макрорадикалов сохраняется также и в процессе микродиспергирования и напыления на подложку получаемого таким способом полимерного композита, что обеспечивает достижение высокой адгезии наносимого покрытия к поверхности субстрата. В зависимости от природы материала покрытия метод позволяет получать функциональные слои различного назначения, а также комбинировать эти слои в нужном сочетании при их последовательном нанесении. Принципиальная схема лабораторной установки для реализации разрабатываемого комбинированного технологического процесса представлена на рис. 3.

Исходный мономер с введенными в него функциональными добавками (инициатор, красители, антипирены и др.) из емкости *3*, а также $CO_2$ из баллона *1* при помощи плунжерных насосов высокого давления *6* и *7* подаются в смеситель *8*, снабженный мешалкой, где перемешиваются с заранее введенным в него дисперсным наполнителем. Далее исходная реакционная смесь с заданным расходом под давлением поступает в трубчатый реактор неизотермической полимеризации *11*, где протекает процесс превращения мономера в полимер. Микрочастицы полимерного композита, образующегося при дросселировании смеси полимера с наполнителями, остаточного мономера и $CO_2$, напыляются на поверхность в камере *16*, при этом переходящий в газовую фазу $CO_2$ также уносит с собой остаточный мономер, что позволяет получать конечный полимер высокой степени чистоты. Изделие с нанесенным порошковым слоем затем направляется на термообработку, в ходе которой частицы спекаются и формируют сплошное полимерное покрытие.

Таким образом, практически весь процесс (за исключением термообработки), начиная с исходного мономера и заканчивая готовым изделием, осуществляется в единой герметичной технологической цепочке, что способствует снижению стоимости производства за счет исключения операций транспортировки, хранения и подготовки промежуточных продуктов, а также уменьшению выбросов вредных и токсичных веществ в окружающую среду.

В работе [45] также изучался непрерывный комбинированный процесс, объединяющий полимеризацию и микронизацию в среде СК-$CO_2$. В качестве основы для формирования термореактивных порошковых покрытий была выбрана акри-

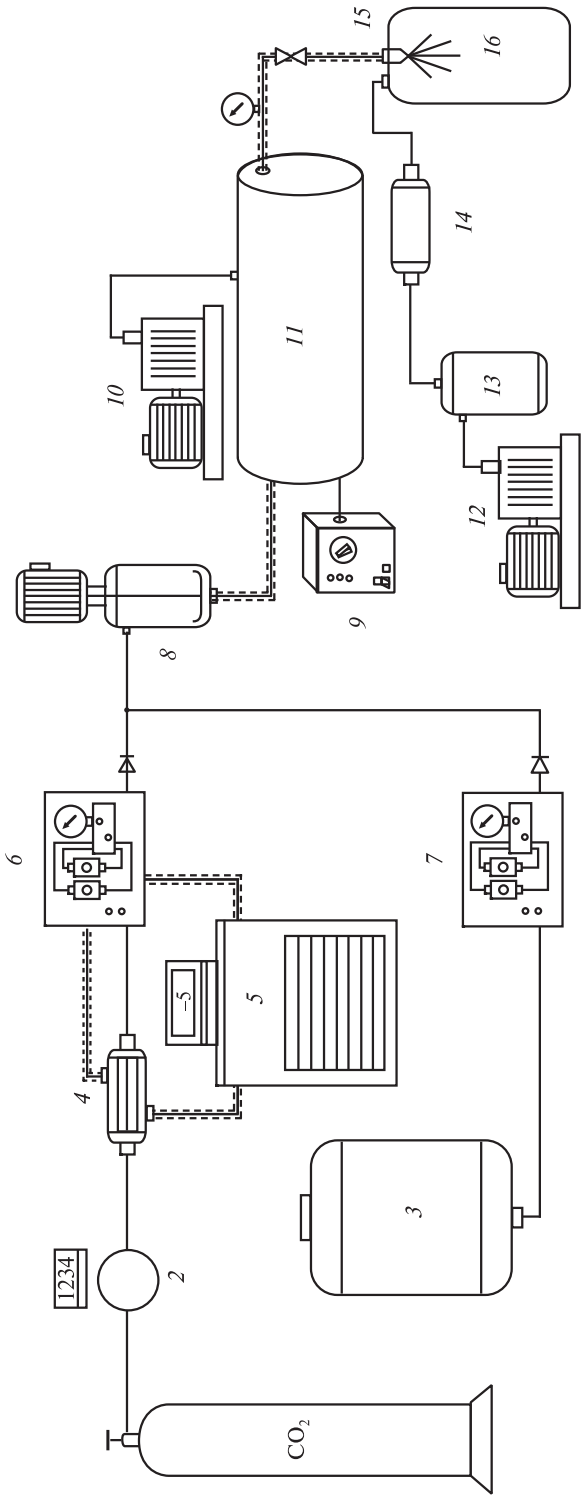


**Рис. 3.** Принципиальная схема лабораторной установки для комбинированного получения полимерных микрочастиц и изделий на их основе с использованием СКФ:

*1* — баллон с $CO_2$; *2* — массовый расходомер Кориолиса; *3* — емкость с исходным мономером; *4* — теплообменник; *5* — криотермостат; *6*, *7* — плунжерный насос высокого давления; *8* — смеситель (сатуратор) высокого давления; *9* — терморегулятор; *10*, *12* — вакуумный насос; *11* — трубчатый реактор; *13* — криогенная ловушка; *14* — фильтр; *15* — диспергирующее устройство; *16* — защитный экран (камера)

ловая смола, состоящая из глицидилметакрилата, метакрилата и стирола. Проведение реакции в трубчатом реакторе показало, что за довольно короткое время (~30 мин) при температуре 135 °С и давлении 30 МПа в гомогенной фазе конверсия мономеров может превысить 96 %, при этом образуется полимер с молекулярной массой ~2500 г/моль и узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности 1,6). После стадии синтеза осуществлялась микронизация с использованием процесса PGSS. Одновременно с образованием микрочастиц из полимерного продукта с переходящим в газовую фазу $CO_2$ удалялся и остаточный мономер, что позволило достичь высокой степени чистоты получаемого продукта. Таким образом, авторам удалось объединить стадии синтеза, микронизации и очистки полимера в едином более эффективном технологическом процессе.

Методом так называемой «псевдодисперсионной полимеризации» были получены композитные частицы оксида титана с оболочкой из полиметилметакрилата размером ~5 мкм [46]. Стабилизатором в данном случае служили сами частицы наполнителя, поверхность которых была модифицирована 3-(триметоксисилил)-пропилметакрилатом. Аналогичным методом были получены композитные частицы $SiO_2$-полистирол диаметром 2—3 мкм [47], которые обладали более высокими механическими свойствами по сравнению с чистым полимером. Помимо этого, присутствие наполнителя из неорганического оксида также способно изменять термомеханические, оптические, электрические и магнитные свойства композитного полимерного материала, полученного с использованием сверхкритического растворителя.

## ОЦЕНКА КАПИТАЛЬНЫХ ЗАТРАТ НА ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ СКФТ

В литературе пока отсутствуют достоверные оценки стоимости капиталовложений в промышленное производство на основе СКФТ.

Априори можно сказать (и этого мнения придерживаются во многих компаниях соответствующего профиля), что планируемое производство с использованием сверхкритических флюидных технологий изначально является чрезвычайно дорогостоящим. В первую очередь это связано с очень высокими инвестициями в специальное оборудование, работающее при высоких давлениях, по сравнению с оборудованием для среднего и низкого рабочего давления. Поэтому многие эксперты склоняются к тому, что хотя СКФТ и могут приводить к получению востребованных на рынке высококачественных продуктов, их использование следует пока ограничить и применять только при выпуске продуктов, для получения которых не существует альтернативы.

Основываясь на многолетнем опыте эксплуатации пилотных и промышленных установок различной мощности, специалисты компании SEPAREX осуществили предварительные экономические расчеты стоимости капиталовложений в производство на основе СКФТ «под ключ» [23]. В расчетах учитывалось все оборудование в пределах установки: экстракторы и/или колонны, реакторы, камеры диспергирования и т. д. общим объемом $V_T$, а также трубопроводы, различные емкости для хранения, одна емкость для хранения $CO_2$, один насос для подачи $CO_2$ с различными скоростями подачи от 30 до 100 % от заданной скорости подачи растворителя, теплообменники, холодильники, необходимый инструментарий и приборы, полная обвязка, средства автоматизации и прочее. Полученные результа-

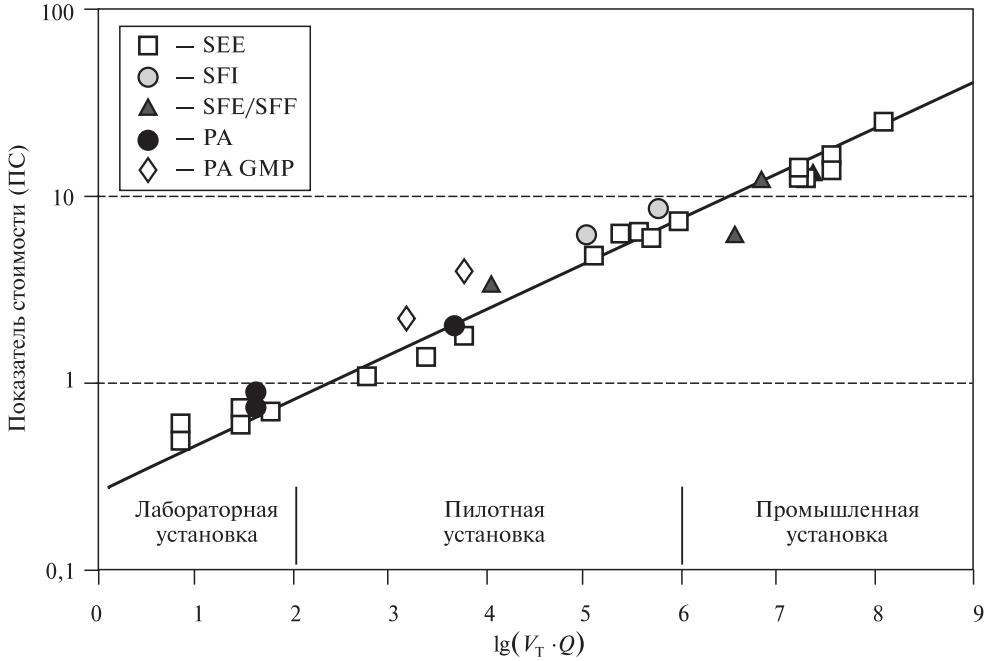


**Рис. 4.** Стоимость установок СКФТ разного назначения в зависимости от производительности (согласно оценкам компании SEPAREX) [23] (SFE — сверхкритическая экстракция; STI — сверхкритическая пропитка; SFE/SFF — сверхкритическая экстракция/фракционирование; PA — атомизация частиц; PA GMP — атомизация частиц в соответствии с требованиями GMP)

ты приводятся на рис. 4, где безразмерный показатель стоимости (ПС) представлен в виде логарифмической зависимости от показателей производительности установки $Q$. Зависимость величины ПС от параметров установки оказалась близка к степенной с показателем 0,24:

$$\text{ПС} = A \cdot (V_T \cdot Q)^{0,24},$$

где ПС — показатель стоимости установки; $A$ — поправочный коэффициент; $V_T$ — общий объем оборудования (л); $Q$ — производительность (кг/ч).

Для схожих установок производительность $Q$ пропорциональна общему объему $V_T$ всех экстракторов + объем колонны, а это означает, что стоимость установок для реализации СКФТ на практике увеличивается приблизительно пропорционально квадратному корню от их производительности. При этом следует учитывать, что диапазон производительности бывает очень велик: от 0,5-литровых автоклавов до промышленных автоклавов объемом 500 литров. Из данных рис. 4 также следует, что стоимость капиталовложений существенно возрастает в случае необходимости использования специального оборудования, например, при комбинировании СКФ экстракции с СКФ экстракционной пропиткой, или же при строительстве установки по атомизации частиц в соответствии с международными требованиями GMP (Good Manufacture Practice).

Отмечается, что капитальные затраты резко снижаются при повышении производительности установки до определенных пределов, поэтому в тех случаях, когда есть возможность, следует налаживать только одно производство большей мощности вместо того, чтобы возводить несколько маломощных установок.

Безусловно, капиталовложения находятся в тесной зависимости от типа процессов, осуществляемых на СКФТ установках. Как правило, эксплуатационные расходы по обслуживанию установок для СКФ экстракционных процессов связаны с большими трудовыми затратами, особенно в тех случаях, когда технологические операции нельзя автоматизировать. Что касается процессов с использованием СКФ для фракционирования, то стоимость трудовых затрат здесь намного ниже, поскольку установки по их обслуживанию могут долго работать в непрерывном режиме при автоматическом контроле за технологическими параметрами. В любом случае, несмотря на высокие инвестиции в промышленную реализацию и пока еще не очень высокую эффективность СКФТ, ряд компаний используют их для выпуска специфической (особенно фармацевтической) продукции, которая востребована на рынке.

Согласно экспертным оценкам компании SEPAREX [23] эксплуатационные расходы с учетом возврата прибыли с капитала при коммерциализации крупных установок СКФТ по производству единицы различных видов товарной продукции выглядят следующим образом:

— пищевые ингредиенты: 1—10 евро/кг;
— металлургия/рецикл механических отходов: 0,3—1,0 евро/кг;
— полимеры/порошковые краски: 1—5 евро/кг;
— аэрозольная сушка: 2—10 евро/кг;
— фармацевтические порошки: 100—2000 (!) евро/кг и выше — самое капиталоемкое производство.

## ПОЛОЖЕНИЕ НА МИРОВОМ РЫНКЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

**Эксплуатационные характеристики товарной продукции.** Основными требованиями, предъявляемыми к рабочим характеристикам полимерных порошковых покрытий, являются:

— механическая прочность,
— равномерность толщины нанесения,
— высокая адгезия к поверхности,
— долговечность,
— устойчивость к перепадам температур, воздействию агрессивных сред и солнечного излучения,
— стабильность рабочих характеристик в процессе эксплуатации,
— простота нанесения в труднодоступных местах,
— возможность практически полного удаления покрывающего материала в случае необходимости,
— хорошие эстетические свойства покрытий и т. д.

Основное влияние на характеристики формируемых покрытий оказывают морфология и размеры частиц порошка.

**Факторы, препятствующие развитию рынка.** Сопротивление рынка отказу от традиционных лакокрасочных покрытий на основе органических растворителей и медленная адаптация более эффективных СКФ технологий зачастую связаны с недостаточной осведомленностью многих компаний-производителей о преимуществах СКФТ, с высокими капиталовложениями при переводе существующих производственных мощностей на работу с микро- и наноразмерными порошками, необходимостью использования высоких давлений и температур для спекания порошков, трудностями с изменением цвета наносимого покрытия и введе-

нием добавок и т.д. К сожалению, следует отметить, что многие из этих проблем до сих пор остаются нерешенными.

Тем не менее, несмотря на указанные сдерживающие факторы, порошковые полимерные покрытия уже успели завоевать достаточную популярность на рынке. Так, наряду с увеличившимся числом конечных потребителей рынок этих покрытий благодаря разработке новых материалов и композиций, технологического оборудования нового поколения, внедрению новых и модернизации уже известных процессов демонстрировал все эти годы устойчивый рост, который в ближайшее время должен продолжиться [48].

**Конъюнктурные особенности и прогноз развития рынка.** Наибольший рост мирового рынка полимерных порошковых покрытий наблюдался в 1980-х годах в Европе, а затем в Северной Америке и Японии. К началу 2000-х годов мировые продажи на рынке превысили 1 млрд долларов, однако даже тогда, несмотря на быстрорастущий спрос, по объемам потребления покрытия на основе полимерных порошков все еще сильно отставали от традиционных твердых покрытий, наносимых с использованием традиционных органических растворителей [3].

Тем не менее, мировой рынок порошковых покрытий в 2010 г. составил уже 5,8 млрд долларов и в период 2011—2015 гг. рос со скоростью ~6 % в год [49]. Новым сектором рынка порошковых покрытий, возникшим в этот период, стала область высоких технологий и телекоммуникаций, где широко востребованы высококачественные защитные покрытия для электронных устройств и приборов.

В настоящее время рынок функциональных полимерных покрытий возглавляют четыре мировые компании: AkzoNobel N.V. (Нидерланды), PPG Industries Inc. (США), The Sherwin William (США) и Dupont (США), на которые в 2013 г. в сумме пришлось более 30 % мирового рынка. Из других известных на рынке компаний отметим Asian Paint Limited (Индия), Axalta Coating Systems LLC (США), BASF SE (Германия), The Valspar Corporation (США), Nippon Paint (Япония), Kansai Paints Company Limited (Япония), Jotun A.S. (Норвегия), Tikkurila Oyj (Финляндия), PHASEX (США), Bradford Particle Design (BPD) (Великобритания) и др.

Развитие рынка заметно ускорилось с разработкой и выпуском высокотехнологичного СКФ оборудования лабораторного, пилотного и промышленного назначения. Признанными мировыми лидерами в этой области являются компании THAR Technologies Inc. (США) [50], Supercritical Fluid Technologies, Inc. (США) [51], SEPAREX (Франция) [52], LEWA GmbH (Германия) [53], NATEX Prozesstechnologie GesmbH (Австрия) [54].

Эксперты трех ведущих американских аналитических компаний — MarketsandMarkets [55], Frost & Sullivan [56] и Grand View Research, Inc. [57], имеющих представительства во многих странах, сходятся во мнении, что объем рынка порошковых покрытий в течение шести лет, начиная с 2014 г., должен увеличиться почти на 5 млрд долларов и к 2020 году достигнуть 12,5 млрд долларов. В настоящее время ведущим сегментом мирового рынка полимерных порошковых покрытий является производство потребительских товаров. В период 2014—2020 гг. самым быстрорастущим на рынке со средней скоростью 7,7 % в год будет автомобильный сегмент.

Значительный рост на рынке порошковых полимерных покрытий в период 2015— 2023 гг. станет также демонстрировать и сектор гидрофобных материалов, чему будет способствовать повышенный спрос на них со стороны электронной, аэрокосмической и медицинской промышленностей развитых стран [58]. Ведущими производителями в этом секторе являются компании Aculon, Inc. (США),

Autus Lab Pvt. Ltd (Индия), DryWired (США), Hydrobead (США), NeverWet LLC (США), NEI Corporation (США), NTT Advanced Technology (NTT-AT) Corporation (Япония), P2i Ltd (Великобритания), Surfactis Technologies (Франция) и UltraTech International, Inc. (США). Сообщается, что к 2021 г. сектор гидрофобных покрытий на основе микрочастиц должен достичь значения 1,8 млрд долларов [59].

В период 2014—2019 гг. мировой рынок медицинских порошковых покрытий согласно прогнозам будет увеличиваться со скоростью 6,5 % в год [60]. Ведущие игроки на рынке медицинских покрытий представлены компаниями DSM Biomedical (Нидерланды) и Hydromer (США).

Крупнейшим потребителем порошковых покрытий сейчас является Азиатско-Тихоокеанский регион (АТР) благодаря быстрому развитию автомобильной и электронной промышленности, а также запуску новых крупных производственных мощностей (в 2013 г. на долю АТР пришлось 45,8 % общего объема мирового рынка). В период 2014—2020 гг. скорость роста рынка порошковых покрытий в АТР превысит общемировой показатель и составит ~8,5 % в год. При этом давно сформировавшиеся рынки Северной Америки и Европы могут потерять свою значимость из-за перемещения основных производственных мощностей из этих регионов в страны Азии и Латинской Америки с быстро развивающейся экономикой [61].

Одним из важнейших факторов, влияющих на развитие рынка порошковых полимерных покрытий, останется сфера научных исследований (НИОКР). Крупнейшие мировые компании вкладывают огромные инвестиции в НИОКР по созданию инновационных процессов и модернизации уже существующих технологий получения порошковых полимерных покрытий, одновременно занимаясь поиском новых потенциальных областей применения своей продукции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы заметно активизировались научные и прикладные исследования по разработке технологий, связанных с микронизацией полимерных веществ с использованием сверхкритических флюидов, которые обладают рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными способами получения полимерных порошков. СКФ технологии уже апробированы для получения многих востребованных продуктов, особенно в области фармакологии, и успешно применяются на практике в относительно больших объемах.

Спрос на порошковые покрытия растет, приводя к появлению новых областей их практического использования. Тем не менее, внедрение многих процессов получения функциональных порошковых полимерных покрытий на основе СКФТ до сих пор связано с преодолением ряда технических сложностей, в частности, инженерного характера. Работы, направленные на устранение существующих в этой области ограничений, продолжают оставаться весьма актуальными. Более глубокое понимание физической и химической природы процессов, лежащих в основе этих технологий, должно помочь в разработке свежих научно-технических и инженерных решений, что позволит, в частности, снизить пока еще высокую стоимость СКФТ производств и сделать их более эффективными и привлекательными.

Основными задачами будущих НИОКР должны стать создание более эффективных СКФ технологий для получения прочных полимерных покрытий, обеспечение улучшенных внешних характеристик, более низких температур спекания и

более быстрого процесса отверждения. Нужно будет обеспечить хорошую текучесть, коагуляцию и возможность варьирования свойств получаемого покрытия при более низких температурах, создав при этом условия для быстрого образования межмолекулярных связей с сохранением рабочих характеристик в процессе эксплуатации и обеспечив их стабильность в условиях хранения. При этом зачастую указанные требования должны выполняться комплексно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Yeo S.D., Kiran E.* J. of Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 34. P. 287. DOI: 10.1016/j.supflu.2004.10.006
2. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. 9-е изд., перераб. и доп. СПб: НИИ Атмосфера, 2010. 421 с.
3. *Turner S.L., Baskir J.N., Nunez C.M.* Powder Coatings: a Technology Review. John Wiley & Son, Inc. Pollution Prevention Review. Spring 1999. P. 7.
4. *Воробей А.М., Устинович К.Б., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В.* СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 4. С. 3.
5. Advanced Powder Coating Technology. Processing Steps in Powder Coating Manufacture. http://www.ohio.edu/people/lees1/ltproc.html
6. Патент США 6849678 (2005).
7. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 2.
8. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: АН РТ Фэн. 2-е изд. 2007. 336 с.
9. *Tomasko D.L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M.J., Lee L.J., Koelling K.W.* Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. No. 25. P. 6431. DOI: 10.1021/ie030199z
10. *Parhi R., Suresh P.* Advanced Pharmaceutical Science and Technology. 2013. Vol. 1. Is. 1. P. 13. DOI: 10.14302/issn.2328-0182.japst-12-145
11. *Reverchon E., Della Porta G.* Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73. No. 8. P. 1293.
12. *Jung J., Perrut M.* J. of Supercrit. Fluids. 2001. Vol. 20. P. 179.
13. *Shim J.-J., Yates M.Z., Johnston K.P.* Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. No. 10. P. 3655. DOI: 10.1021/ie990039g
14. Патент США 6340722 (2002).
15. *Chernyak Y., Henon F., Harris R.B., Gould R.D., Franklin R.K., Edwards J.R., DeSimone J.M., Ruben G., Carbonell R.G.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 6118. DOI: 10.1021/ie010267m
16. *Franklin R.K., Edwards J.R., Chernyak Y., Gould R.D., Henon F., Ruben G., Carbonell R.G.* Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 6127. DOI: 10.1021/ie010268e
17. *Bagherzadeh M.R., Mousavinejad T., Akbarinezhad E., Ahmadi M.* Progress in Organic Coatings. 2014. Vol. 77. Is. 11. P. 1977. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.07.017
18. *Mousavinejad T., Bagherzadeh M.R., Akbarinezhad E., Guinel M.J.-F.* Progress in Organic Coatings. 2015. Vol. 79. P. 90. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.11.009
19. *Ratcharak O., Sane A.* J. of Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 89. P. 106. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.02.020
20. *Liao X.S., Yang R.D., Yang F.* 4th International Symposium on Emerging Technologies of Pulping and Papermaking. Guangdong, Research Progress in Paper Industry and Biorefinery. China. 8–10 November 2010. Vol. 1–3. P. 2071.
21. *Yang R.D., Cheng Z., Chen G.W., Yang F.* J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132. Is. 36. P. 42439. DOI: 10.1002/app.42439
22. *Türk M.* Supercrit. Fluid Science and Technology. Elsevier, 2014. Vol. 6. P. 77.
23. *Perrut M.* Supercrit. Fluid Applications: Industrial Development and Economic Issues. Lecture. SEPAREX. 2011.
24. Патент США 7537803 B2 (2009).
25. *Wang J., Pfeffer R.* AIChE Journal. 2005. Vol. 51. Is. 2. P. 440. DOI: 10.1002/aic.10323
26. *Martin V., Romero-Diez R., Rodrigues-Rojo S., Cocero M.J.* Chem. Eng. J. 2015. Vol. 279. P. 425. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.014
27. *Murillo-Cremaes N., Subra-Paternault P., Saurina J., Roig A.* Colloid and Polymer Science. 2014. Vol. 292. Is. 10. P. 2475. DOI: 10.1007/s00396-01403260-6

28. *Battaglia L., Gallarate M., Panciani P.P., Ugazio E., Sapino S., Peira E., Chirio D.* Nanotechnology and Nanomaterials: Application of Nanotechnology in Drug Delivery / Ed. by Ali Demir Sezer. 2014.
29. *Lack E., Weidner A.E., Knez B.Z., Gruner S., Weinreich B., Seidlitz H.* In Proceedings of the 1st Vienna International Conference on Micro- and Nano-Technology. Vienna, Austria. 9–11 March 2005.
30. *Weidner E., Steiner R., Knez Z.* High Pressure Chemical Engineering. Elsevier, 1996. P. 223.
31. *Fages J., Lochard H., Letourneau J.-J., Sauceau M., Rodier E.* Powder Technology. 2004. Vol. 141. P. 219. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.02.007
32. *Knez Z.* CI & CEQ. 2006. Vol. 12. No. 3. P. 141.
33. *Busby D.C., Glancy C.W., Hoy K.L., Lee C., Nielsen K.A.* J. of Oil & Color Chemists Association. 1991. Vol. 74. No. 10. P. 362.
34. *Fulton J.L., Deverman G.S., Yonker C.R., Grate J.W., De Young J., McClain J.B.* Polymer. 2003. Vol. 44. Is. 13. P. 3627. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00280-5
35. *Ovaskainen L., Chigome S., Birkin N.A., Howdle S.M., Torto N., Wagberg L., Turner C.* J. of Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 95. P. 610. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.014
36. *Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M.* Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 543. DOI: 10.1021/cr9700336
37. *Knez Z., Weidner E.* Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 353.
38. *Petermann M.* In Proceedings of the Fourth International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering. Venice, Italy. 22–25 September 2002. Vol. 2. P. 723.
39. *Yeo S.D., Kiran E.* Macromolecules. 2004. Vol. 37. P. 8239.
40. *Костин А.Ю., Бутаков А.А., Шатунова Е.Н.* Сборник тезисов VII научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск Калининградской обл. 16–21 сентября 2013. С. 34.
41. *Бутаков А.А., Костин А.Ю., Шатунова Е.Н.* СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 2. С. 65.
42. Патент РФ 2385334 (2010).
43. Патент РФ 2481362 (2013).
44. *Галашина Н.М.* Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 640.
45. *Bochon I., Kereth S., Kilzer A., Peterman M.* J. of Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. Special Issue. P. 324. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.042
46. *Matsuyama K., Mishima K.* J. of Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 49. Is. 2. P. 256. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.03.001
47. *Do K.M., Yuvaraj H., Woo M.H., Kim H.G., Jeong E.D., Keith P., Johnston K.P., Lim K.T.* Colloid Polym. Sci. 2008. Vol. 286. P. 1343. DOI: 10.1007/s00396-008-1892-0
48. Powder Coatings Market by Resin Type (Epoxy, Epoxy-Polyester Hybrid, Polyester, Acrylic, Polyurethane & Others) and by End-User Industries (Architectural, Appliances, Automotive, General Industrial, Furniture & Others) – Global Forecast to 2019. September 2014. Report Code: CH 2790. http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/powder-coatings-market-151375
49. Global Powder Coating Market. Market Report. Acmite Market Intelligence, September 2011. 515 p.
50. THAR Technologies, Inc. http://www.tharthech.com
51. Supercritical Fluid Technologies, Inc. http://www.supercriticalfluids.com
52. SEPAREX http://www.separex.fr
53. LEWA GmbH http://www.lewa.com/en/applications/extraction-with-supercritical-fluids/
54. NATEX Prozesstechnologie GesmbH http://www.natex.at/contacts.html
55. Powder Coating Market Worth $12,055.13 Million by 2019. MarketsandMarkets Report: Powder Coatings Market by Resin Type and by End-User Industries – Global Forecast to 2019. http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/powder-coatings.asp
56. Рынок порошковых покрытий не развивается в полную силу. http://yazpk.ru/ryinok-poroshkovyih-pokrytiy-ne-razvivaetsya-v-polnuyu-silu/
57. Grand View Research, Inc.: Global Powder Coatings Market by Application (Automotive, Consumer Goods, General Industry, Architectural, Furniture) Expected to Reach USD 12.48 Billion by 2020. Market Research & Consulting. http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/poder-coating-market-analysis

58. Superhydrophobic Coatings Market – Global Industry Analysis, Trends and Forecast 2015–2023. Transparency Market Research Report. http://www.transparencymarketresearch.com/superhydrophobic-coatings-market.html
59. Hydrophobic Coating Market and Surfaces Forecast to 2023 in New Research Report. November 24, 2015. http://www.reportsnreports.com/reports/435675-hydrophobic-coatings-and-surfaces-2016-2023.html
60. Medical Coating Market by Type (Hydrophilic and Hydrophobic Coatings), Application (Medical Devices, Implants, Medical Equipment & Tools and Others) and Geography-Regional Trends & Forecast to 2019. London, February 25, 2015. http://www.prnewawire.com/news-releases/medical
61. Powder Coating Market Analysis by Application (Automobile, Consumer Goods, General Industry, Architectural, Furniture) and Segment Forecasts to 2020. Grand View Research. Market Research & Consulting. April 2014.

## DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL POLYMER COATINGS USING SUPERCRITICAL FLUIDS: TECHNOLOGIES, MARKETS, PROSPECTS

**I.A. Makaryan, A.Yu. Kostin, I.V. Sedov**

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*

This review analyzes the studies and developments of technologies based on the use of supercritical fluids for micronization of polymer particles and formation of efficient powder polymer coatings. Potential advantages of supercritical fluid technologies that combine different stages of powder coating formation in a unified flowsheet are considered. Possible further trends in the scientific and engineering research are identified. The growth of powder coatings global market in perspective to the year 2020 is forecasted.

Key words: supercritical fluids, micronization, polymerization, polymer microparticles, functional powder coatings, market forecast.