

На правах рукописи



Ибатуллин Азат Нафисович

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

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Хузаханов Рафаиль Мухаметсултанович

Официальные оппоненты:

Дебердеев Тимур Рустамович, доктор технических наук, профессор, ООО «Инновационно-Технологический Центр «АВТОТОР» (г. Калининград), главный технолог по локализации;

Шафигуллин Ленар Нургалеевич, кандидат технических наук, доцент, Набережночелнинский институт (филиал) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доцент кафедры материалов, технологий и качества,

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (г. Волгоград).

Защита диссертации состоится «3» апреля 2024 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседания ученого совета, каб. А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=482244>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: urak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук

Елена Николаевна Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Получение и переработка полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных технологий на сегодня является перспективным направлением. В отличие от традиционных методов смешения, технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидных сред, позволяют получать более однородные частицы. Добавление СКФ позволяет изменить межфазное натяжение и отношение вязкости путем регулирования температуры и давления. Таким образом, микроструктуру полимерных смесей можно регулировать для достижения желаемых свойств. Были проведены многочисленные исследования по получению полимерных смесей в сверхкритических жидкостях и по изучению воздействия сверхкритического CO_2 на полимеры или полимерные смеси. Поэтому использование сверхкритических флюидных сред в технологии получения различных полимерных смесей может являться альтернативным и перспективным направлением.

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

Для достижения заданной цели были поставлены следующие задачи:

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

4. Изучить возможность использования метода сверхкритического флюидного антирастворителя для переработки отходов полимеров.

Научная новизна работы.

1. Получены смеси термодинамически несовместимых полимеров методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Установлено, что полученные смеси имеют более высокую теплоту плавления и соответственно более высокую степень кристалличности по сравнению со смесями полученным смешением в расплаве за счет увеличения энтропии системы.

2. Изучены свойства смесей термодинамически несовместимых полимеров, полученных методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Установлено, что для большинства смесей физико-механические свойства превышают показатели смесей, полученных традиционным методом за счет образования более однородной кристаллической структуры при кристаллизации смеси полимеров.

3. Показано влияние режима осуществления процесса диспергирования в сверхкритической флюидной среде на физико-механические и термодинамические свойства получаемых смесей полимеров. Установлено, что наилучшим режимным параметром осуществления процесса диспергирования полимерных смесей является режим, при котором сверхкритический CO_2 обладает наименьшей плотностью и вязкостью, что приводит к улучшению массообменных процессов и условий кристаллизации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

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

Методология и методы исследования.

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

Положения, выносимые на защиту.

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

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследования обеспечиваются корреляцией экспериментальных результатов, полученных с использованием сертифицированного оборудования различными независимыми

методами, согласованностью полученных результатов с опубликованными работами других исследователей.

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

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

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

Работа выполнена на кафедрах «Химии и технологии переработки эластомеров» и «Теоретические основы теплотехники» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

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

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

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

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

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры этилена с винилацетатом таких марок, как 11306-075, 11507-375, 11808-1750 (ПАО «Казаньоргсинтез»), полиэтилен высокого давления марки 15303-003 (ПАО «Казаньоргсинтез»), полиэтилен низкого давления марки 2НТ22-12 (ПАО «Казаньоргсинтез»), полиэтилен высокого давления марки 5118QM (ПАО «Нижекамскнефтехим»), поликарбонат марки РС-010U (ПАО «Казаньоргсинтез»), полипропилен марки 01030 «Бален» (ПАО «Уфаоргсинтез»), каучук этилен-пропилен-диеновый марки СКЭПТ-50 (ПАО «Уфаоргсинтез»), пластикат поливинилхлорида марки ПВХ ПШС-М (ООО «ТРИАЛХИМ», г. Уфа).

Композиции получили методом сверхкритического флюидного антирастворителя (SEDS) на лабораторной установке для диспергирования. В качестве антирастворителя использовали CO_2 с чистотой 99,0%. В качестве органического растворителя использовались толуол марки «особо чистый», дихлорметан ксилол и N-метилпиролидон.

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

В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты, по влиянию метода получения на структуру и свойства полимерных смесей, и влияние режимных параметров осуществления процесса диспергирования с использованием сверхкритического диоксида углерода на свойства получаемых полимерных смесей. Так же приводятся результаты по возможности вторичной переработки полимеров с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя.

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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиолефинов. При изучении процессов плавления и кристаллизации смесей СЭВА с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 1), было обнаружено, что при получении смешением и диспергированием по методу SEDS, в отличие от смешения в расплаве, реализуется система с повышенным модулем упругости и степенью структурной упорядоченности, выраженной возрастанием удельной теплоты плавления и соответственно степени кристалличности по сравнению с аддитивными значениями.

Следует отметить также тот факт, что для смесей СЭВА-113/СЭВА-115, полученных в рамках метода SEDS наблюдается один пик плавления, в отличие от аналогичных смесей, полученных в расплаве (для них наблюдается два пика) (рис. 1). Данный факт говорит о том, что при диспергировании двух марок СЭВА методом SEDS образуется структура с повышенной степенью совместимости.

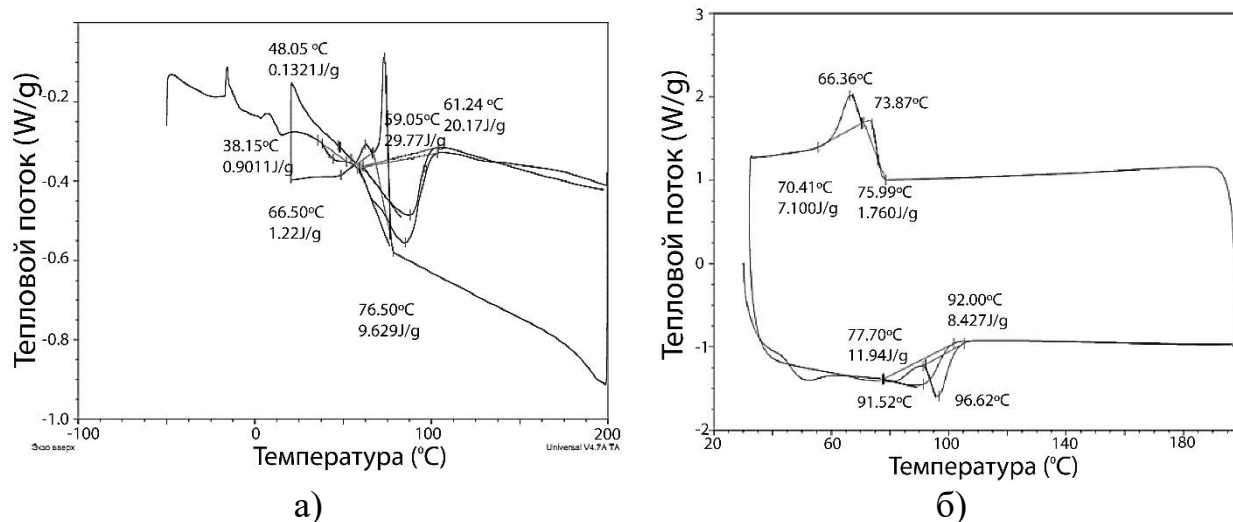


Рисунок 1 – Кривые ДСК смесей СЭВА113(30%)/СЭВА115(70%), полученные диспергированием по методу SEDS – (а), смешением в расплаве – (б)

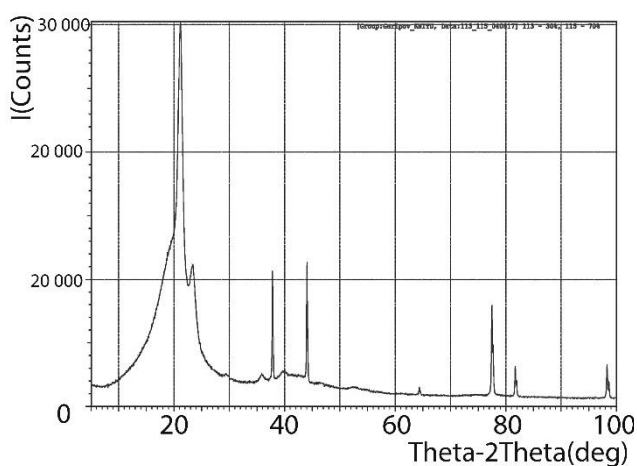
Повышение структурной упорядоченности должно, несомненно, привести к росту деформационно-прочностных свойств, полученных смесей. Для доказательства данного предположения были проведены физико-механические испытания изучаемых смесей. При анализе данных (табл. 1) можно сделать вывод о том, что для всех исследуемых смесей физико-механические показатели композиций, полученных смешением по методу SEDS, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве. Особенно следует отметить композиции СЭВА-113(30%)/СЭВА-115(70%) и СЭВА-118(50%)/ПЭВД-153(50%), где относительное удлинение возрастает более чем в 2 раза, а прочность при разрыве на 30%.

Для подтверждения увеличения степени кристалличности смесей были проведены рентгеноструктурные исследования. Результаты исследований представлены на рисунках 2 и 3, в которых сперва приводится значение степени кристалличности образца, рассчитанное в программе TOPAS V4.2, затем значение, рассчитанное в пакете OriginPro 8. Для смесей СЭВА-113/СЭВА-115 программа

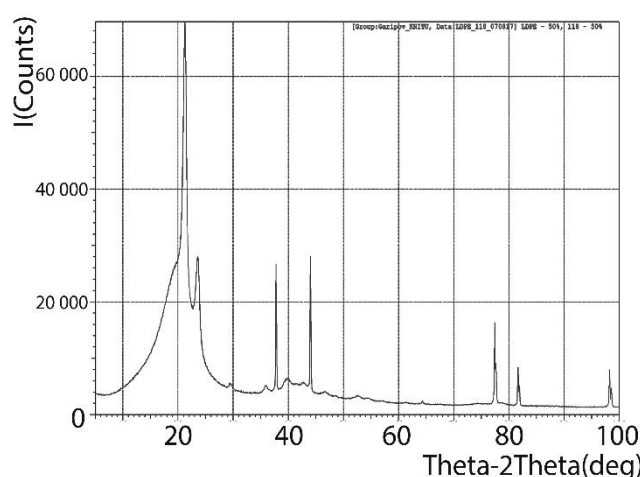
TOPAS дает значение кристалличности $a_k=34\%$, а расчет в пакете OriginPro показал результат: $a_k=24\%$. Для смесей ПЭВД-153/СЭВА-118 программа TOPAS дает значение кристалличности $=36\%$, а расчет в пакете OriginPro показал результат $=28\%$. Представленные исследования подтверждают повышение степени кристалличности смесей, полученных при смешении по методу SEDS.

Таблица 1 – Теплота плавления и физико-механические свойства смесей на основе полиолефинов

Состав смеси	Смешение по методу SEDS			Смешение в расплаве		
	Суммарное $Q_{пл.}$ Дж/г	Условная прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Суммарное $Q_{пл.}$ Дж/г	Условная прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
СЭВА-113 (30%)/ СЭВА-115 (70%)	29,77	9,00	1430	11,94	7,35	660
СЭВА-113 (70%)/ СЭВА-115 (30%)	30,30	13,50	730	25,00	11,51	727
СЭВА-113 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	19,93	9,30	720	16,25	7,70	550
ПЭВД-153 (50%)/ СЭВА-118 (50%)	50,60	7,81	485	24,72	5,70	239



а)



б)

Рисунок 2 – Диффрактограммы смесей СЭВА-113 (30%)/СЭВА-115 (70%) – (а), ПЭВД-153 (50%)/СЭВА-118 (50%) – (б) в программе TOPAS

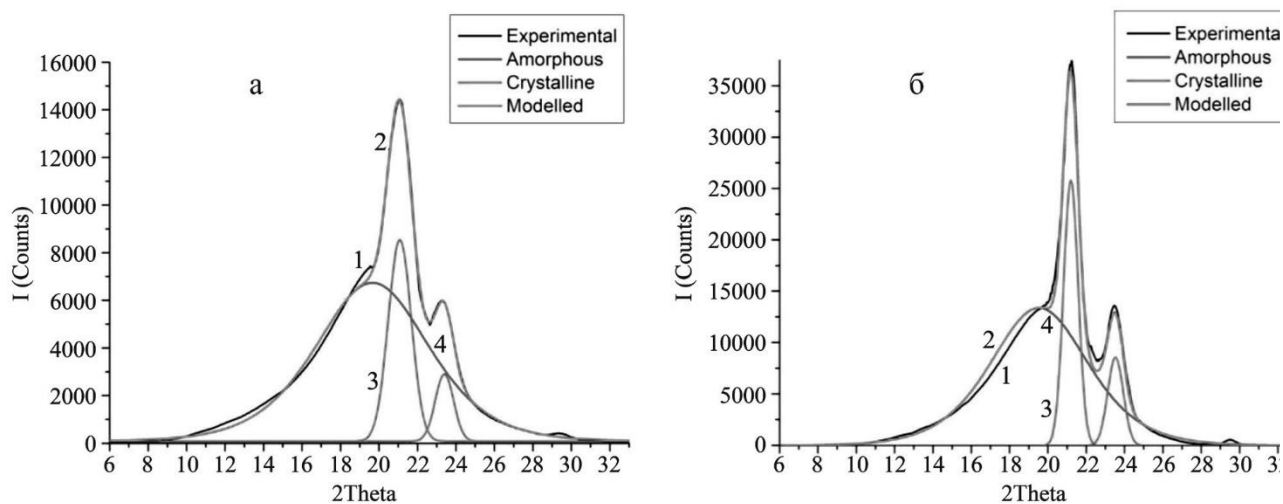
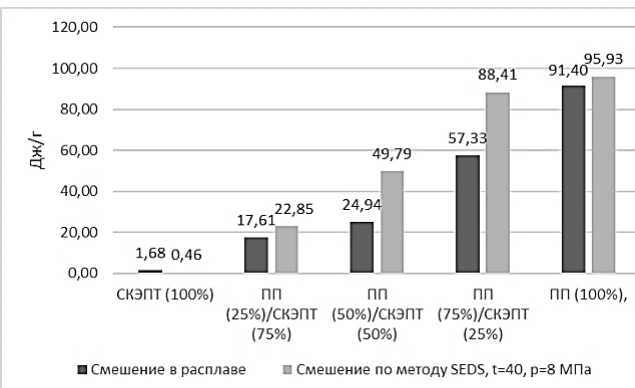
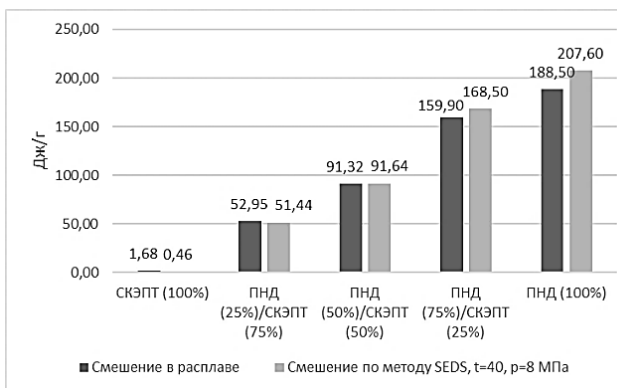


Рисунок 3 – Дифрактограммы смесей СЭВА-113 (30%)/СЭВА-115 (70%) – (а), ПЭВД-153 (50%) – СЭВА-118 (50%) – (б) в программе OriginPro. 1 – экспериментальные данные после сглаживания и вычитания фона и K_{α} -линии; 2 – модельная дифрактограмма (сумма кривых синего и зеленого цветов); 3 – кристаллические пики, аппроксимированные гауссовыми функциями; 4 - аморфное гало, аппроксимированное асимметричной двойной сигмоидальной функцией

Для подтверждения увеличения степени кристалличности смесей были проведены рентгеноструктурные исследования. Результаты исследований представлены на рисунках 2 и 3, в которых сперва приводится значение степени кристалличности образца, рассчитанное в программе TOPAS V4.2, затем значение, рассчитанное в пакете OriginPro 8. Для смесей СЭВА-113/СЭВА-115 программа TOPAS дает значение кристалличности $a_k=34\%$, а расчет в пакете OriginPro показал результат: $a_k=24\%$. Для смесей ПЭВД-153/СЭВА-118 программа TOPAS дает значение кристалличности $=36\%$. а расчет в пакете OriginPro показал результат $=28\%$. Представленные исследования подтверждают повышение степени кристалличности смесей, полученных при смешении по методу SEDS.

2. Влияние способа смешения на структуру и свойства термоэластопластов на основе полиолефинов. Термоэластопласты (ТЭП) являются материалами, сочетающими в себе высокие прочностные свойства и эластичность, как у резин, и способность к вторичной переработке как у термопластов. Однако, смесевые ТЭП существенно уступают традиционным резинам в прочности. В связи с этим была поставлена задача получения термоэластопластов на основе СКЭПТ в среде сверхкритического CO_2 . При совмещении СКЭПТ с такими полимерами, как ПП и ПЭ, значительно улучшаются физико-механические свойства, адгезионная прочность к металлу, а также термостабильность композиций.

Исходя из полученных в ходе ДСК значений удельной теплоты для смесей ПЭВД/СКЭПТ, ПП/СКЭПТ (рис. 4 и 5) можно утверждать, что для большинства образцов полученных диспергированием в рамках метода SEDS создаются лучшие условия для процесса кристаллизации. Так как удельная теплота для этих смесей выше аддитивных значений и соответственно больше степень кристалличности. Данный эффект сохраняется и после термической переработки.



а)

б)

Рисунок 4 – Удельная теплота плавления смесей ПЭНД/СКЭПТ – (а), ПП/СКЭПТ – (б)

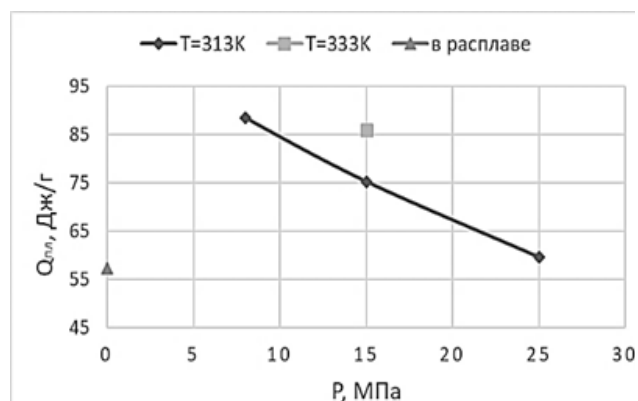
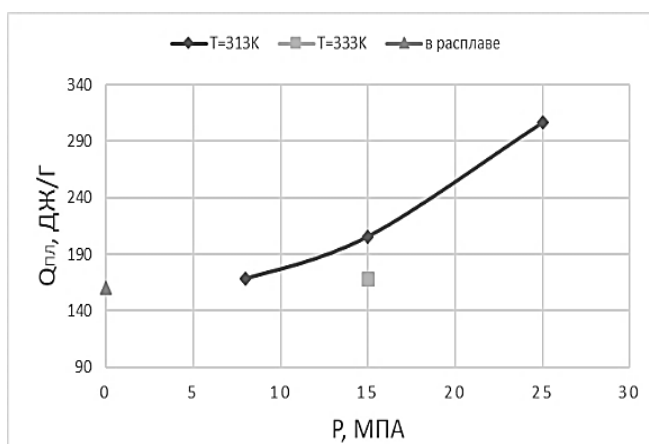
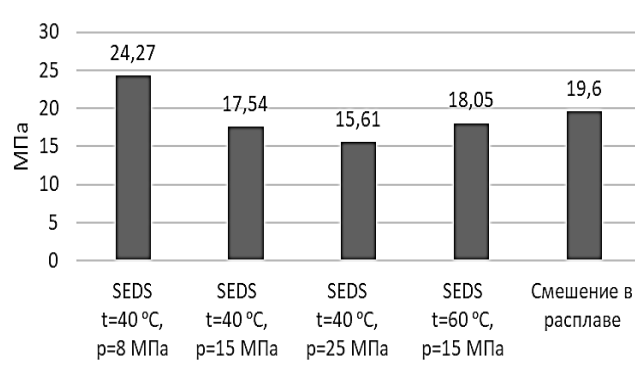
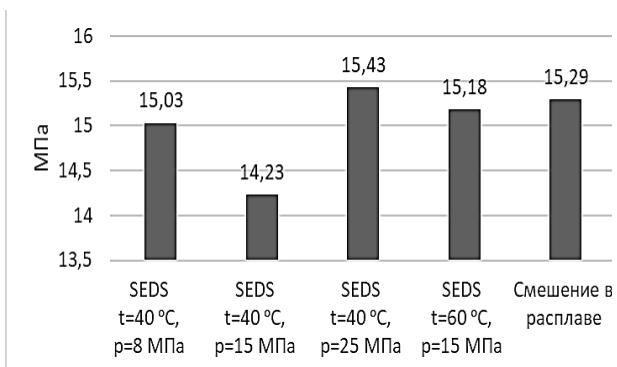


Рисунок 5 – Удельная теплота плавления смесей ПЭНД/СКЭПТ – (а), ПП/СКЭПТ – (б) при разных режимах диспергирования



а)

б)

Рисунок 6 – Прочностные свойства смесей ПЭНД (75%)/СКЭПТ (25%) – (а), ПП (75%)/СКЭПТ (25%) – (б) диспергированных при разных режимах

Таблица 2 – Физико-механические свойства смесей этилен пропиленового каучука и полиэтилена, этилен пропиленового каучука и полипропилена

Показатели	Смеси полученные по методу SEDS, при P=8 МПа, T=40 °C		Смеси полученные смешением в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
СКЭПТ-75%/ПЭНД-25%	1,83	100	0,98	113
СКЭПТ-50%/ПЭНД-50%	5,95	29	5,85	45
СКЭПТ-25%/ПЭНД-75%	15,03	14	15,29	33
СКЭПТ-75%/ПП-25%	1,00	49	2,57	52
СКЭПТ-50%/ПП-50%	6,51	17	10,19	29
СКЭПТ-25%/ПП-75%	24,27	11	19,61	23

Для исследования структуры полимерных частиц с применением СЭМ были выбраны смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), диспергированные при различных режимах. Частицы данной смеси (рис. 7) имеют тонкую овальную форму средним диаметром от 4,4 до 6,2 мкм в зависимости от условий эксперимента.

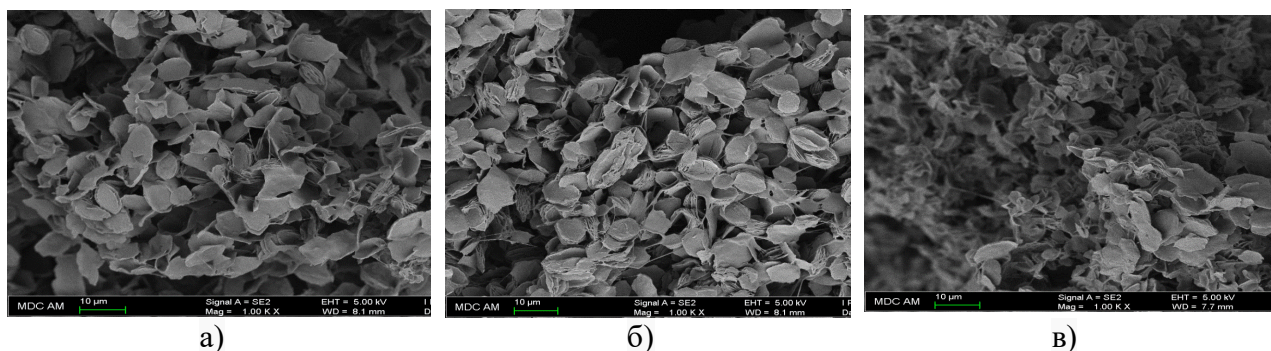
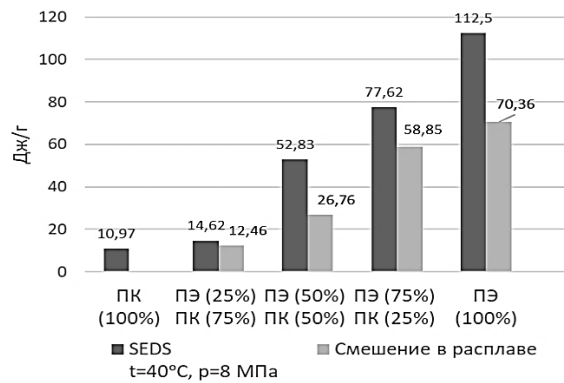
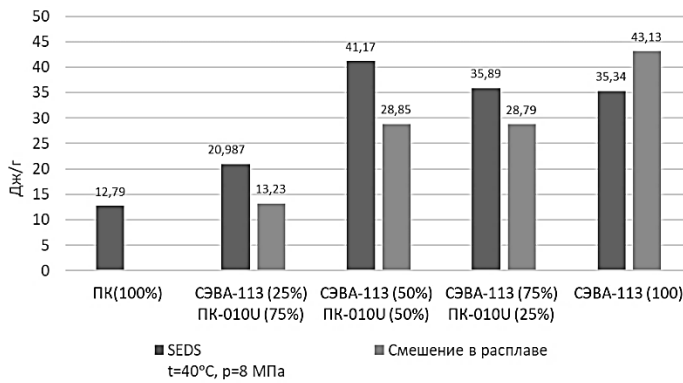


Рисунок 7 – СЭМ изображение смеси ПЭНД(75%)/СКЭПТ-50(25%), полученной в результате диспергирования при (а) – T=40 °C и P=8 МПа, (б) – T=40 °C и P=15 МПа, (в) – T=40 °C и P=25 МПа

3. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиэфигов и полиолефинов. В ходе данного исследования планировалось модифицировать поликарбонат сополимером этилена с винилацетатом для повышения ударной вязкости, термических и реологических свойств ПК. Так же СЭВА обладает хорошей адгезией к различным материалам, что в совокупности с высокой прочностью ПК, делают данную полимерную смесь потенциально хорошей защитной оболочкой. Существуют трудности в смешении ПК и СЭВА в расплаве, так как ПК имеет высокую температуру переработки, а СЭВА при таких высоких температурах начинает разрушаться. Поэтому метод смешения с использованием сверхкритической флюидной среды наиболее предпочтительный, из-за отсутствия термического разрушения СЭВА. Также были исследованы смеси состоящие из ПК и ЛПЭВД.

Для смесей СЭВА/ПК и ЛПЭВД/ПК, полученных с помощью сверхкритического диоксида углерода, удельные теплоты плавления (рис. 8), а значит и степени кристалличности, возрастают в сравнении с аддитивными значениями, поэтому реализуется система с повышенной степенью структурной упорядоченности.

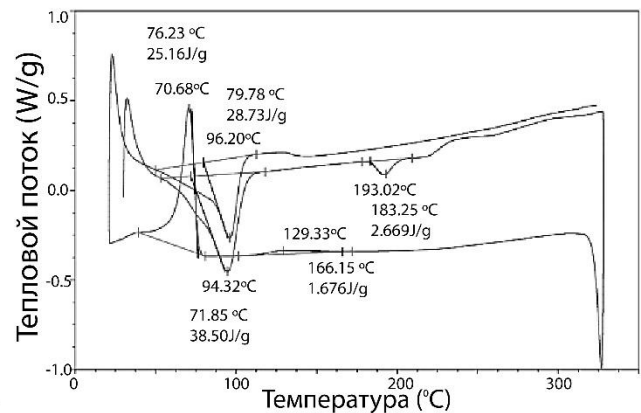
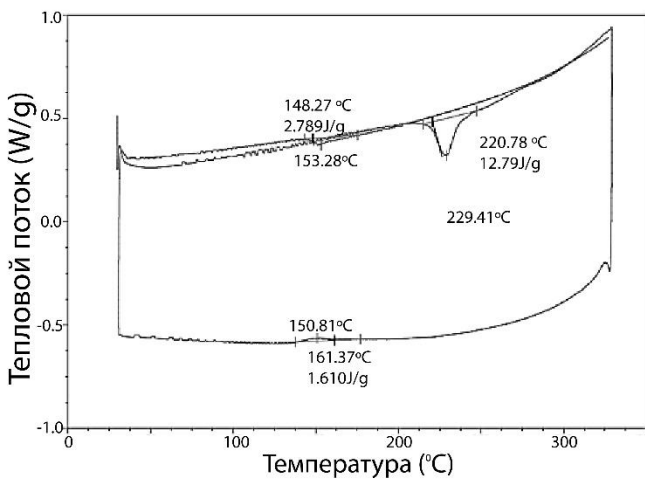


а)

б)

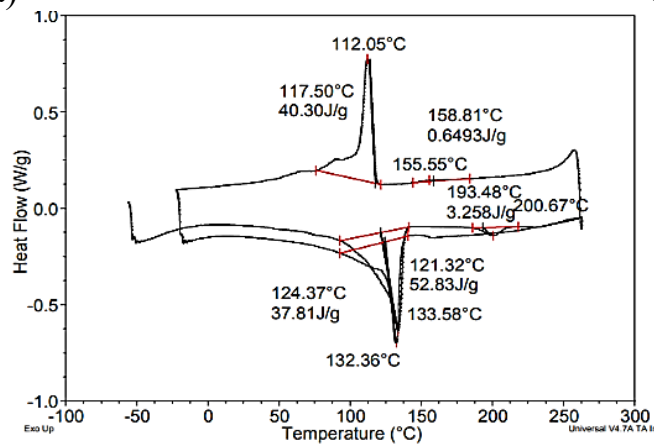
Рисунок 8 – Удельная теплота плавления смесей СЭВА/ПК – (а), ЛПЭВД/ПК – (б)

Так же из диаграмм ДСК можно заметить появление пика для ПК диспергированного в рамках метода SEDS (рис. 9 (а)). Причем наличие явного пика соответствующий ПК сохраняется и в смесях ПК с СЭВА и ПЭ (рис. 9 (а), (б)). Это говорит о том, что в рамках метода SEDS создаются условия для кристаллизации поликарбоната.



а)

б)



в)

Рисунок 9 – Диаграммы ДСК для исходного ПК– (а), для СЭВА-113(50%)/ПК(50%) – (б) и для ЛПЭВД(50%)/ПК(50%) – (в), диспергированными по методу SEDS

Несомненный интерес представляет и вопрос влияния режима диспергирования смесей, а именно давления и температуры, на значение удельной теплоты

плавления смесей полимеров. Практически для всех приведенных режимных параметров диспергирования смесей (рис. 10), характерно увеличение теплоты плавления почти в два раза, по сравнению с теплотой смесей, полученных смешением в расплаве. Это значит, что при диспергировании по методу сверхкритического флюидного антирастворителя создаются смеси с более высокой степенью кристалличности, поэтому удельная теплота плавления выше аддитивной. Данный эффект сохраняется и после термообработки.

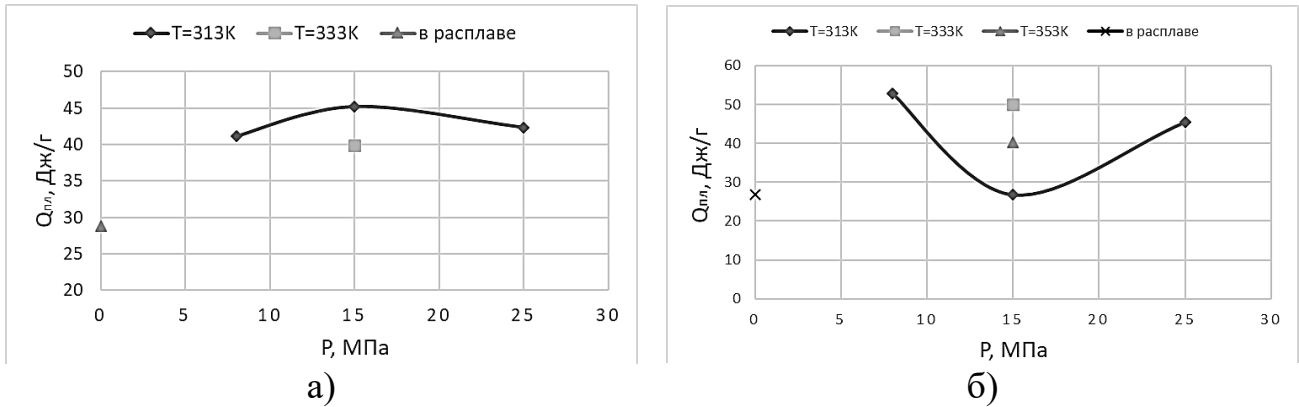


Рисунок 10 – Удельная теплота плавления полимерных смесей СЭВА (50%)/ПК (50%) – (а), ЛПЭВД (50%)/ПК (50%) – (б) при разных режимах диспергирования

В большинстве образцов полимерных смесей физико-механические показатели (рис. 11 и 12), полученных в ходе диспергирования по методу SEDS, выше показателей смесей, полученных смешением в расплаве. Стоит отметить, что для образцов полимерной смеси СЭВА(50%)/ПК(50%), диспергированных при $t=40$ °С, $P=8$ МПа и $t=60$ °С, $P=15$ МПа (рис. 12 (а)), величина прочности на разрыв почти в 2 раза выше, чем у образцов, полученных смешением в расплаве. Но прямо противоположный эффект в случае тех же образцов, полученных при $t=40$ °С, $P=15$ МПа и $t=40$ °С, $P=25$ МПа. Это связано со свойствами СК CO_2 , а именно его плотностью и вязкостью, значимо влияющие на гидродинамические и в целом массообменные процессы. Плотности первой группы вышеотмеченных условий соответственно равны 295.2 кг/м^3 и 596.4 кг/м^3 , тогда как второй группе условий отвечают такие значения, как 777.4 кг/м^3 и 879.7 кг/м^3 . Прослеживается четкое разделение на высокие и низкие плотности.

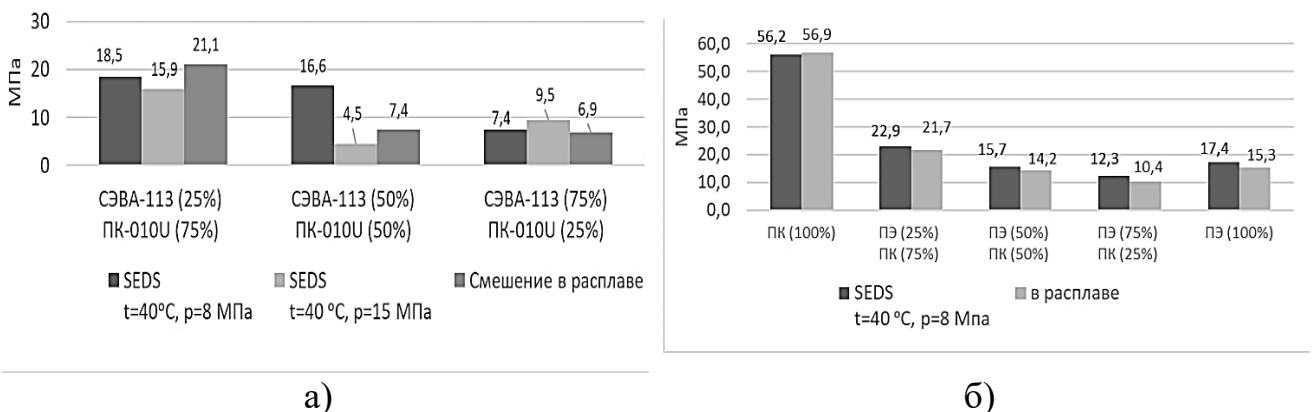


Рисунок 11 – Прочностные свойства смесей СЭВА/ПК – (а), ЛПЭВД/ПК – (б)

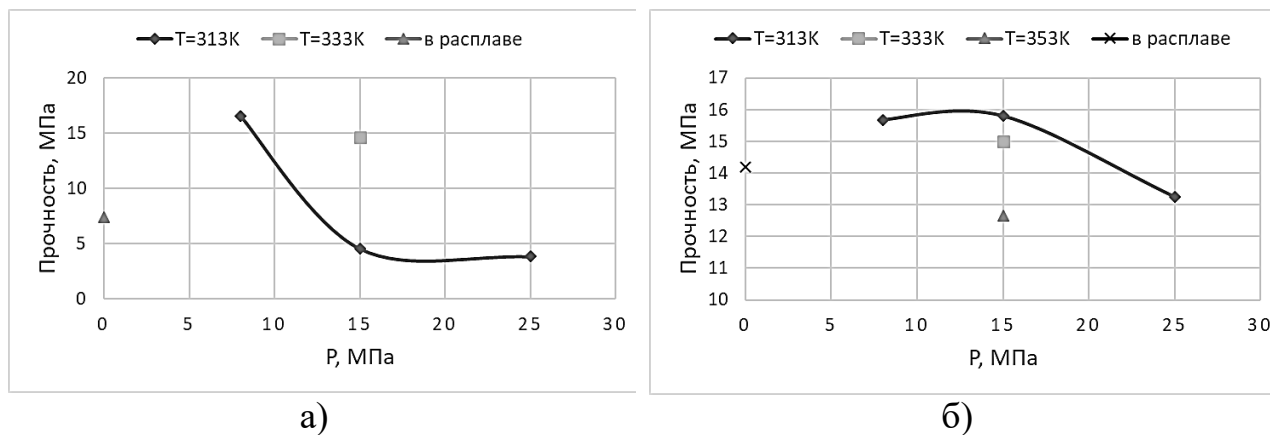


Рисунок 12 – Прочностные свойства смесей СЭВА(50%)/ПК(50%) – (а), ЛПЭВД(50%)/ПК(50%) – (б) при разных режимах диспергирования

Низким и высоким значениям плотности отвечают низкие и высокие вязкости диоксида углерода, соответственно. В частности, первой группе условий отвечают такие значения динамической вязкости ($\eta \cdot 10^7$, (н·сек)/м²), как 242,1 и 459,1, а второй 681,0 и 881,1. Низкие значения плотности и вязкости антирастворителя это высокие массообменные характеристики процесса, более значимые возможности для агломерации после зародышеобразования и большие размеры частиц.

Для определения формы и размеров полученных частиц были получены изображения с использованием СЭМ. В качестве смесей были выбраны СЭВА-13(50%)/ПК(50%), диспергированных при давлениях 8, 15, 25 МПа. Частицы смесей СЭВА(50%)/ПК(50%) (рис. 13) имеют сферическую форму диаметром от 160 до 250 нм. Частицам, полученным при низких давлениях диспергирования, соответствуют наиболее объемные образцы, с меньшим диаметром частиц.

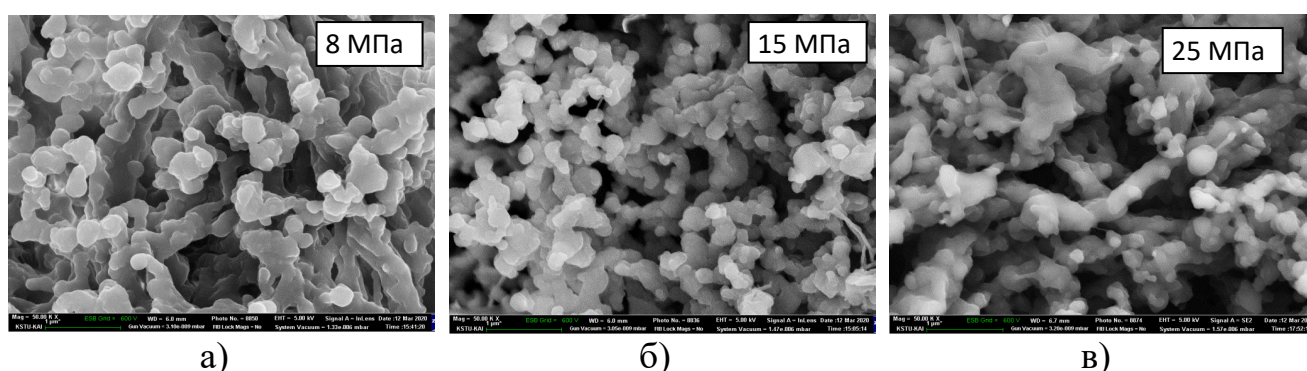


Рисунок 13 – СЭМ изображения полимерных частиц смеси СЭВА-13(50%)/ПК(50%), полученных при $t=40$ °С и давлениях (табл. 2): (а) 8 МПа; (б) –15 МПа; (в) –25 МПа

4. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе поливинилхлорида с полиолефином. Так как полиэтилен и поливинилхлорид наиболее часто по сравнению с другими крупнотоннажными полимерами используются в производстве одноразовой упаковки и тары, наиболее остро стоит вопрос вторичной переработки этих двух материалов. В связи с этим существует множество исследований возможности совмещения ПВХ с ПЭ в рас-

плаве и получения из них композиционных изделий. По причине принципиальной несовместимости коммерческих смесей данных полимеров не существует. Также при термической переработке ПВХ может выделяться соляная кислота что пагубно влияет на оборудование.

Таблица 3 – Удельная теплота плавления и физико-механические свойства смесей ЛПЭВД/ПВХ

Состав смеси	Смешение по методу SEDS, t=40 °С, p=8 МПа			Смешение в расплаве		
	Суммарная Q _{пл.} , Дж/г	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Суммарная Q _{пл.} , Дж/г	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ЛПЭВД (100%)	112,50	17,39	790	70,36	15,34	617
ПВХ (100%)	5,95	28,71	4	0,85	4,27	297
ЛПЭВД (25%) ПВХ (75%)	52,82	10,66	2	9,26	2,32	155
ЛПЭВД (50%) ПВХ (50%)	77,62	9,22	13	23,31	5,08	370
ЛПЭВД (75%) ПВХ (25%)	108,52	10,35	487	33,49	12,91	820

Можно видеть (табл. 3), что для всех смесей и исходных полимеров, полученных в ходе диспергирования по методу СКФ антирастворителя, удельная теплота плавления выше значения смесей, полученных в роторном смесителе в 1,5–5 раз. В ходе диспергирования по методу SEDS создаются смеси с улучшенной кристаллической структурой, поэтому значения удельной теплоты плавления для данных смесей выше аддитивных. Данный эффект сохраняется и после термической обработки.

Исходя из результатов исследования физико-механических свойств (табл. 3), у большинства смесей, полученных в ходе диспергирования по методу SEDS, прочностные свойства выше, чем у смесей, полученных смешением в расплаве. Однако в смесях, содержащих ПВХ наблюдается заметное снижение относительного удлинения и, чем больше содержание ПВХ в смеси, тем больше разница в значениях. Полученные данные указывают на то, что в процессе диспергирования из ПВХ удаляется пластификатор, из-за чего он становится более прочным, однако и очень хрупким.

5. Переработка вторичных термопластов с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя.

С помощью технологии СКФ можно перерабатывать вторичное сырье. В данном эксперименте мы использовали вторичный полиэтилен в гранулах и диспергировали его в среде СКФ. Из результатов видно (табл. 4), что в отличии от исходного вторичного полиэтилена, прочность и удлинения диспергированного вторичного ПЭ выше, а ПТР ниже. Это свидетельствует о том, что в процессе диспергирования по методу SEDS происходит удаление низкомолекулярных

фракций и продуктов деструкции в результате по свойствам переработанный вторичный ПЭ аналогичен промышленно выпускаемому материалу.

Таблица 4 – Сравнительная таблица свойств вторичного полиэтилена, диспергированного в среде СКФ

Физико-механические показатели	Вторичный полиэтилен	
	Диспергированный в сверхкритическом CO ₂	Гранулированный
Прочность, МПа	15,16	12,22
Относительное удлинение, %	580	427
ПТР (t=190 °С, P=49,03 Н)	1,105	1,702

Дополнительно были исследованы возможности совместной переработки полиэтилена и поликарбоната используя метод сверхкритического флюидного антирастворителя. В качестве основы для сырья использовали полиэтиленовые пакеты и бутылки для воды из поликарбоната. Добавление полиэтилена способствует увеличению ударной вязкости и повышению разрушающего напряжения при изгибе ПК.

Из табл. 5 видно, что для многих смесей прочностные свойства образцов, полученных в рамках диспергирования по методу SEDS, ниже свойств образцов, полученных традиционным смешением в расплаве. Однако можно заметить, что для смеси полученной в ходе диспергирования по методу SEDS при температуре 40 °С и давлении 25 МПа прочностные свойства находятся на уровне свойств смеси, полученной в расплаве. Поэтому можно смело утверждать, что вторичная переработка полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных технологий является перспективной, при дальнейшем изучении данного процесса.

Таблица 5 – Физико-механические свойства смесей вторичных полиэтилена и поликарбоната

Показатели	Смеси полученные в СКФ		Смеси полученные в смешением в расплаве	
	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ПК(втор.)(50%)/ПЭ(втор.)(50%) T=40 °С, P =8 МПа	16,35	2,7	30,19	5,7
ПК(втор.)(50%)/ПЭ(втор.)(50%) T=25 °С, P =6,4 МПа	21,33	3,5		
ПК(втор.)(50%)/ПЭ(втор.)(50%) T=40 °С, P =25 МПа	29,92	3,8		
ПК(втор.)(50%)/ПЭ(втор.)(50%) T=60 °С, P =15 МПа	16,71	2,1		

6. Расчет энтропии при кристаллизации полимеров в процессе смешения и диспергирования по методу SEDS.

Известно термодинамическое выражение фазового перехода при этом он является равновесным (формула 1):

$$\Delta G_{\text{пл.}} = \Delta H_{\text{пл.}} - T_{\text{пл.}} \Delta S_{\text{пл.}} = 0. \quad (1)$$

$$\Delta H = T \Delta S \quad (2)$$

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

Следовательно энтропия и энтальпия плавления связаны с абсолютным значением равновесной температуры $T_{\text{пл.равн.}}$ соотношением:

$$T_{\text{пл.равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{\Delta S_{\text{пл.}}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) найдем энтропию плавления:

$$\Delta S_{\text{пл. равн.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.равн.}}}{T_{\text{пл.равн.}}} \quad (4)$$

Для всех пар полимеров теплота плавления, полученных в ходе их диспергирования с помощью метода сверхкритического флюидного антирастворителя, больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве. Данное явление объясняется увеличением энтропии системы, что приводит к улучшению условий процесса кристаллизации и выражается в повышении доли кристаллической фазы.

Вычислим энтропию исходных полимеров с помощью формулы (4). Значения равновесных температуры и энтальпии плавления взяли из «Справочника по химии полимеров» Липатова Ю.С. Расчетные значения энтропии для полимеров представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчётные значения энтропии для исходных полимеров

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

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

$\Delta S_{\text{пл.равн.}}$ – равновесная энтропия плавления, $\Delta S_{\text{пл.распл.}}$ – энтропия плавления для исходного полимера, $\Delta S_{\text{пл. SEDS}}$ – энтропия плавления для полимера, диспергированного по методу SEDS

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

Перспективой дальнейшей разработки темы является возможность применения данного метода для получения смесей полимеров с повышенным уровнем совместимости, а также возможность вторичной переработки полимеров с целью получения материалов не уступающим по свойствам исходным полимерам. Другим важным направлением развития данной работы является возможность получение передовых теплоизоляционных материалов (аэрогелей) из термоэластопластов, полученных в ходе диспергирования в рамках метода SEDS.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций:

1. Khairutdinov, V.F. Dispersion of the thermodynamically immiscible polypropylene and ethylene-propylene triple synthetic rubber polymer blends using supercritical SEDS process: effect of operating parameters. / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F.M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, T.R. Akhmetzyanov, **A.N. Ибатуллин**, I.M. Abdulagatov. // Energies journal. – 2022. – V.17. – №. 15. – P.6432-6450.

2. Хузаханов, Р.М. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена. / Р.М. Хузаханов, **А.Н. Ибатуллин**, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Хузаханов, Р.М. Гарипов // Российский химический журнал – 2021. – Т. 65 – № 1. – С. 47-55.

[Khuzakhanov R.M., Influence of the mixing method on the structure and properties of blends based on polyethylene and copolymers of ethylene. / R.M. Khuzakhanov, **A.N. Ibatullin**, I.S. Khabriev, V.F. Khairutdinov., F.M. Gumerov, A.R. Khuzakhanov, R.M. Garipov // Russian journal of general chemistry. – 2022. V. 92. – № 3. P. 489-496.]

Тезисы в сборниках трудов и материалах конференций:

1. Ибатуллин А.Н. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей термопластов и эластомеров. / А.Н. Ибатуллин, Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов // Материалы всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022». – Воронеж, 2022. – С.165-167.

2. Ибатуллин А.Н. Диспергирование термодинамически несовместимых полимеров методом сверхкритического флюидного антирастворителя. / А.Н. Ибатуллин, Р.М. Хузаханов // Сборник «Технология органических веществ. материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов». – Минск, 2022. – С. 172-174.

3. Ибатуллин А.Н. Получение термоэластопластов в среде сверхкритического диоксида углерода. / А.Н. Ибатуллин, Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов // Сборник материалов Международной 56-й научной студенческой конференции. – Чебоксары, 2022. – С. 390-392.

4. Ибатуллин А.Н. Диспергирование полимерных смесей среде сверхкритического диоксида углерода. / А.Н. Ибатуллин, Р.М. Хузаханов, В.Ф. Хайрутдинов, И.Ш. Хабриев // Сборник трудов Всероссийского фестиваля студентов и молодежи «Человек, гражданин, ученый». – Чебоксары, 2022. – С. 102.

5. Ибатуллин А.Н. Оценка свойств полимерных композитов, полученных методом сверхкритического флюидного антирастворителя. / А.Н. Ибатуллин, Р.М. Хузаханов, А.А. Тошхужаев // тезис. Сб. трудов всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань, 2020. – С. 197.

Патенты:

1. Патент на изобретение RU № 2789615 Российская Федерация, МПК C08L 69/00, C08L 31/04, C08L 23/04, C08J 3/14. Способ изготовления полимерной композиции. / Хузаханов Р.М., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Гумеров Ф.М., Гарипов Р.М., **Ибатуллин А.Н.** Патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – Опубл. 06.02.2023. – Бюл. № 4.