

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ И ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2020 г. Е. О. Епифанов^а, С. А. Минаева^а, Д. А. Зимняков^{б,с},
В. К. Попов^а, Н. В. Минаев^{а,*}

^а Институт фотонных технологий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН
Россия, 108840, Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2

^б Саратовский государственный университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

^с Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов, Россия

*e-mail: minaevn@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2020 г.

После доработки 14.04.2020 г.

Принята к публикации 15.04.2020 г.

Описана установка, позволяющая изучать различные физико-химические процессы в атмосфере сверхкритического диоксида углерода при давлениях до 25 МПа и температурах до 100°C. Основой установки является компактный модульный цилиндрический реактор высокого давления диаметром 90 мм и высотой 100 мм с внутренним объемом 14 см³. Он оборудован восемью оптическими портами, системой измерения и регулирования давления и температуры, а также системой напуска и плавного сброса давления исследуемой среды. Кроме того, реактор оснащен двумя видеокамерами с разрешением 1920 × 1080 пикселей, позволяющими проводить видеозапись процессов, происходящих в объеме реактора, синхронизированную с системой регистрации данных давления и температуры. Работоспособность описанной установки продемонстрирована на примере изучения процессов пластификации и вспенивания полимерных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода.

DOI: 10.31857/S0032816220050109

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов (с.к.ф.), в настоящее время широко применяются для реализации и исследования разнообразных физико-химических процессов [1]. Уникальные свойства сверхкритического диоксида углерода (скСО₂) (давление выше 7.4 МПа, температура >31°C), такие как высокая скорость диффузии и способность выступать в качестве достаточно сильного неполярного растворителя, используются, в частности, для высокоэффективной экстракции различных химических соединений, а также импрегнации и модификации аморфных и частично-кристаллических полимеров.

Особый интерес представляет возможность проводить модификацию пластифицирующихся в среде скСО₂ полимерных материалов, которые после сброса давления формируют в процессе вспенивания пористые микро- и макроструктуры с заданными параметрами. Изменяя параметры среды скСО₂, можно получать высокопористые (≥60 об. %) структуры с различной архитектурой из биосовместимых полимерных материалов,

которые могут быть использованы в качестве биорезорбируемых матриц для биомедицинских применений [2].

Процесс формирования вспененных полимерных материалов с использованием скСО₂, как правило, включает в себя несколько стадий. На первой стадии навеска полимера помещается в реактор высокого давления, находящийся при заданной температуре. После этого в реактор напускается диоксид углерода до необходимого давления, в результате чего происходит пластификация полимера.

Затем проводится декомпрессия реактора (управляемый сброс давления диоксида углерода), приводящая к образованию и росту микропузырьков в объеме пластифицированного полимера. С течением времени и понижением давления в реакторе последовательно происходят процессы формирования, развития и стабилизации пенной структуры [3]. В зависимости от исходных параметров среды скСО₂, а также условий и скорости сброса давления возможно получение разнообразных вспененных полимерных структур с различными ансамблями пор.

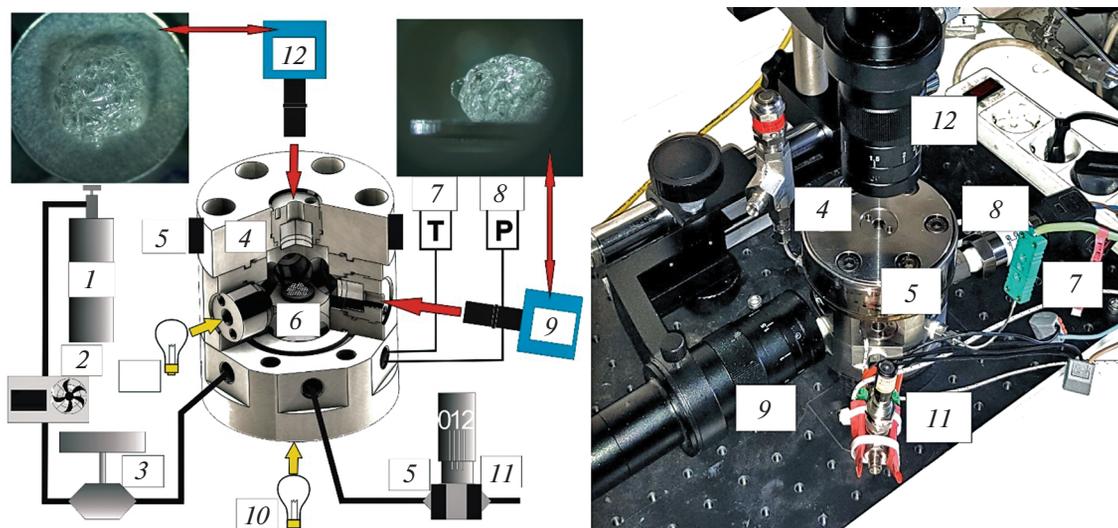


Рис. 1. Слева – схема реактора высокого давления, на вставках фотографии типичных полимерных вспененных структур; справа – фотография экспериментальной установки. 1 – баллон с CO_2 ; 2 – насос высокого давления; 3 – игольчатый вентиль высокого давления; 4 – реактор высокого давления; 5 – нагреватель с встроенной термопарой; 6 – образец с навеской полимера; 7 – термопара; 8 – датчик давления; 9 и 10 – цифровые видеокамеры с макрообъективами для съемки в горизонтальной и вертикальной плоскостях; 11 – модули подсветки; 12 – вентиль для сброса давления с установленными нагревательными элементами.

Проведение исследований с использованием scCO_2 требует наличия специфического оборудования, обеспечивающего высокие (но при этом хорошо контролируемые) давления и температуры [4]. Нами создана система для проведения оптических исследований процесса пенообразования полимерных материалов *in situ* в условиях умеренно высоких давления (до 25 МПа) и температуры (до 100°C).

Установка (рис. 1) состоит из следующих основных элементов: системы напуска CO_2 , оптического реактора высокого давления, системы видеорегистрации, системы контроля давления и температуры внутри реактора. Система напуска CO_2 содержит 40-литровый газовый баллон 1, соединенный с насосом высокого давления 2 (Supercritical 24, SSI, США), который обеспечивает напуск диоксида углерода под необходимым давлением через игольчатый вентиль 3. Плавный спуск CO_2 из реактора осуществляется через игольчатый вентиль, снабженный микровинтом тонкой регулировки 4. На корпус вентиль установлены нагреватели (до 80°C), позволяющие предотвратить замерзание внутри вентильного диоксида углерода (за счет эффекта Джоуля–Томсона) в процессе сброса его давления.

Оптический реактор высокого давления 5 является модификацией разработанного ранее нами модульного реактора высокого давления [4].

Реактор изготовлен из нержавеющей стали 12X18Н10Т, максимальный диаметр корпуса реактора 90 мм, высота в собранном виде 100 мм.

Внутренний объем представляет собой цилиндр диаметром 30 мм и высотой 60 мм.

Реактор содержит восемь оптических портов, в которые установлены втулки, имеющие пазы для размещения сапфировых или кварцевых окошек диаметром 14,6 мм и толщиной 10 мм. Стекла запрессовываются во втулку реактора с помощью прокладки, изготовленной из индия. Втулки устанавливаются в отдельных модулях (крышка, дно, основная часть) реактора высокого давления и уплотняются с помощью колец из бутадииен-нитрильного каучука или фторопластовых прокладок.

В центральной части реактора по гексагональной схеме расположены шесть оптических портов. В модулях крышки и дна реактора также установлены по одному оптическому порту. Такая компоновка реактора позволяет получить максимальное количество портов для проведения исследований различных процессов в среде scCO_2 с одновременным использованием нескольких оптических методов диагностики [5].

Используя два оптических порта в вертикальной плоскости и два – в горизонтальной, можно проводить видеозапись процесса вспенивания полимерных материалов, последующая обработка которой позволяет получать данные о динамике роста пены и образования пузырьков в ее объеме. В систему видеорегистрации входят две цифровые камеры XСAM1080PHV (TourTec, КНР): боковая (6) и вертикальная (7), которые с помощью длиннофокусных макрообъективов и модулей подсветки 8 позволяют проводить видеозапись с качеством Full-

HD (1920 × 1080 пикселей, 30 кадров/с) области размером 4 × 6 мм внутри реактора. Камеры расположены на регулируемых во всех плоскостях держателях, с помощью которых можно непрерывно настраивать резкое изображение образца внутри объема реактора.

В нижней части реактора имеется шесть портов высокого давления для подключения датчиков, клапанов, линий напуска и спуска. Для регистрации параметров среды scCO_2 внутри реактора высокого давления используются датчик давления и термопара К-типа, подключаемые к цифровому измерителю ТРМ200 (ОВЕН, Россия), с помощью которого измеряются давление и температура с необходимой периодичностью.

С помощью пропорционально-интегрального дифференциального терморегулятора ТРМ210 (ОВЕН, Россия) и нагревателя со встроенной термопарой 9 осуществляются нагрев реактора высокого давления и поддержание требуемой температуры. С помощью сетевого шлюза ПЕ210 (ОВЕН, Россия) обеспечиваются регистрация и запись температуры и давления с необходимым интервалом, позволяя соотносить точное время на видео-файлах со значениями температуры и давления внутри реактора высокого давления.

Описанная установка была успешно использована в серии исследований особенностей квазиизотермического вспенивания аморфного D,L-полилактида, предварительно пластифицированного суб- и сверхкритическим диоксидом углерода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части модификации экспериментальной установки на основе многооконного реактора высокого давления и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06024_мк) в части проведения экспериментов по квазиизотермическому СКФ вспениванию полимерных материалов и анализу полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G.* // Nature. Nature Publishing Group. 1996. V. 383. № 6598. P. 313.
2. *Timashev P.S., Vorobieva N.N., Minaev N.V., Piskun Y.A., Vasilenko I.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2016. V. 10. № 8. P. 1195.
<https://doi.org/10.1134/S1990793116080078>
3. *Tsivintzelis I., Angelopoulou A.G., Panayiotou C.* // Polymer. 2007. V. 48. № 20. P. 5928.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.004>
4. *Минаев Н.В., Минаева С.А., Юсупов В.И.* // ПТЭ. 2019. № 1. P. 147.
<https://doi.org/10.1134/S0032816219010208>
5. *Зимняков Д.А., Баграташвили В.Н.* // Вестник РФФИ. 2017. V. 1. № 1. P. 52.
<https://doi.org/10.22204/2410-4639-2017-093-01-52-63>