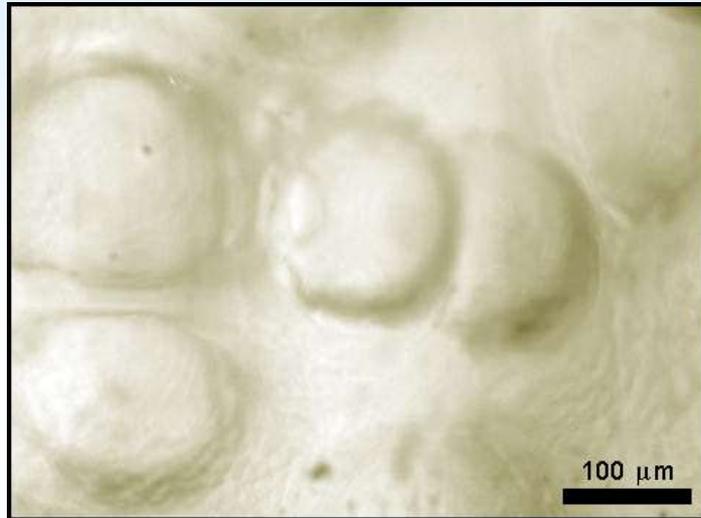


Модификация полимерных материалов в ск средах

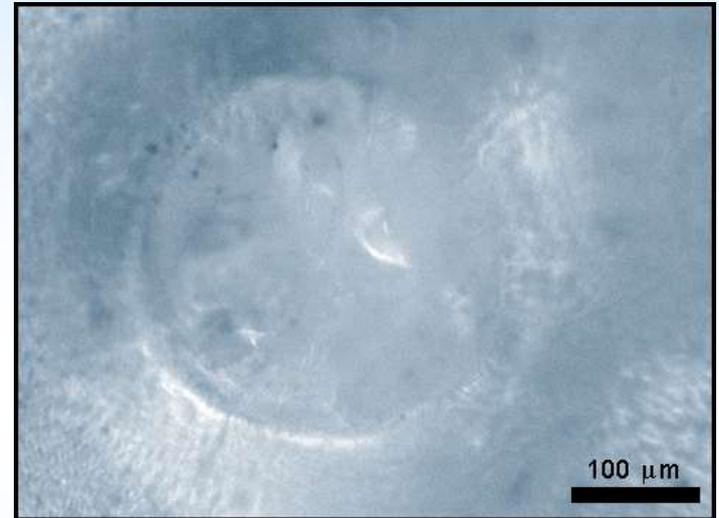
- порообразование,
- импрегнация

Формирование пор в полимерах под действием СК CO₂

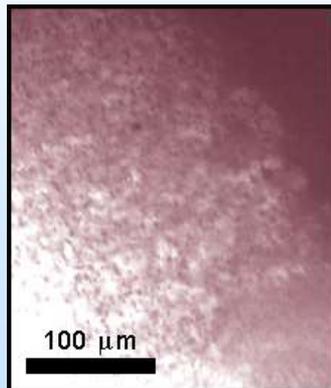


PBMA,
←150 bar &
90 bar ⇒
38°C, 2h
exposition.

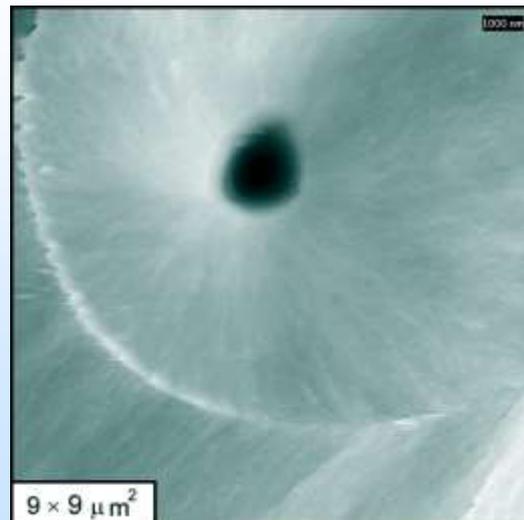
Ex situ
optical
microscopy
observation



**PMMA, 150 bar 38°C, 2h
exposition.**

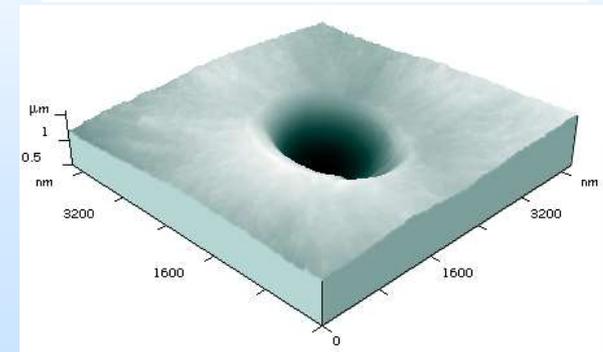


Ex situ
optical
microscopy
observation



Ex situ atomic force microscopy observation.
← 2D image

3D image
↓

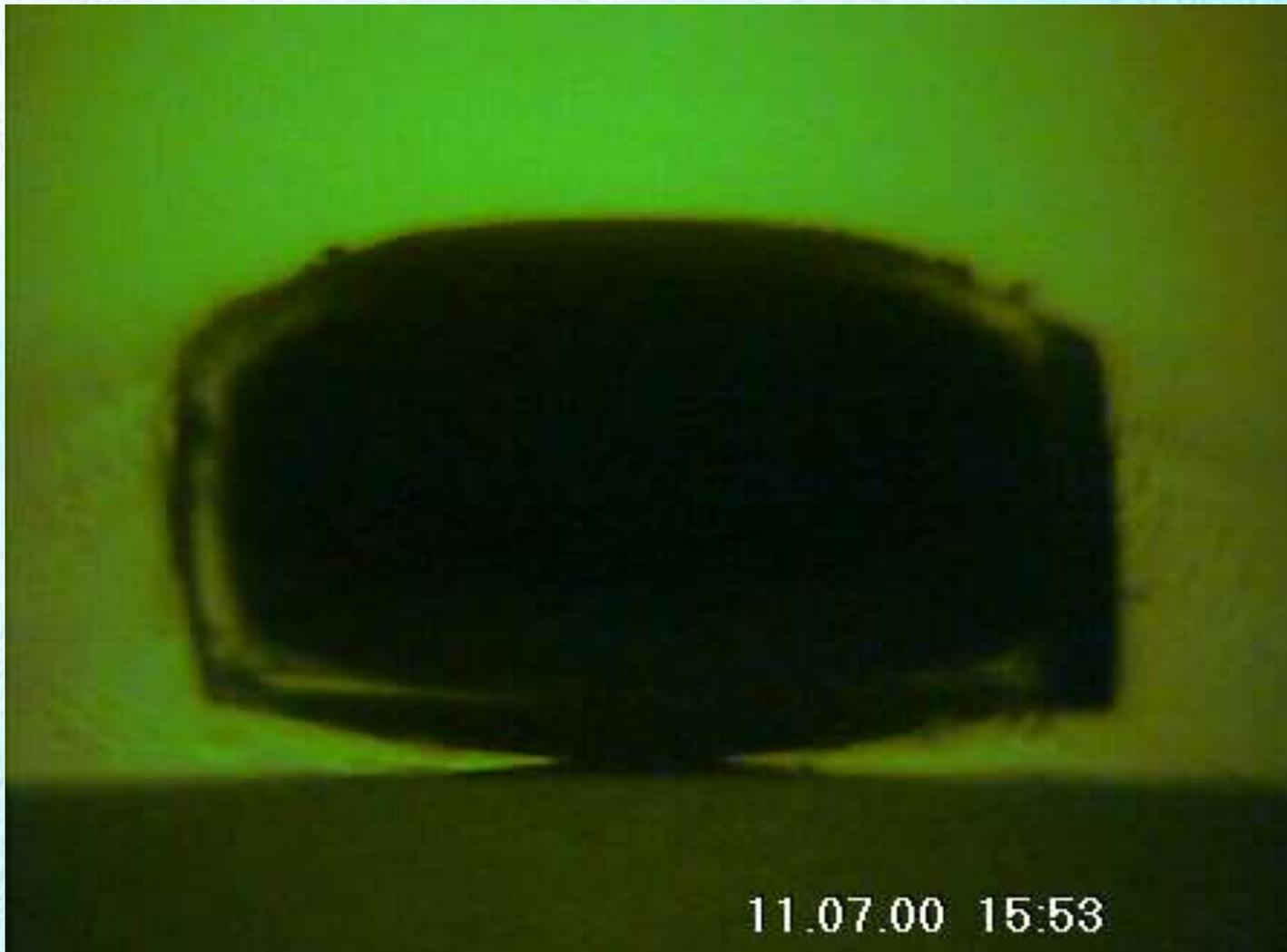


**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ:
наблюдение десорбции CO₂ из ПММА**



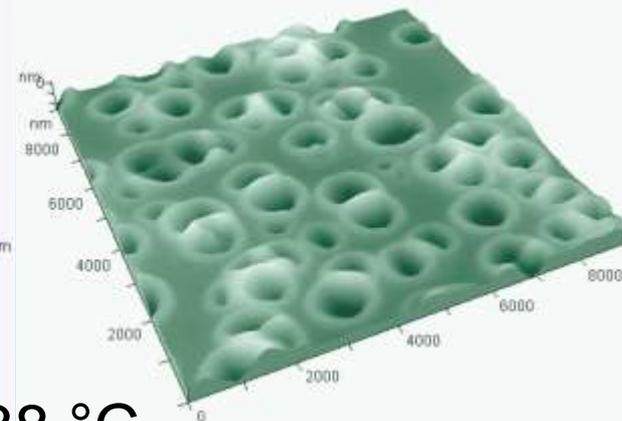
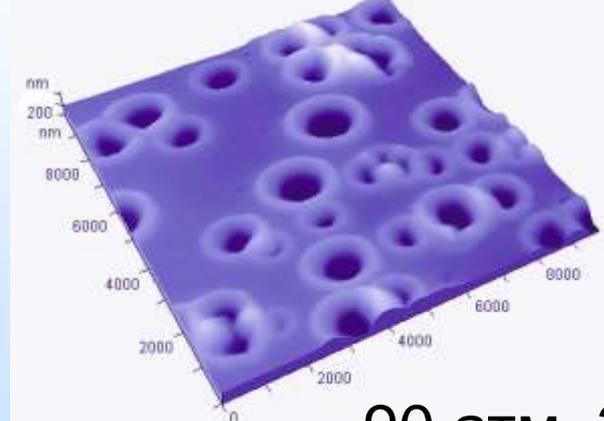
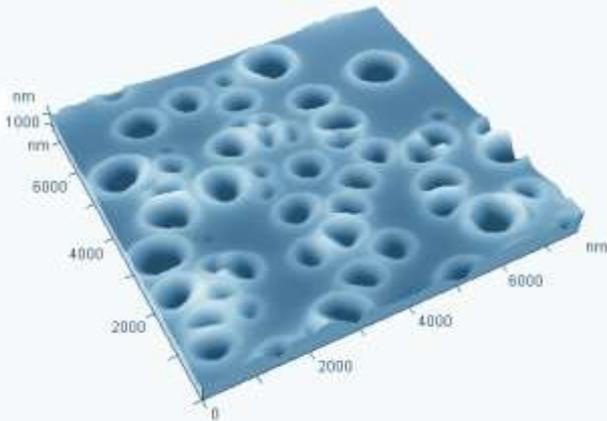
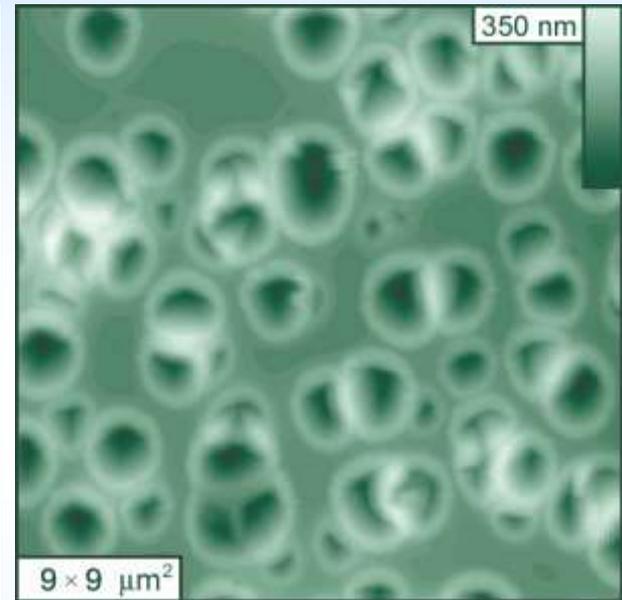
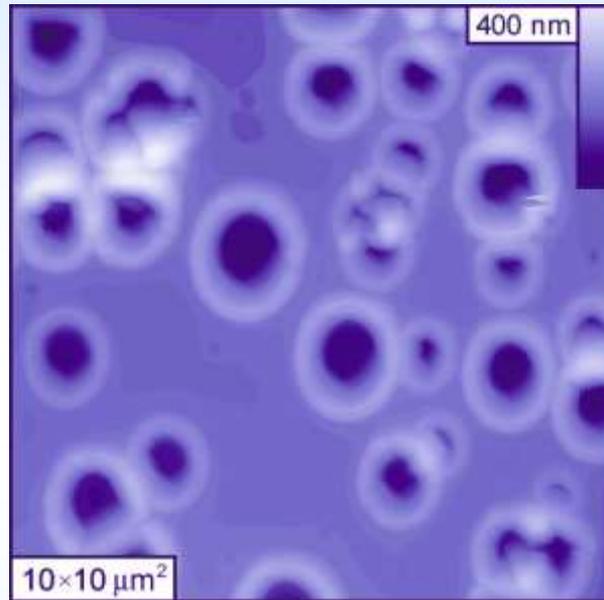
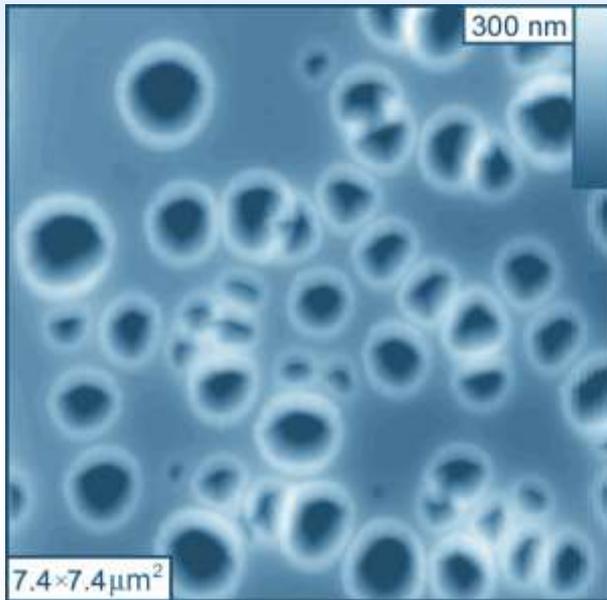
125 атм, 38 °С

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ:
результат десорбции CO₂ из ПММА**



125 атм, 38 °С

Формирование пор в ПММА (120 кDa) под действием СК CO₂



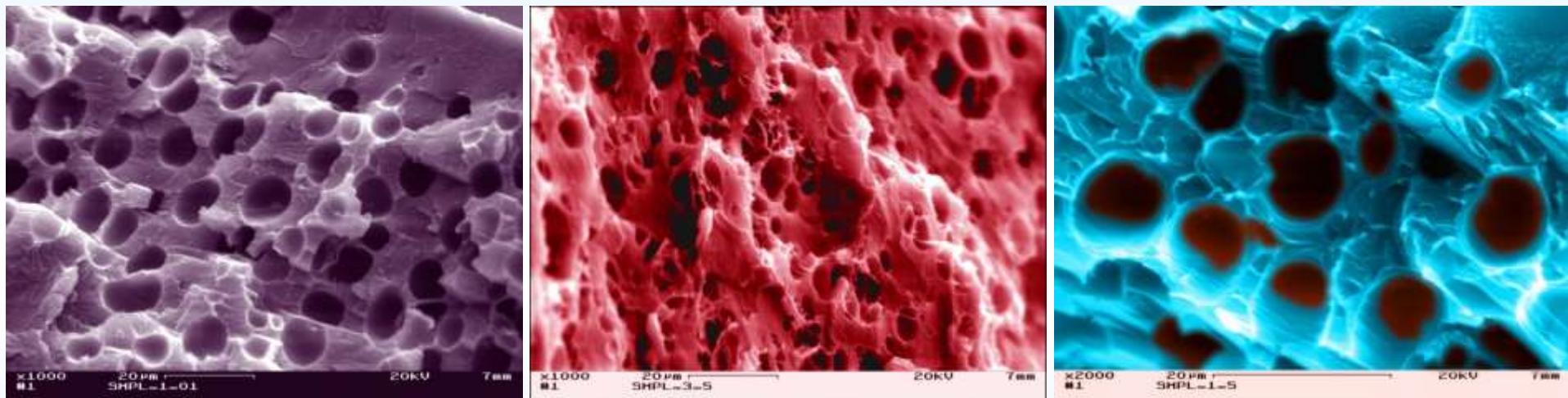
90 атм, 38 °С

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ: сорбция и десорбция CO_2 в/из ПС



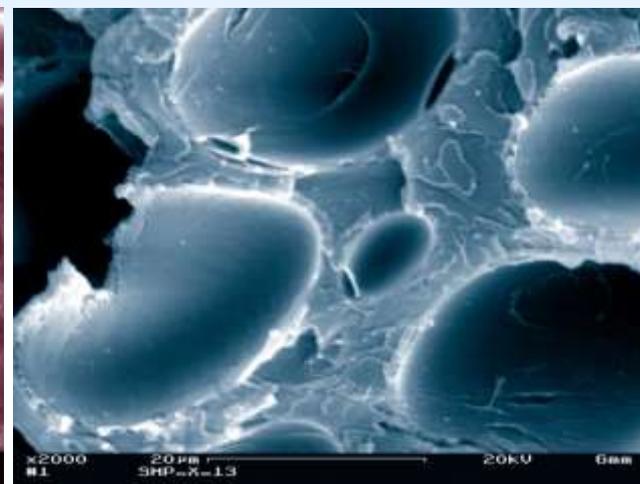
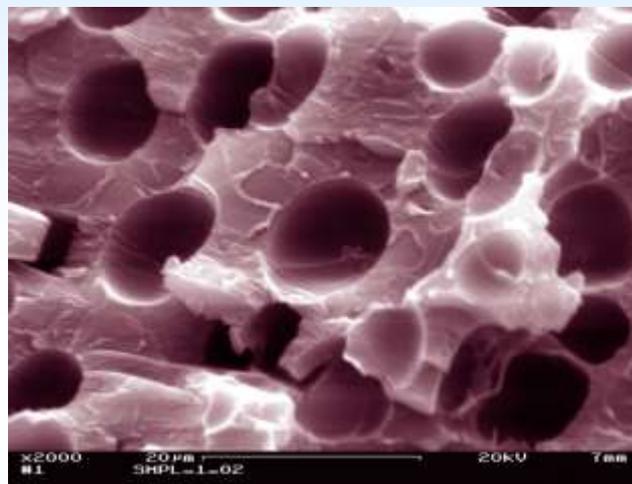
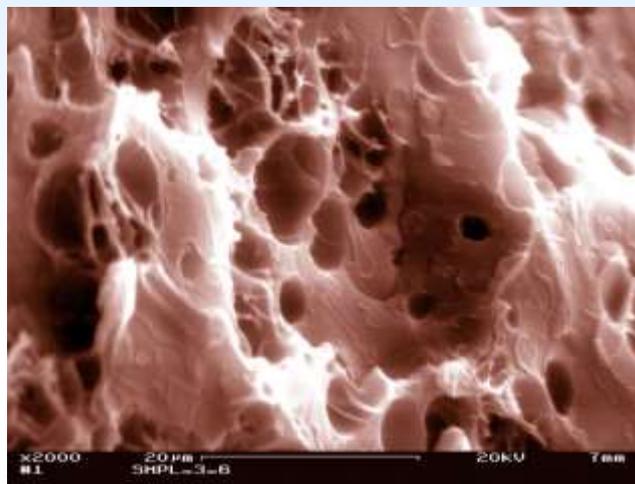
125 атм, 55 °С

Примеры формирования пористой структуры в ПС под действием СК CO₂



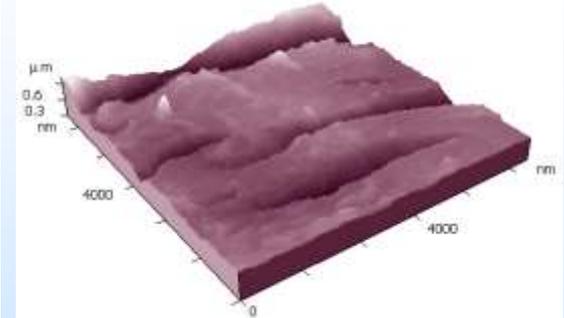
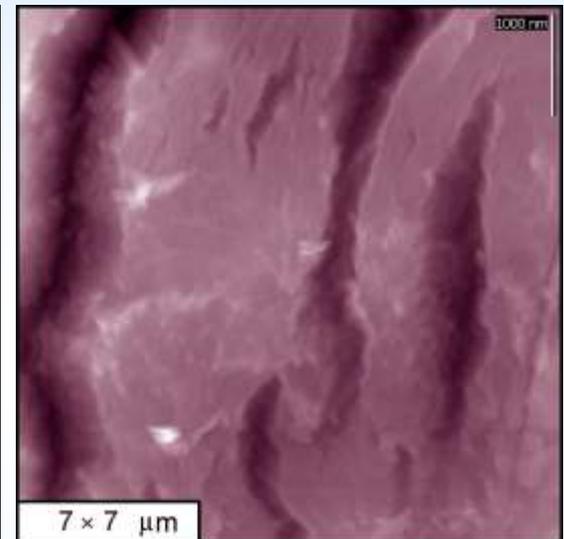
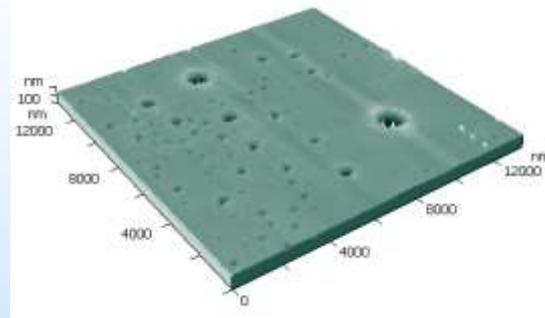
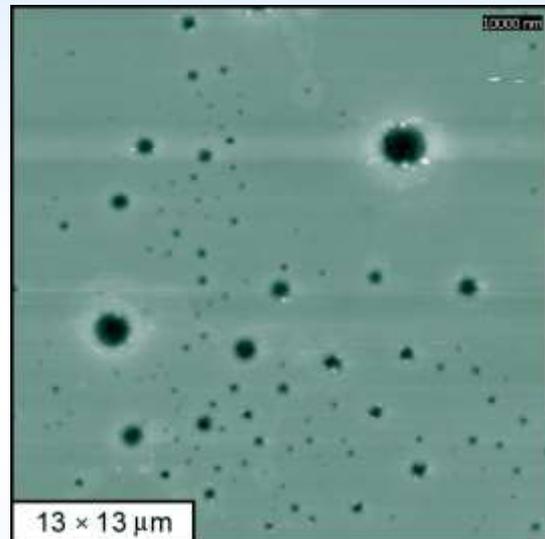
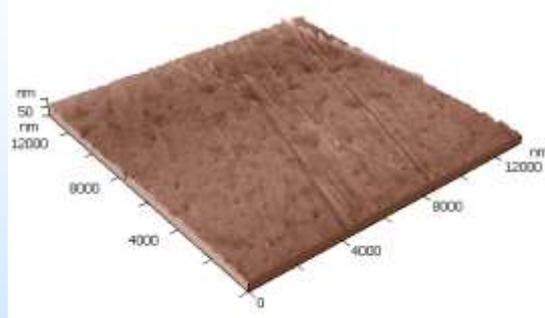
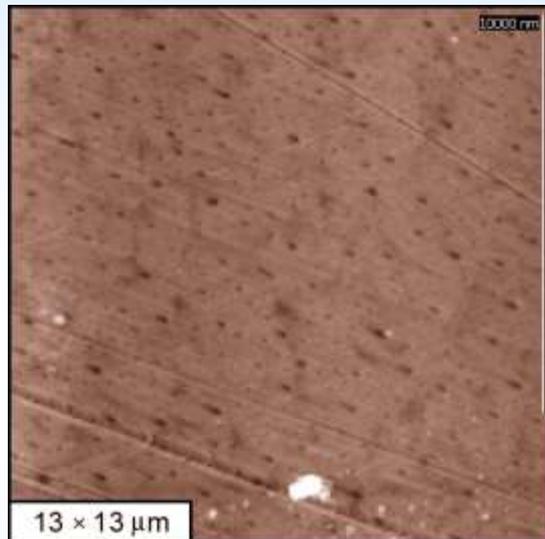
набухание/пластификация полимерной матрицы ПС в СК CO₂ с последующей декомпрессией реактора, изображения СЭМ при 1000× (слева, в центре) и 2000× (справа) увеличении

Формирование пористой структуры в ПС под действием СК CO₂



СЭМ-микрофотографии сколов образцов ПС,
вспененных после насыщения
сверхкритическим CO₂ в течение 3 ч при
давлении 9 МПа и T = 38 (слева), 55 (в центре)
и 65 °С (справа). Время декомпрессии ~2 мин,
увеличение ×2000

Формирование пор в ПС под действием СК CO₂

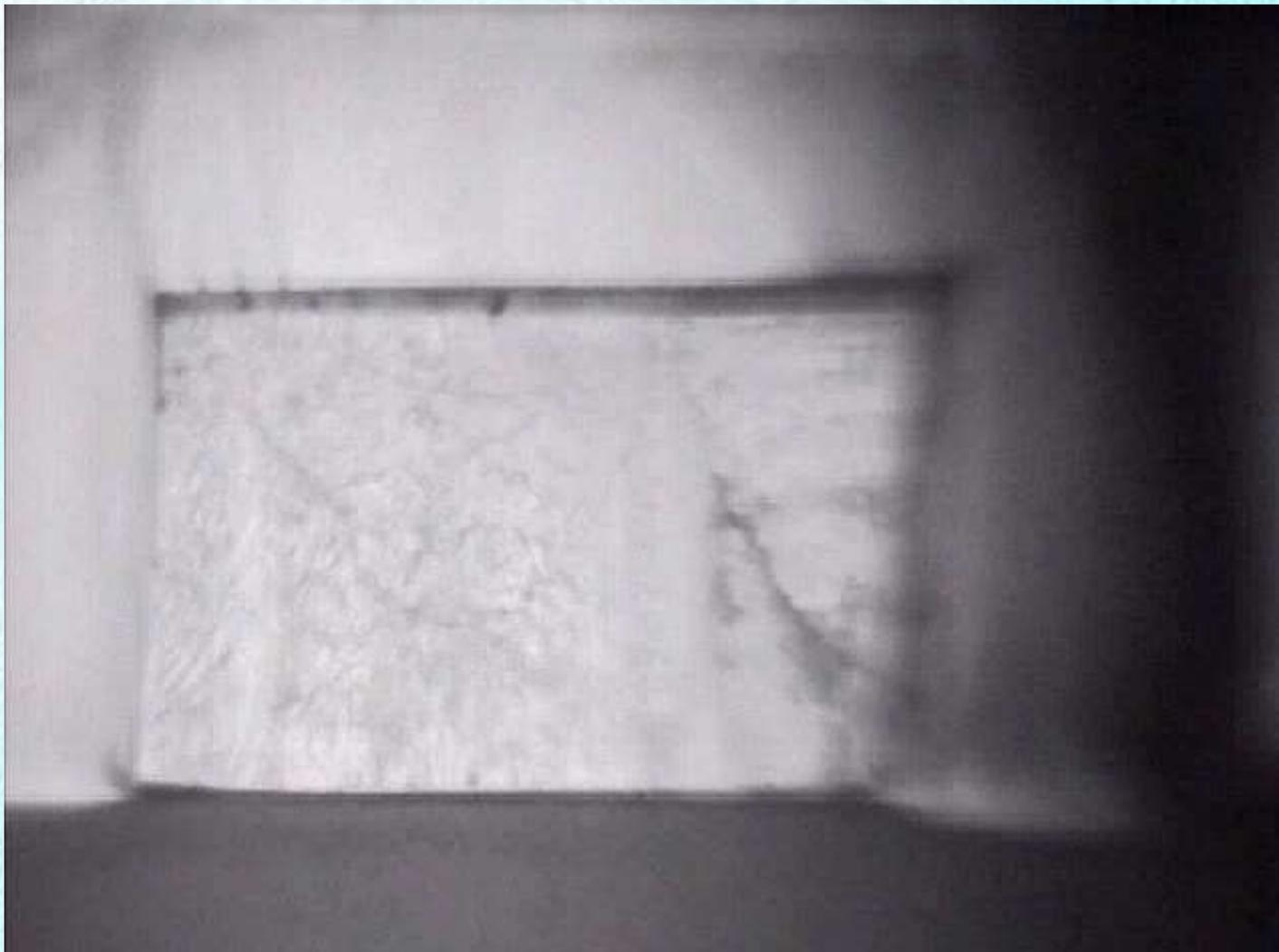


1. Initial polymer surface

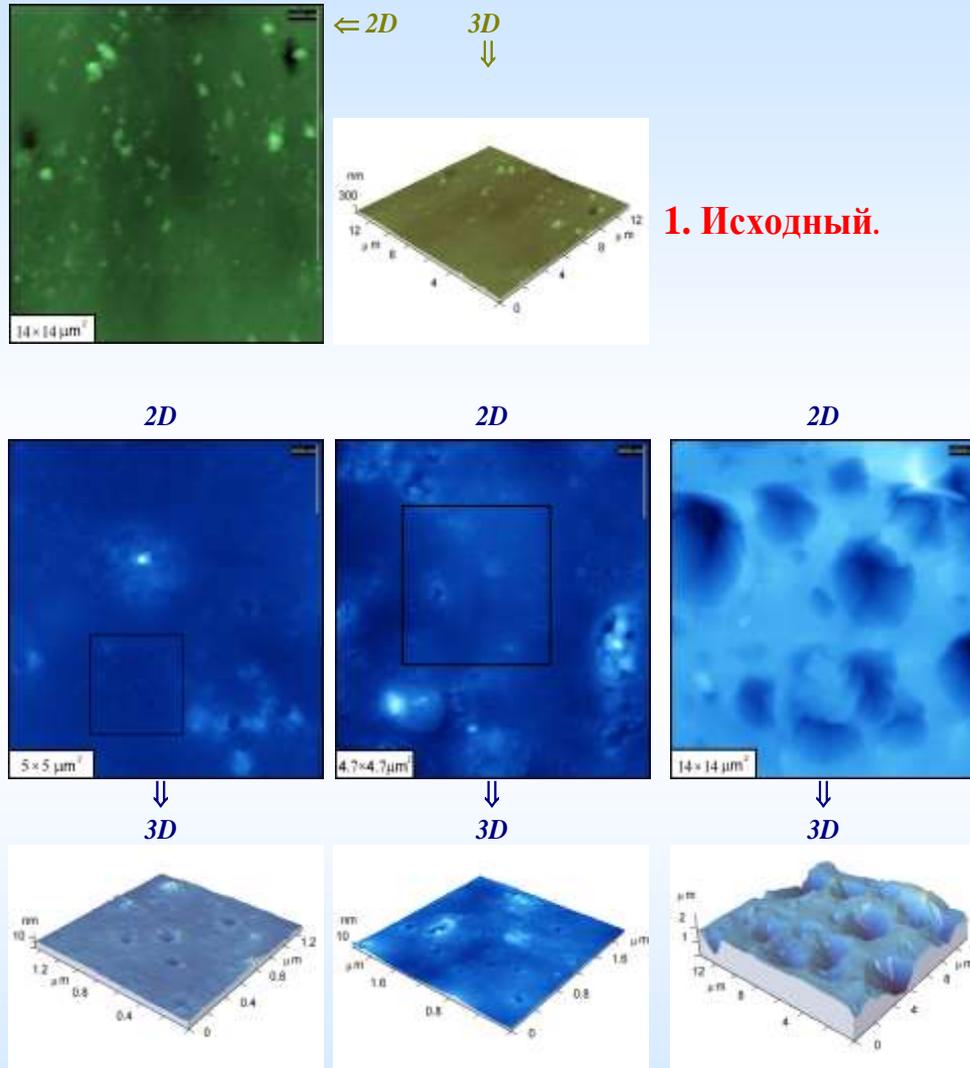
2. Polymer surface after exposure in sc-CO₂

3. Surface of cleavage of polymer after exposure in sc-CO₂

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ: наблюдение десорбции CO_2 из ПБМА



ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПБМА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В СК-CO₂. АСМ-ИЗУЧЕНИЕ



1. Исходный.

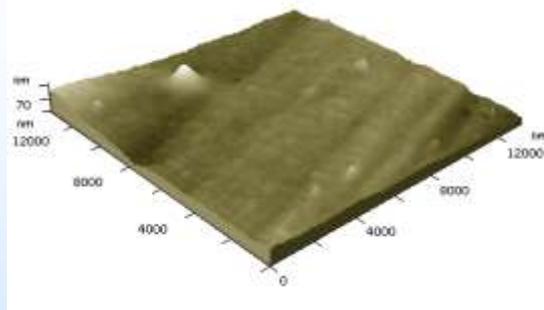
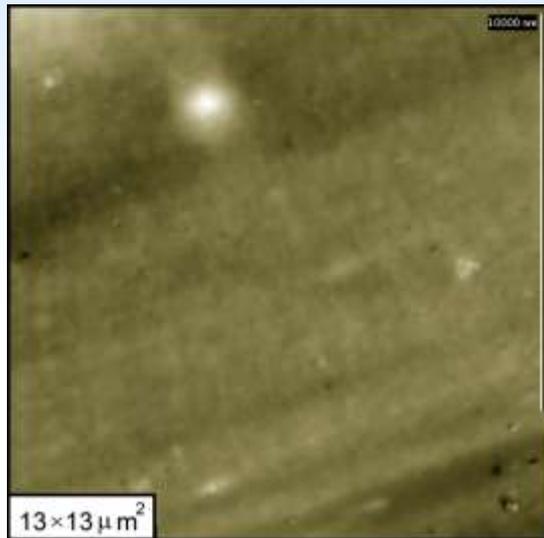
Характеристики пор:

диаметр: 100–300 nm
глубина: 10–30 nm

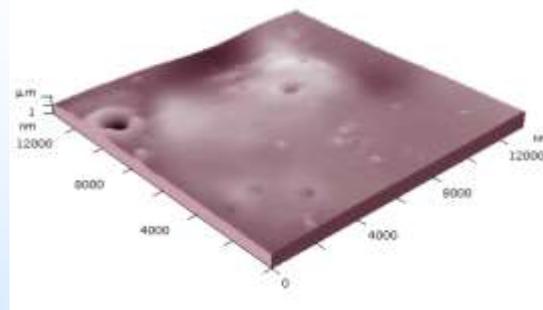
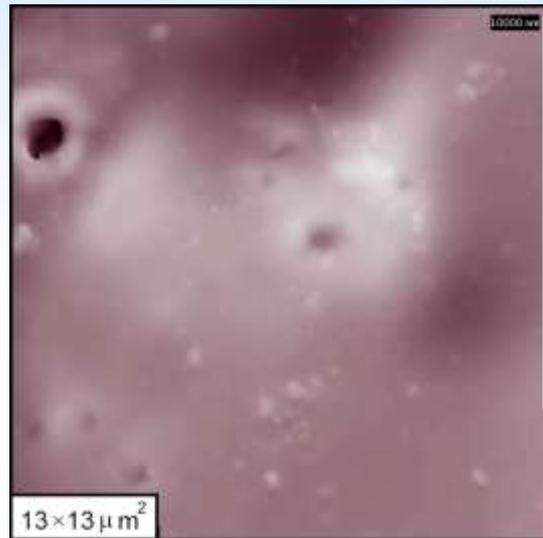
диаметр до 5 μm
глубина до 2 μm

2. После экспозиции в СК-CO₂ АСМ выявляет поры различного диаметра и глубины.

Формирование пор в ПБМА под действием СК CO₂



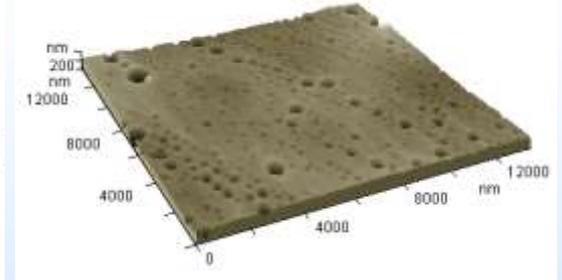
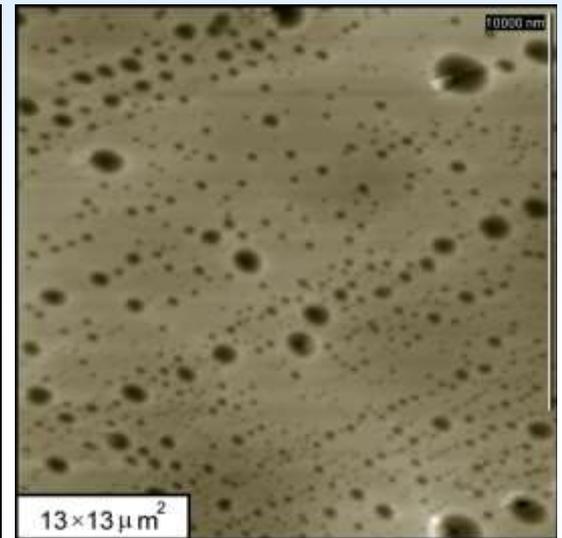
Control



Exposition

0.5h, 38°C, 80 bar

$N \sim 1-5 / 10 \mu\text{m}^2$, $\varnothing \sim 0.2-1 \mu\text{m}$,
 $h \sim 20-700 \text{ nm}$

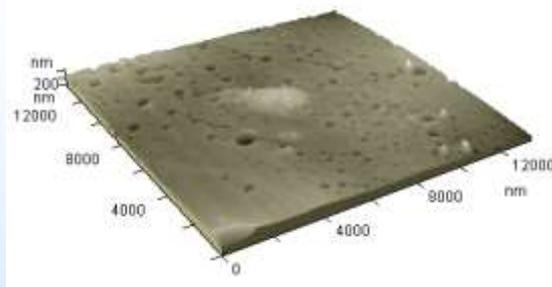
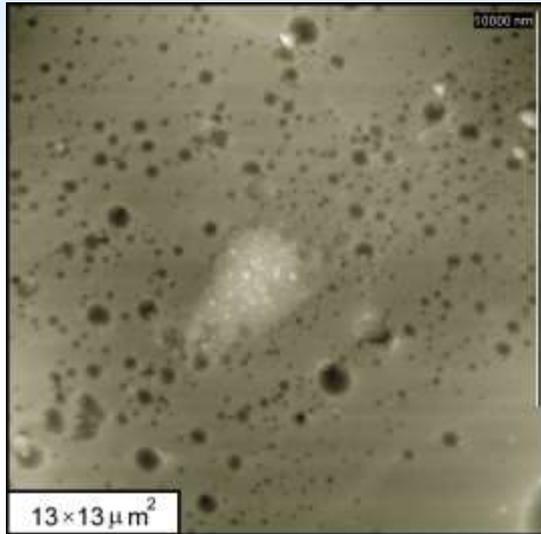


Exposition

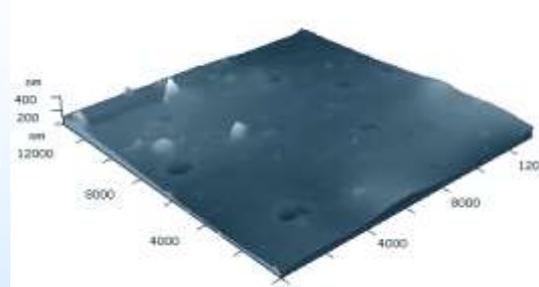
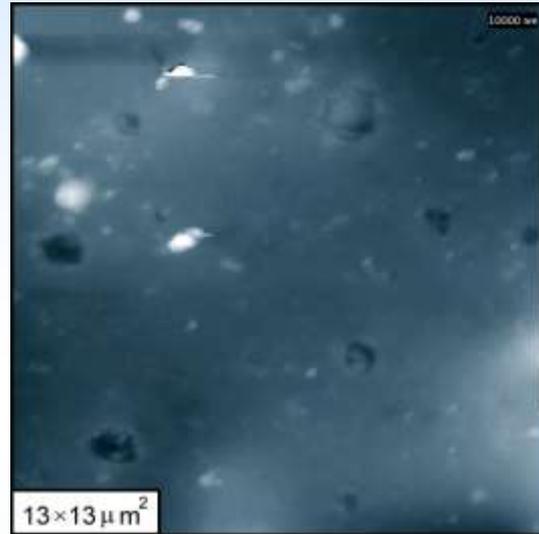
0.5h, 38°C, 150 bar

$N > 1000 / 10 \mu\text{m}^2$, $\varnothing \sim 0.2-2 \mu\text{m}$,
 $h \sim 1-100 \text{ nm}$

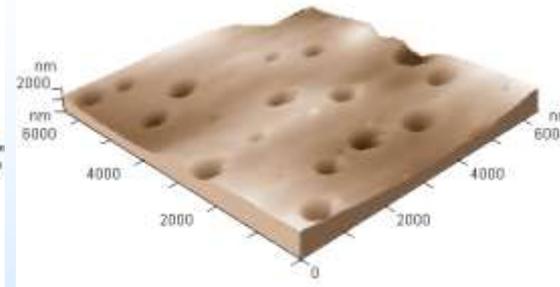
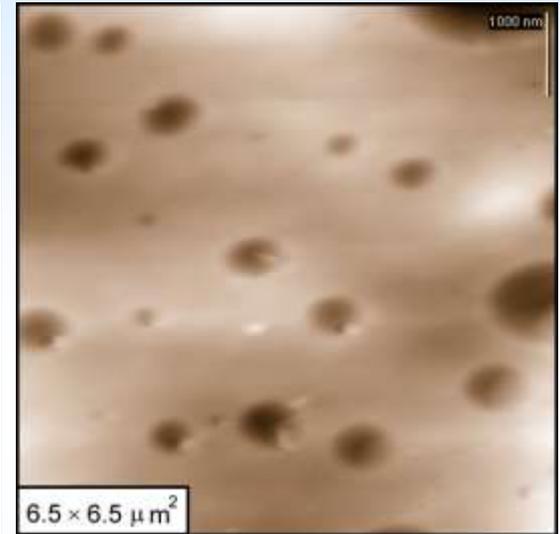
Формирование пор в ПБМА под действием СК CO₂



Exposition
0.5h, 38°C, 150 bar
N > 1000 / 10 μm², Ø ~ 0.2–2 μm,
h ~ 1–100 nm

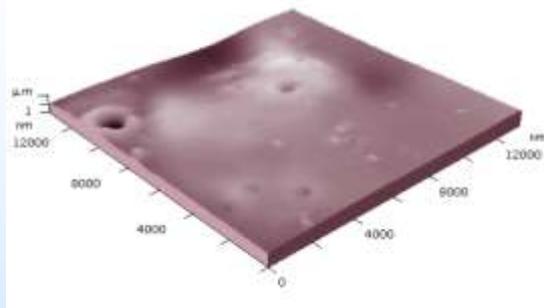
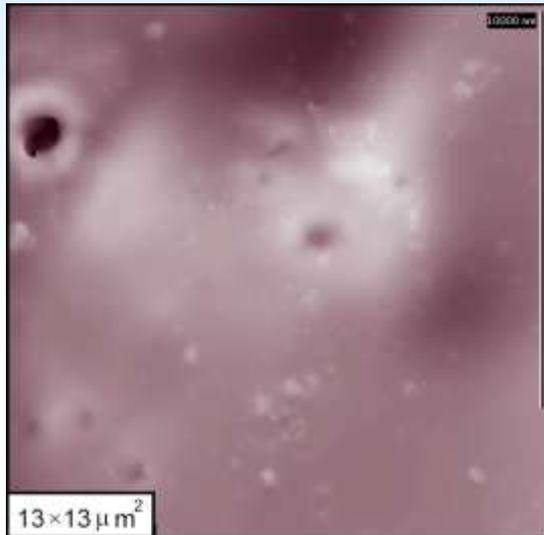


Exposition
2h, 38°C, 200 bar
N ~ 3–10 / 10 μm², Ø ~ 0.2–2 μm,
h ~ 20–100 nm

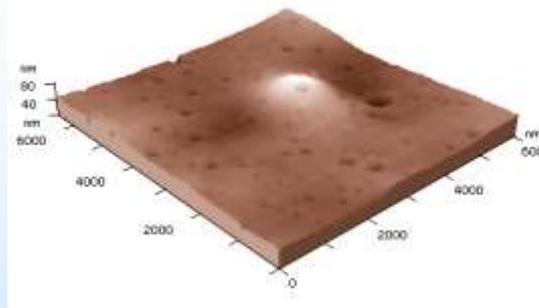
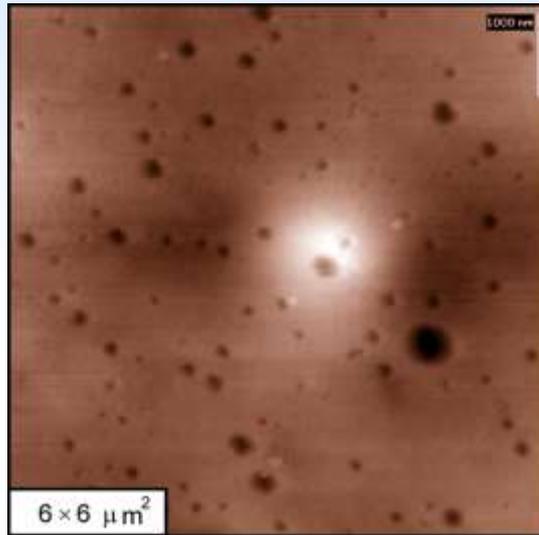


Exposition
0.5h, 38°C, 250 bar
N ~ 10–30 / 10 μm², Ø ~ 0.2–2 μm,
h ~ 30–60 nm

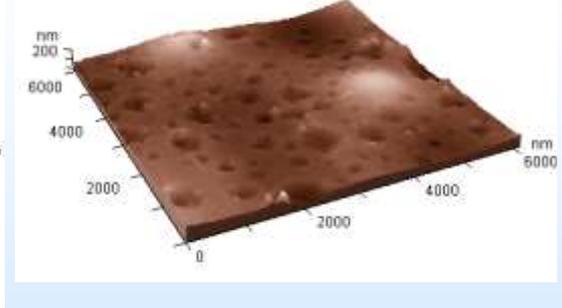
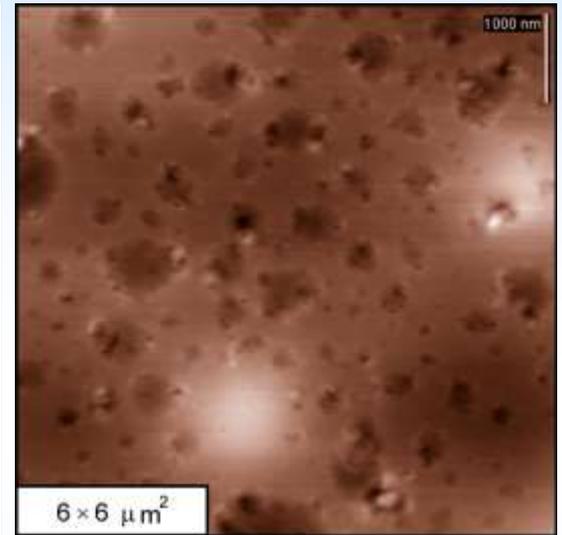
Формирование пор в ПБМА под действием СК CO₂



Exposition
0.5h, 38°C, 80 bar
N ~ 1–5 / 10 μm², Ø ~ 0.2–1 μm,
h ~ 20–700 nm

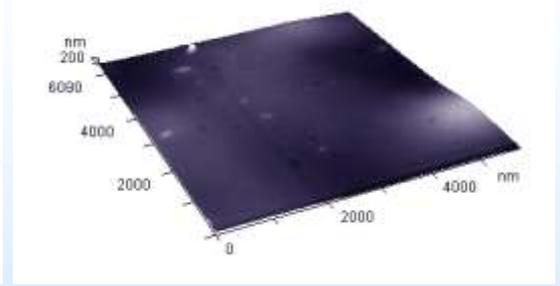
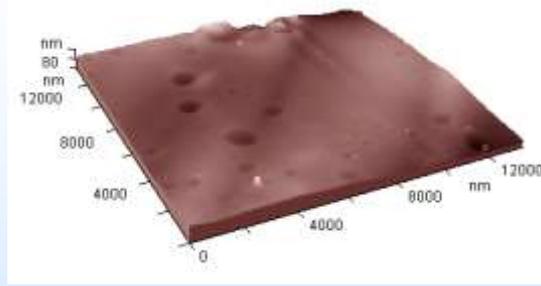
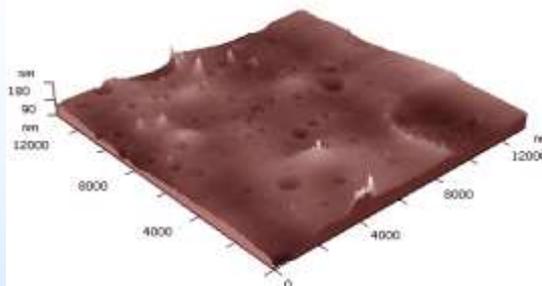
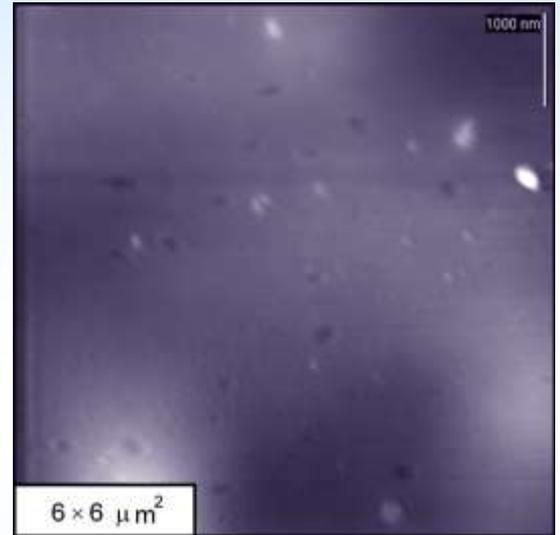
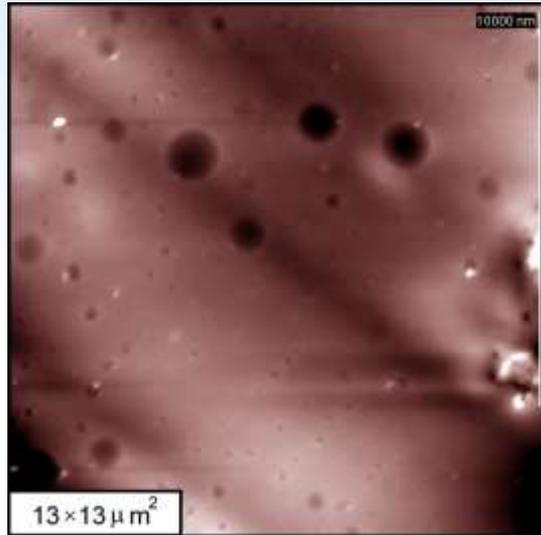
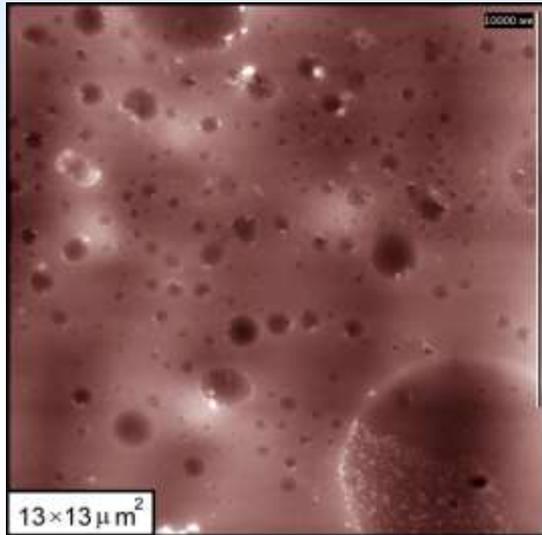


Exposition
0.5h, 50°C, 80 bar
N ~ 40–400 / 10 μm², Ø ~ 0.05–1 μm,
h ~ 1–100 nm



Exposition
0.5h, 50°C, 80 bar
N ~ 40–400 / 10 μm², Ø ~ 0.05–1 μm,
h ~ 1–100 nm

Формирование пор в ПБМА под действием СК CO₂



Exposition

0.5h, 70°C, 80 bar

N ~ 30–200 / 10 μm², Ø ~ 0.05–2 μm,
h ~ 1–100 nm

Exposition

0.5h, 70°C, 80 bar

N ~ 30–200 / 10 μm², Ø ~ 0.05–2 μm,
h ~ 1–100 nm

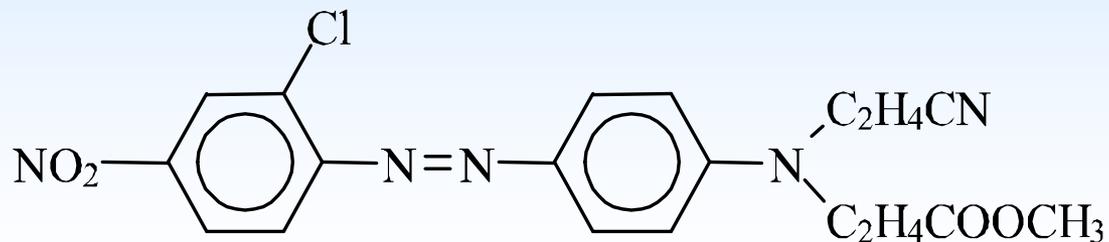
Exposition

1.5h, 90°C, 80 bar

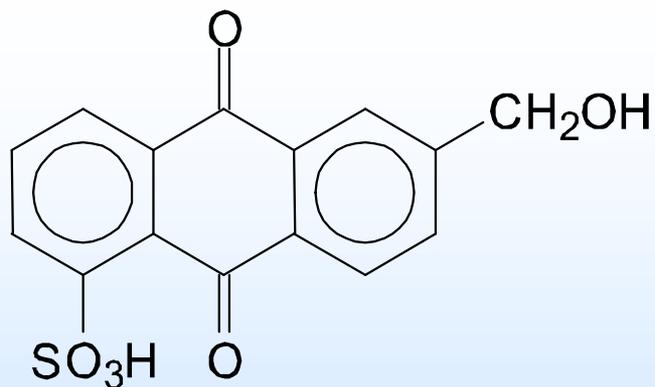
N ~ 10–30 / 10 μm², Ø ~ 0.05–0.2 μm,
h ~ 1–10 nm

Импрегнация полимеров красителями

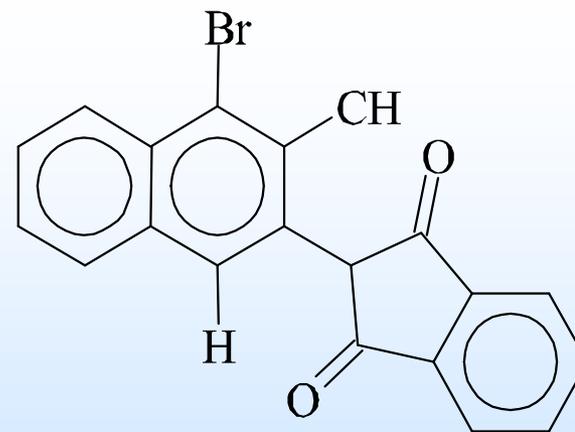
Растворимые в СК CO₂ красители



Disperse red 54



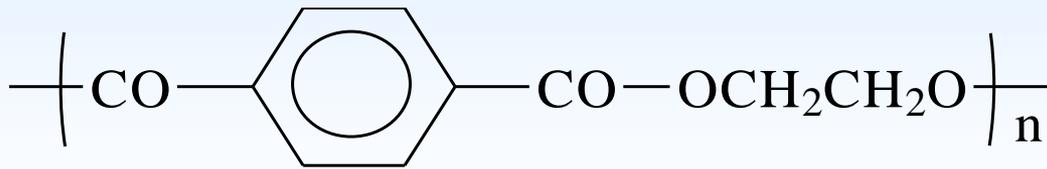
Disperse blue 5



Disperse yellow 64

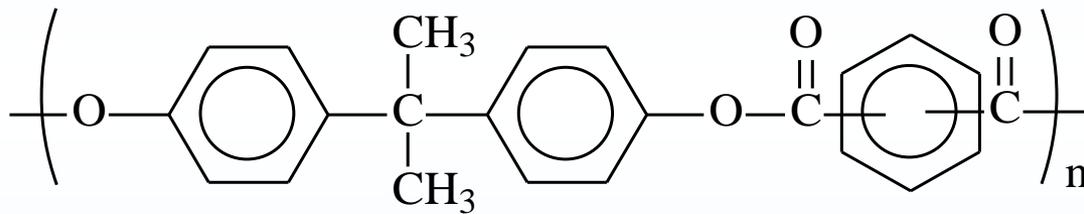
Импрегнация полимеров красителями

ряд полимеров



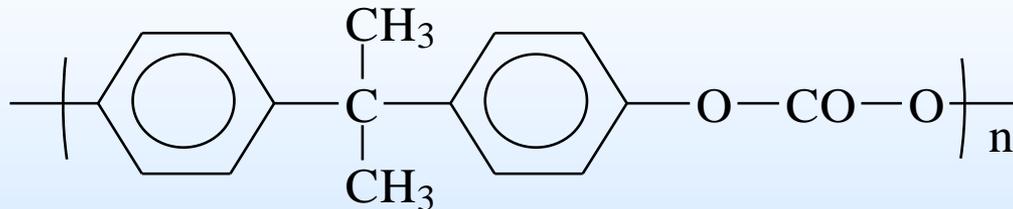
полиэтилентерефталат

PET



полиарилат

PAR



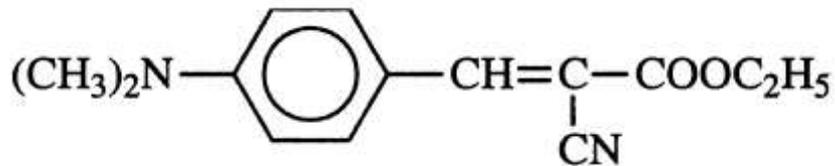
поликарбонат

PC

Импрегнация полимеров красителями

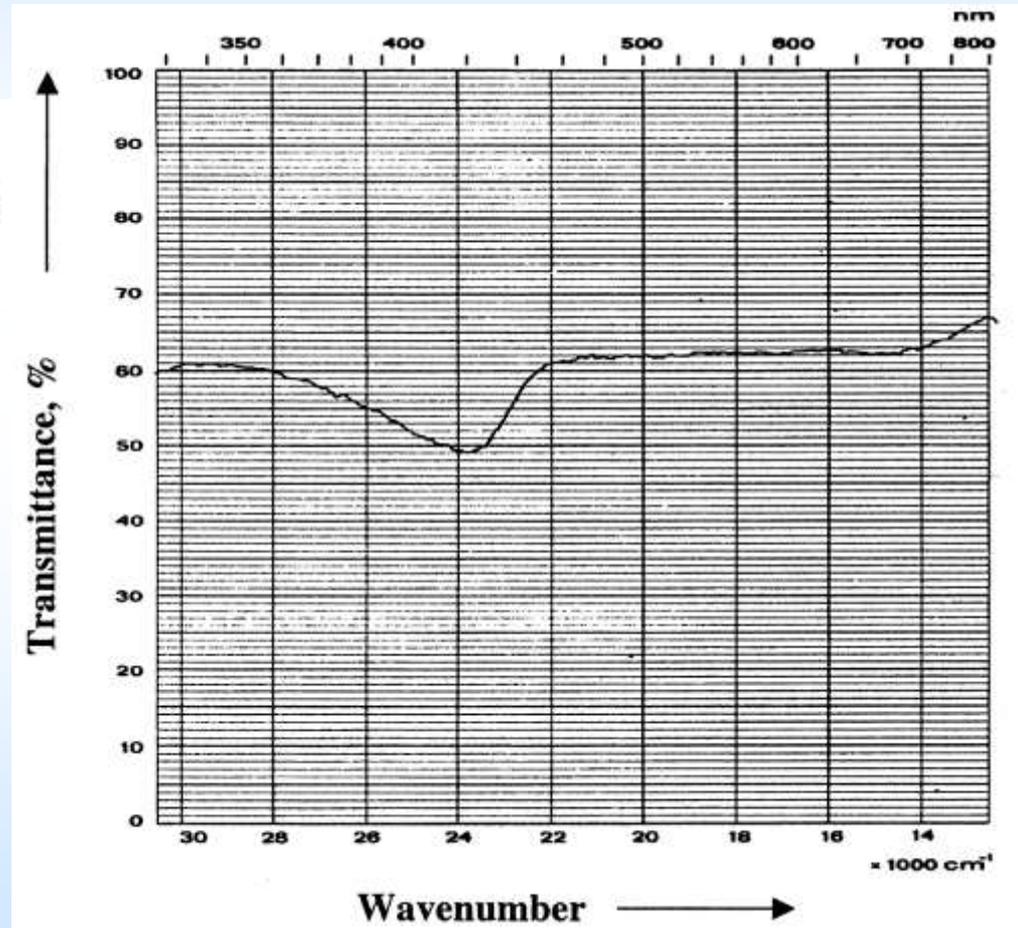
	Disperse Red 54	Disperse Yellow 64	Disperse Blue 5
PAR			
PC			
PET			
	p = 250 bar, T = 100 °C, t = 2 h	p = 250 bar, T = 80 °C, t = 1 h	p = 250 bar, T = 100 °C, t = 2 h

Импрегнация ПС УФ-стабилизатором

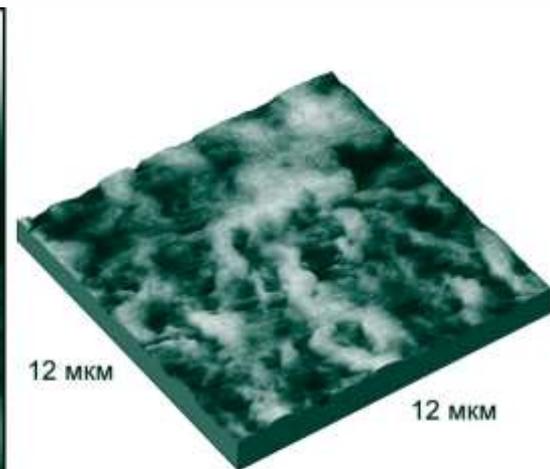
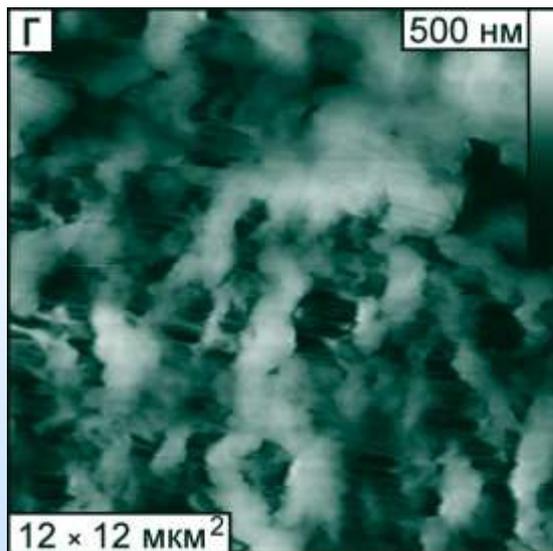
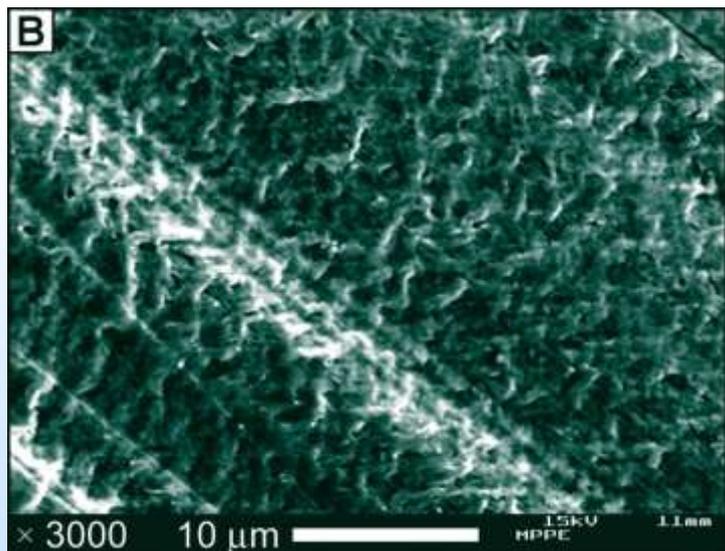
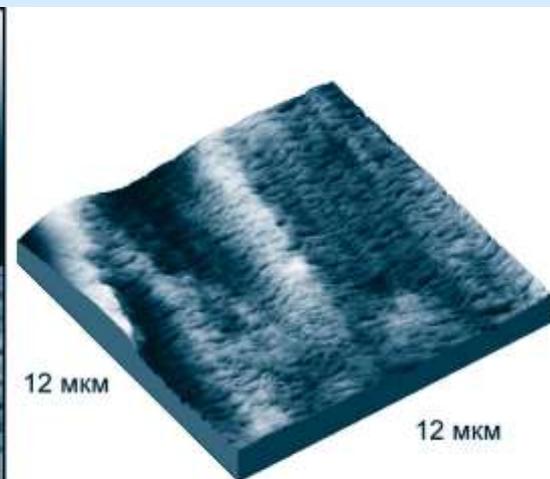
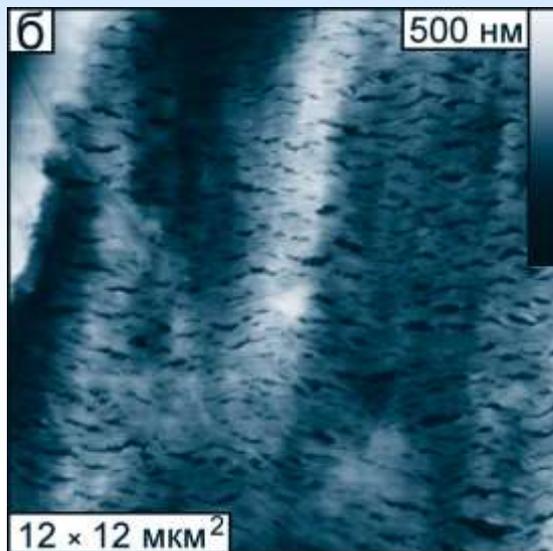
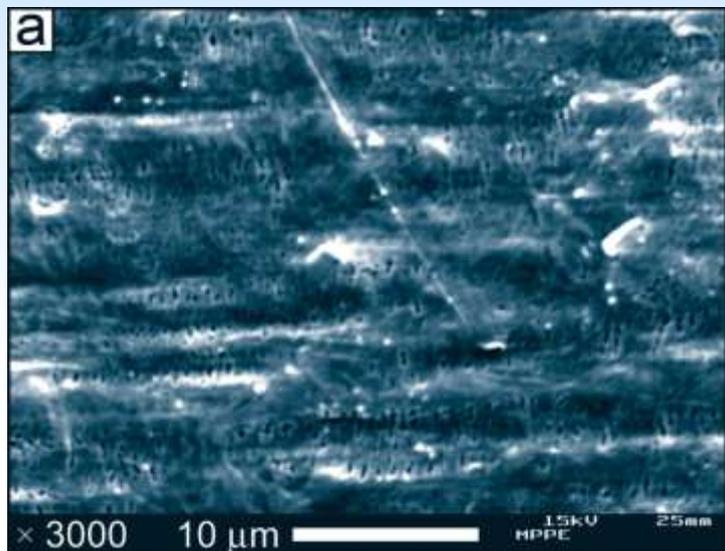


этил-2-циано-3(4-
диметиламинофенил)а
крилат

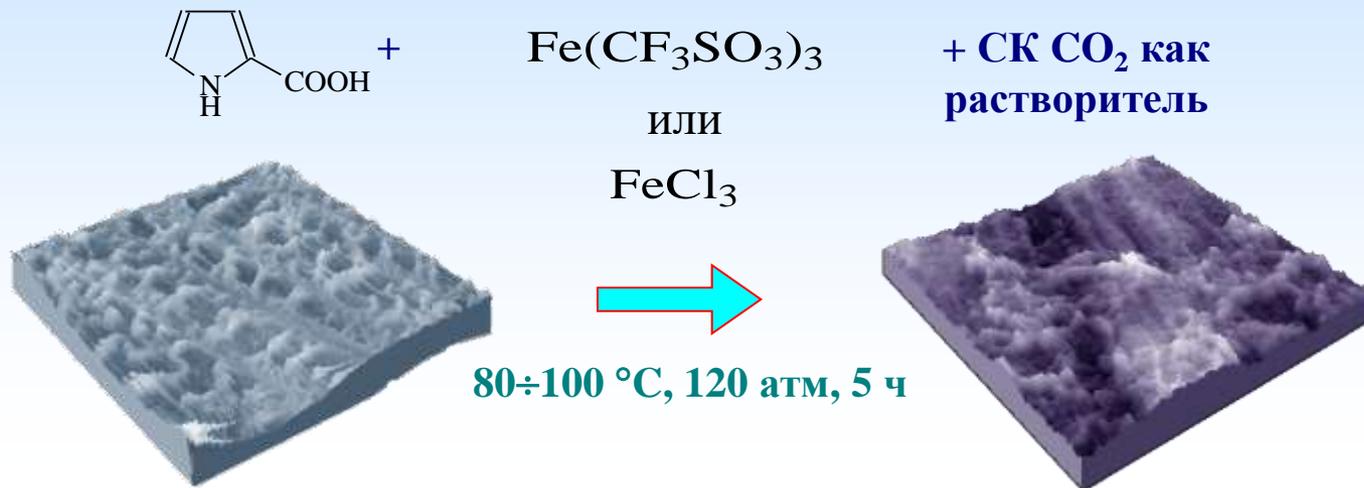
Увеличение срока
службы прозрачных
полимерных
изделий



Микропористый полиэтилен

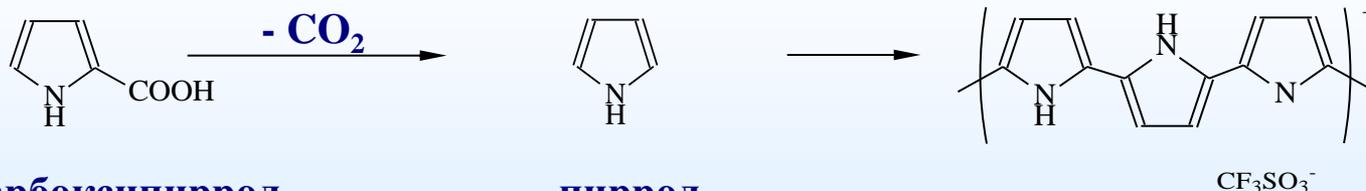


Композит на основе полипиррола и микропористого ПЭ



микропористый ПЭ
поры $0.15\div 0.45$ мкм

Композит
полипиррола и
микропористого ПЭ



2-карбокспиррол

пиррол

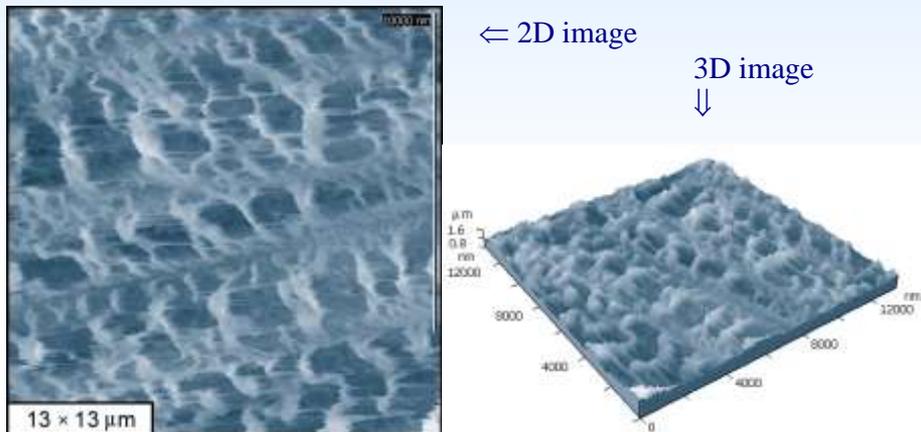
полипиррол

декарбоксилирование

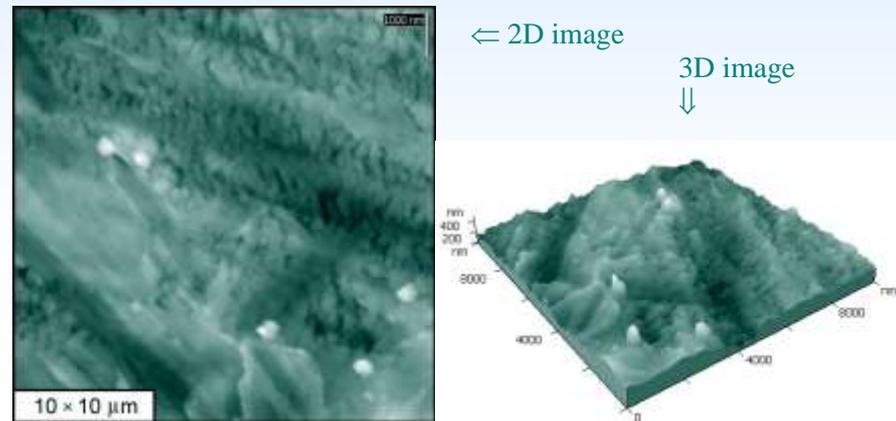
полимеризация пиррола

Результат импрегнации микропористого ПЭ в СК CO₂

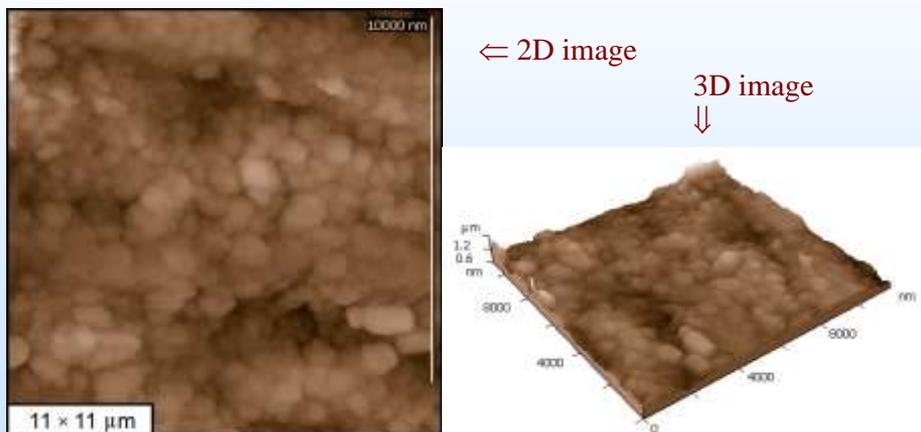
1. Initial surface of microporous HDPE



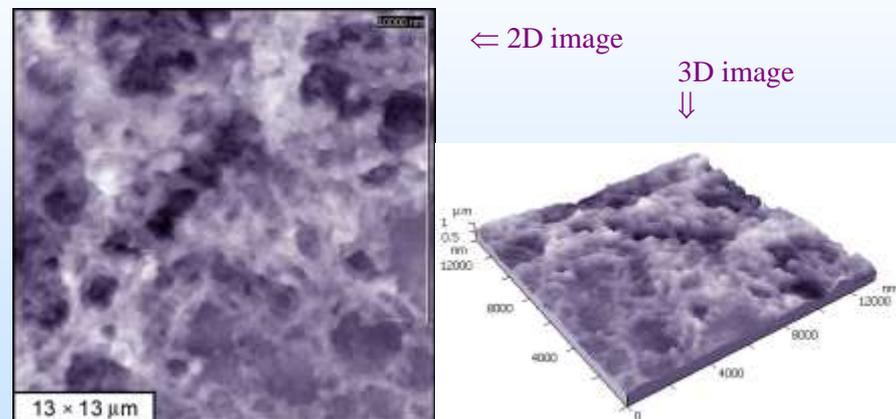
3. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO₂ with polymer AF-2400 (Dupont)



2. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO₂ with acrylonitrile and subsequent polymerization



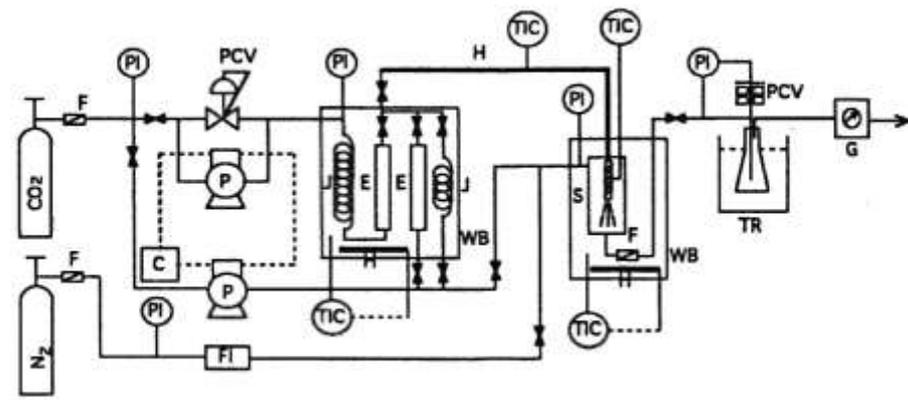
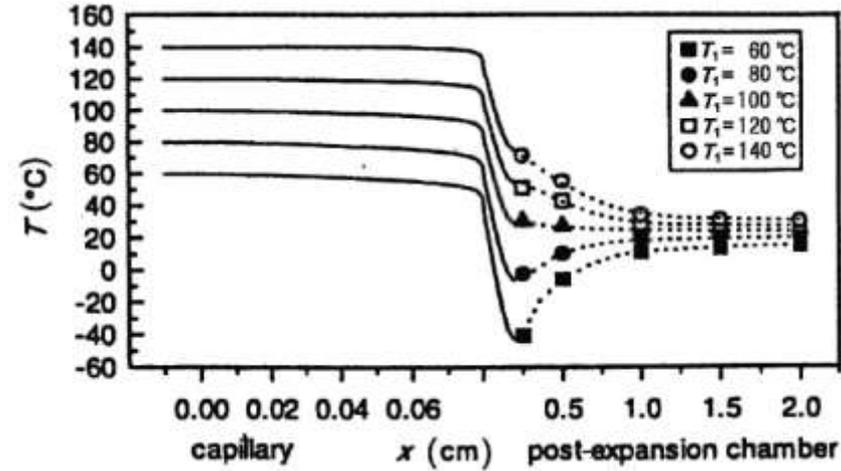
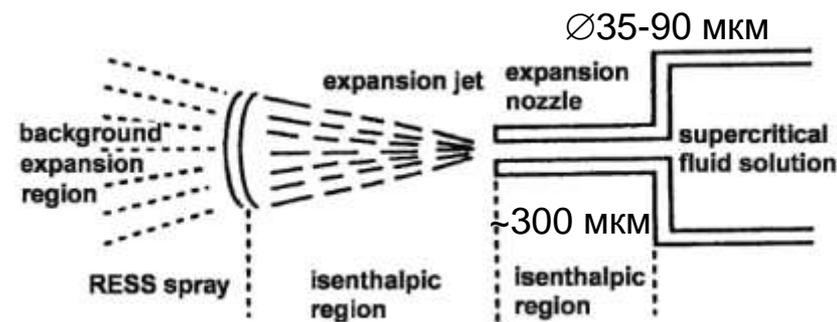
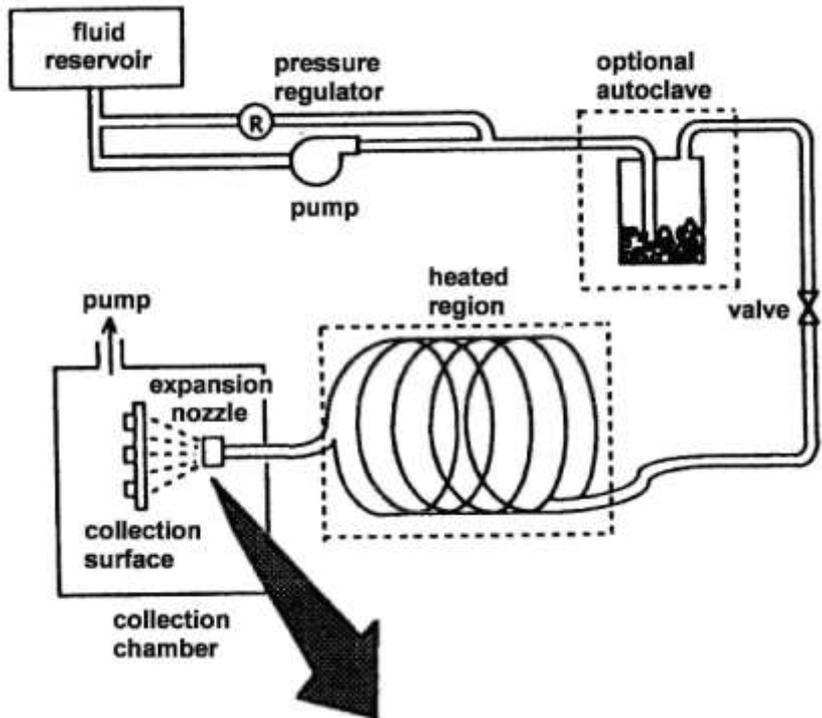
4. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO₂ with 2-carboxypyrrole, decarboxylation and subsequent pyrrole polymerization



Микронизация в ск CO_2

- Метод RESS

Метод RESS



С – охладитель, Е – уравнивающая ячейка, F – фильтр, F1 – измеритель потока, G – измеритель расхода газа, H – нагреватель, J – преднагрев, P – насос, PCV – регулятор давления, P1 – манометр, S – ячейка RESS, TIC контроллер температуры, TR – ловушка, WB термостат

Модификации метода RESS

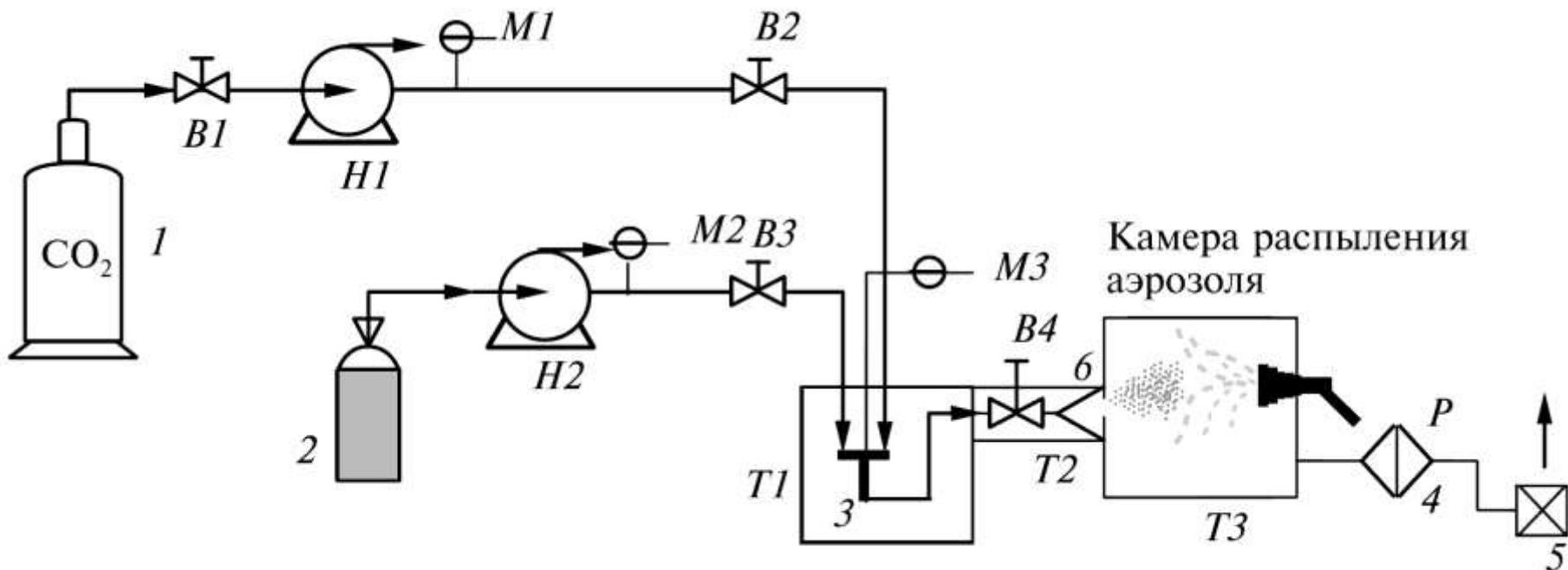
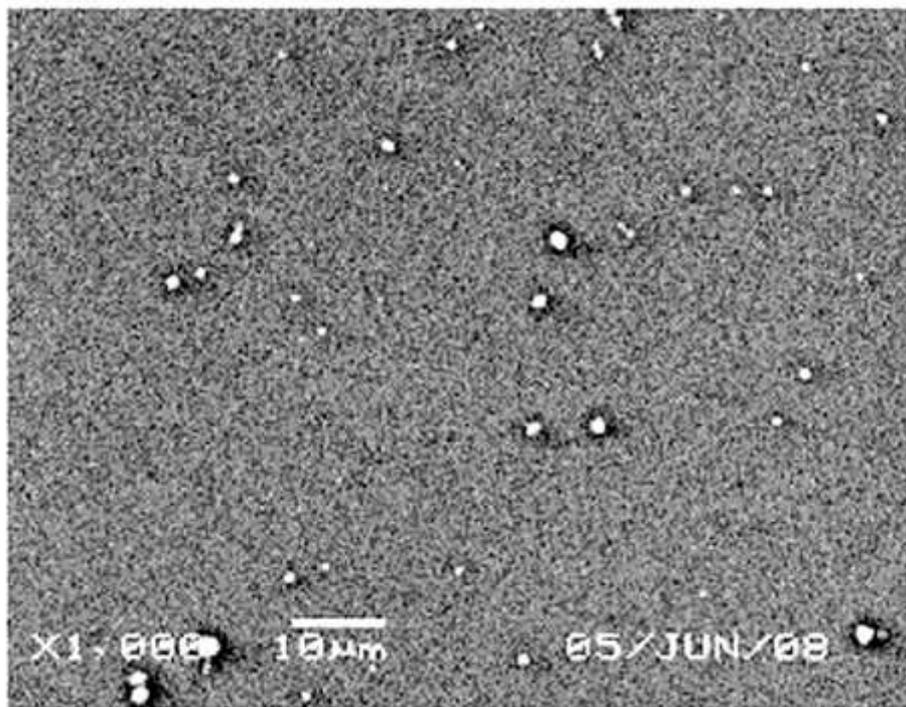
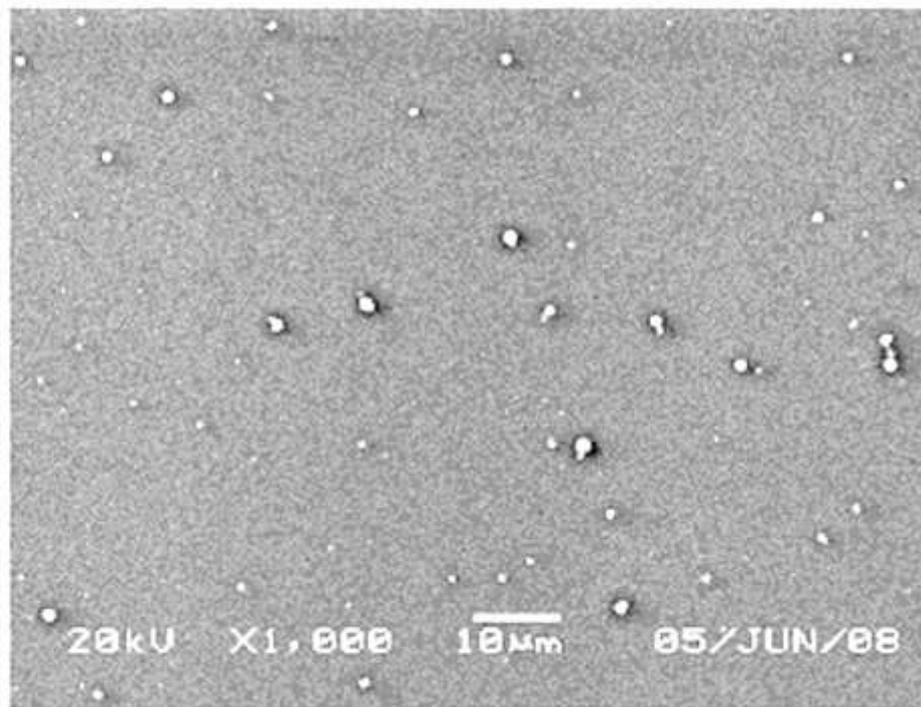


Схема установки для микронизации белков по методу SAA (supercritical assisted atomization)

Результаты микронизации белков

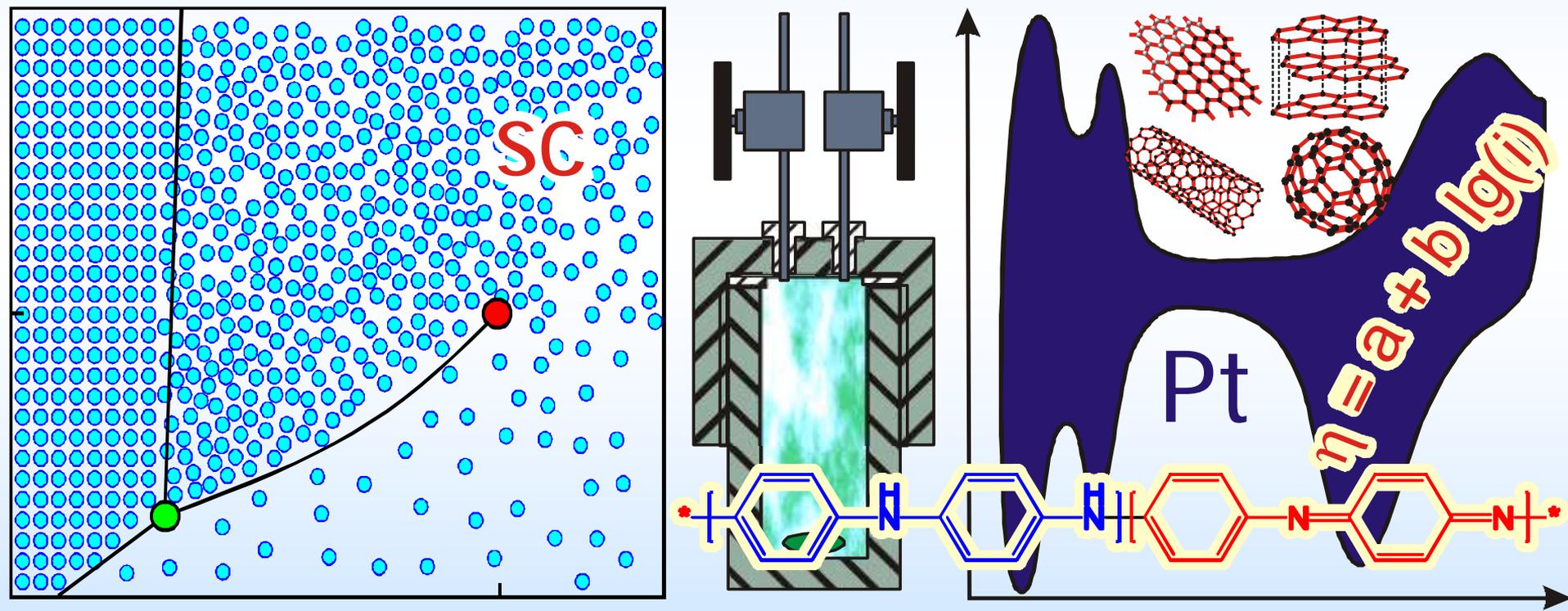


трипсин



ЛИЗОЦИМ

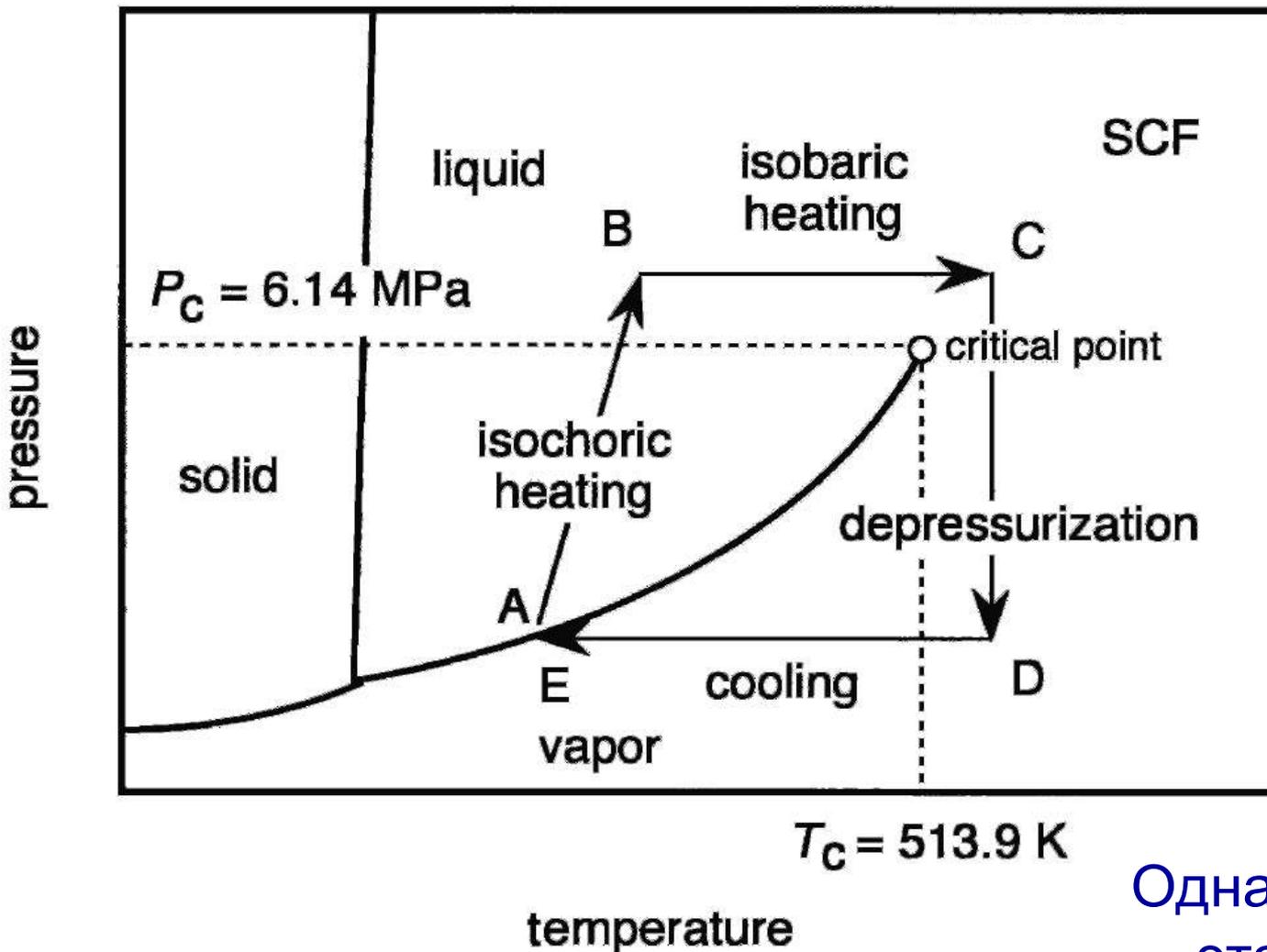
СК CO₂ как среда обработки/получения материалов для электрохимических приложений



Модификация материалов в жидких средах

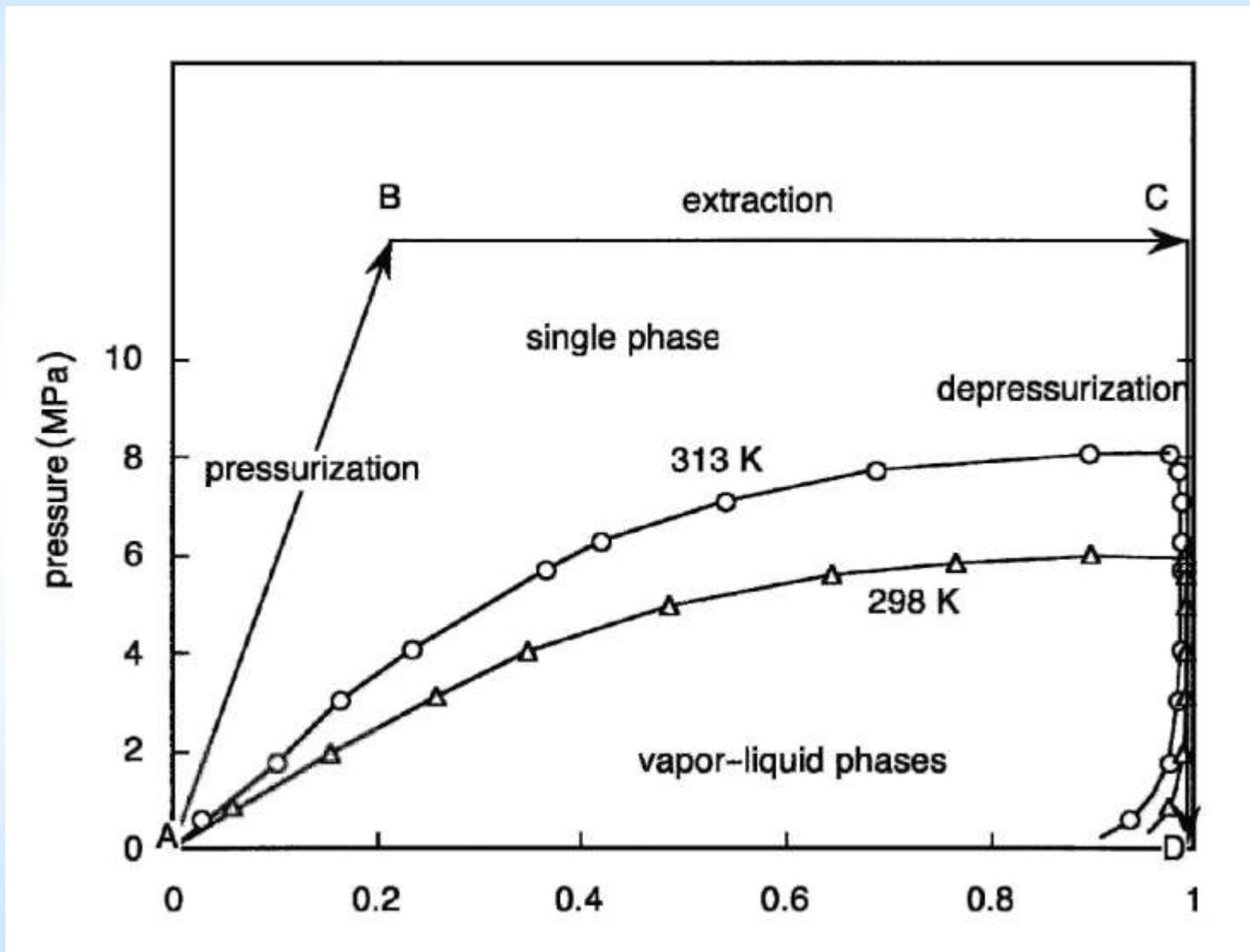
- формирование аэрогелей
- нанесение покрытий

Сверхкритическая сушка аэрогелей



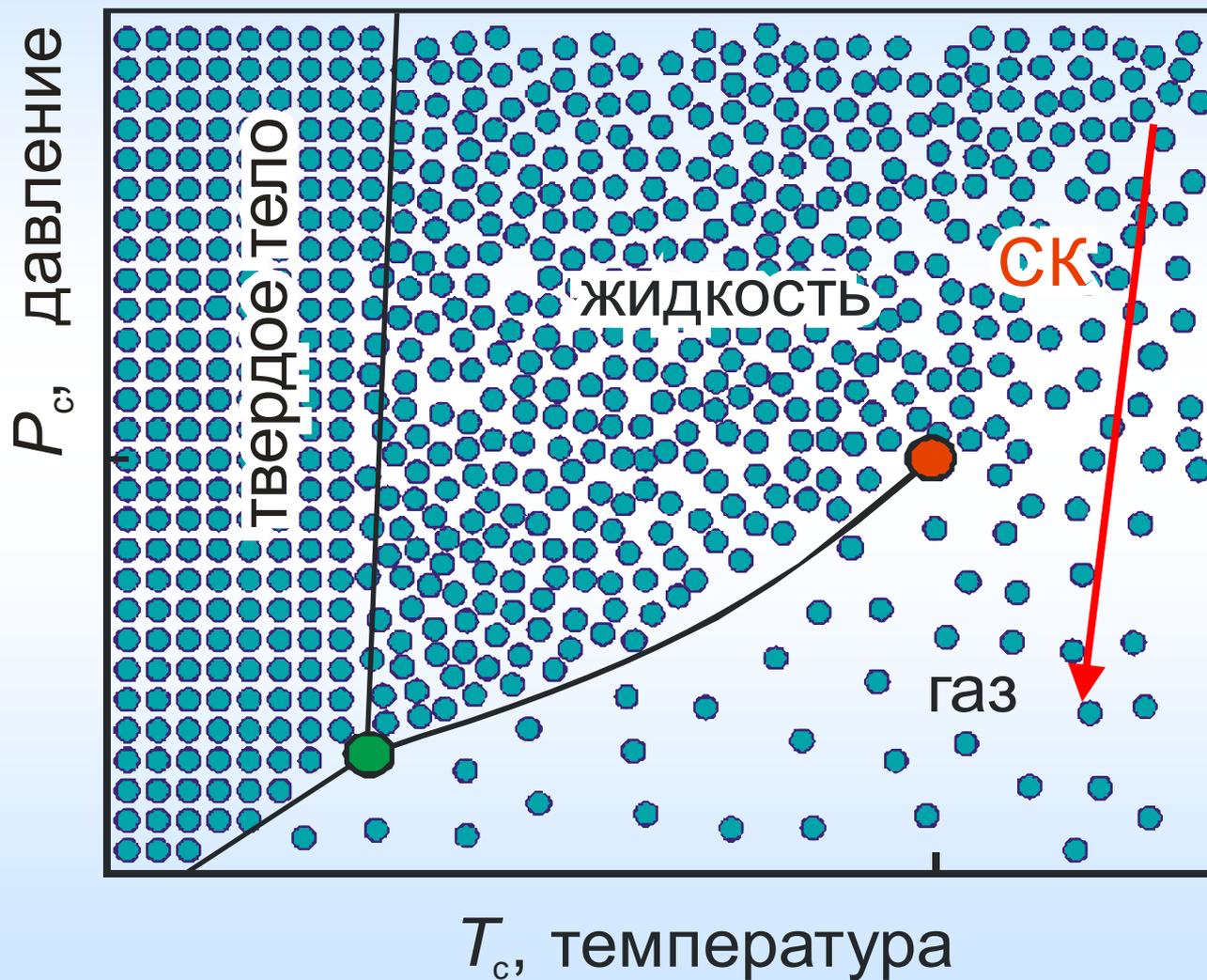
Одна фаза:
этанол

Сверхкритическая сушка аэрогелей



Две фазы: замена метанола на CO_2

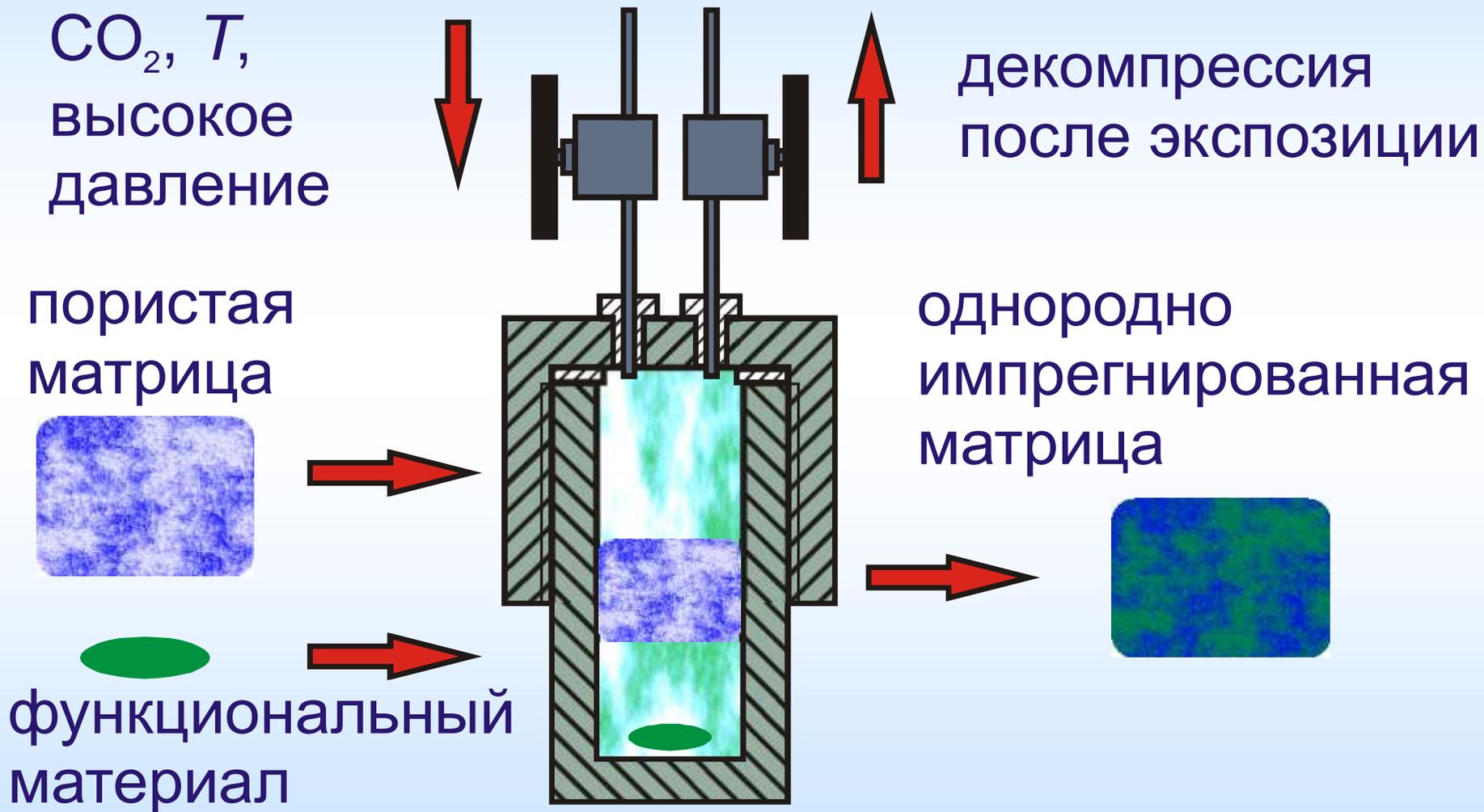
Фазовая диаграмма CO₂



- Критическая точка:
 $T_c = 31.1^\circ\text{C}$,
 $P_c = 73.8 \text{ атм}$

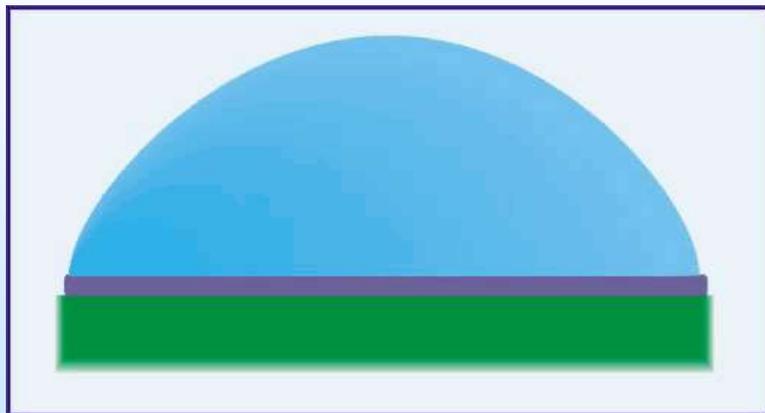
Прямой перевод из СК состояния в газовое без формирования жидкости

Схема прямого осаждения из СК CO_2



Преимущества СК CO₂ как растворителя в процессах нанесения материалов на подложку

- Растворитель для многих органических соединений и некоторых полимеров
- **Не является жидкостью** (нет жидкой фазы при нормальных условиях, нет высыхающих капель, нет перемещений трехфазной границы, нет влияния капиллярных сил и сил поверхностного натяжения)
- Низкая вязкость, высокая скорость диффузии

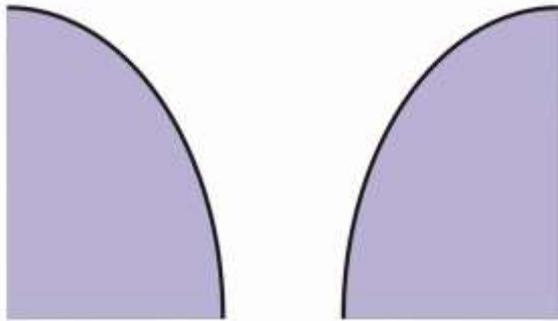


Жидкий растворитель

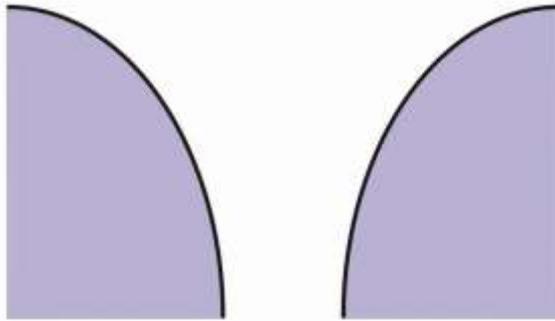


СК растворитель

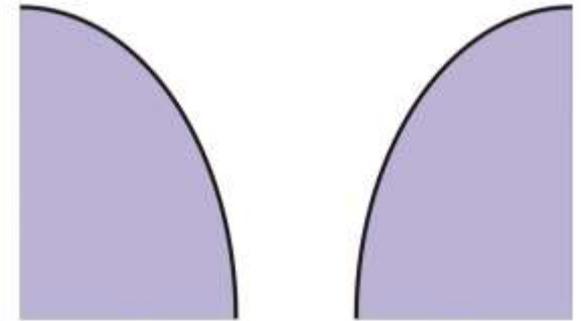
Преимущества СК CO_2 как растворителя в процессах осаждения материалов



Пористая структура, жидкий растворитель, несмачивание

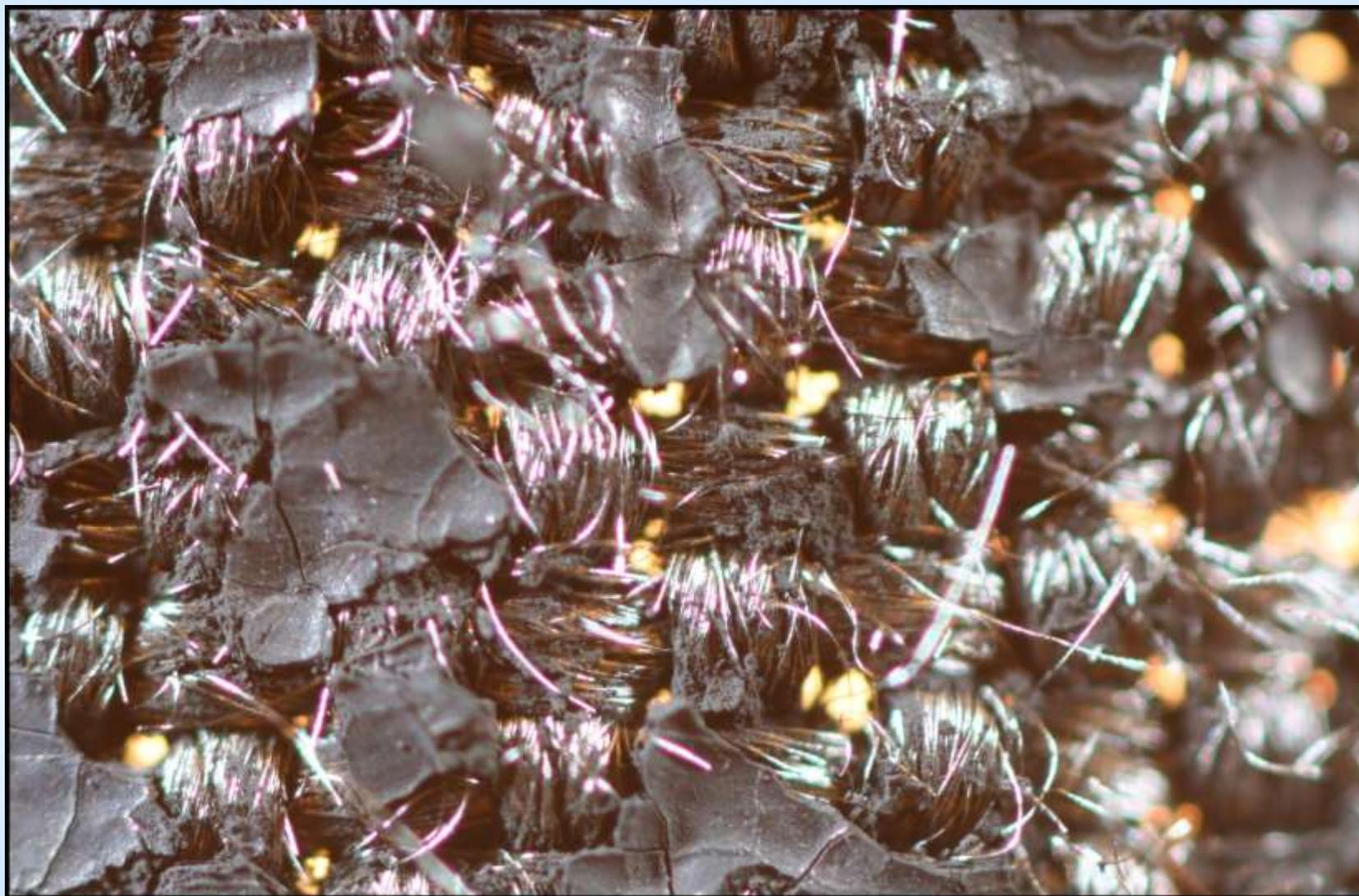


Пористая структура, жидкий растворитель, смачивание



Пористая структура, СК растворитель, абсолютное смачивание без капиллярных сил

Электроды ТЭ: ГДС + АС



4.5
×
3
mm

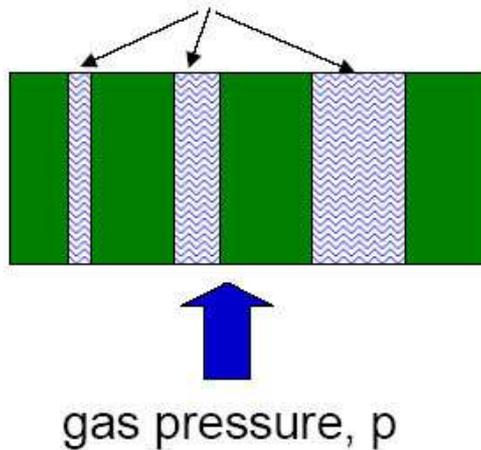
Углеродная ткань + напыленная дисперсия частиц PTFE и Pt @ C

Методы исследования пористых сред

Метод точки пузырька

Bubble Point

Pores filled with wetting liquid, $\Theta = 0$

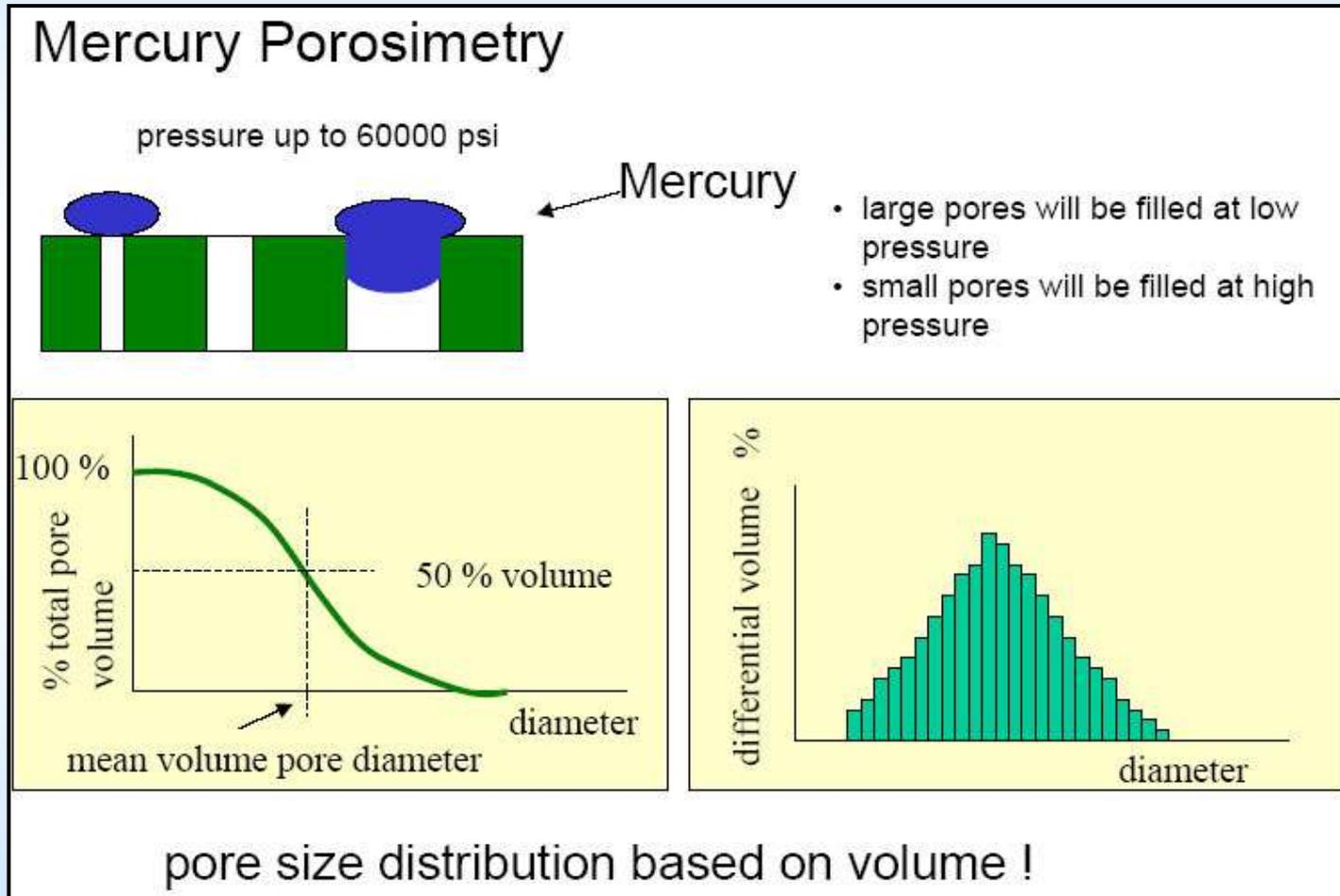


When the gas pressure of one side of the sample is gradually increased, at a critical value of the pressure the gas empties the largest pore in the sample and starts to flow through the sample. This pressure is called the bubble point pressure. The corresponding bubble point pore diameter is calculated according to:

$$D = 4 \gamma_{l/g} \cos \Theta / p$$

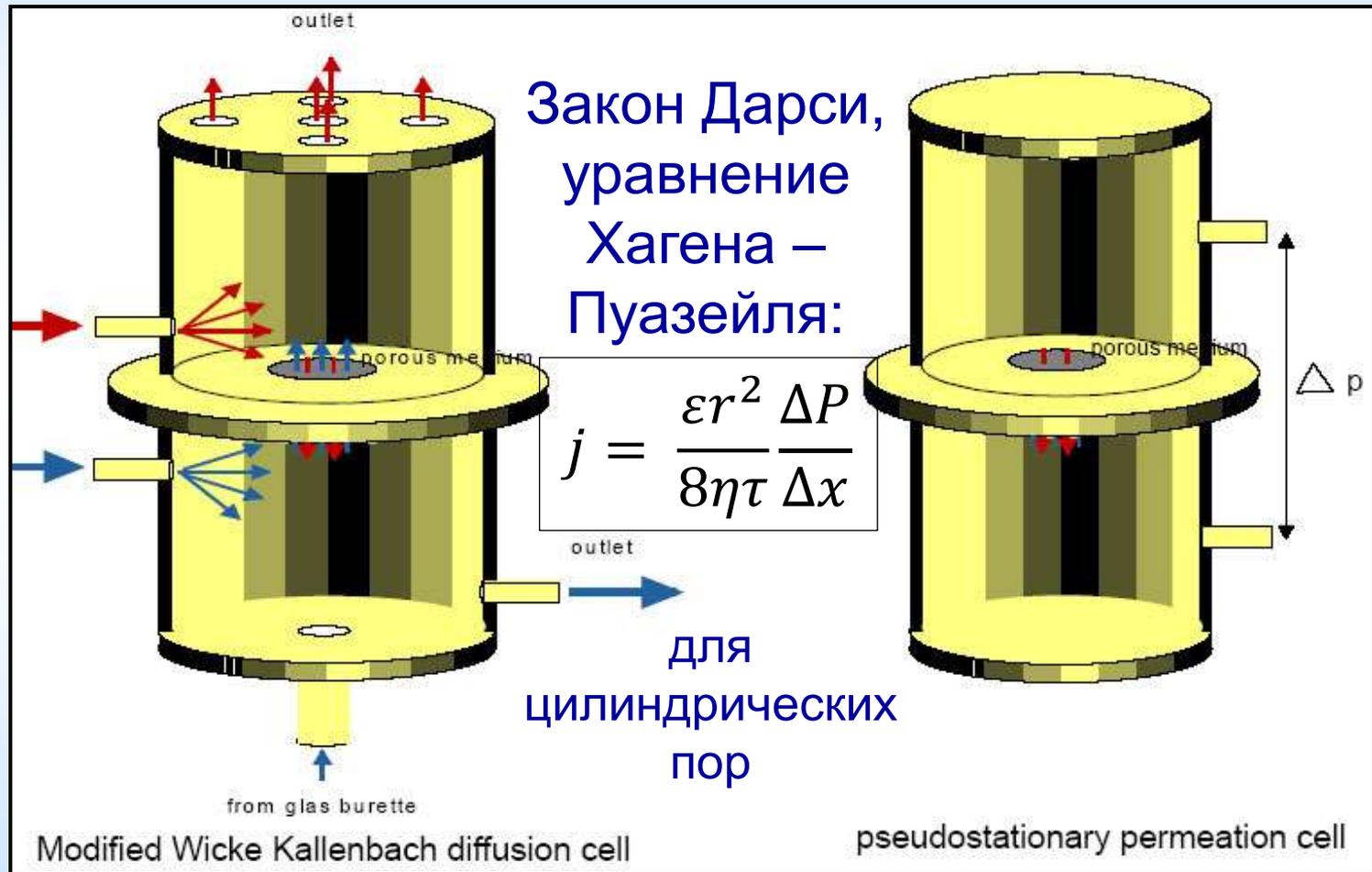
D: diameter of pore
 γ : surface tension

Метод ртутной порометрии



Капиллярный контакт, метод эталонной порометрии

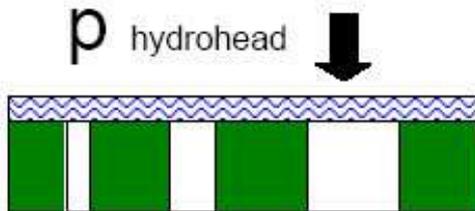
Методы анализа проницаемости



пермопорометрия

Гидронапорный метод

The hydrohead test determines the pressure required to force water into the sample.

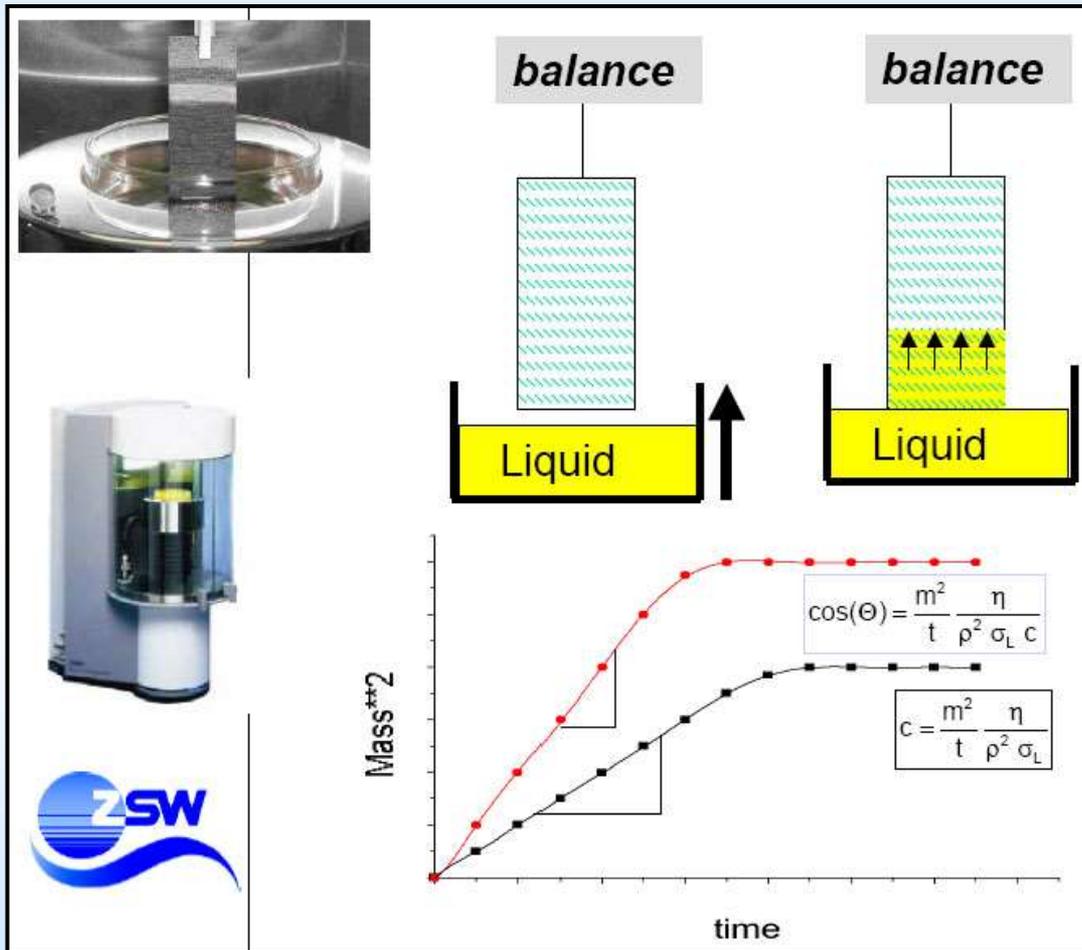


A small amount of water is placed on the sample and the pressure is increased. At a critical pressure the liquid will be pushed into the sample. This pressure is called hydrohead pressure

Liquid permeability:

the permeability of a liquid (wetting, non wetting) in a porous material is measured.

Метод капиллярного всасывания



Измерение краевого угла (смачивания)

contact angle of water on GDLs

TGP-H-120

