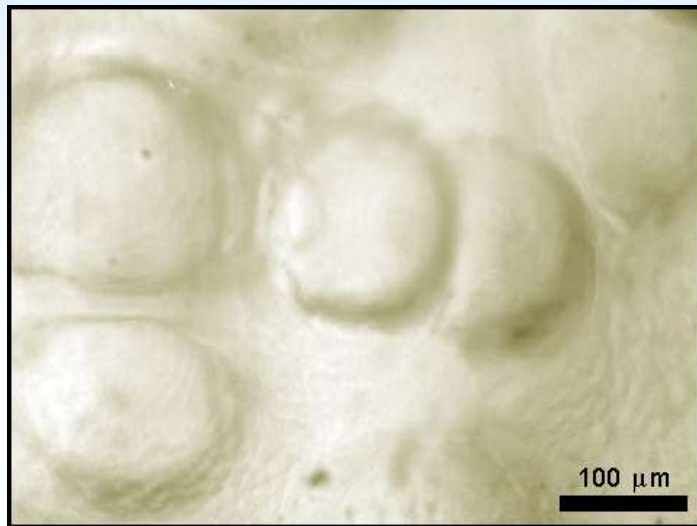


# Модификация полимерных материалов в ск средах

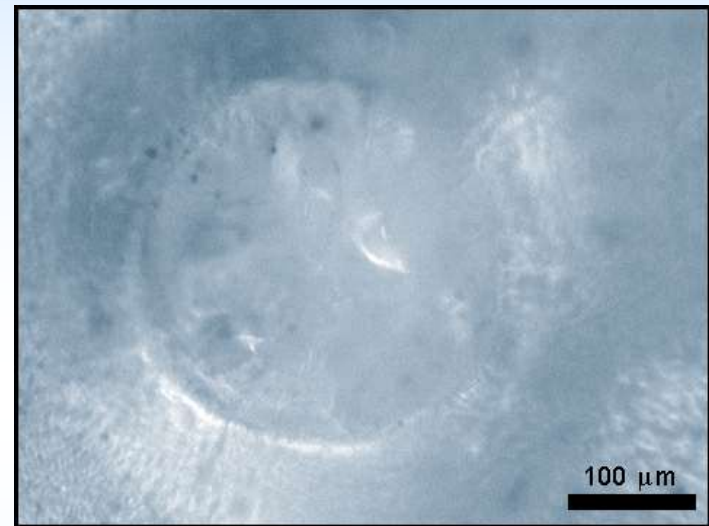
- порообразование,
- импрегнация

# Формирование пор в полимерах под действием СК CO<sub>2</sub>

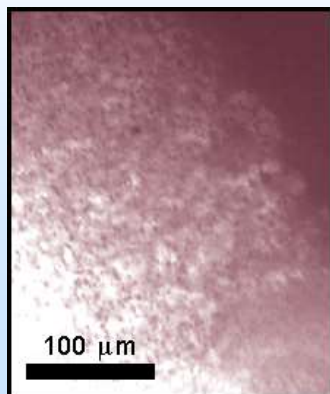


**PBMA,**  
←150 bar &  
90 bar ⇒  
38°C, 2h  
exposition.

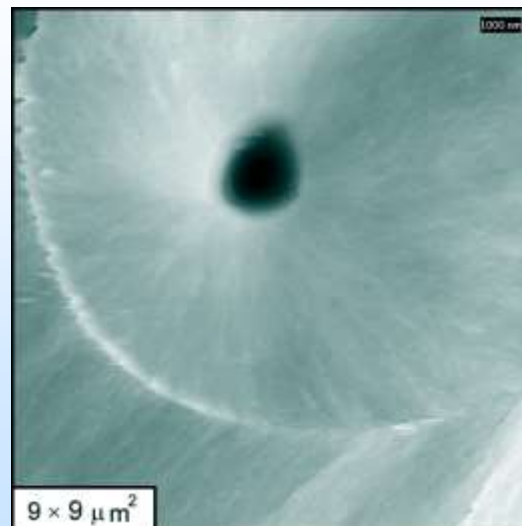
Ex situ  
optical  
microscopy  
observation



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

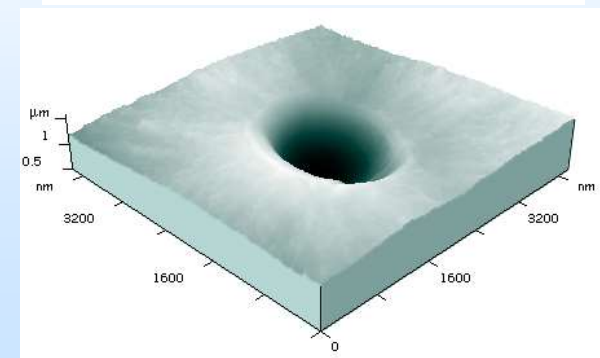


Ex situ  
optical  
microscopy  
observation



Ex situ atomic force microscopy observation.  
← 2D image

3D image  
↓

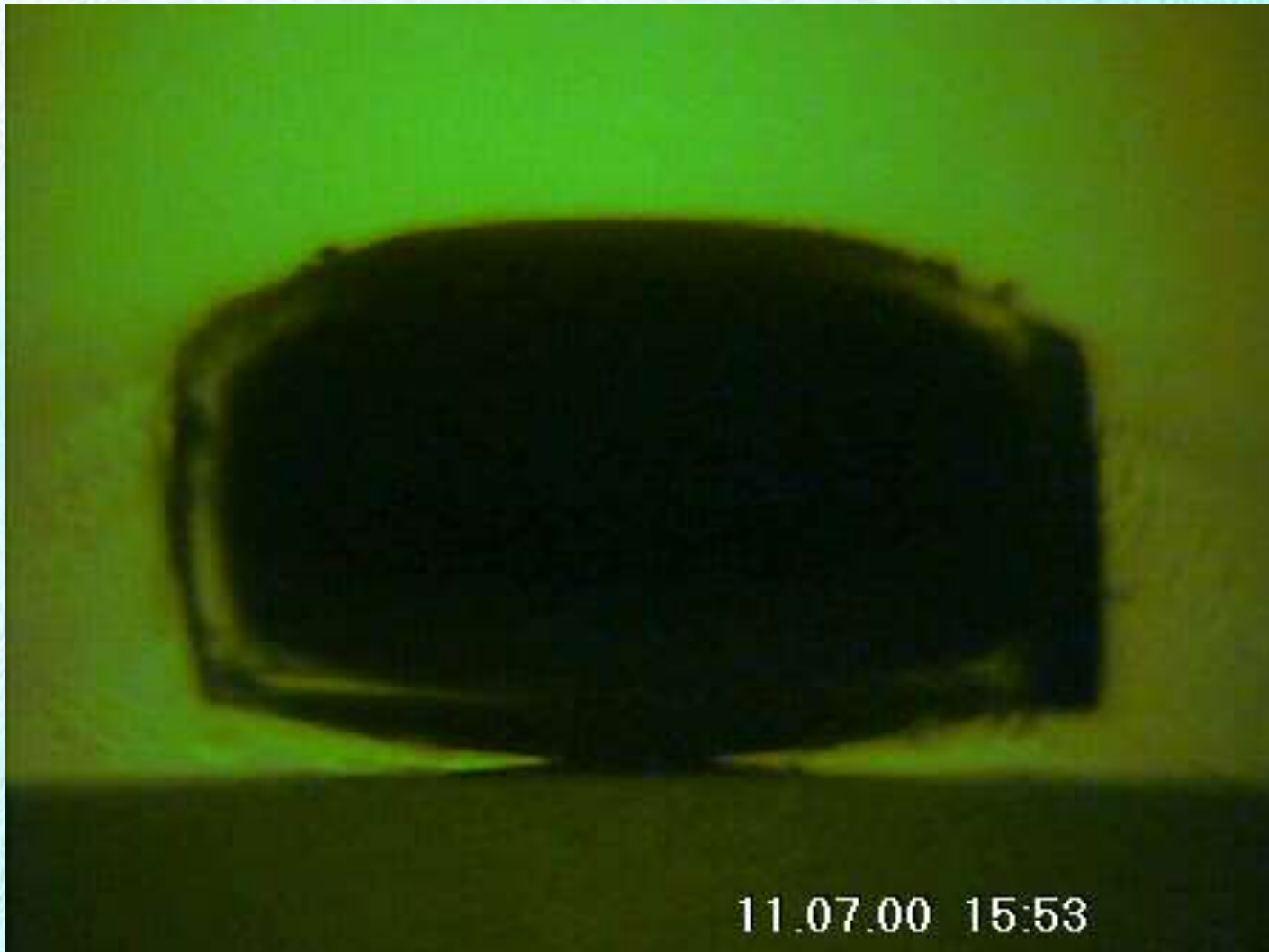


**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ:  
наблюдение десорбции CO<sub>2</sub> из ПММА**



125 атм, 38 °С

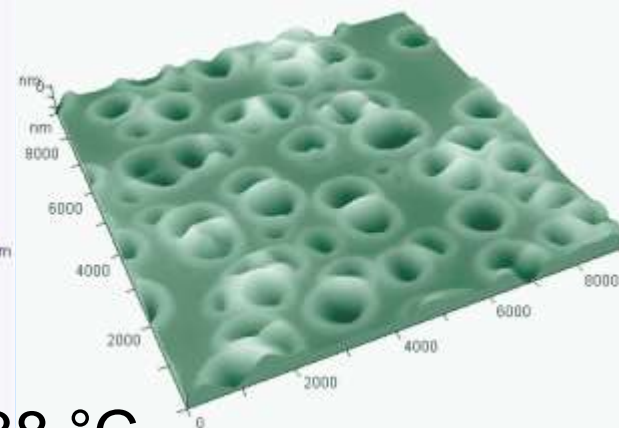
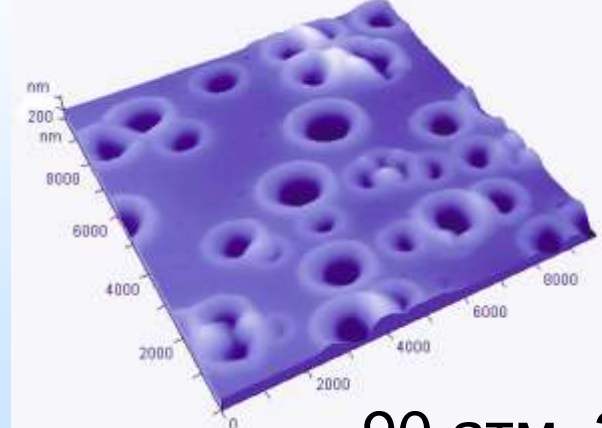
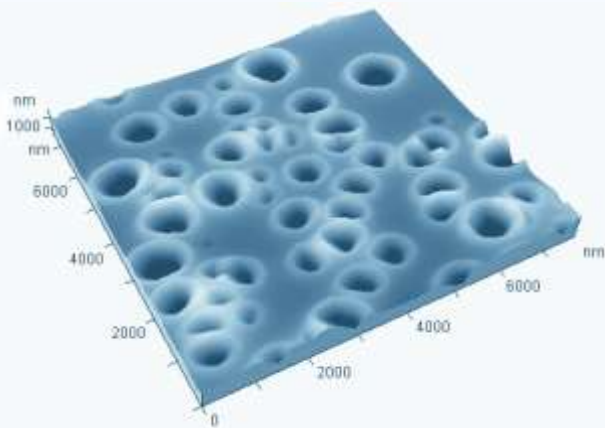
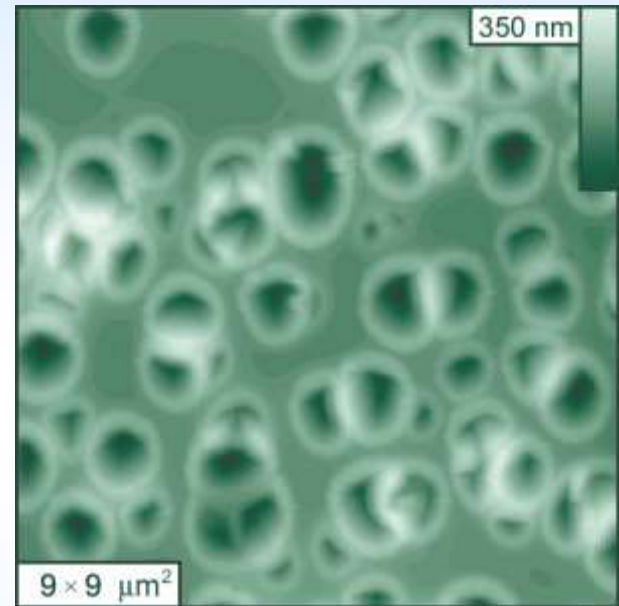
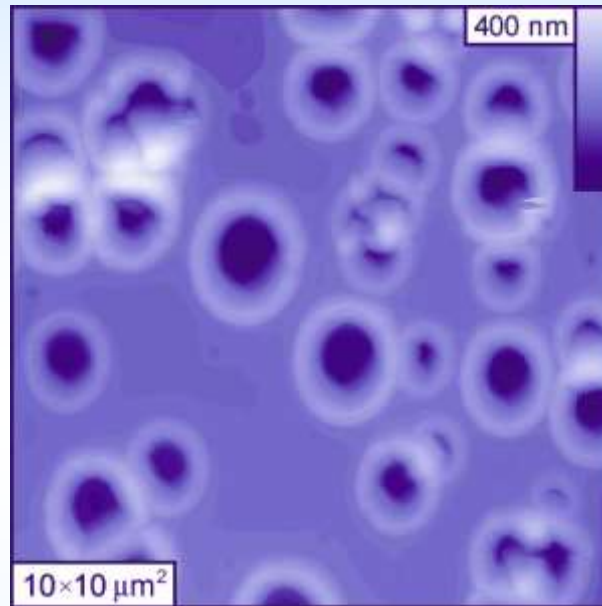
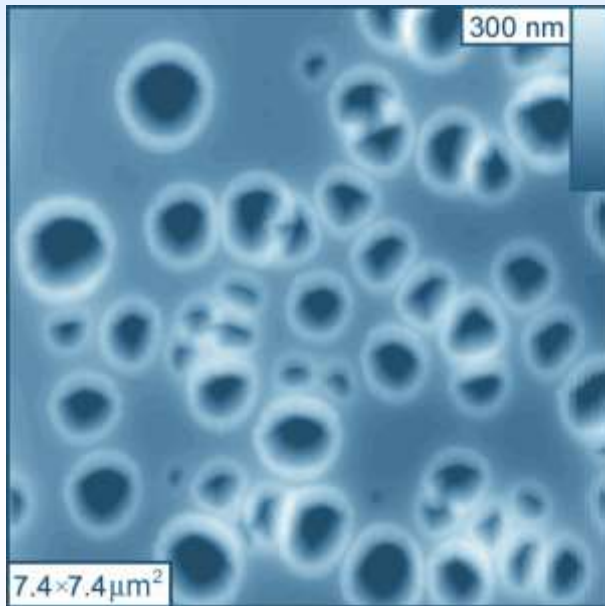
**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ:  
результат десорбции CO<sub>2</sub> из ПММА**



125 атм, 38 °С



# Формирование пор в ПММА (120 кДа) под действием СК CO<sub>2</sub>



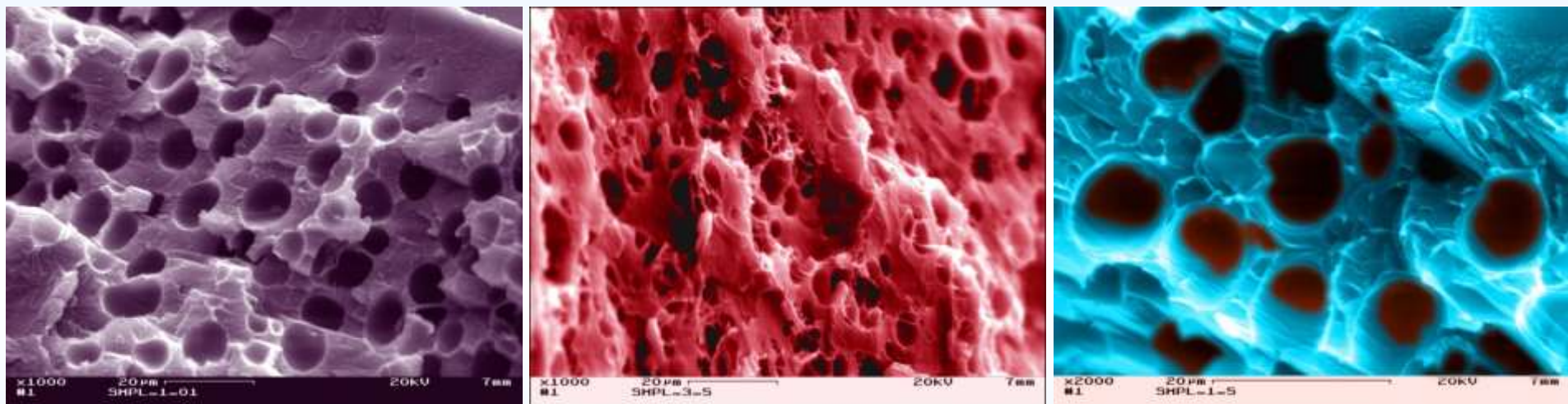
90 атм, 38 °С

# СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ: сорбция и десорбция $\text{CO}_2$ в/из ПС



125 атм, 55 °С

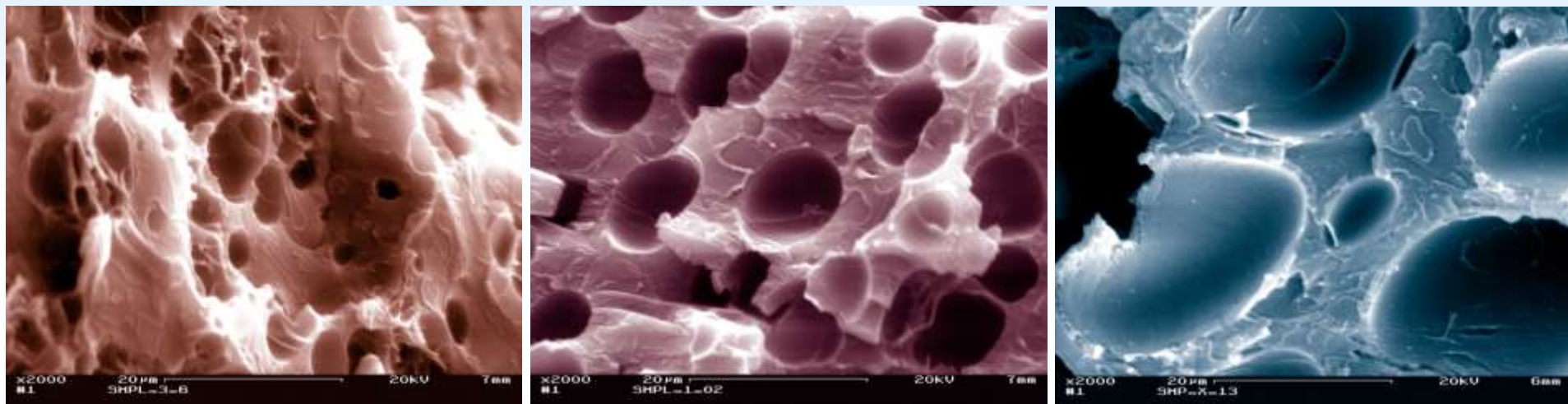
# Примеры формирования пористой структуры в ПС под действием СК CO<sub>2</sub>



набухание/пластификация полимерной матрицы ПС в СК CO<sub>2</sub> с последующей декомпрессией реактора, изображения СЭМ при 1000× (слева, в центре) и 2000× (справа) увеличении



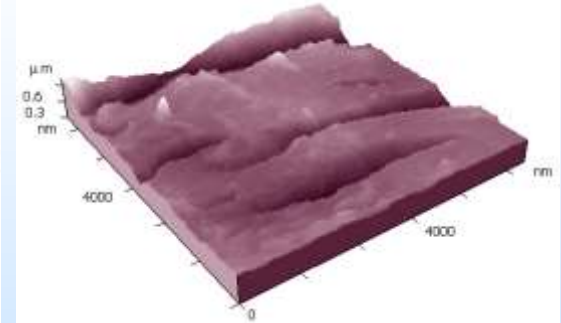
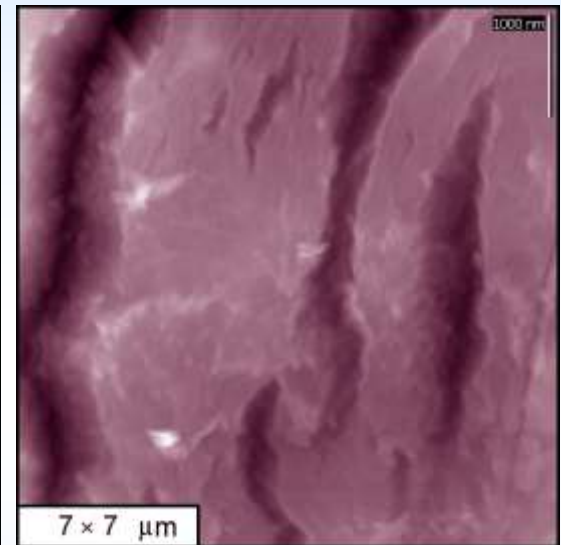
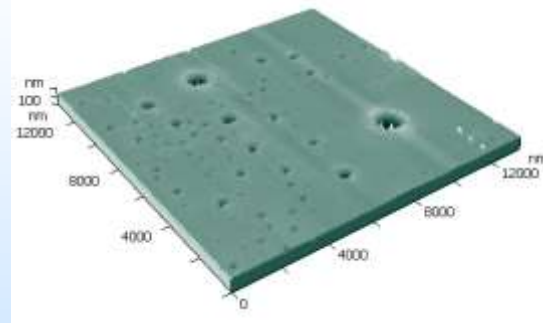
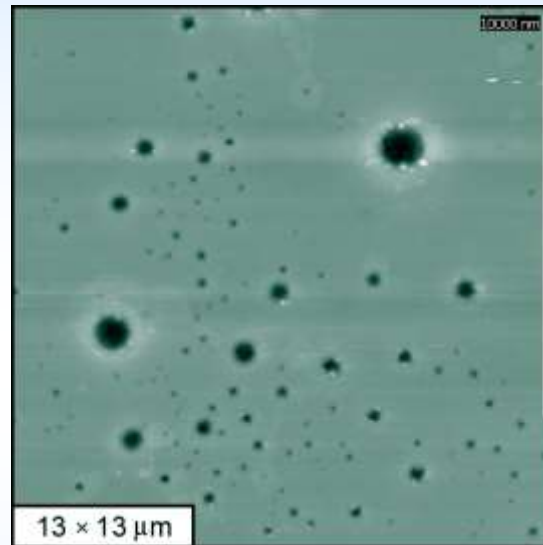
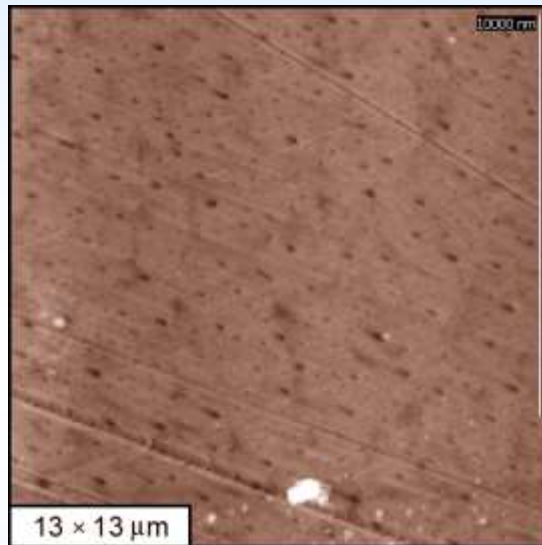
# Формирование пористой структуры в ПС под действием СК $\text{CO}_2$



СЭМ-микрофотографии сколов образцов ПС, вспененных после насыщения сверхкритическим  $\text{CO}_2$  в течение 3 ч при давлении 9 МПа и  $T = 38$  (слева), 55 (в центре) и  $65^\circ\text{C}$  (справа). Время декомпрессии  $\sim 2$  мин, увеличение  $\times 2000$



# Формирование пор в ПС под действием СК CO<sub>2</sub>

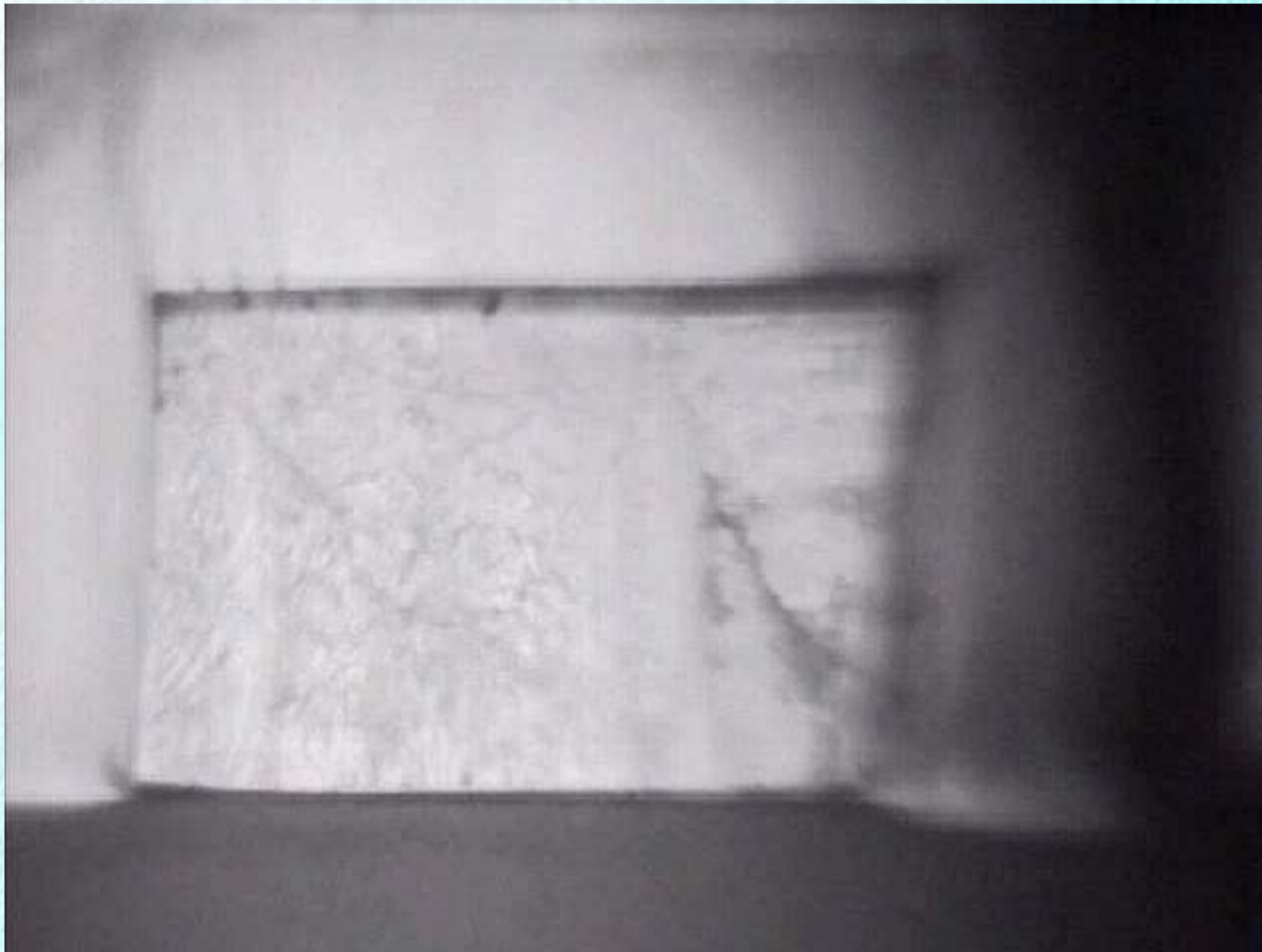


1. Initial polymer surface

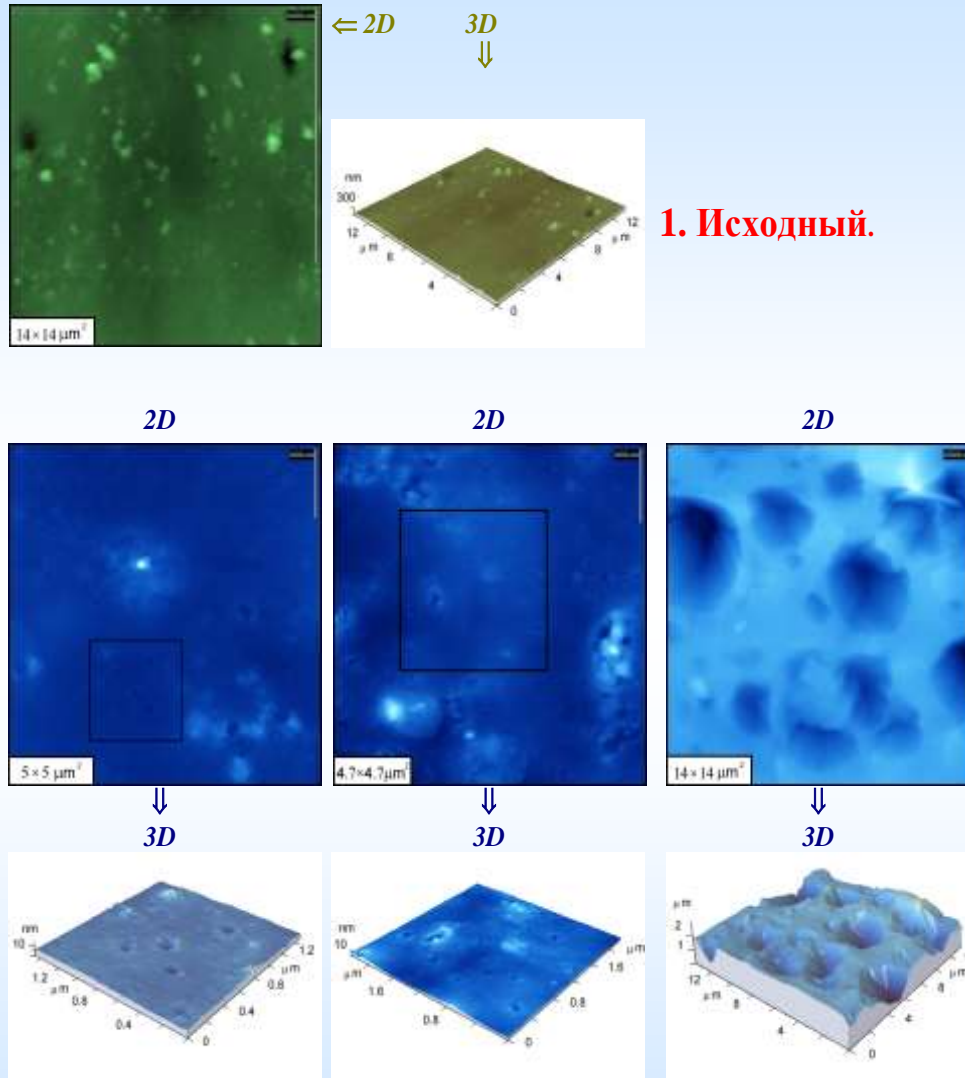
2. Polymer surface after exposure in sc-CO<sub>2</sub>

3. Surface of cleavage of polymer after exposure in sc-CO<sub>2</sub>

# СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ: наблюдение десорбции $\text{CO}_2$ из ПБМА



# ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПБМА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В СК-CO<sub>2</sub>. АСМ-ИЗУЧЕНИЕ



1. Исходный.

Характеристики пор:

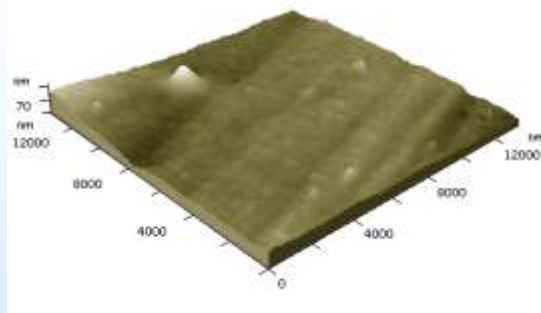
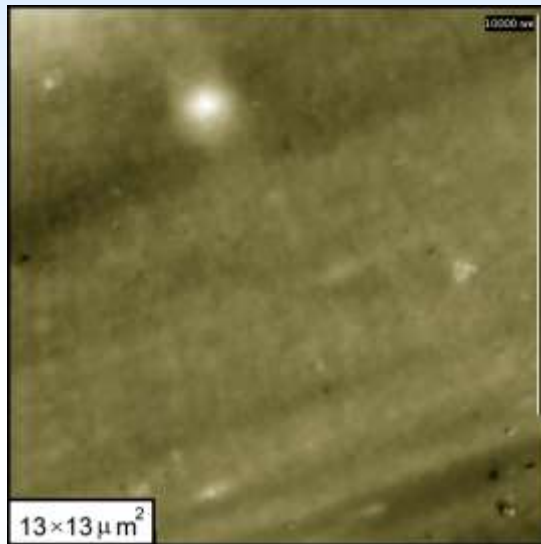
диаметр: 100–300 nm  
глубина: 10–30 nm

диаметр до 5 μm  
глубина до 2 μm

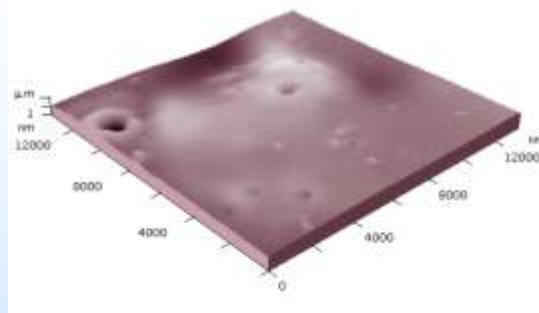
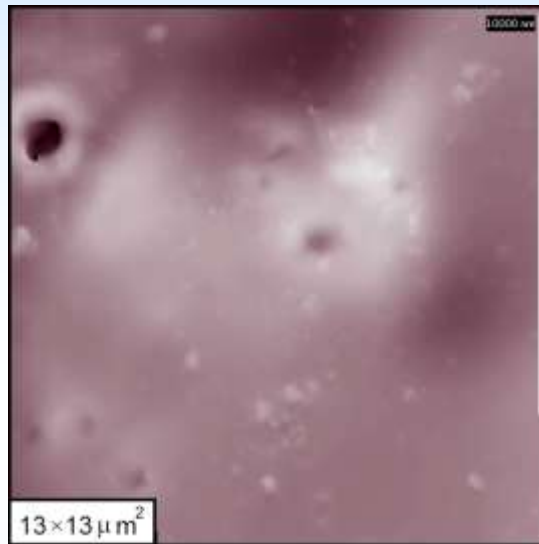
2. После экспозиции в СК-CO<sub>2</sub> АСМ выявляет поры различного диаметра и глубины.



# Формирование пор в ПБМА под действием СК CO<sub>2</sub>



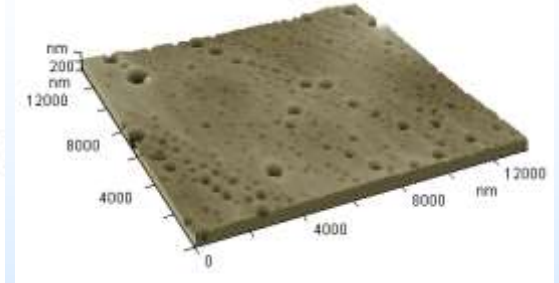
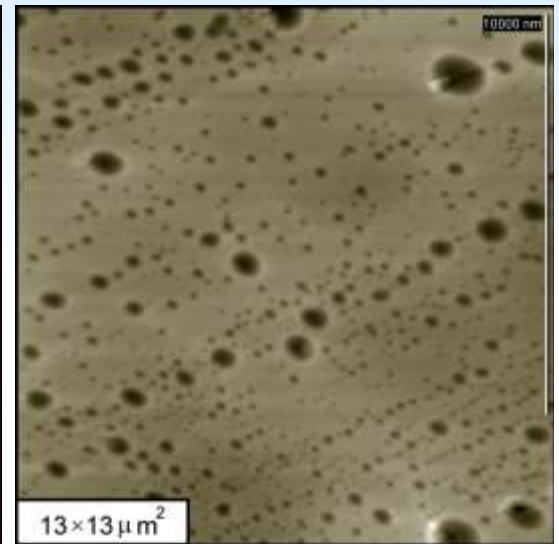
Control



Exposition

0.5h, 38°C, 80 bar

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

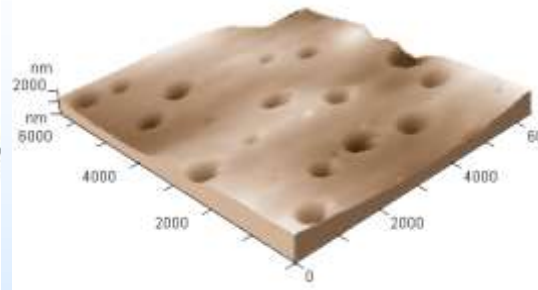
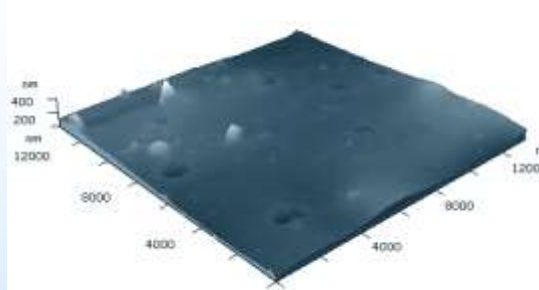
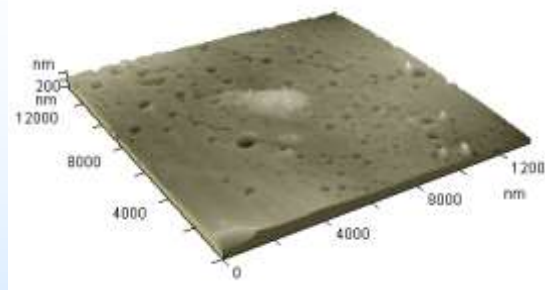
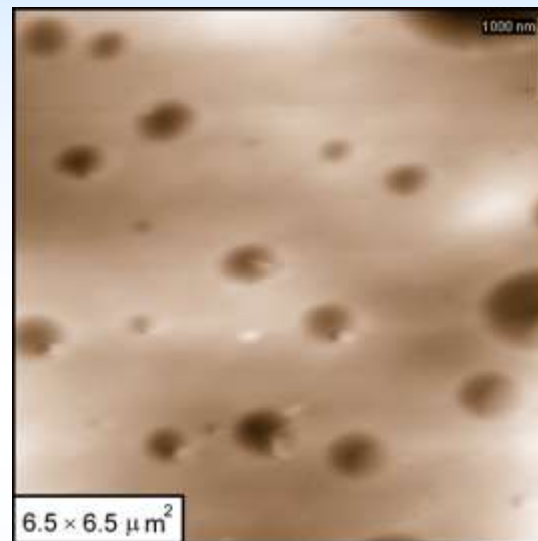
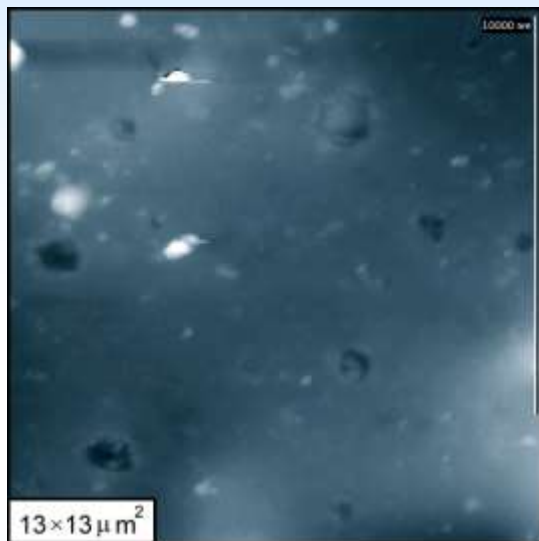
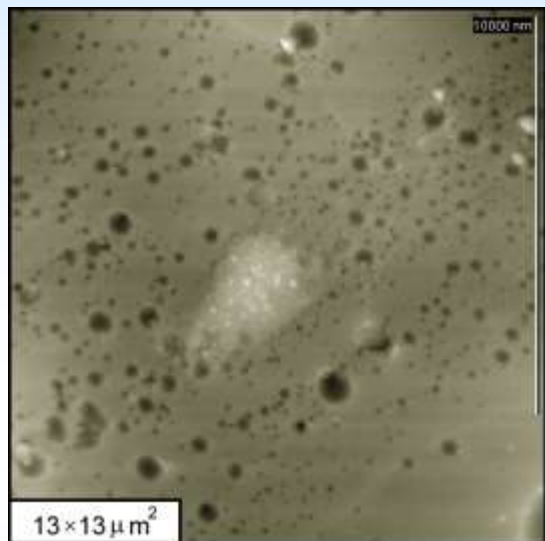


Exposition

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 CO<sub>2</sub>



Exposition

0.5h, 38°C, 150 bar

N > 1000 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.2–2 μm,  
h ~ 1–100 nm

Exposition

2h, 38°C, 200 bar

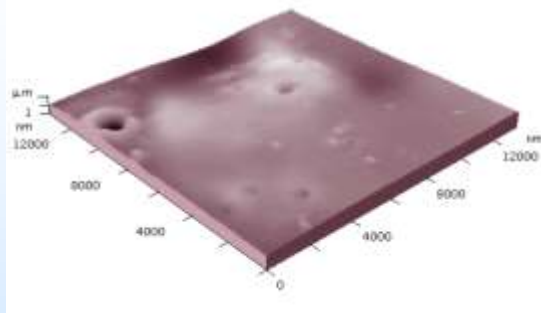
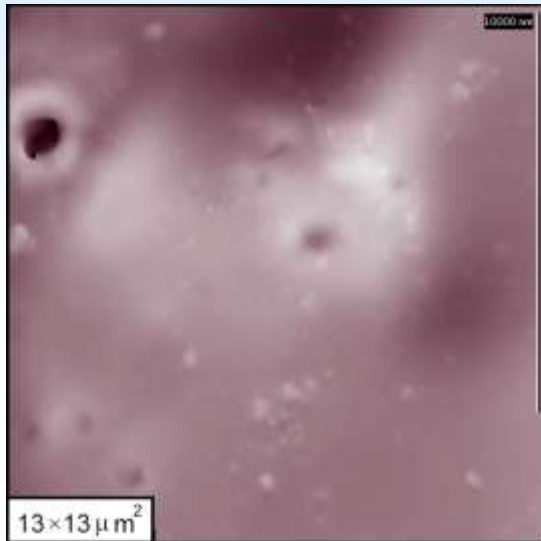
N ~ 3–10 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.2–2 μm,  
h ~ 20–100 nm

Exposition

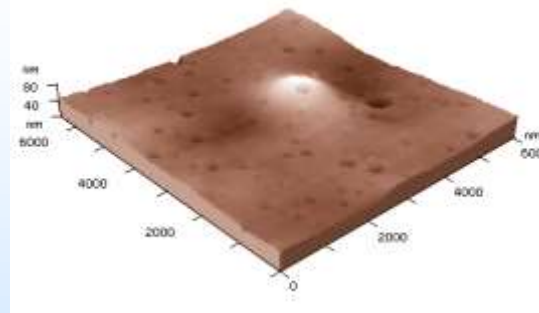
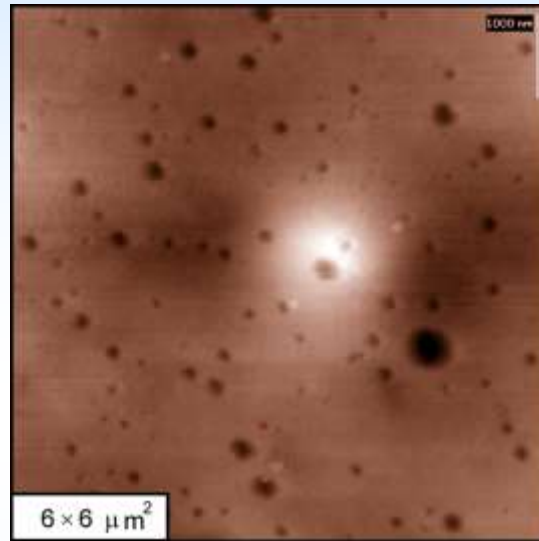
0.5h, 38°C, 250 bar

N ~ 10–30 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.2–2 μm,  
h ~ 30–60 nm

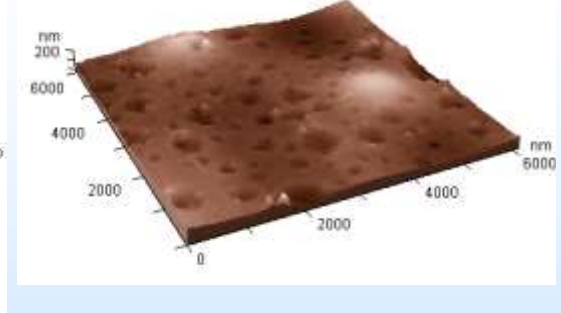
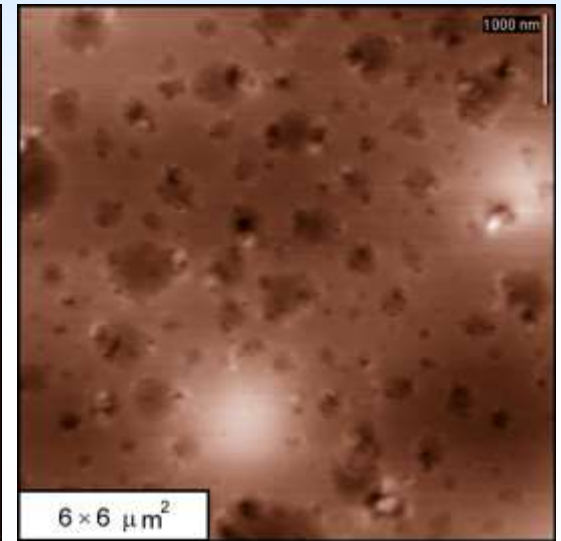
# Формирование пор в ПБМА под действием СК CO<sub>2</sub>



Exposition  
0.5h, 38°C, 80 bar  
N ~ 1–5 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.2–1 μm,  
h ~ 20–700 nm



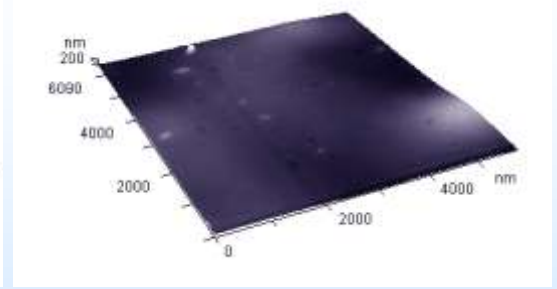
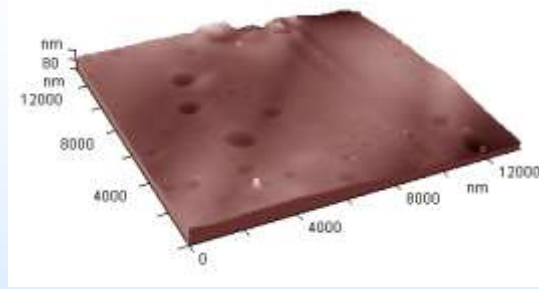
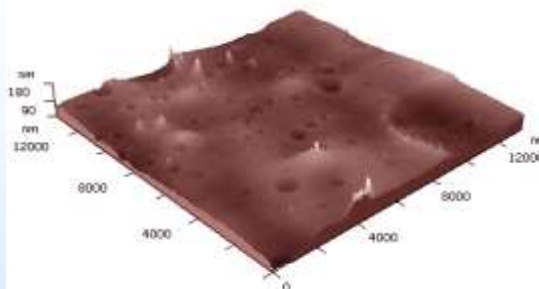
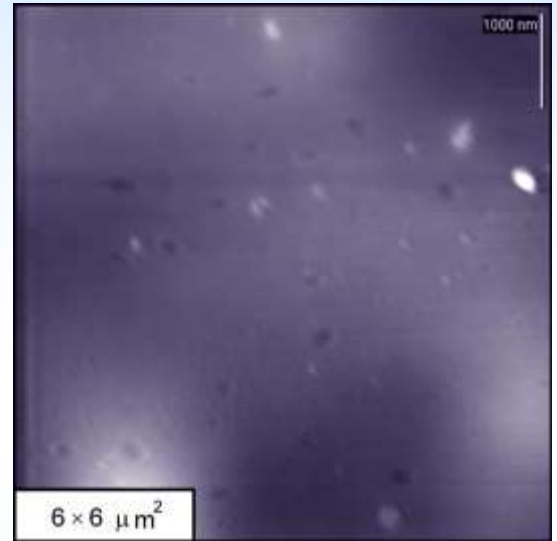
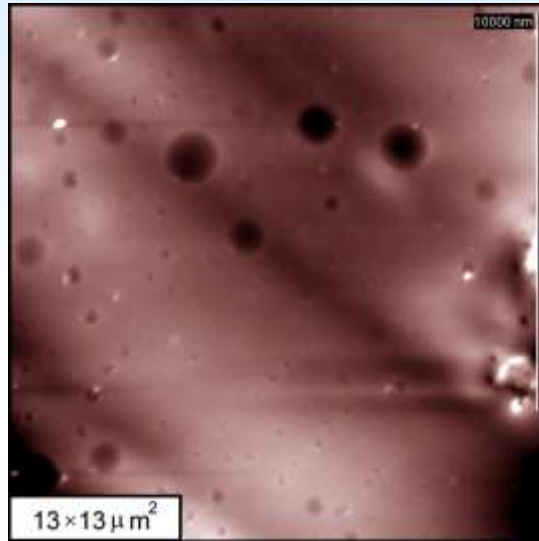
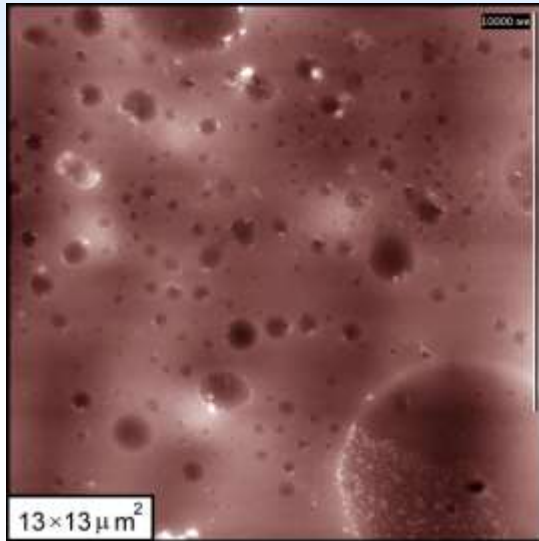
Exposition  
0.5h, 50°C, 80 bar  
N ~ 40–400 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.05–1 μm,  
h ~ 1–100 nm



Exposition  
0.5h, 50°C, 80 bar  
N ~ 40–400 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.05–1 μm,  
h ~ 1–100 nm



# Формирование пор в ПБМА под действием СК CO<sub>2</sub>



Exposition

0.5h, 70°C, 80 bar

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

Exposition

0.5h, 70°C, 80 bar

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

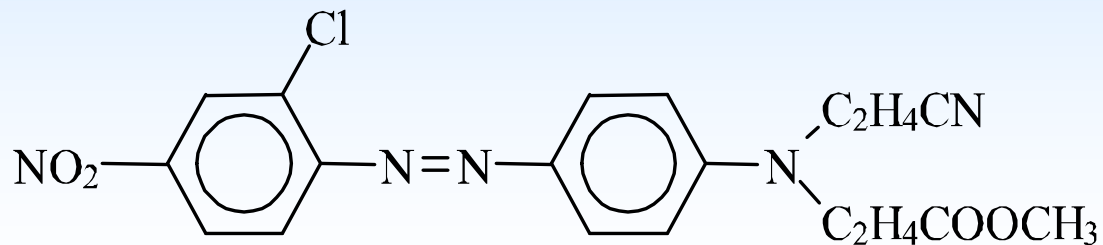
Exposition

1.5h, 90°C, 80 bar

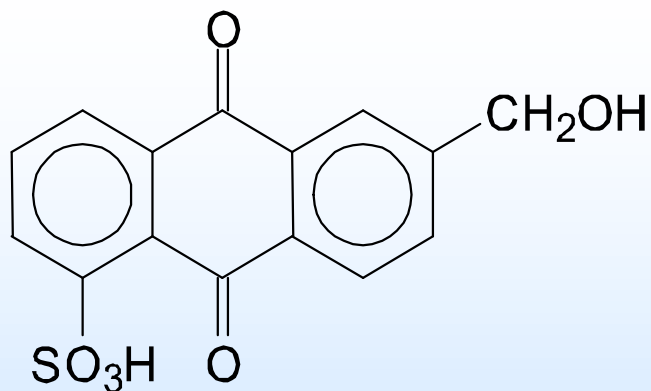
N ~ 10–30 / 10 μm<sup>2</sup>, Ø ~ 0.05–0.2 μm,  
h ~ 1–10 nm

# Импрегнация полимеров красителями

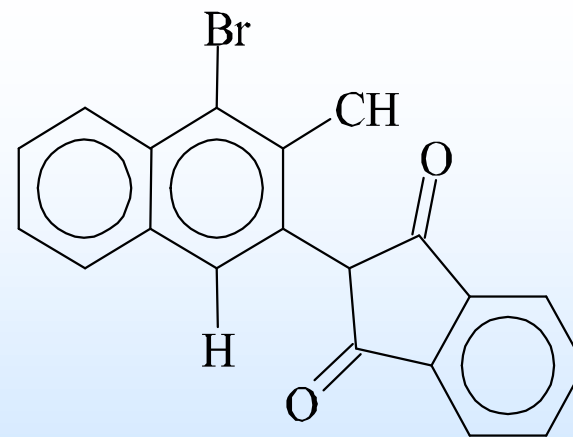
Растворимые в СК CO<sub>2</sub> красители



Disperse red 54



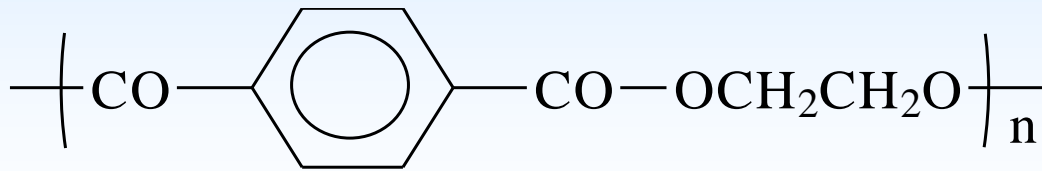
Disperse blue 5



Disperse yellow 64

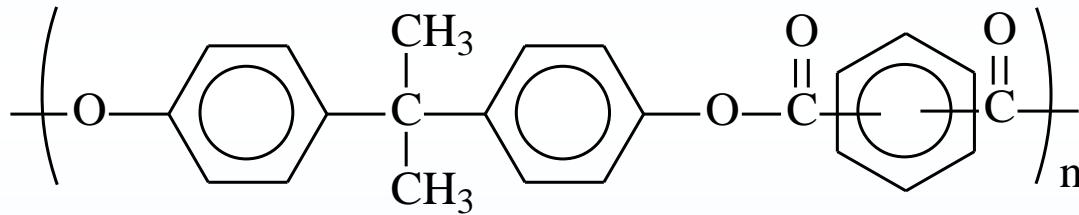
# Импregnация полимеров красителями

ряд полимеров



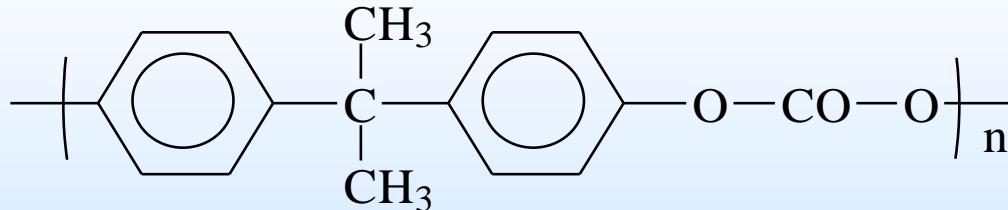
полиэтилентерефталат

PET



полиарилат

PAR












поликарбонат

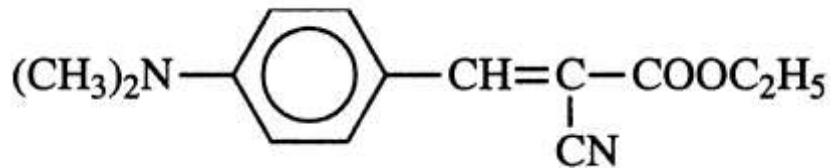
PC



# Импрегнация полимеров красителями

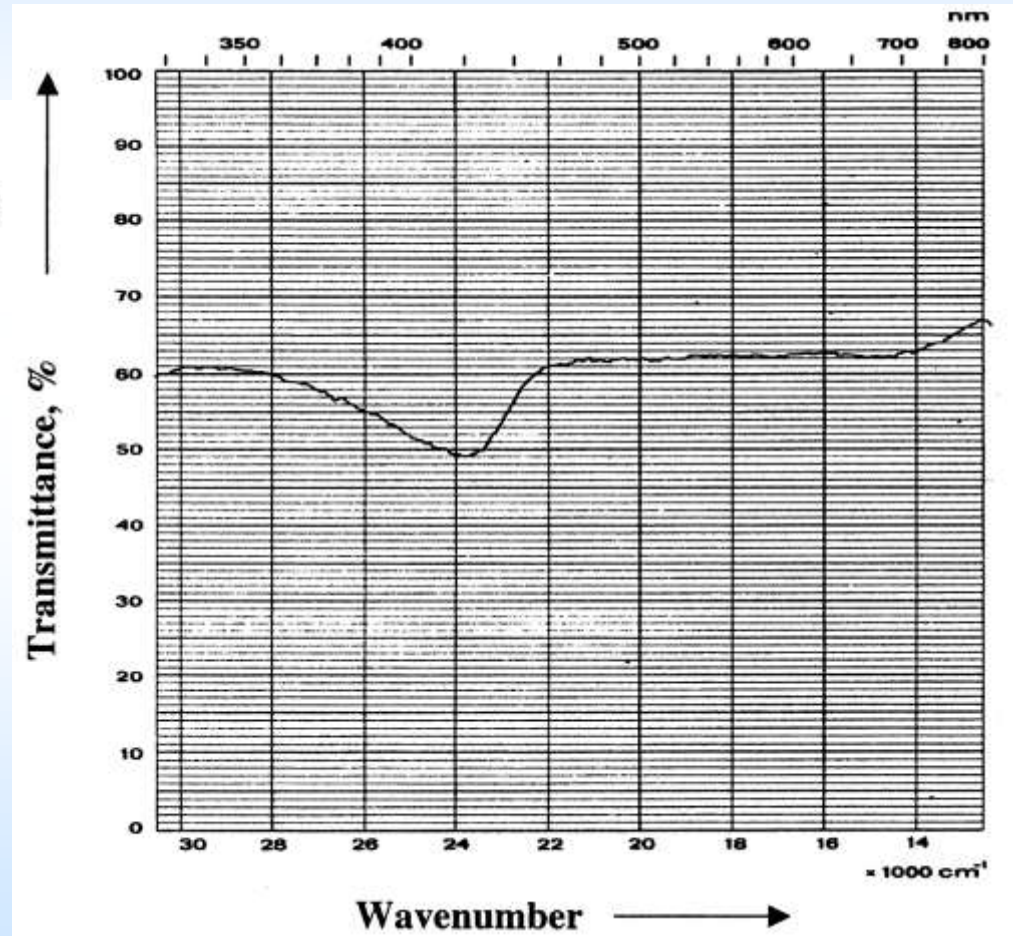
|     | Disperse Red 54  | Disperse Yellow 64  | Disperse Blue 5  |
|-----|--|---|--|
| PAR |   |   |   |
| PC  |   |  |   |
| PET |  |  |  |
|     | p = 250 bar,<br>T = 100 °C,<br>t = 2 h   | p = 250 bar,<br>T = 80 °C,<br>t = 1 h   | p = 250 bar,<br>T = 100 °C,<br>t = 2 h   |

# Импрегнация ПС УФ-стабилизатором

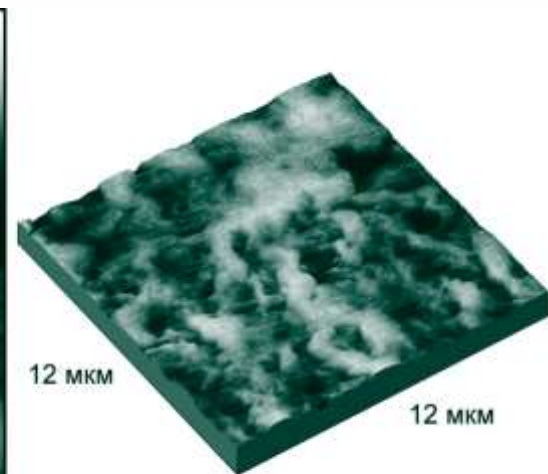
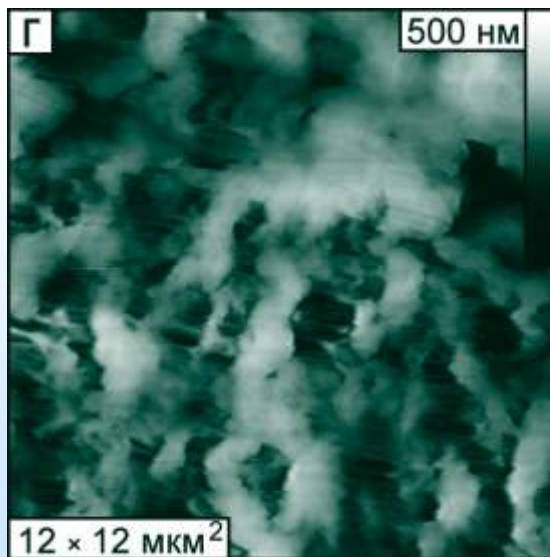
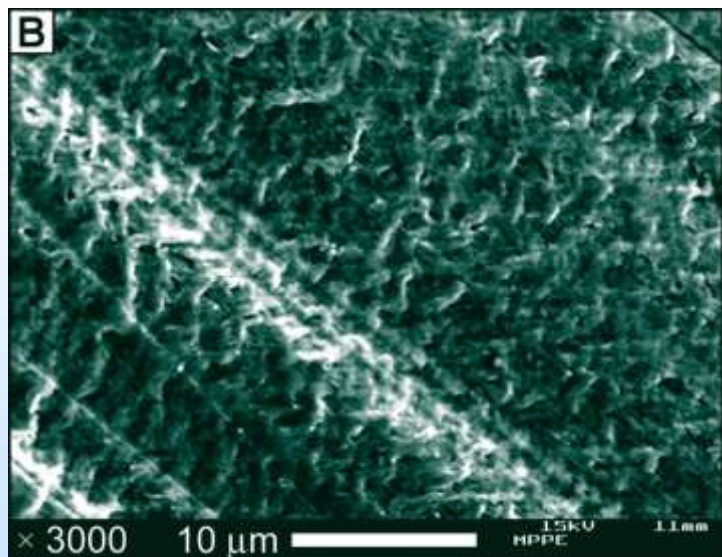
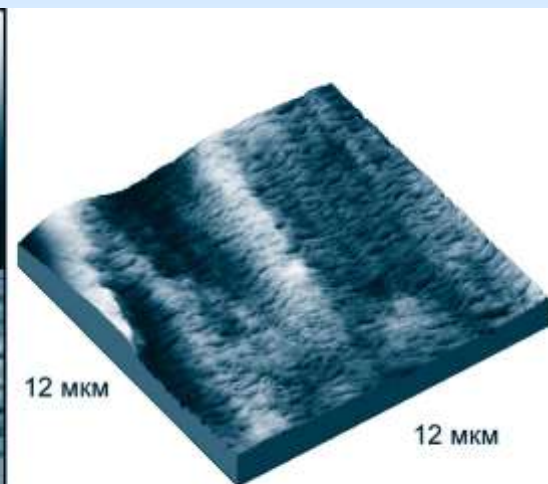
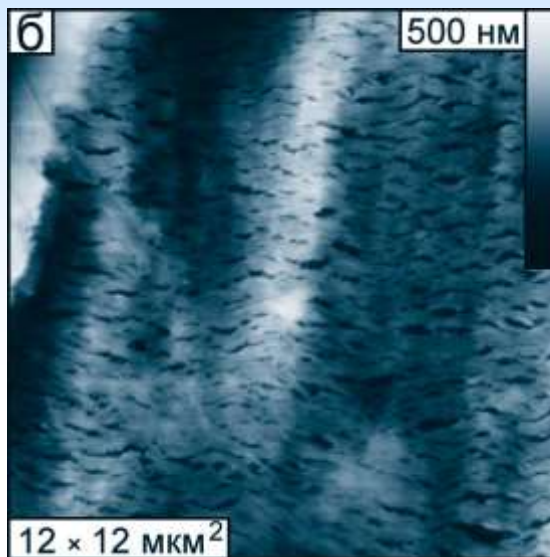
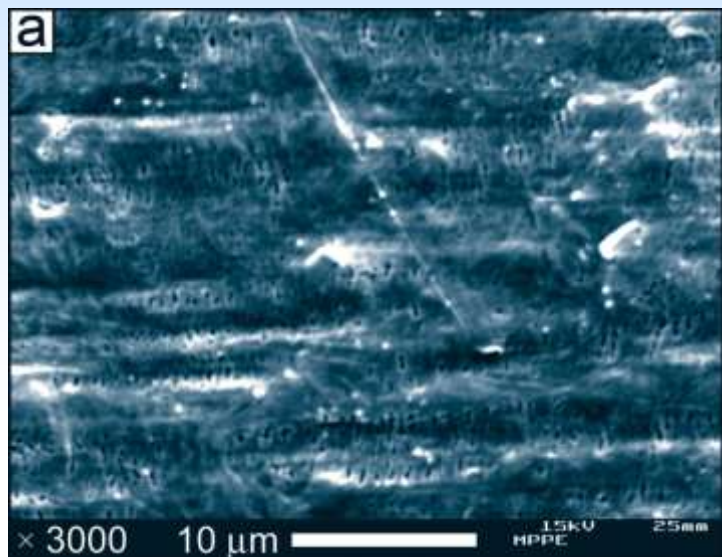


этил-2-циано-3(4-  
диметиламинофенил)а  
крилат

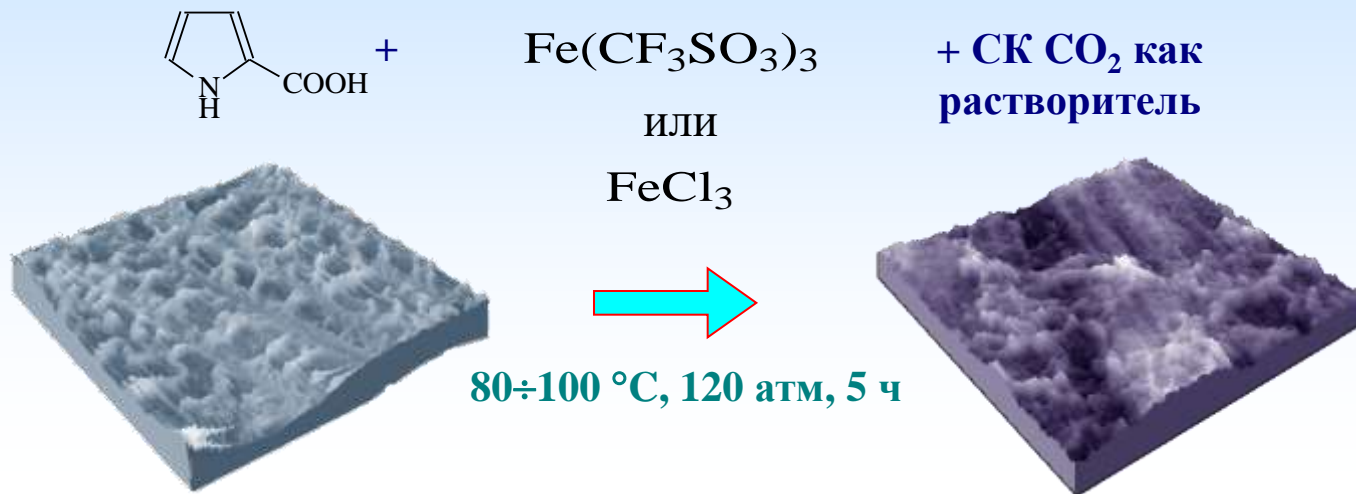
Увеличение срока  
службы прозрачных  
полимерных  
изделий



# Микропористый полиэтилен

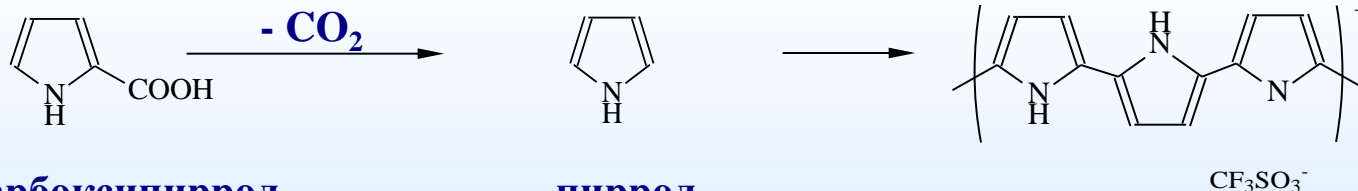


# Композит на основе полипиррола и микропористого ПЭ



микропористый ПЭ  
поры  $0.15\div 0.45$  мкм

Композит  
полипиррола и  
микропористого ПЭ



2-карбокспиррол

пиррол

полипиррол

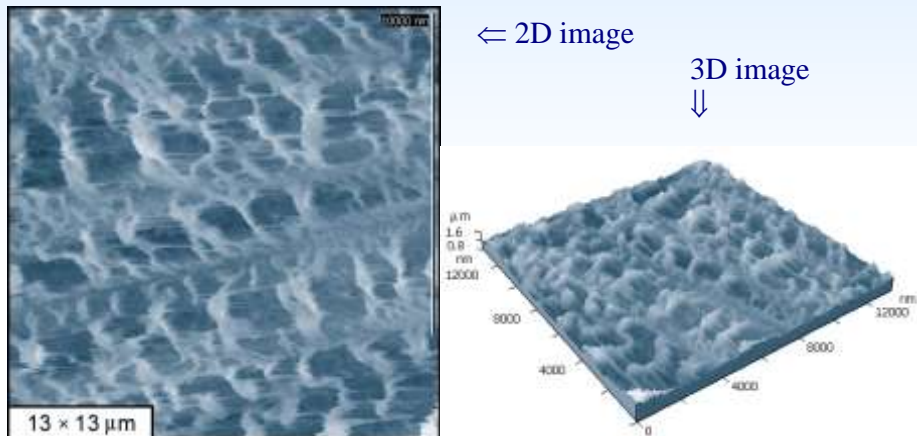
декарбокислирование

полимеризация пиррола

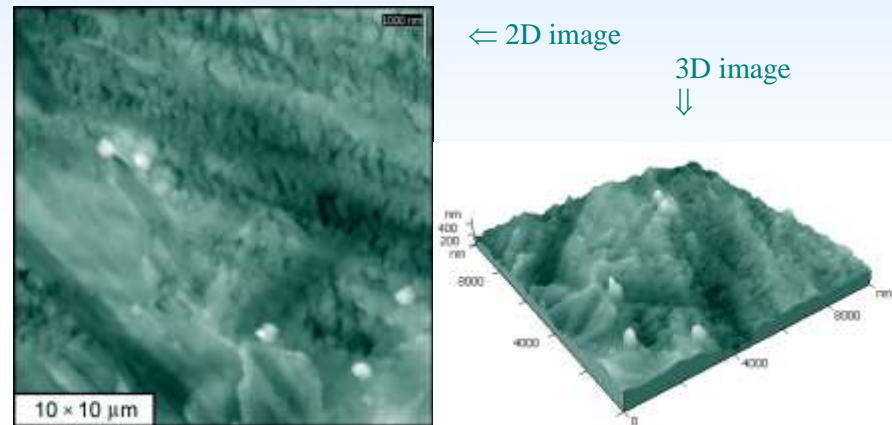


# Результат импрегнации микропористого ПЭ в СК CO<sub>2</sub>

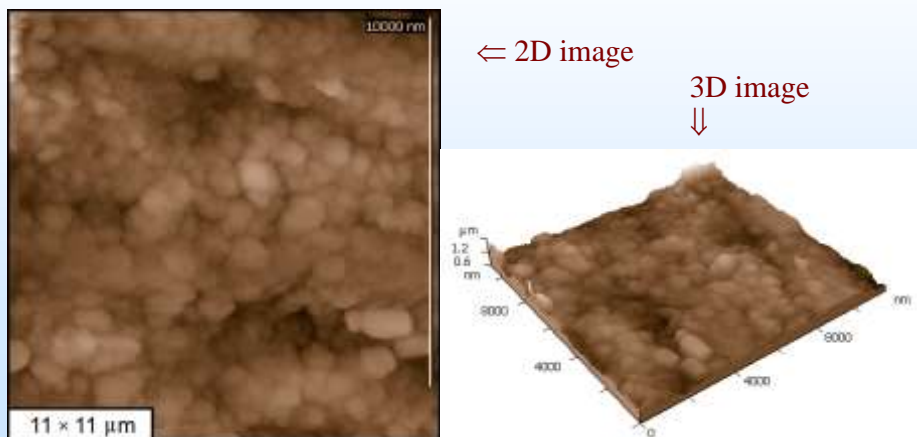
1. Initial surface of microporous HDPE



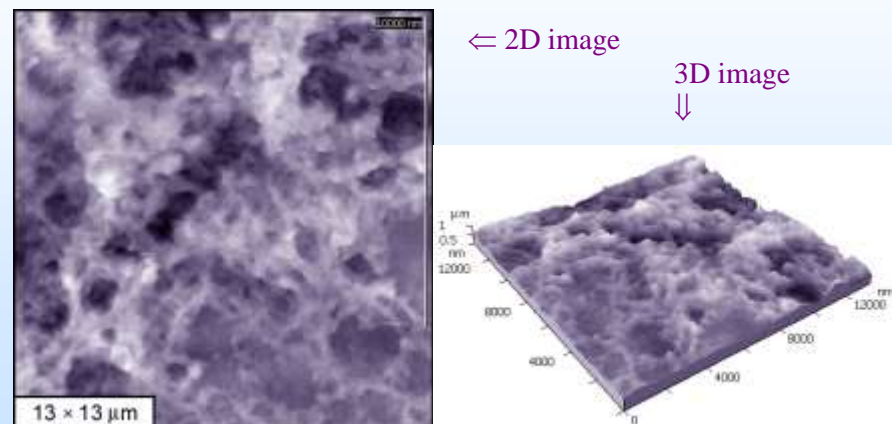
3. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO<sub>2</sub> with polymer AF-2400 (Dupont)



2. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO<sub>2</sub> with acrylonitrile and subsequent polymerization



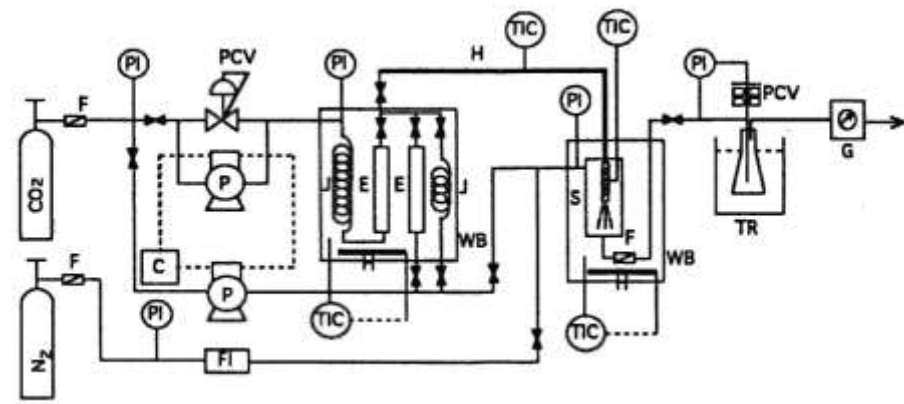
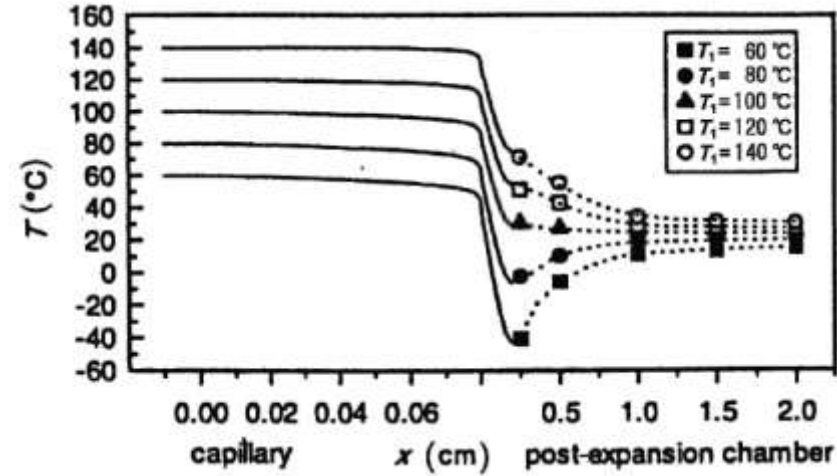
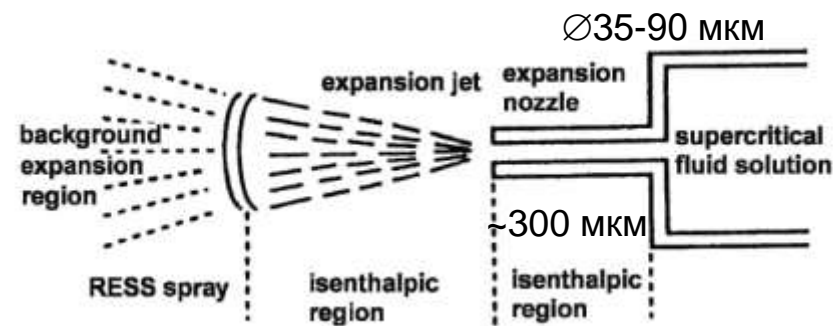
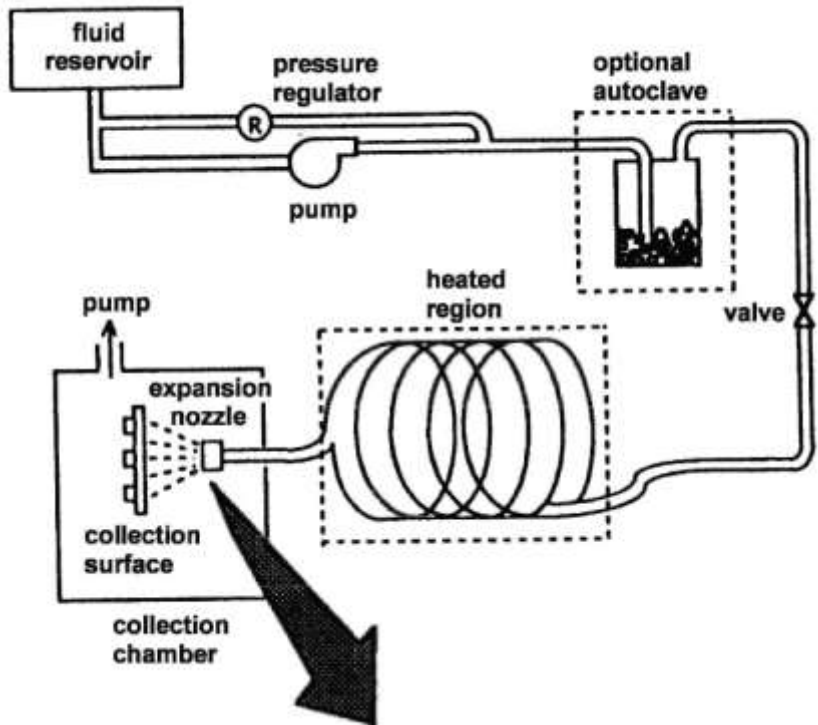
4. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO<sub>2</sub> with 2-carboxypyrrole, decarboxylation and subsequent pyrrole polymerization



# Микронизация в ск CO<sub>2</sub>

- 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

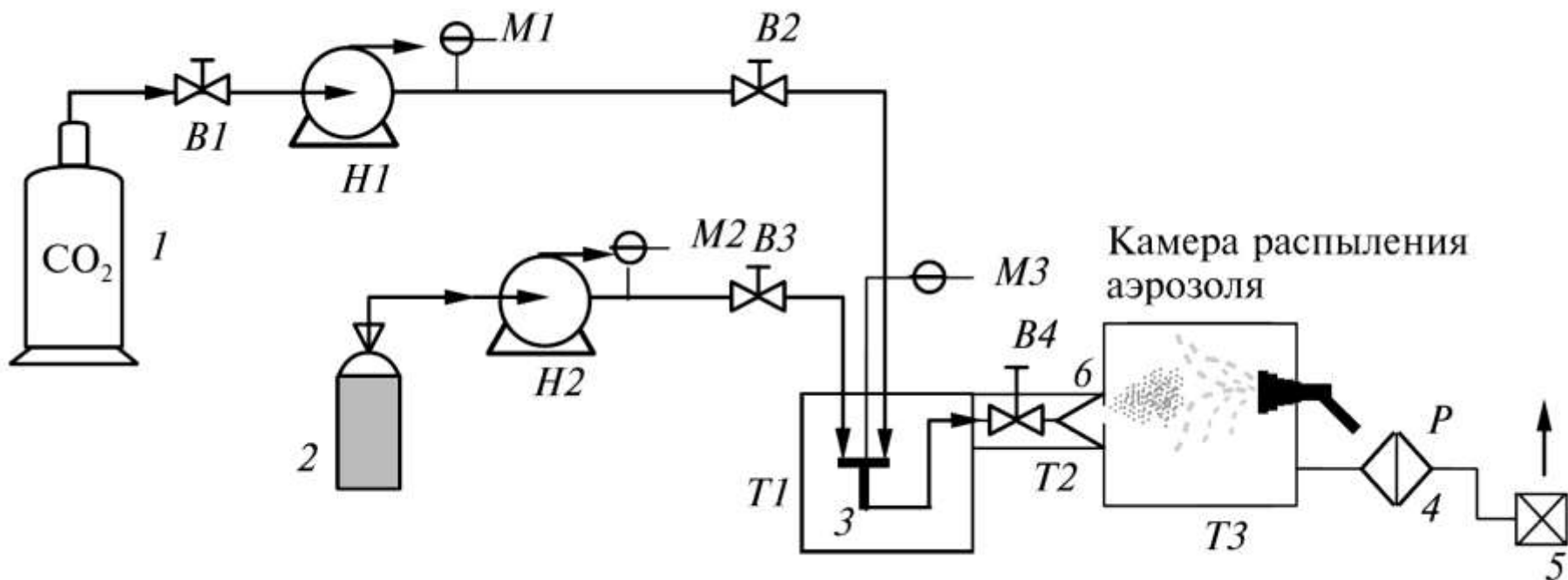
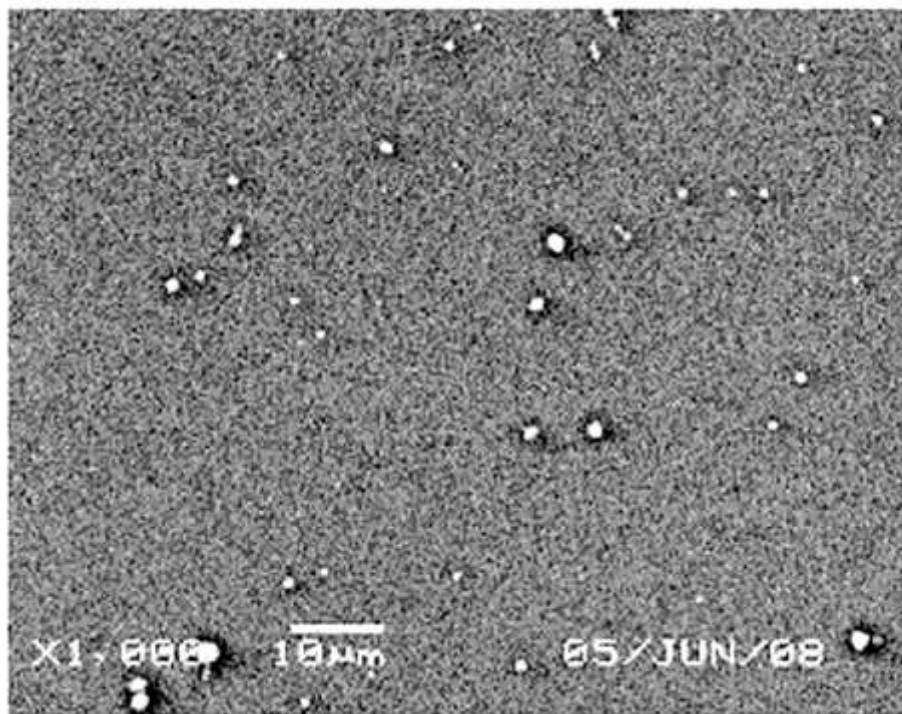


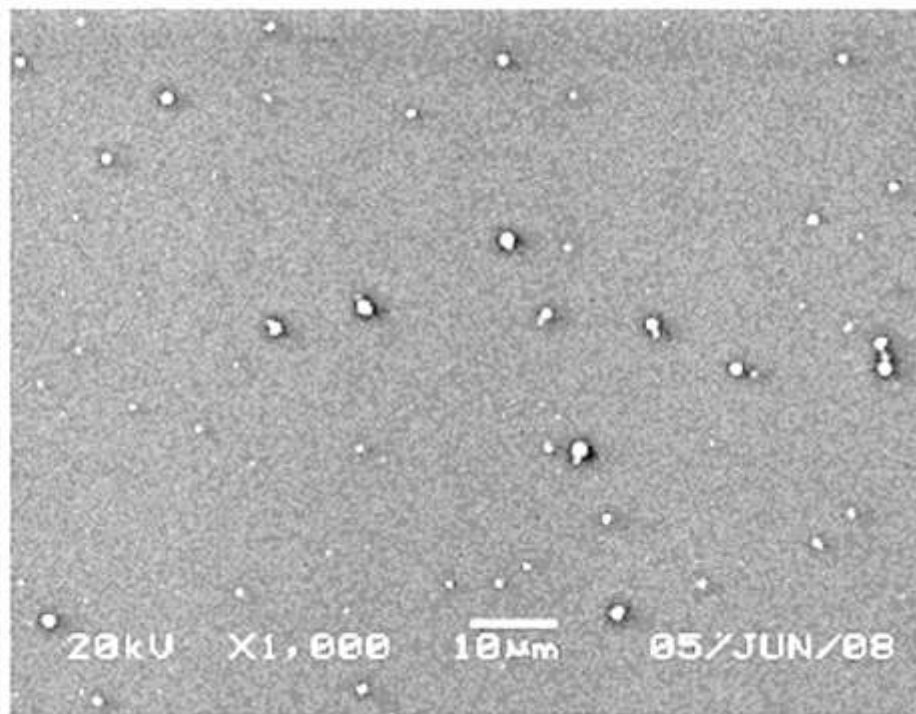
Схема установки для микронизации белков по методу SAA (supercritical assisted atomization)



# Результаты микронизации белков

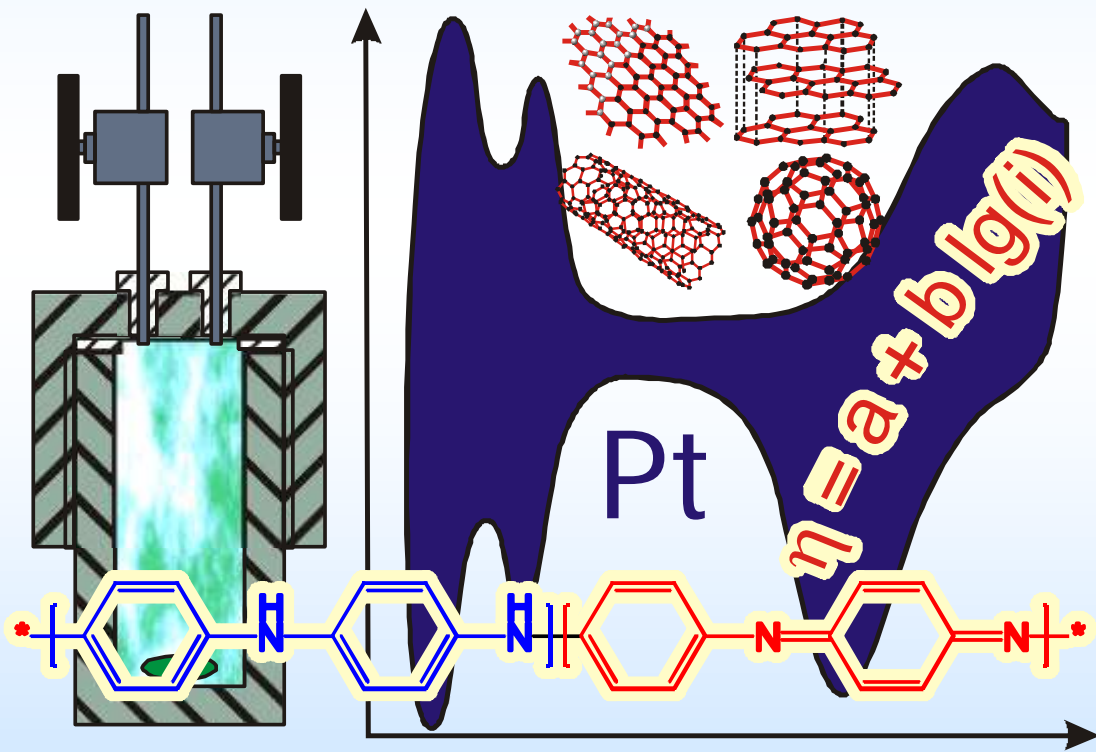
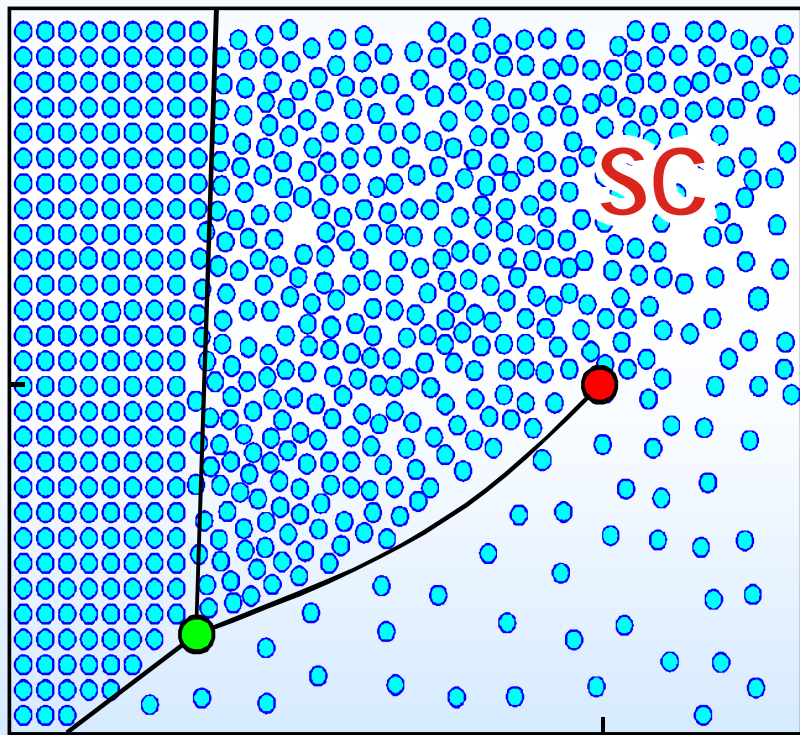


трипсин



ЛИЗОЦИМ

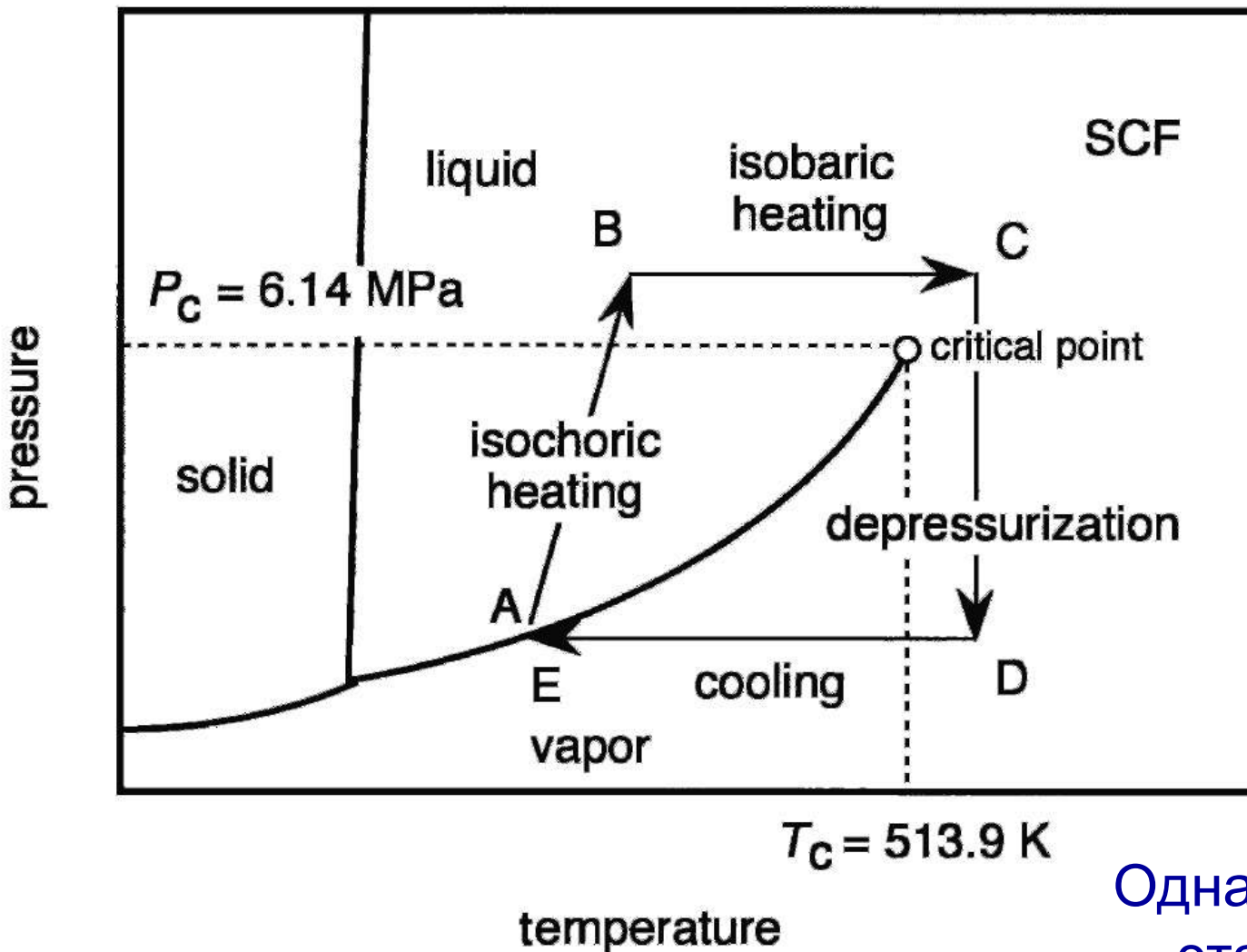
# СК CO<sub>2</sub> как среда обработки/получения материалов для электрохимических приложений



# Модификация материалов в жидких средах

- формирование аэрогелей
- нанесение покрытий

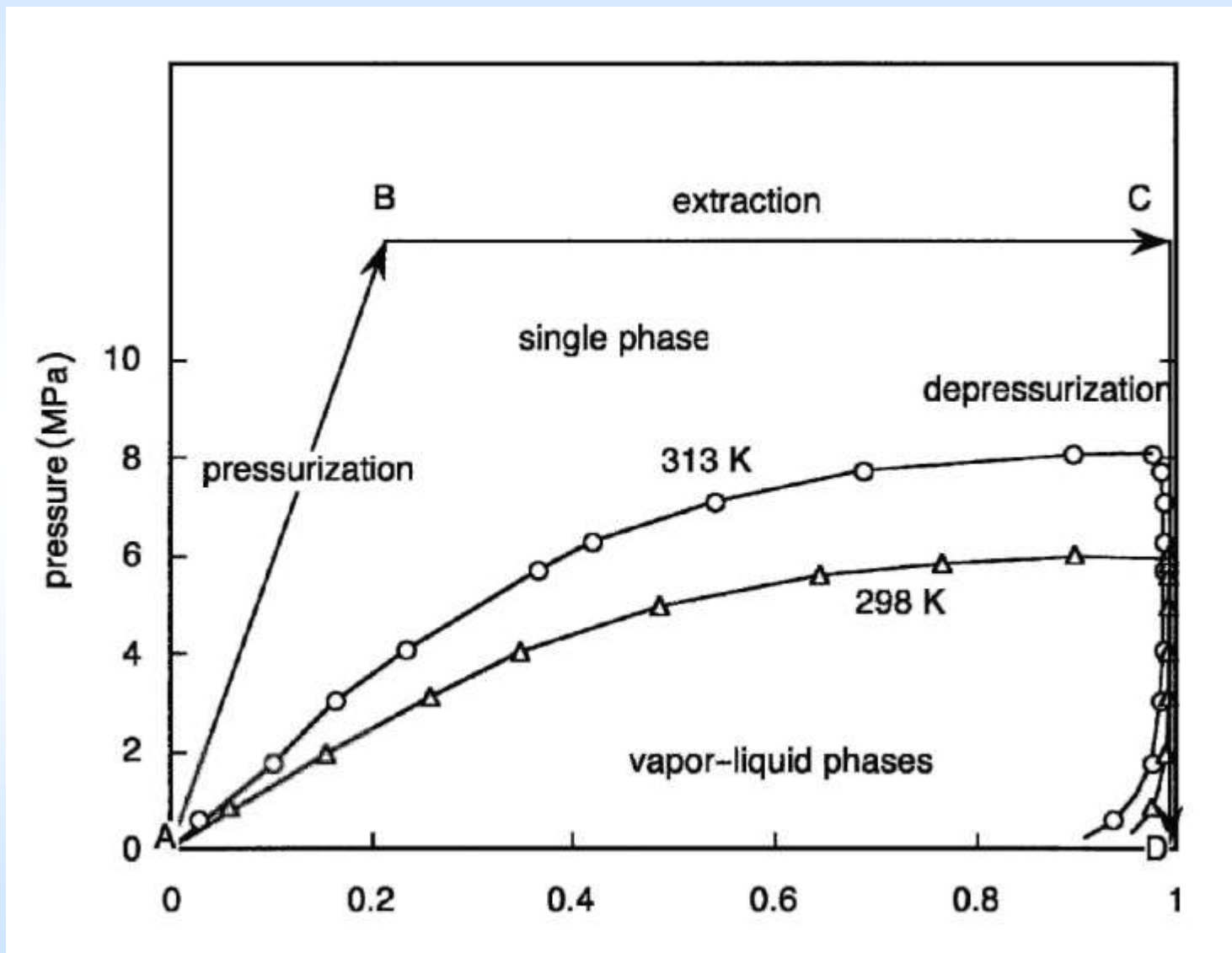
# Сверхкритическая сушка аэрогелей



Одна фаза:  
этанол

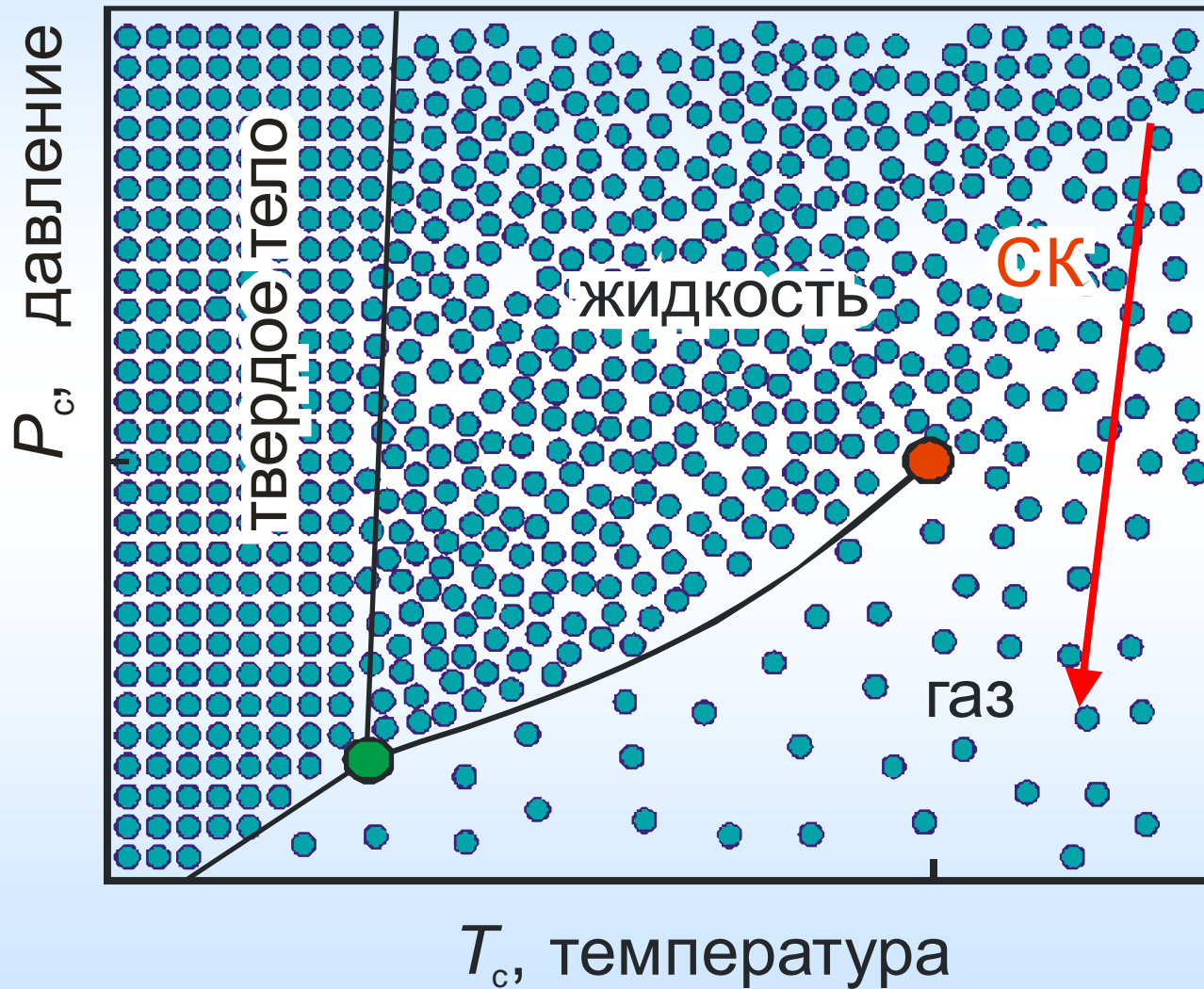


# Сверхкритическая сушка аэрогелей



Две фазы: замена метанола на  $\text{CO}_2$

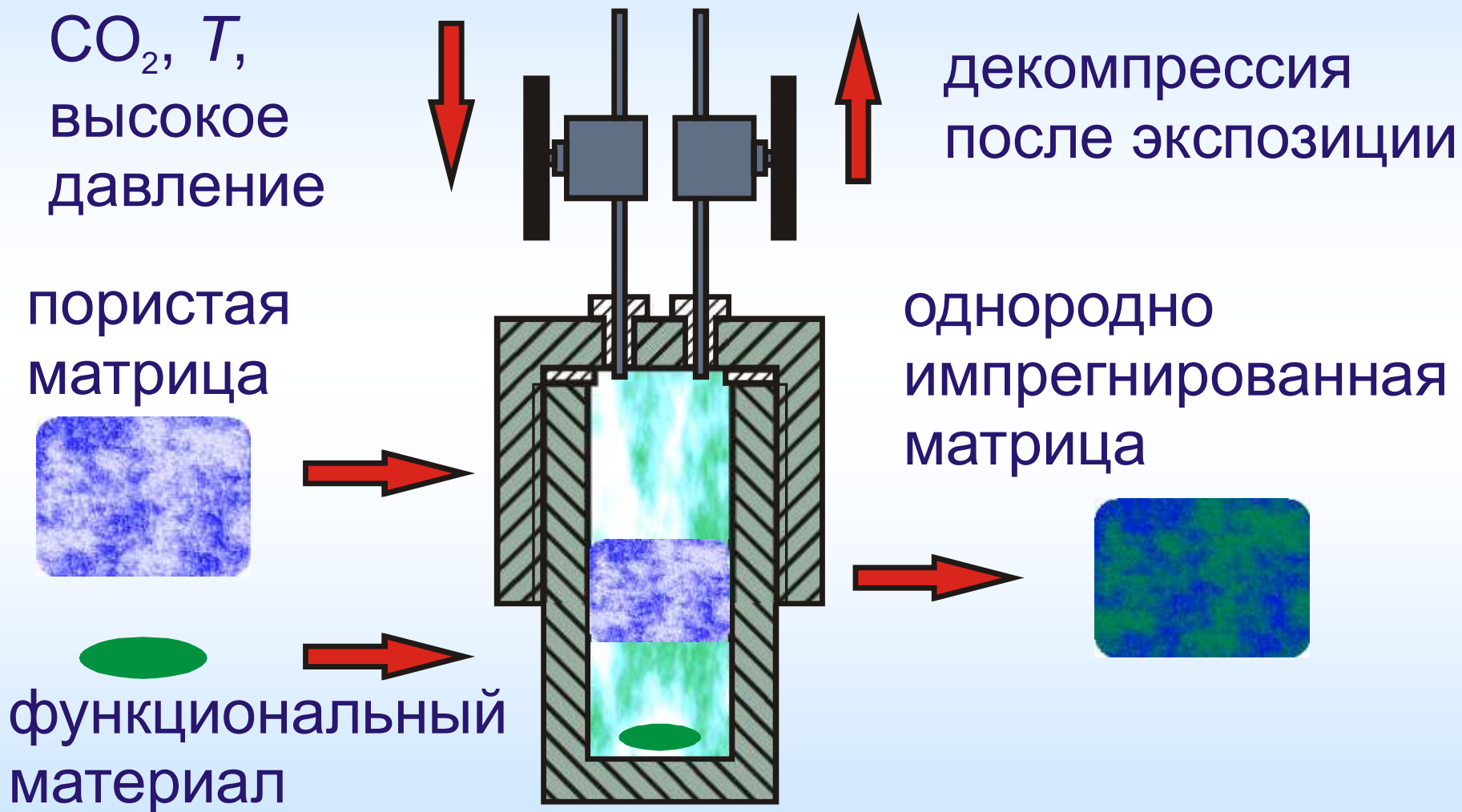
# Фазовая диаграмма $\text{CO}_2$



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

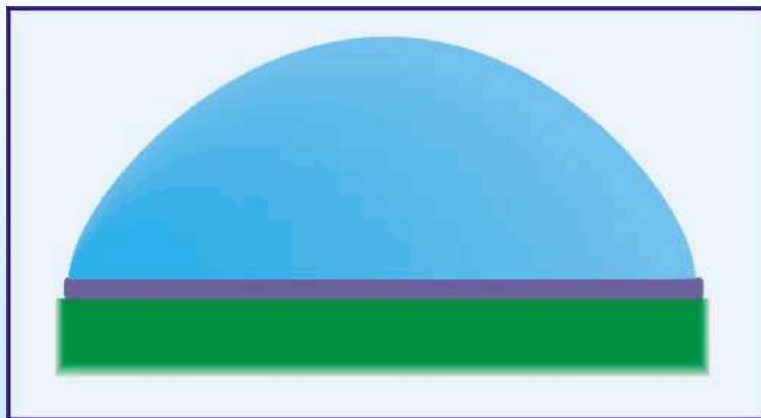
Прямой перевод из СК состояния в газовое без формирования жидкости

# Схема прямого осаждения из СК $\text{CO}_2$



# Преимущества СК CO<sub>2</sub> 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



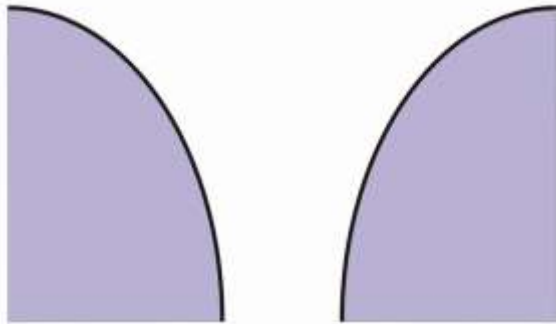
Жидкий растворитель



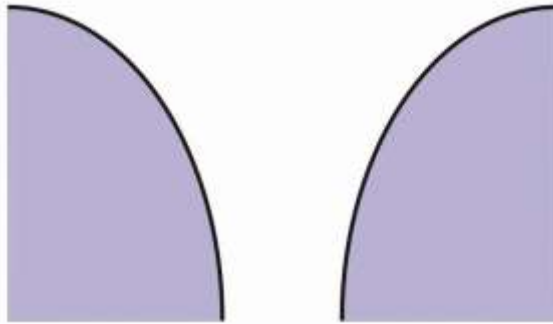
СК растворитель



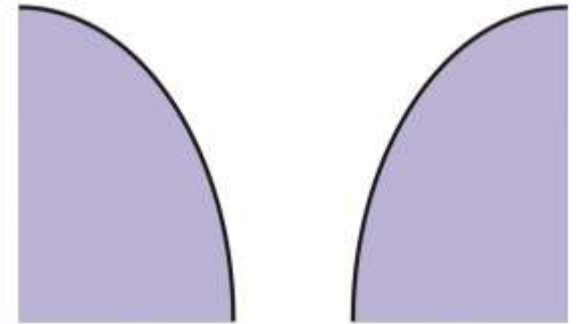
# Преимущества СК $\text{CO}_2$ как растворителя в процессах осаждения материалов



Пористая структура, жидкий растворитель, несмачивание

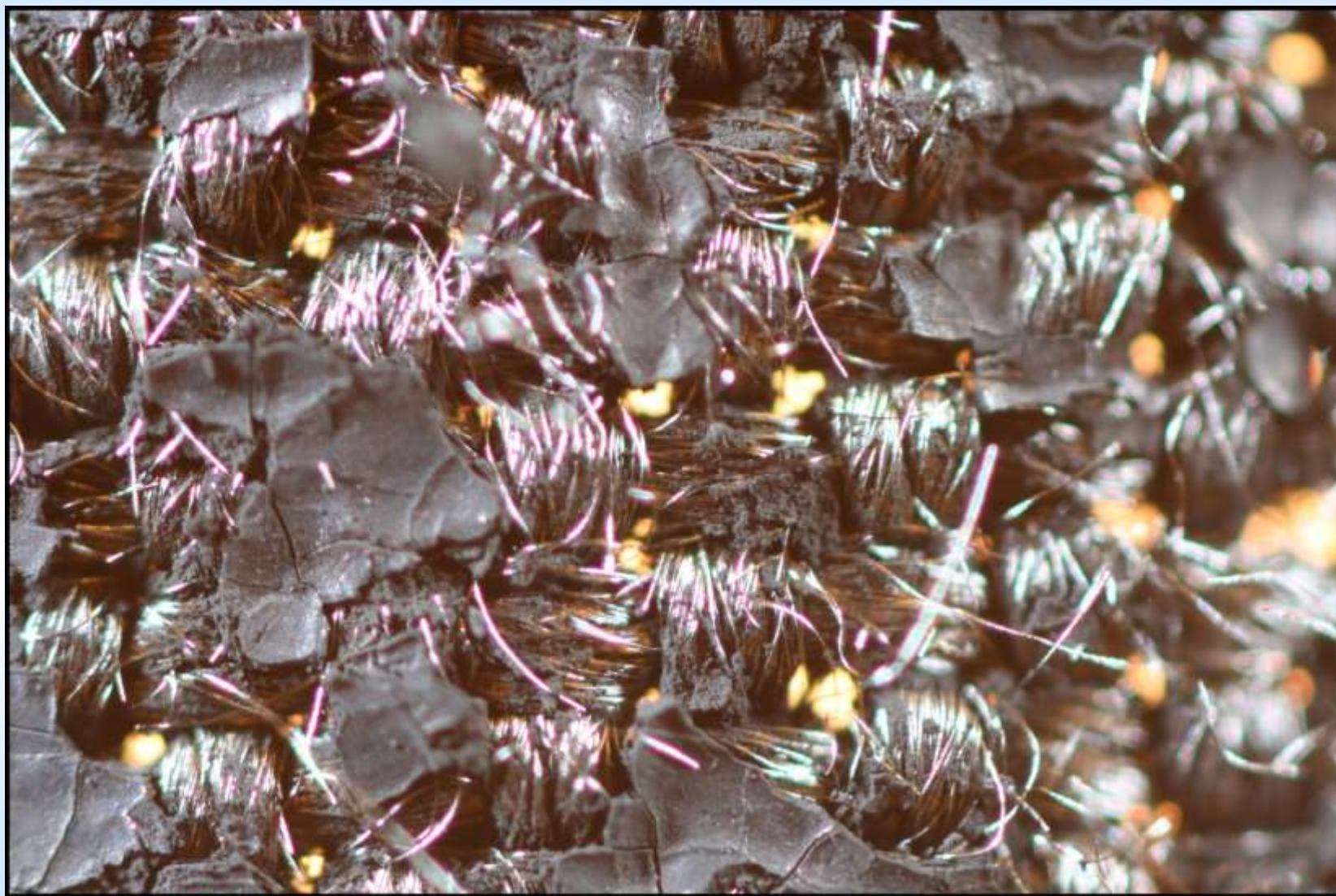


Пористая структура, жидкий растворитель, смачивание



Пористая структура, СК растворитель, абсолютное смачивание без капиллярных сил

# Электроды ТЭ: ГДС + АС



4.5  
×  
3  
mm

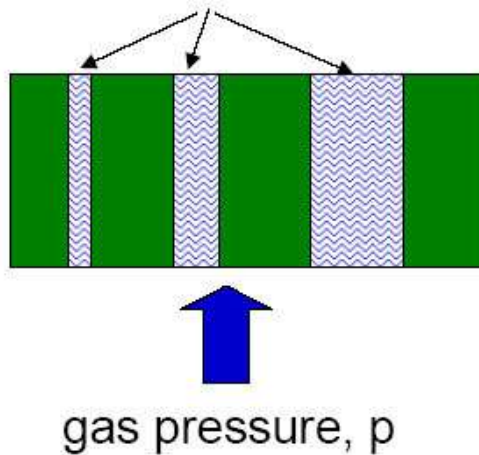
Углеродная ткань + напыленная дисперсия частиц PTFE и Pt @ C

# Методы исследования пористых сред

# Метод точки пузырька

## Bubble Point

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

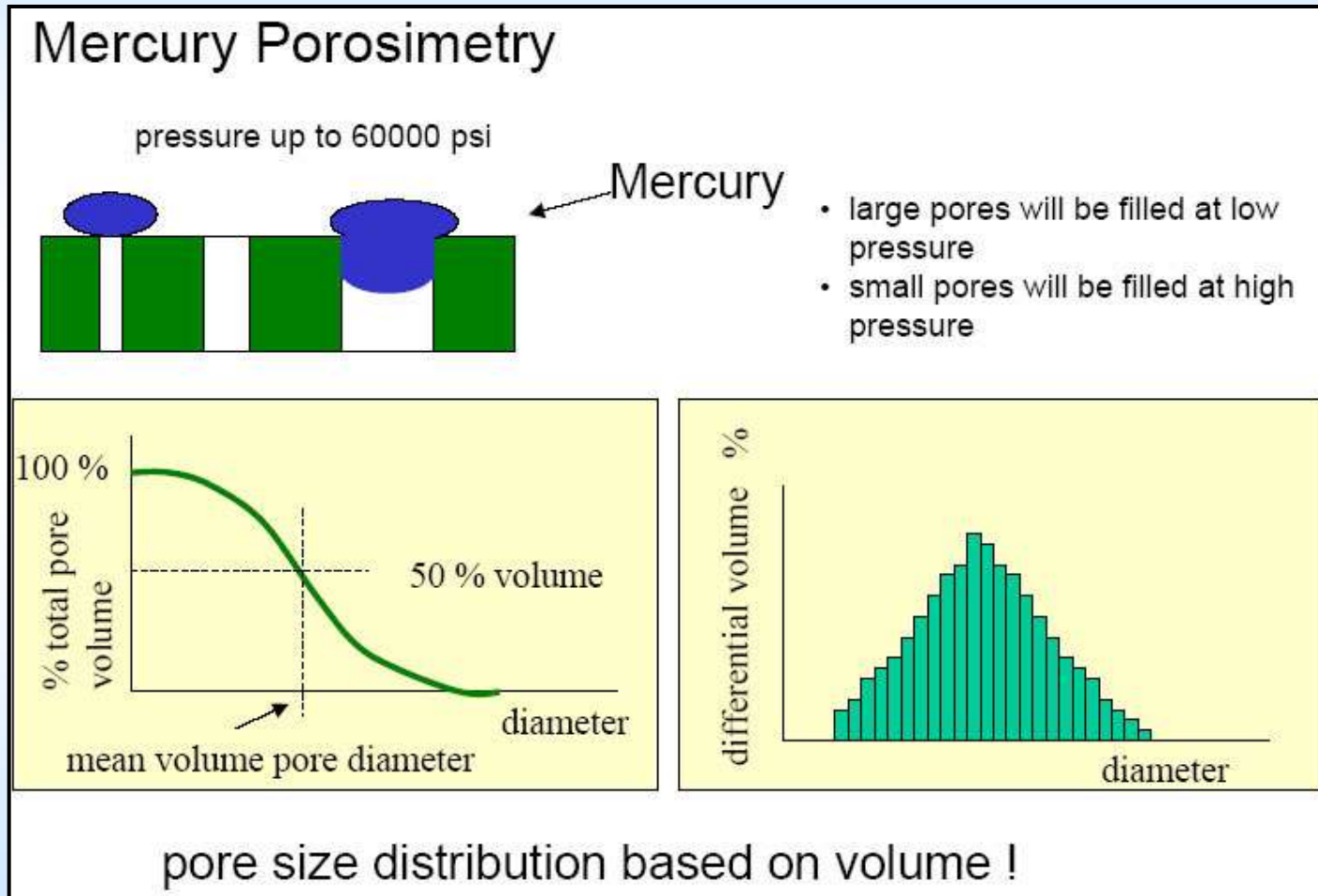


When the gas pressure of one side of the sample is gradually increased, at a critical value of the pressure the gas empties the largest pore in the sample and starts to flow through the sample. This pressure is called the bubble point pressure. The corresponding bubble point pore diameter is calculated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

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

D: diameter of pore  
 $\gamma$ : surface tension

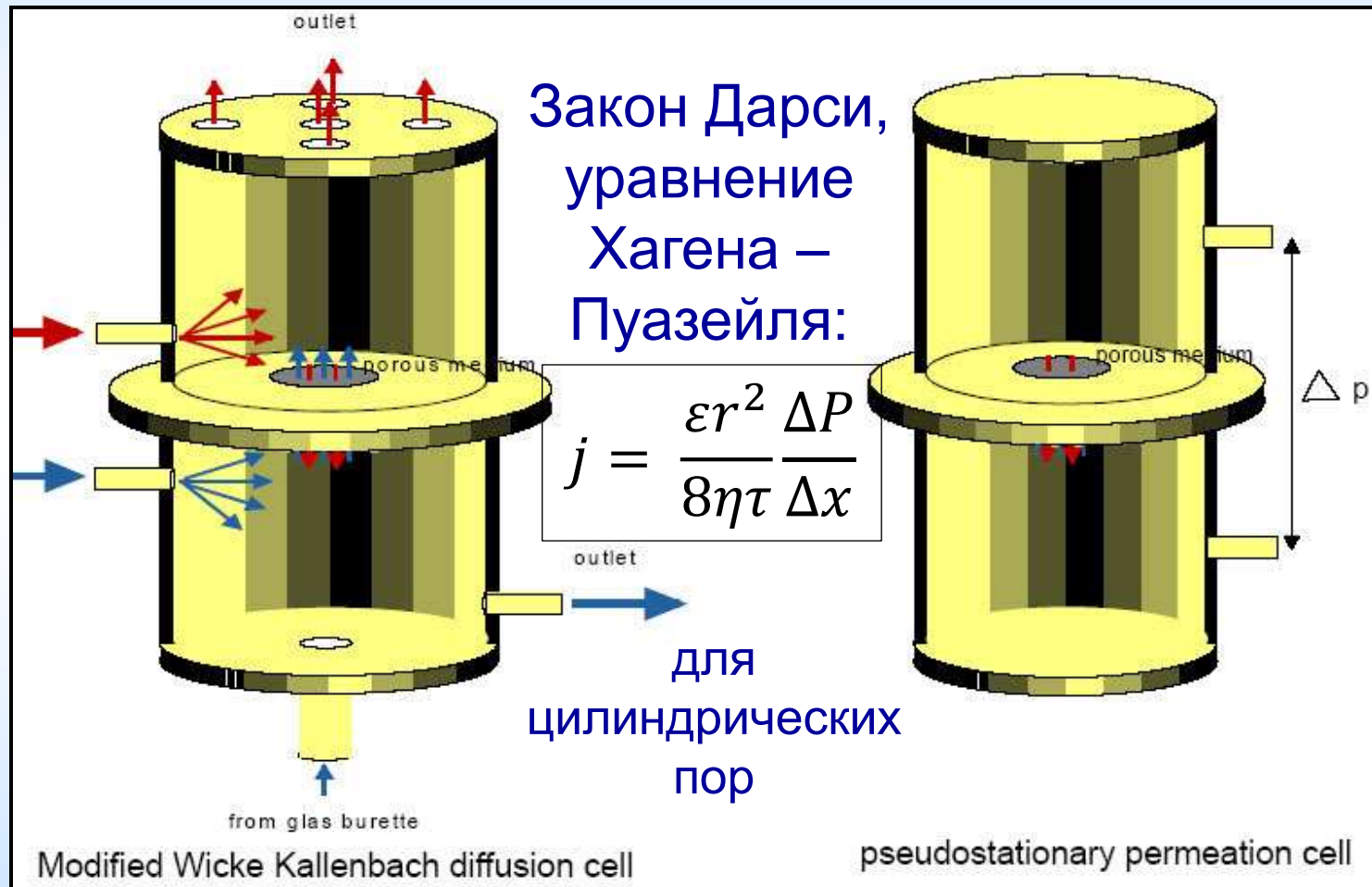
# Метод ртутной порометрии



Капиллярный контакт, метод эталонной порометрии



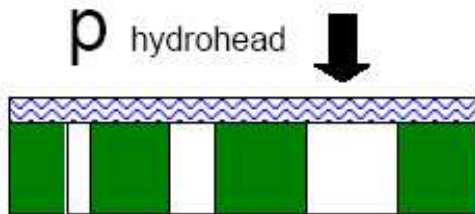
# Методы анализа проницаемости



пермопорометрия

# Гидронапорный метод

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

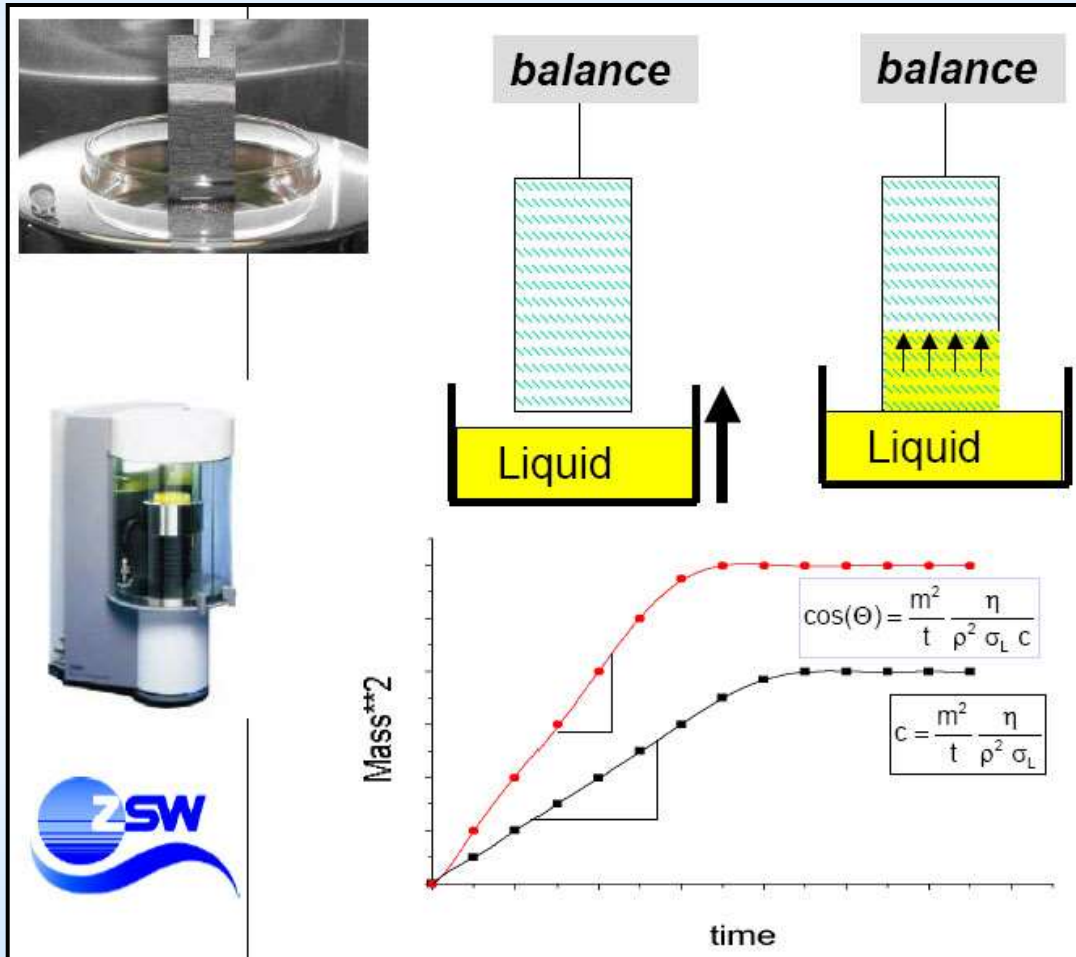


A small amount of water is placed on the sample and the pressure is increased. At a critical pressure the liquid will be pushed into the sample. This pressure is called hydrohead pressure

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

