

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

УДК 541.64:536.4



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Исследование набухания каучуков различной химической природы в сверхкритическом диоксиде углерода**

**С.Т. Михайлова<sup>1,✉</sup>, С.В. Резниченко<sup>1</sup>, Е.А. Красников<sup>2</sup>, П.Ю. Цыганков<sup>2</sup>, Н.В. Меньшутина<sup>2</sup>, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125480 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [mst2904@mail.ru](mailto:mst2904@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Исследование набухания основных типов каучуков, применяющихся в резиновой промышленности, в диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии (СК-СО<sub>2</sub>), для оценки возможности получения на их основе эластомерных материалов с пористыми структурами с использованием флюидной технологии.

**Методы.** Процесс набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> и последующее их вспенивание проводили по специально разработанной методике на оригинальной установке, представляющей собой аппарат высокого давления с прозрачными окнами, позволяющими использовать оптическую методику непосредственного измерения геометрических размеров образцов в процессе набухания и вспенивания с помощью цифровой видеокамеры. Исследование пористой структуры вспененных каучуков проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии.

**Результаты.** Получены экспериментальные кривые кинетики набухания в СК-СО<sub>2</sub> изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, этиленпропиленового, хлорпренового, этилен-акрилатного, силоксанового и фторорганического каучуков. Исследовано влияние температуры и давления на скорость и равновесную степень набухания. Определены коэффициенты диффузии СК-СО<sub>2</sub> в каучуках различной химической природы.

**Выводы.** Показано, что степень равновесного набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> зависит от химической природы каучуков, не коррелирует с величиной их параметров растворимости, изменяется прямо пропорционально коэффициенту диффузии и увеличивается с ростом температуры и давления. Установлено, что независимо от степени набухания в СК-СО<sub>2</sub> все исследованные каучуки интенсивно вспениваются при резком сбросе давления. Размер образующихся пор составляет десятки микрон, что существенно меньше размера пор, образующихся при использовании химических порообразователей.

**Ключевые слова:** сверхкритическая флюидная технология, каучук, пористость, диоксид углерода, набухание

*Для цитирования:* Михайлова С.Т., Резниченко С.В., Красников Е.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Симонов-Емельянов И.Д. Исследование набухания каучуков различной химической природы в сверхкритическом диоксиде углерода. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):534–548. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

## RESEARCH ARTICLE

# Swelling of rubbers of different chemical natures in supercritical carbon dioxide

Sakhaya T. Mikhailova<sup>1,✉</sup>, Sergey V. Reznichenko<sup>1</sup>, Evgeniy A. Krasnikov<sup>2</sup>, Pavel Yu. Tsygankov<sup>2</sup>, Natalia V. Menshutina<sup>2</sup>, Igor D. Simonov-Emel'yanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125480 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: mst2904@mail.ru

### Abstract

**Objectives.** To investigate the swelling of the main types of rubbers used in the rubber industry in carbon dioxide in a supercritical state (SC-CO<sub>2</sub>), in order to assess the possibility of obtaining elastomeric materials with porous structures using fluid technology, based on them.

**Methods.** The process of swelling of rubbers in SC-CO<sub>2</sub> and subsequent foaming was carried out according to a specially developed technique using the original installation. This is a high-pressure apparatus with transparent windows, allowing for the use of an optical technique to directly measure the geometric dimensions of samples during swelling and foaming using a digital video camera. The study of the porous structure of foamed rubbers was carried out using scanning electron microscopy.

**Results.** The study established experimental curves of the swelling kinetics in SC-CO<sub>2</sub> of isoprene, butadiene, styrene butadiene, ethylene propylene, chloroprene, ethylene acrylate, siloxane, and organofluorine rubbers. The influence of temperature and pressure on the rate and equilibrium degree of swelling was studied. The diffusion coefficients of SC-CO<sub>2</sub> in rubbers of various chemical natures were also determined.

**Conclusions.** It was shown that the equilibrium swelling degree of rubbers in SC-CO<sub>2</sub> depends on the chemical nature of rubbers. It does not correlate with the value of their solubility parameters, changes directly proportional to the diffusion coefficient and increases with increasing temperature and pressure. It was found that irrespective of the degree of swelling in SC-CO<sub>2</sub>, all the rubbers studied are intensively foamed at a sharp pressure drop. The size of the pores formed is tens of microns: significantly smaller than the size of pores formed when chemical pore formers are used.

**Keywords:** supercritical fluid technology, rubber, porosity, carbon dioxide, swelling

**For citation:** Mikhailova S.T., Reznichenko S.V., Krasnikov E.A., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V., Simonov-Emel'yanov I.D. Swelling of rubbers of different chemical natures in supercritical carbon dioxide. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):534–548. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-534-548>

## ВВЕДЕНИЕ

Пористые (вспененные) эластомерные материалы широко применяются во многих областях техники благодаря уникальным теплоизоляционным, звукоизоляционным и деформационным свойствам. Наличие пористой структуры в эластомерных материалах позволяет существенно уменьшить их плотность и снизить материалоемкость изделий.

В настоящее время для получения пористых эластомерных материалов в основном используются химические порообразователи, газообразные продукты разложения которых приводят к вспениванию резиновых смесей, а следующая за этим стадия вулканизации фиксирует сформированную пористую структуру. В качестве вспенивающих агентов в российской промышленности используются оксидибензолсульфонилгидразид и азодикарбонамид, имеющие температуру разложения 160 °С и 190 °С соответственно. Недостатками технологий получения пористых материалов с использованием химических порообразователей являются наличие в пористых структурах эластомерных материалов токсичных химических продуктов, представляющих опасность для человека и окружающей среды, и достаточно больших и плохо регулируемых по размерам пор,

что оказывает сильное влияние на механические свойства эластомерных материалов. Кроме того, высокие температуры разложения вспенивающих агентов, при которых может преждевременно начаться процесс вулканизации, и их высокая химическая активность не позволяют использовать эти порообразователи для получения пористых резин из резиновых смесей целого ряда рецептур.

Одним из перспективных направлений получения пористых полимерных материалов является использование флюидных технологий, успешно развиваемых в последние годы для получения, модификации и переработки полимеров [1].

Суть метода получения пористых полимерных материалов с использованием флюидов состоит в набухании полимерного материала в веществе, находящемся в сверхкритическом (СК) состоянии при повышенном давлении и последующем резком сбросе давления, приводящем к переходу этого вещества в газообразное состояние и порообразованию в полимерном материале [2].

Вещества, находящиеся в СК состоянии, имеют свойства промежуточные между свойствами жидкостей и газов. Так, в отличие от газов, они могут растворять многие органические и неорганические вещества, а в отличие от обычных жидкостей, СК жидкости могут сжиматься

при повышении давления и менять свои растворяющие способности с изменением давления и температуры [3–6].

Наиболее подходящим для получения эластомерных пористых материалов представляется диоксид углерода в СК состоянии (СК-СО<sub>2</sub>) [7, 8]. Параметр растворимости СК-СО<sub>2</sub> может меняться в пределах от 2.7 до 15.0 МДж/м<sup>3</sup> при изменении температуры и давления [9], т.е. он является растворителем для полимеров различной химической природы. Диоксид углерода может переходить в СК состояние при относительно невысокой температуре и небольшом давлении (минимальная температура ~31 °С, минимальное давление ~7.38 МПа). Кроме того, диоксид углерода является нетоксичным, негорючим и относительно недорогим веществом, существующим при нормальных условиях в газообразной форме, что облегчает его удаление после завершения процесса вспенивания.

В литературе имеется лишь небольшое число публикаций, относящихся к системным исследованиям процессов порообразования в эластомерах (в основном в эластомерах на основе полиорганосилоксанов) с использованием СК-СО<sub>2</sub> [10–15].

Цель данной работы — исследовать процессы набухания в среде СК-СО<sub>2</sub> основных типов каучуков, используемых в резиновой промышленности, для оценки возможности получения на их основе эластомерных материалов с пористыми структурами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типы, торговые марки и некоторые характеристики исследованных каучуков приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Общие характеристики исследуемых каучуков  
**Table 1.** General characteristics of the investigated rubbers

№	Тип каучука и марка, производитель, страна происхождения Rubber type, brand, manufacturer, and country of origin	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\delta$ , МДж/м <sup>3</sup> $\delta$ , MJ/m <sup>3</sup>	Формула мономерного звена Monomer formula	$T_{ст}$ , °С $T_G$ , °С	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С Mooney viscosity ML (1+4) 100 °С
1	Натуральный, NR STR, Natural Art & Technology Co., Таиланд Natural, NR STR, Natural Art & Technology Co., Thailand	0.92	16.8	$(C_5H_8)_n$	-72	80–95
2	Полиизопреновый, СКИ-3, СИБУР Холдинг, Россия Polyisoprene, SKI-3, SIBUR, Russia	0.91	16.9	$(C_5H_8)_n$	-70	75–85
3	Бутадиен-нитрильный, БНКС-40 АН, СИБУР Холдинг, Россия Butadiene nitrile, BNKS-40 AN, SIBUR, Russia	0.96	18.8	$[-(CH_2-CH=CH-H_2)_n-(-CH(CN)-)]_m$	-20	100–120
4	Бутадиен-стирольный, ДССК1810Ф, Воронежсинтезкаучук, Россия Styrene-butadiene, DSSK-1810F, Voronezhskintezkauchuk, Russia	0.97	17.4	$[-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-CH(C_6H_5)-CH_2]_n$	-90	77–82
5	Этилен-пропиленовый, СКЭПТ-50, Уфаоргсинтез, Россия Ethylene-propylene, SKEPT-50, Ufaorgsintez, Russia	0.85	15.5	$[-CH_2CH_2-]_n-[-CH(CH_3)CH_2-]_m$	-58	55–60

Таблица 1. Окончание  
Table 1. Continued

№	Тип каучука и марка, производитель, страна происхождения Rubber type, brand, manufacturer, and country of origin	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\delta$ , МДж/м <sup>3</sup> $\delta$ , MJ/m <sup>3</sup>	Формула мономерного звена Monomer formula	$T_{cr}$ , °C $T_G$ , °C	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °C Mooney viscosity ML (1+4) 100 °C
6	Силоксановый, СКТВ-1, ВНИИСК, Россия Siloxane, SKTV-1, S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Russia	1.23	7.0–9.0	$(R-O)_n-(R'-SiO-)_m$	-120	–
7	Фторкаучук, СКФ-26, ГалоПолимер, Россия Fluorocarbon rubber, SKF-26, HaloPolymer, Russia	1.83	19.0 <sup>1</sup>	$[-CF_2-CH_2-CF_2-CF-(CF_3)]_n$	-15	80–105
8	Хлоропреновый каучук, Ваупрен® 611, Arlanxeo Holding B.V., Нидерланды Chloroprene rubber, Ваупрен® 611, Arlanxeo Holding B.V., The Netherlands	1.23	19.2	$(-H_2C-CCl=CH-CH_2-)_n$	-40	35–48
9	Этилен-акрилатный каучук, Vamac® Ultra LT, DuPont de Nemours, США Ethylene acrylate rubber, Vamac® Ultra LT, DuPont de Nemours, USA	0.98	–	$[-CH_2CH_2-]_n-[-CH_2-CH(COOCH_3)]_m-[-CH_2CHR]_k$	-30	11

Примечание:  $\rho$  – плотность каучука, г/см<sup>3</sup>;  $\delta$  – параметр растворимости каучуков, МДж/м<sup>3</sup> [16–18];  $T_{cr}$  – температура стеклования, °C.

Note:  $\rho$  is the rubber density, g/cm<sup>3</sup>;  $\delta$  is the rubber solubility parameter, MJ/m<sup>3</sup> [16–18];  $T_G$  is the glass transition temperature, °C.

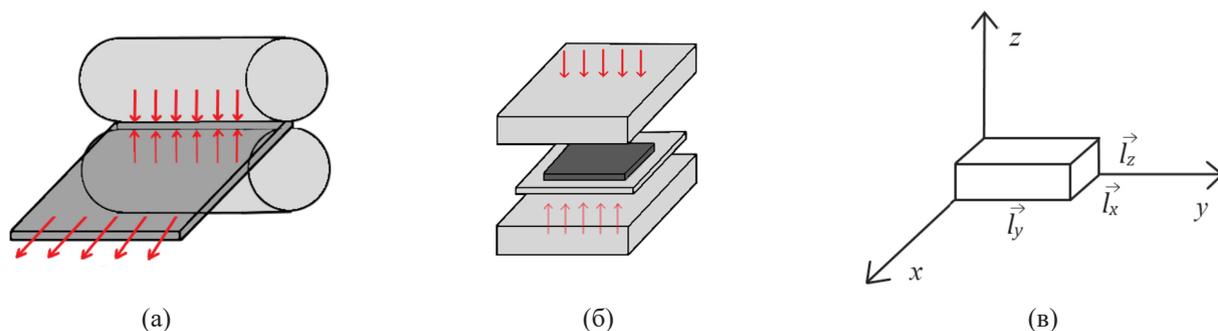
Образцы для исследований готовили в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Каучуки гомогенизировали на вальцах с фрикционным отношением 1:1.25 в течение нескольких минут, снимали их в виде пластин толщиной ~3 мм, из которых в гидравлическом прессе при температуре 100 °C формовали калиброванные пластины толщиной 2 мм. Из полученных пластин вырезали образцы в виде параллелепипеда с размерами по длине ~5 мм, по ширине ~3 мм, фиксируя в образцах направление сжатия по оси  $z$  и направления растекания по осям  $x$  и  $y$ .

Исследование процессов набухания каучуков в СК-CO<sub>2</sub> и последующего их вспенивания проводили по специально разработанной нами оптической методике непосредственного измерения линейных размеров образцов в трех координатах с использованием оригинальной установки, схема которой приведена на рис. 2.

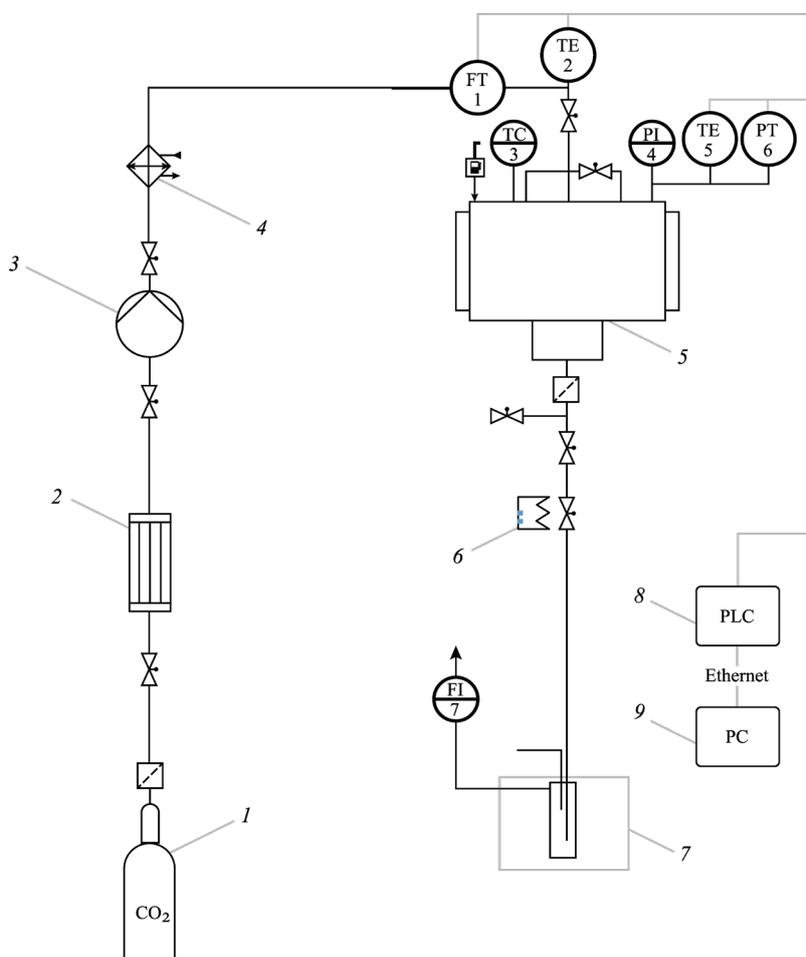
Аппарат высокого давления был выполнен в виде стального цилиндра объемом 0.25 л и снабжен смотровыми окнами, изготовленными из борсиликатного стекла.

Для фиксации изменений размеров образцов, происходящих в ходе экспериментов, перед одним из окон помещали цифровую видеокамеру, напротив другого окна устанавливали электрическую лампу для подсветки образцов. В начале каждого эксперимента аппарат высокого давления осушали сжатым воздухом и продували диоксидом углерода высокой степени чистоты (99.99 %). Испытуемые образцы помещали в нагретый до заданной температуры аппарат высокого давления на специальную подставку. После этого в аппарат подавали диоксид углерода, который при заданном давлении и температуре переходил в СК состояние. С помощью видеокамеры фиксировали изменения линейных размеров

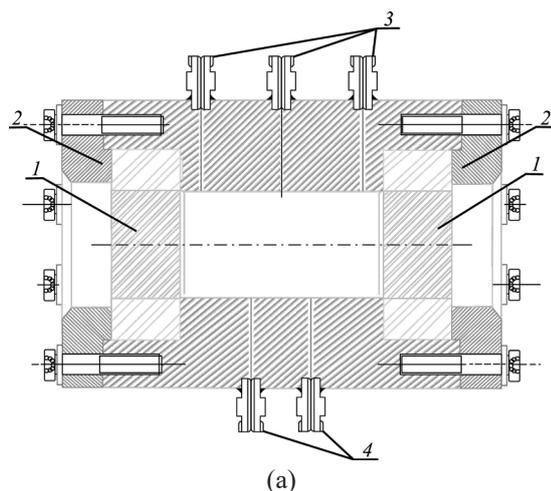
<sup>1</sup> Бокша М.Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров: автореф. дис. канд. техн. наук. М.: 2010. 24с. [Boksha M.Y. Solvent as a prescription factor for managing the process of processing and combining polymers: Cand. Sci. Thesis (Eng.). Moscow: 2010. 24 p.]



**Рис. 1.** Схема подготовки образца для набухания в СК- $\text{CO}_2$ :  
 (а) вальцевание; (б) прессование; (в) трехмерные координаты образца после прессования.  
**Fig. 1.** Scheme of sample preparation for swelling in SC- $\text{CO}_2$ :  
 (a) rolling; (b) pressing; (c) three-dimensional coordinates of the sample after pressing.



**Рис. 2.** Принципиальная схема установки для проведения процессов набухания в СК- $\text{CO}_2$ :  
 (1) баллон диоксида углерода (60 бар); (2) конденсатор; (3) насос; (4) теплообменник;  
 (5) аппарат высокого давления объемом 250 мл; (6) нагревательный элемент;  
 (7) сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; (8) программируемый логический контроллер (PLC);  
 (9) персональный компьютер (PC); PI4 — манометр; TC3 — регулятор температуры; FT5 — кориолисовый  
 расходомер; TE2 и TE5 — преобразователи термоэлектрические; PT6 — датчик давления, FI7 — ротаметр.  
**Fig. 2.** Principle scheme of the installation for swelling processes in SC- $\text{CO}_2$ :  
 (1) carbon dioxide cylinder (60 bar); (2) condenser; (3) pump; (4) heat exchanger; (5) 250 mL high-pressure  
 apparatus; (6) heating element; (7) solvent collector with cooling jacket; (8) programmable logic controller (PLC);  
 (9) personal computer (PC). PI4 — pressure gauge; TC3 — temperature controller; FT5 — Coriolis flowmeter;  
 TE2 and TE5 — thermoelectric converters; PT6 — pressure transducer; FI7 — rotameter.



**Рис. 3.** (а) Эскиз аппарата высокого давления: (1) смотровые окна; (2) прижимной фланец; (3) входные патрубки; (4) выходные патрубки; (б) внешний вид аппарата со стороны смотрового окна.

**Fig. 3.** (a) Sketch of the high pressure apparatus: (1) inspection windows; (2) pressure flange; (3) inlet connections; (4) outlet connections. (b) External view of the apparatus from the side of the inspection window.

образцов по длине  $l_x$ , ширине  $l_y$  и высоте  $l_z$  в процессе их набухания в СК-СО<sub>2</sub>. Точность измерения геометрических размеров образцов составляла ~5%.

Измеряя линейные размеры образцов в процессе набухания, рассчитывали величины объема набухающих образцов и строили кинетические кривые набухания.

Степень набухания  $S$  образцов в СК-СО<sub>2</sub> рассчитывали по формуле (1):

$$S = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $V_1$  — объем набухшего образца,  $V_0$  — объем исходного образца каучука.

Изменение размеров  $\Delta l$  образцов в процессе набухания определяли по формуле (2):

$$\Delta l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%, \quad (2)$$

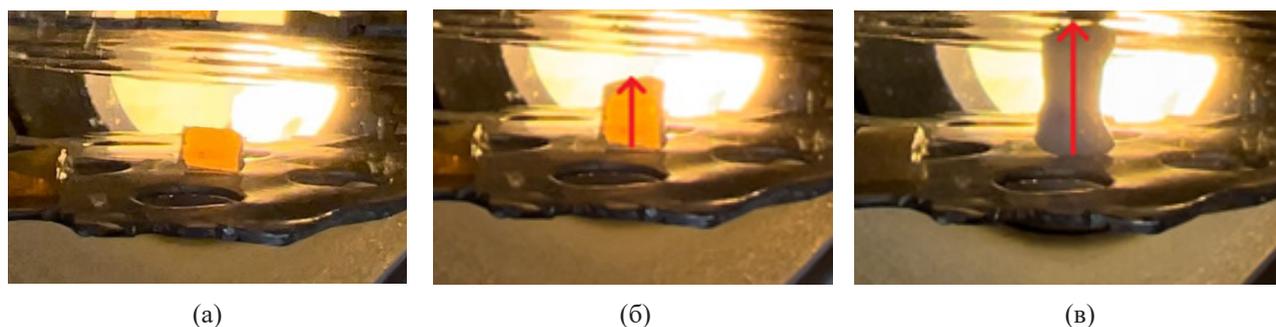
где  $l_1$  — размер набухшего образца, мм,  $l_0$  — размер исходного образца каучука, мм.

После завершения процесса набухания образцов до равновесного состояния осуществляли процесс их вспенивания, резко сбрасывая давление в аппарате, и фиксировали размеры вспененных образцов. Исследование пористой структуры вспененных каучуков проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе EVO 10 (Zeiss, Германия).

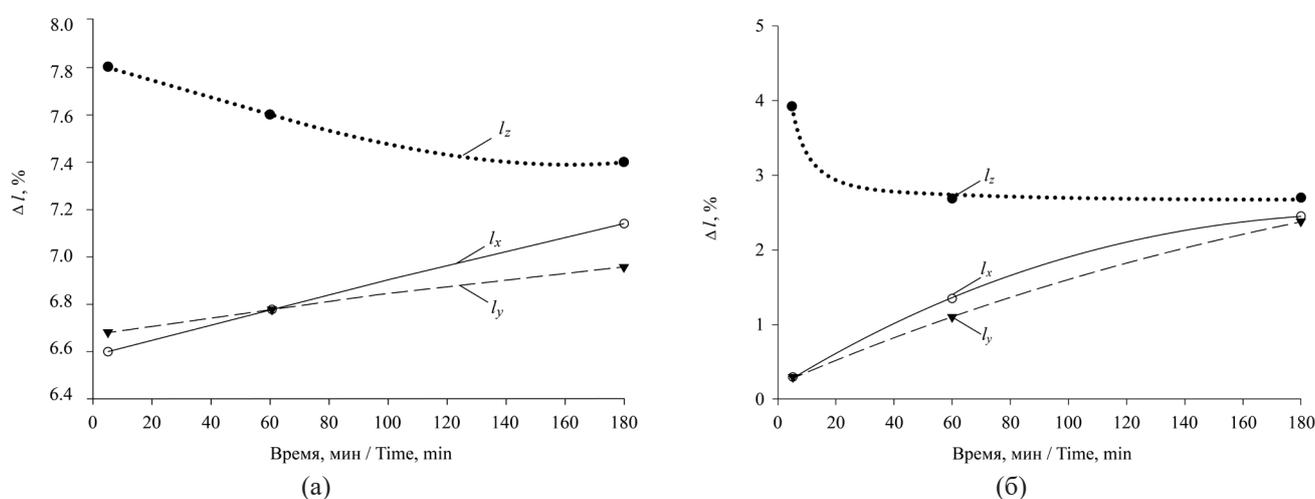
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные измерения размеров образцов каучуков в процессе их набухания показали, что набухание образцов по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  происходит неравномерно (рис. 4): наблюдается существенное увеличение размеров образцов по оси  $z$ , соответствующей направлению сжатия образцов при прессовании, и небольшое изменение размеров образцов по осям  $x$  и  $y$ , соответствующим направлению деформации образцов при растекании. Причиной такого явления могут быть процессы ориентации макромолекул каучука в процессе его растекания по осям  $x$  и  $y$  при вальцевании и прессовании образцов [19]. Действительно, как показали эксперименты (рис. 5а), если отпрессованные образцы не вынимать сразу из пресса после формования, а оставить их в прессе при повышенной температуре (100 °С), ускоряющей переход ориентированных макромолекул каучука в равновесное неориентированное состояние, разница в степенях набухания образцов по трем осям постепенно уменьшается и исчезает. Аналогичные закономерности наблюдаются при использовании в качестве растворителя вместо СК-СО<sub>2</sub> толуола, степень набухания каучука в котором выше и ориентационные эффекты исчезают быстрее (рис. 5б).

Как показали предварительные эксперименты, наличие в образцах каучуков ориентированных макромолекул понижает величину равновесного объемного набухания каучуков. Поэтому для исследования кинетики набухания использовали образцы, выдержанные в прессе после формования в течение не менее 3 ч при температурах 90–180 °С для снятия ориентационных эффектов.



**Рис. 4.** Набухание каучука СКТВ-1 в СК-СО<sub>2</sub> при 50 °С и 15 МПа: (а) исходный образец, (б) 1 мин набухания, (в) 10 мин набухания.  
**Fig. 4.** Swelling of SCTV-1 rubber in SC-CO<sub>2</sub> at 50 °C and 15 MPa: (a) original sample, (b) 1 min swelling, (c) 10 min swelling.



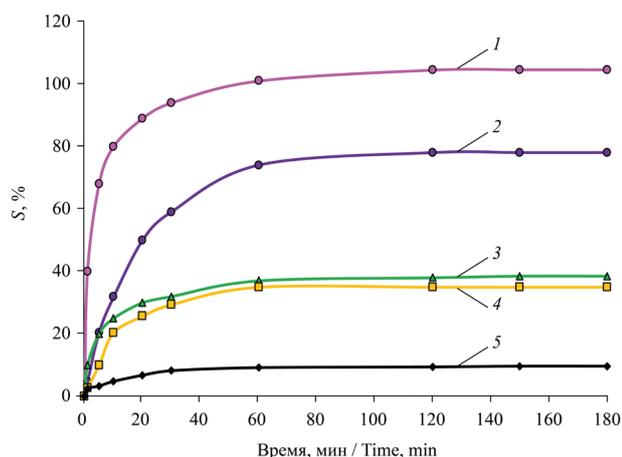
**Рис. 5.** Изменение линейных размеров образцов фторкаучука СКФ-26 в состоянии равновесного набухания в среде СК-СО<sub>2</sub> (а) и в толуоле (б) в зависимости от времени выдержки образцов при температуре 100 °С перед проведением их набухания.  
**Fig. 5.** Variation of linear dimensions of SCF-26 fluorocarbon rubber samples in the state of equilibrium swelling in SC-CO<sub>2</sub> (a) and in toluene (b) as a function of the time of holding the samples at 100 °C before swelling.

На рис. 6 и 7 приведены типичные кинетические кривые набухания различных каучуков в СК-СО<sub>2</sub>. Их характер свидетельствует об ограниченном набухании всех типов каучуков, когда, достигнув определенного предела, набухание прекращается. Набухшие образцы сохраняют форму и четкую границу раздела со сверхкритической средой.

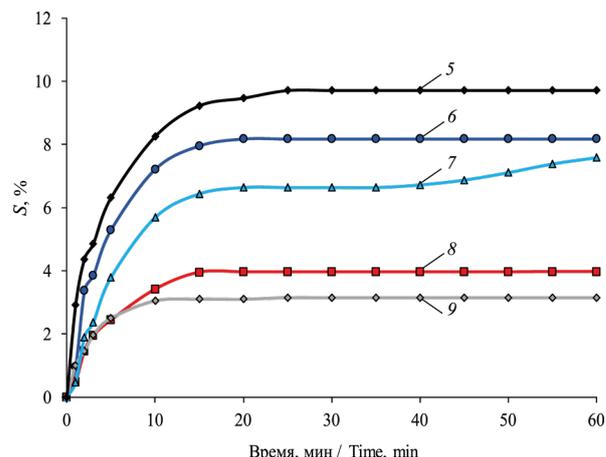
Как известно, максимальная равновесная степень набухания полимеров определяется его природой и природой растворителя или сродством между ними, о степени которого на практике судят по близости их параметров растворимости. Действительно, как видно из рис. 6, максимальная степень набухания (около 100%) характерна для силиконового каучука, имеющего самое близкое значение параметра растворимости к параметру растворимости СК-СО<sub>2</sub> (табл. 1). На десятки

процентов также набухают бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный, этиленпропиленовый каучуки, которые наряду с силиконовым можно отнести к первой группе каучуков, время достижения максимума набухания которых составляет 40–60 мин.

Значительно меньшая степень набухания (менее 10%) наблюдается для второй группы каучуков, включающей синтетический и натуральный полиизопрены, хлоропреновый и фторкаучук (рис. 7), которые имеют параметры растворимости больше других отличающиеся от параметров растворимости СК-СО<sub>2</sub>. Для этих каучуков характерно и более быстрое (в течение 10–20 мин) достижение степени равновесного набухания. Однако монотонной зависимости предельной степени набухания от параметров растворимости каучуков не наблюдается.



**Рис. 6.** Кинетические кривые набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С и давлении 15 МПа: силоксанового (1), бутадиен-нитрильного (2), бутадиен-стирольного (3), этилен-пропиленового (4) и этилен-акрилатного (5) каучуков.  
**Fig. 6.** Kinetic curves of rubber swelling in SC-CO<sub>2</sub> at 50 °C and 15 MPa pressure: siloxane (1), butadiene-nitrile (2), butadiene-styrene (3), ethylene-propylene (4), and ethylene-acrylate (5) rubbers.



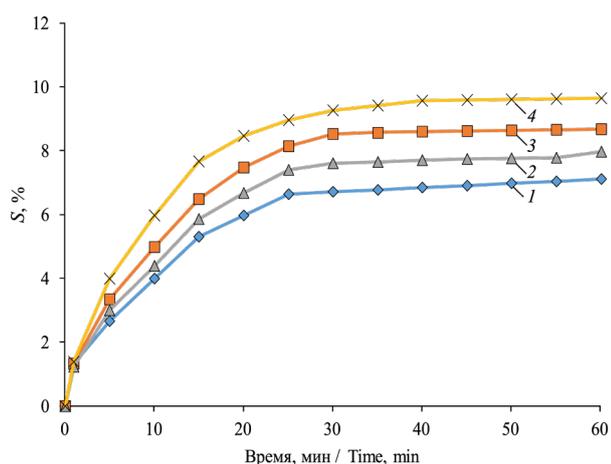
**Рис. 7.** Кинетические кривые набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С и давлении 15 МПа: этилен-акрилатного (5), фторкаучука (6), хлоропренового (7), полиизопренового (8) и натурального (9) каучуков.  
**Fig. 7.** Kinetic curves of rubber swelling in SC-CO<sub>2</sub> at 50 °C and 15 MPa pressure: ethylene acrylate (5), fluorocarbon (6), chloroprene (7), polyisoprene (8), and natural (9) rubbers.

Так, существенно большую степень набухания и время достижения равновесного набухания (40–60 мин) по сравнению со второй группой каучуков имеют бутадиен-нитрильный и бутадиен-стирольный каучуки с параметрами растворимости практически равными параметрам растворимости полиизопренов и фторкаучука этой группы. Полихлоропрен в большей степени отличается по параметру растворимости от СК-СО<sub>2</sub> и набухает в нем больше по сравнению с полиизопренами. Возможной причиной

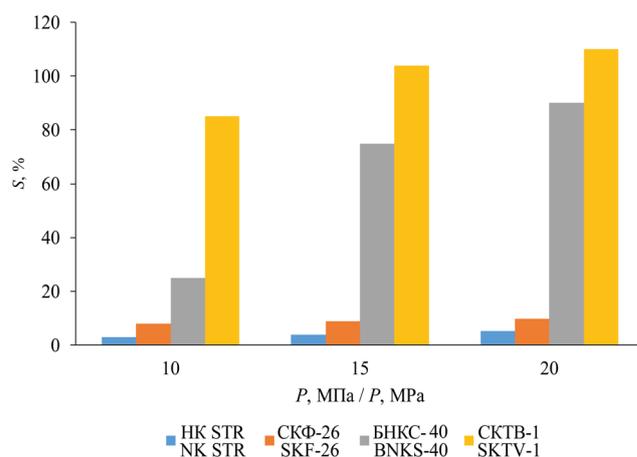
этого является специфические взаимодействия СК-СО<sub>2</sub> с каучуками различной химической природы.

На рис. 8 представлено влияние давления на кинетику набухания каучука СКФ-26 в среде СК-СО<sub>2</sub>. Видно, что с увеличением давления от 5.0 до 20.0 МПа величина равновесного набухания образцов в среде СК-СО<sub>2</sub> возрастает.

Аналогичные зависимости величины равновесного набухания от давления наблюдаются для всех типов каучуков (рис. 9).



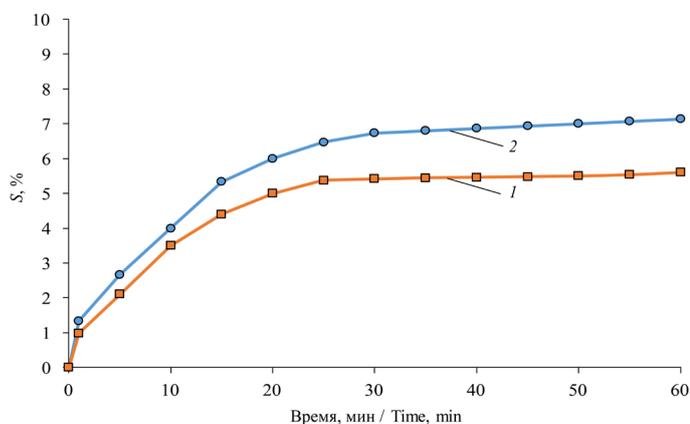
**Рис. 8.** Зависимость степени набухания каучука СКФ-26 в СК-СО<sub>2</sub> от времени при 50 °С и давлении 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 МПа (4).  
**Fig. 8.** Time dependence of swelling degree of SCF-26 rubber in SC-CO<sub>2</sub> at 50 °C and pressures of 5 (1), 10 (2), 15 (3), and 20 MPa (4).



**Рис. 9.** Влияние давления  $P$  на равновесное набухание различных каучуков при 50 °С.  
**Fig. 9.** Effect of pressure  $P$  on the equilibrium swelling of different rubbers at 50 °C.

Как следует из рис. 10, к увеличению равновесного набухания приводит и повышение температуры набухания.

Таким образом, варьируя давление и температуру можно изменять равновесную степень набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub>.



**Рис. 10.** Зависимость степени набухания СКФ-26 от времени в СК-СО<sub>2</sub> при температурах 40 (1) и 50 °C (2).

**Fig. 10.** Time dependence of the swelling degree of SCF-26 in SC-CO<sub>2</sub> at temperatures of 40 (1) and 50 °C (2).

Известно [8], что набухание полисилоксанов в СК-СО<sub>2</sub> происходит по диффузионному механизму, а система силоксановый каучук/СК-СО<sub>2</sub> подчиняется второму закону Фика (3):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (3)$$

где  $c$  — концентрация СО<sub>2</sub> в полимере,  $D$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Для понимания основных закономерностей набухания исследуемых каучуков в среде СК-СО<sub>2</sub> и расчета коэффициентов диффузии СК-СО<sub>2</sub> в каучуках прежде всего необходимо было выяснить подчиняются ли этому закону исследуемые нами системы каучук/СК-СО<sub>2</sub>, несмотря на упомянутые выше возможные специфические взаимодействия между ними.

Известно [20], что уравнение, описывающее второй закон Фика, имеет ряд решений в зависимости от граничных условий. Если образец, сорбирующий СК-СО<sub>2</sub>, имеет форму пластины толщиной  $l$ , то при граничных условиях  $0 < x < l$  и  $0 < c < c_{\text{равн}}$  решение уравнения имеет вид (4):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где  $M_t$  — количество адсорбированного вещества за время  $t$ ,  $M_\infty$  — равновесное количество сорбированного вещества.

Принимая во внимание [8], степень набухания имеет вид (5):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}, \quad (5)$$

где  $V_0$  — начальный объем образца;  $V_t$  — объем набухшего образца за время  $t$ ;  $V_\infty$  — равновесный объем набухшего образца.

Уравнение (5) можно записать в следующем виде (6):

$$\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0} = f \left( t^{\frac{1}{2}} \right). \quad (6)$$

Для систем, подчиняющихся закону Фика, зависимость  $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$  от  $t^{1/2}$  должна иметь вид прямой, по тангенсу угла которой можно рассчитать величину  $D$  [21].

Зависимость  $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$  от корня квадратного времени набухания в среде СК-СО<sub>2</sub> для различных каучуков представлена на рис. 11.

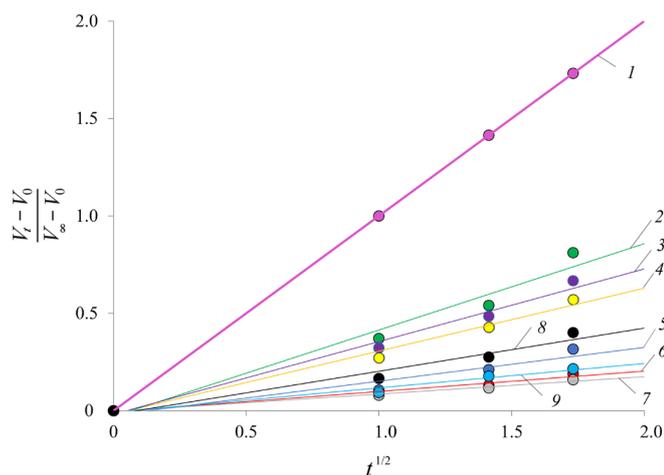
Данные рис. 11 свидетельствуют о том, что для всех типов каучуков и СК-СО<sub>2</sub> соблюдается второй закон Фика. В табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии СК-СО<sub>2</sub> в различных каучуках, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых, представленных на рис. 11.

Из рис. 12 видно, что коэффициенты диффузии линейно зависят от значений равновесной степени набухания каучуков.

Таким образом, способность каучуков к набуханию растет прямо пропорционально коэффициенту диффузии в них СК-СО<sub>2</sub>, причем на одну прямую укладываются экспериментальные данные для каучуков всех типов, поэтому более точной характеристикой степени сродства СК-СО<sub>2</sub> и каучука может служить не параметр растворимости каучука, а коэффициент диффузии в него СК-СО<sub>2</sub>.

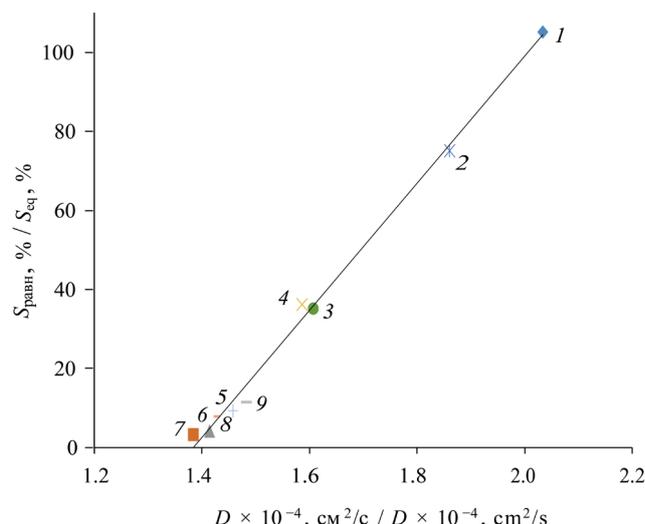
Достижение равновесного набухания образцы каучуков подвергались вспениванию. При этом было установлено, что все набухшие до равновесного состояния каучуки интенсивно вспениваются, независимо от степени их равновесного набухания, которая изменялась от нескольких до 100%.

Типичная пористая структура вспененных образцов каучуков, полученных с использованием СК-СО<sub>2</sub>, представлена на рис. 13 на примере образца каучука СКФ-26. Для сравнения здесь же показана пористая структура этого каучука, полученная с использованием химического порообразователя (азодикарбонамида), используемого в качестве порообразователя в резиновой промышленности.



**Рис. 11.** Зависимость  $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$  от корня квадратного времени набухания образцов различных каучуков: силоксанового (1), бутадиен-стирольного (2), бутадиен-нитрильного (3), этилен-пропиленового (4), фторкаучука (5), натурального (6), изопренового (7), хлоропренового (8), этилен-акрилатного (9).

**Fig. 11.** Dependence  $\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0}$  on the square root of the swelling time of samples of different rubbers: siloxane (1), butadiene-styrene (2), butadiene-nitrile (3), ethylene-propylene (4), fluorocarbon (5), natural (6), isoprene (7), chloroprene (8), ethylene-acrylate (9).

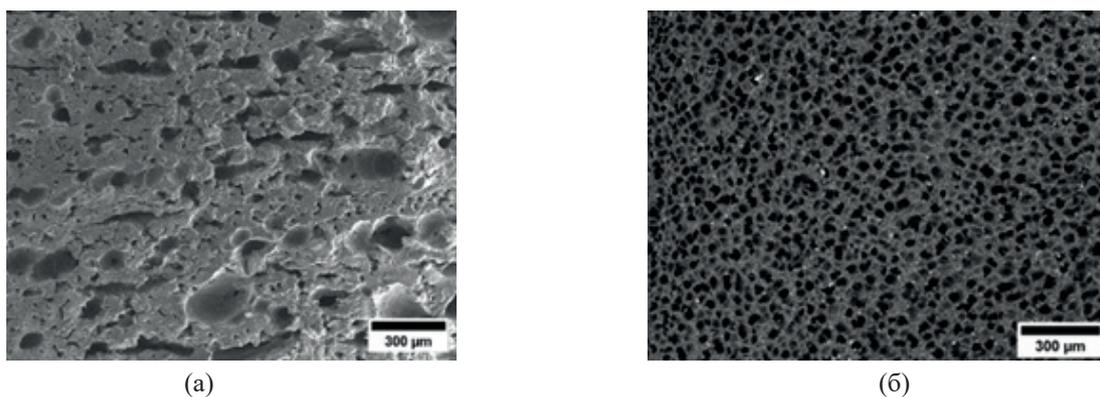


**Рис. 12.** Зависимость равновесной степени набухания каучуков  $S_{\text{равн}}$  от коэффициента диффузии  $D$  в них СК- $\text{CO}_2$ . (1) Силоксановый, (2) бутадиен-стирольный, (3) бутадиен-нитрильный, (4) этилен-пропиленовый, (5) фторкаучук, (6) натуральный, (7) полиизопреновый, (8) хлоропреновый, (9) этилен-акрилатный каучук.

**Fig. 12.** Dependence of the equilibrium degree of swelling of rubbers  $S_{\text{eq}}$  on the diffusion coefficient  $D$  of SC- $\text{CO}_2$  in them. (1) Siloxane, (2) butadiene-styrene, (3) butadiene-nitrile, (4) ethylene-propylene, (5) fluorocarbon, (6) natural, (7) polyisoprene, (8) chloroprene, (9) ethylene acrylate rubbers.

**Таблица 2.** Коэффициент диффузии СК- $\text{CO}_2$  в каучуках различной химической природы  
**Table 2.** SC- $\text{CO}_2$  diffusion coefficient in rubbers of different chemical nature

Марка каучука Rubber brand	Коэффициент диффузии $D \times 10^{-4}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$ Diffusion coefficient $D \times 10^{-4}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
NR STR	1.40
СКИ-3 SKI-3	1.38
БНКС-40 АН BNKS-40 AN	1.83
ДССК1810Ф DSSK1810F	1.61
СКЭПТ-50 SKEPT-50	1.58
СКТВ-1 SKTV-1	2.12
СКФ-26 SKF-26	1.45
Baypren® 611	1.41
Vamac® Ultra LT	1.48



**Рис. 13.** Электронные микрофотографии структуры образцов вспененного каучука СКФ-26, полученные с использованием химического вспенивающего агента (а) и СК-СО<sub>2</sub> (б).

**Fig. 13.** Electron micrographs of the structure of SCF-26 foamed rubber samples obtained using chemical foaming agent (a) and SC-CO<sub>2</sub> (b).

Высокая равномерность пористой структуры полученных материалов и значительно меньшие размеры пор, составляющие десятки микрон, по сравнению с размерами пор в сотни микрон для образцов, полученных с химическими порообразователями, указывает на несомненные преимущества флюидной технологии для получения мелкопористых эластомерных материалов.

Исследованию влияния технологических параметров вспенивания различных каучуков в СК-СО<sub>2</sub> и рецептов резиновых смесей на структуру образующихся пористых эластомерных материалов будет посвящено следующее сообщение, подготовленное к публикации авторами этой статьи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана оптическая методика исследования процесса набухания каучуков в сверхкритической среде диоксида углерода с использованием оригинальной установки, заключающаяся в непосредственном измерении с помощью цифровой видеокамеры геометрических размеров набухающих образцов. С использованием разработанной методики проведено экспериментальное исследование набухания в СК-СО<sub>2</sub> основных видов каучуков, применяющихся в производстве резинотехнических изделий.

2. С помощью математического моделирования и данных по набуханию впервые рассчитаны коэффициенты диффузии СК-СО<sub>2</sub> в каучуках различной химической природы.

3. Показано, что зависимость степени равновесного набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> от их параметров растворимости носит немонотонный характер, что возможно связано со специфическим взаимодействием СК-СО<sub>2</sub> с некоторыми типами

каучуков. Степень равновесного набухания каучуков в СК-СО<sub>2</sub> возрастает прямо пропорционально коэффициенту его диффузии и увеличивается при повышении давления и температуры.

4. Установлено, что при набухании каучуков в СК-СО<sub>2</sub> всего на несколько процентов при резком сбросе давления происходит их интенсивное вспенивание. Размер образующихся в каучуках пор составляет десятки микрон, что существенно меньше размеров пор, образующихся при использовании химических порообразователей и является несомненным преимуществом флюидной технологии получения пористых эластомерных материалов по сравнению с традиционной. Все исследованные основные типы каучуков, применяющиеся в резиновой промышленности, могут быть использованы для получения пористых резин по этой технологии.

### Вклад авторов

**С.Т. Михайлова** – выполнение эксперимента, анализ, сбор и обработка материала, написание статьи;

**С.В. Резниченко** – формулирование целей и задач исследования, анализ, обработка результатов, написание статьи;

**Е.А. Красников** – выполнение эксперимента;

**П.Ю. Цыганков** – научно-техническое сопровождение, редактирование текста статьи;

**Н.В. Меньшутина** – научное консультирование, редактирование статьи;

**И.Д. Симонов-Емельянов** – научное консультирование, редактирование статьи.

### Authors' contributions

**S.T. Mikhailova** – carrying out the experiment, analyzing, collecting, and processing the material, writing the article;

**S.V. Reznichenko** – formulating research aims and objectives, analyzing, processing results, writing the text of the article;

**E.A. Krasnikov** – carrying out the experiment;

**P.Yu. Tsygankov** – scientific and technical support, editing the text of the article;

**N.V. Menshutina** – scientific advising, editing the text of the article;

**I.D. Simonov-Emel'yanov** – scientific advising, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадамшина Э.Р., Брюзгина Е.Б., Брюзгин Е.В. и др. Полимеры будущего. *Успехи химии*. 2022;91(12):RCR5062. <https://doi.org/10.57634/RCR5062>
2. Sarver J.A., Kiran E. Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019. *J. Supercritical Fluids*. 2021;173:105166(27). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105166>
3. Bruno T.J., Ely J.F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. Taylor & Francis Group; 2017. 606 p. ISBN 978-11-385-07-005
4. McHugh M.A., Krukoni V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Stoneham: Butterworth Publishers; 1986. 507 p.
5. Разгонова М.П., Захаренко А.М., Сергиевич А.А. *Сверхкритические флюиды: теория, этапы становления, современное применение: учебное пособие*. СПб: Лань; 2019. 192 с. ISBN 978-5-8114-3915-7
6. Johnston K.J., Penninger J.M.L. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Washington: American Chemical Society; 1989. 547 p.
7. Dubous J., Grau E, Tassaing T., Dumon M. On the CO<sub>2</sub> sorption and swelling of elastomers by supercritical CO<sub>2</sub> as studied by *in situ* high pressure FTIR microscopy. *J. Supercritical Fluids*. 2018;131:150–156. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.003>
8. Royer J.R., DeSimone J.M., Khan S.A. Carbon Dioxide-Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*. 1999;32(26):8965–8973. <https://doi.org/10.1021/ma9904518>
9. Yizhak M. Solubility Parameter of Carbon Dioxide – An Enigma. *ACS Omega*. 2018;3(1):524–528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01665>
10. Hong I.-K., Lee S. Microcellular foaming of silicone rubber with supercritical carbon dioxide. *Korean J. Chem. Eng.* 2014;31(1):166–171. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0188-3>

## REFERENCES

1. Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., *et al.* Polymer for the future. *Russ. Chem. Rev.* 2022;91(12):RCR5062. <https://doi.org/10.57634/RCR5062>
2. Sarver J.A., Kiran E. Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019. *J. Supercritical Fluids*. 2021;173:105166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105166>
3. Bruno T.J., Ely J.F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. Taylor & Francis Group; 2017. 606 p. ISBN 978-11-385-07-005
4. McHugh M.A., Krukoni V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Stoneham: Butterworth Publishers; 1986. 507 p.
5. Razgonova M.P., Zakharenko A.M., Sergievich A.A. *Sverkhkriticheskie flyuidy: teoriya, etapy stanovleniya, sovremennoe primeneniye: uchebnoye posobie (Supercritical Fluids: Theory, Stages of Formation, Modern Application: textbook)*. St. Petersburg: Lan; 2019. 192 p. (in Russ). ISBN 978-5-8114-3915-7
6. Johnston K.J., Penninger J.M.L. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Washington: American Chemical Society; 1989. 547 p.
7. Dubous J., Grau E, Tassaing T., Dumon M. On the CO<sub>2</sub> sorption and swelling of elastomers by supercritical CO<sub>2</sub> as studied by *in situ* high pressure FTIR microscopy. *J. Supercritical Fluids*. 2018;131:150–156. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.003>
8. Royer J.R., DeSimone J.M., Khan S.A. Carbon Dioxide-Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules*. 1999;32(26):8965–8973. <https://doi.org/10.1021/ma9904518>
9. Yizhak M. Solubility Parameter of Carbon Dioxide – An Enigma. *ACS Omega*. 2018;3(1):524–528. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01665>
10. Hong I.-K., Lee S. Microcellular foaming of silicone rubber with supercritical carbon dioxide. *Korean J. Chem. Eng.* 2014;31(1):166–171. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0188-3>

11. Xiang B., Jia Y., Lei Y., Zhang F., He J., Liu T., Luo S. Mechanical properties of microcellular and nanocellular silicone rubber foams obtained by supercritical carbon dioxide. *Polymer J.* 2019;51(6):559–568. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0175-6>
12. Xiang B., Deng Z., Zhang F., Wen N., Lei Y., Liu T., Luo S. Microcellular silicone rubber foams: the influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation. *Polym. Eng. Sci.* 2019;59(1):5–14. <https://doi.org/10.1002/pen.24857>
13. Tang W., Liao X., Zhang Y., Li J., Wang G., Li G. Mechanical–microstructure relationship and cellular failure mechanism of silicone rubber foam by the cell microstructure designed in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 2019;123(44):26947–26956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06992>
14. Tessian W., Phinyochee, P., Daneil P., Gibaud A. Microcellular natural rubber using supercritical CO<sub>2</sub> technology. *J. Supercritical Fluids.* 2019;149:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.022>
15. Song Y., Dattatray A., Yu Z., Zhang X., Du A., Wang H., Zhang Z.X. Lightweight and flexible silicone rubber foam with dopamine grafted multi-walled carbon nanotubes and silver nanoparticles using supercritical foaming technology: Its preparation and electromagnetic interference shielding performance. *Eur. Polym. J.* 2021;161(5):110839. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110839>
16. Кербер М.Л., Шерышев М.А., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г. *Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы.* М.: Юрайт; 2017. 316 с. ISBN 978-5-534-04915-2
17. Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Исакова С.А., Виногорова С.С., Чернова Н.А., Верхунов С.М., Петрова Н.Н. Исследование влияния пластификаторов ПЭФ-1 и трихлорэтилфосфата на технологические, физико-механические свойства и морозостойкость резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Вестник Казанского технологического университета.* 2012;15(2):41–44.
18. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. *Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами.* М.: Химия; 1972. 224 с.
19. Власов С.В., Марков А.В. *Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов.* М.: МИТХТ; 2014. 138 с. ISBN 978-5-904742-29-4
20. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров.* М.: Химия; 1978. 544 с.
11. Xiang B., Jia Y., Lei Y., Zhang F., He J., Liu T., Luo S. Mechanical properties of microcellular and nanocellular silicone rubber foams obtained by supercritical carbon dioxide. *Polymer J.* 2019;51(6):559–568. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0175-6>
12. Xiang B., Deng Z., Zhang F., Wen N., Lei Y., Liu T., Luo S. Microcellular silicone rubber foams: the influence of reinforcing agent on cellular morphology and nucleation. *Polym. Eng. Sci.* 2019;59(1):5–14. <https://doi.org/10.1002/pen.24857>
13. Tang W., Liao X., Zhang Y., Li J., Wang G., Li G. Mechanical–microstructure relationship and cellular failure mechanism of silicone rubber foam by the cell microstructure designed in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 2019;123(44):26947–26956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06992>
14. Tessian W., Phinyochee, P., Daneil P., Gibaud A. Microcellular natural rubber using supercritical CO<sub>2</sub> technology. *J. Supercritical Fluids.* 2019;149:70–78. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.022>
15. Song Y., Dattatray A., Yu Z., Zhang X., Du A., Wang H., Zhang Z.X. Lightweight and flexible silicone rubber foam with dopamine grafted multi-walled carbon nanotubes and silver nanoparticles using supercritical foaming technology: Its preparation and electromagnetic interference shielding performance. *Eur. Polym. J.* 2021;161(5):110839. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110839>
16. Kerber M.L., Sheryshev M.A., Bukanov A.M., Vol'fson S.I., Gorbunova I.Yu., Kandyrin L.B., Sirota A.G. *Tekhnologiya pererabotki polimerov. Fizicheskie i khimicheskie protsessy (Polymer Processing Technology. Physical and Chemical Processes).* Moscow: Yurait; 2017. 316 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-04915-2
17. Koltsov N.I., Ushmarin N.F., Issakova S.A., Vinogorova S.S., Chernova N.A., Verkhunov S.M., Petrova N.N. Investigation of the influence of plasticizers PEF-1 and trichloroethyl phosphate on the technological, physical and mechanical properties and frost resistance of rubbers based on nitrile butadiene rubbers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University.* 2012;15(2):41–44 (in Russ.).
18. Shvarts A.G., Dinzbura B.N. *Sovmeshchenie kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami (Combination of Rubbers with Plastics and Synthetic Resins).* Moscow: Khimiya; 1972. 224 p. (in Russ.).
19. Vlasov S.V., Markov A.V. *Orientatsionnye yavleniya v protsessakh pererabotki polimernykh materialov (Orientation Phenomena in the Processes of Polymeric Materials Recycling).* Moscow: MITHT; 2014. 138 p. (in Russ.). ISBN 978-5-904742-29-4
20. Tager A.A. *Fizikokhimiya polimerov (Physicochemistry of Polymers).* Moscow: Khimiya; 1978. 544 p. (in Russ.).

**Об авторах:**

**Михайлова Сахая Трофимовна**, аспирант, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: mst2904@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-9988-3058>

**Резниченко Сергей Владимирович**, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, директор НИЦ «Инновационные полимерные материалы и изделия», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: svrezn@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 9257-1554, <https://orcid.org/0009-0009-5903-6861>

**Красников Евгений Алексеевич**, аспирант, кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: evgenykrasnikov01@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0007-6510-9495>

**Цыганков Павел Юрьевич**, к.т.н., научный сотрудник, кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: tsyganov.p.i@muctr.ru. Scopus Author ID 57195294645, SPIN-код РИНЦ 6928-6980, <https://orcid.org/0000-0003-2630-3838>

**Меньшутина Наталья Васильевна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, к. 1). E-mail: chemcom@muctr.ru. Scopus Author ID 6602274789, ResearcherID G-2802-2014, SPIN-код РИНЦ 6317-0757, <https://orcid.org/0000-0001-7806-1426>

**Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, SPIN-код РИНЦ 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

**About the authors:**

**Sakhaya T. Mikhaylova**, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: mst2904@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0000-9988-3058>

**Sergey V. Reznichenko**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Director of the Research Center “Innovative Polymer Materials and Products,” MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: svrezn@gmail.com. RSCI SPIN-code 9257-1554, <https://orcid.org/0009-0009-5903-6861>

**Evgeniy A. Krasnikov**, Postgraduate Student, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: evgenykrasnikov01@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0007-6510-9495>

**Pavel Yu. Tsyganov**, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: tsyganov.p.i@muctr.ru. Scopus Author ID 57195294645, RSCI SPIN-code 6928-6980, <https://orcid.org/0000-0003-2630-3838>

**Natalia V. Menshutina**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20-1, Geroev Panfilovtsev ul., Moscow, 125480, Russia). E-mail: chemcom@muctr.ru. Scopus Author ID 6602274789, ResearcherID G-2802-2014, RSCI SPIN-code 6317-0757, <https://orcid.org/0000-0001-7806-1426>

**Igor D. Simonov-Emel'yanov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (1-5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). E-mail: igor.simonov1412@gmail.com. Scopus Author ID 6603181099, RSCI SPIN-code 7313-3844, <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

*Поступила: 19.04.2023; получена после доработки: 29.08.2023; принята к опубликованию: 17.11.2023.  
The article was submitted: April 19, 2023; approved after reviewing: August 29, 2023; accepted for publication: November 17, 2023.*