

# Полимеры в сверхкритических средах: синтез, модификация и обработка

Магистратура,  
II курс,  
3 семестр,  
осень

# Лекторы

- Галлямов Марат Олегович,
- Пигалева Марина Алексеевна,
- Эльманович Игорь Владимирович

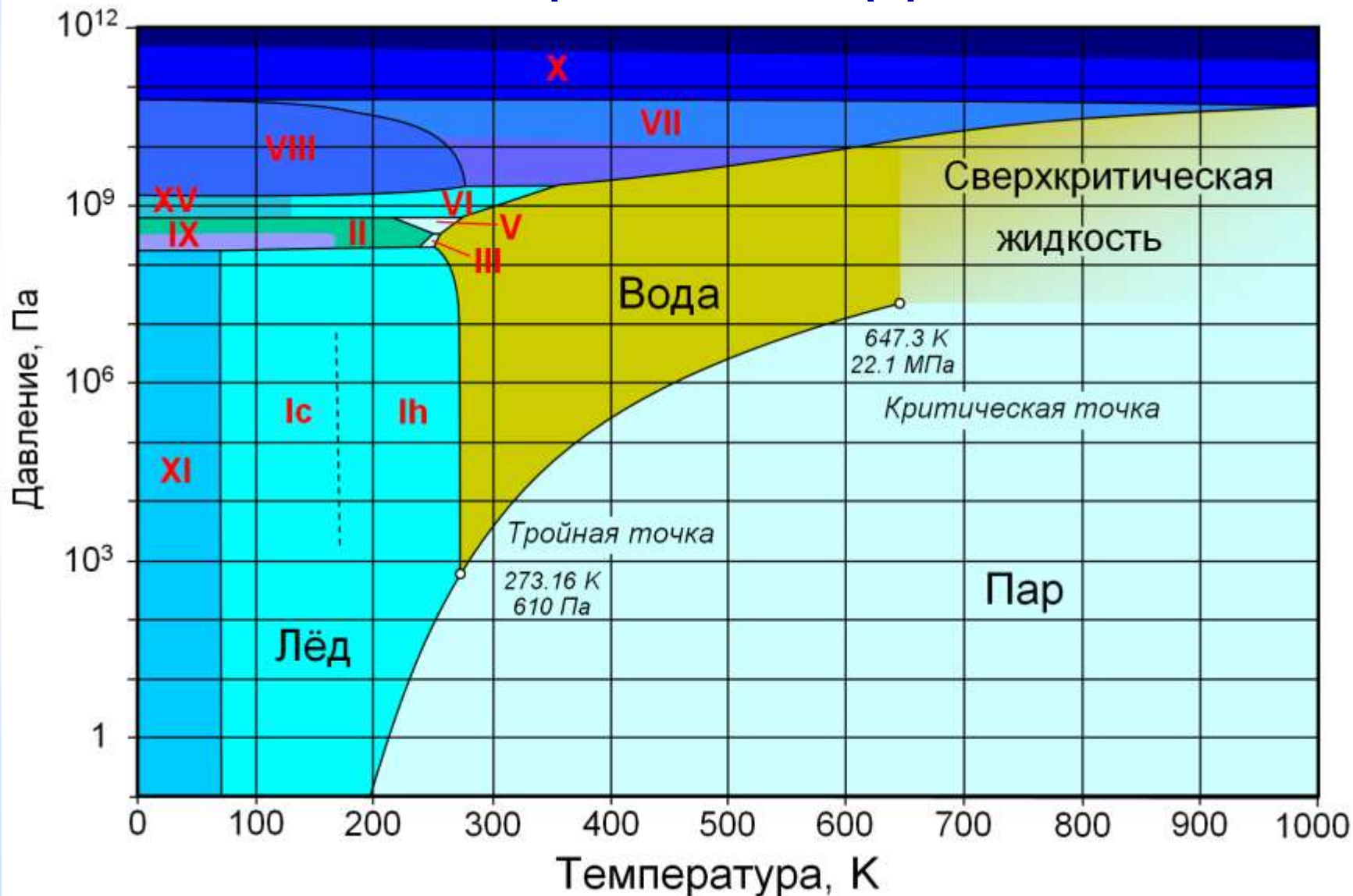
# Материалы по курсу

- Y. Arai, T. Sako Y. Takebayashi (Eds.) Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2002. DOI 10.1007/978-3-642-56238-9
- E. Kiran, J.M.H.L. Sengers (Eds.) Supercritical Fluids: Fundamentals for Application, Springer-Science+Business Media, 1994. DOI 10.1007/978-94-015-8295-7
- U.K. Deiters, Th. Kraska, High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Phenomenology and Computation. 2012 Elsevier. DOI 10.1016/B978-0-444-56347-7.00001-3
- Р. Смит (ред.) Сверхкритическая флюидная хроматография, М.: Мир 1991.

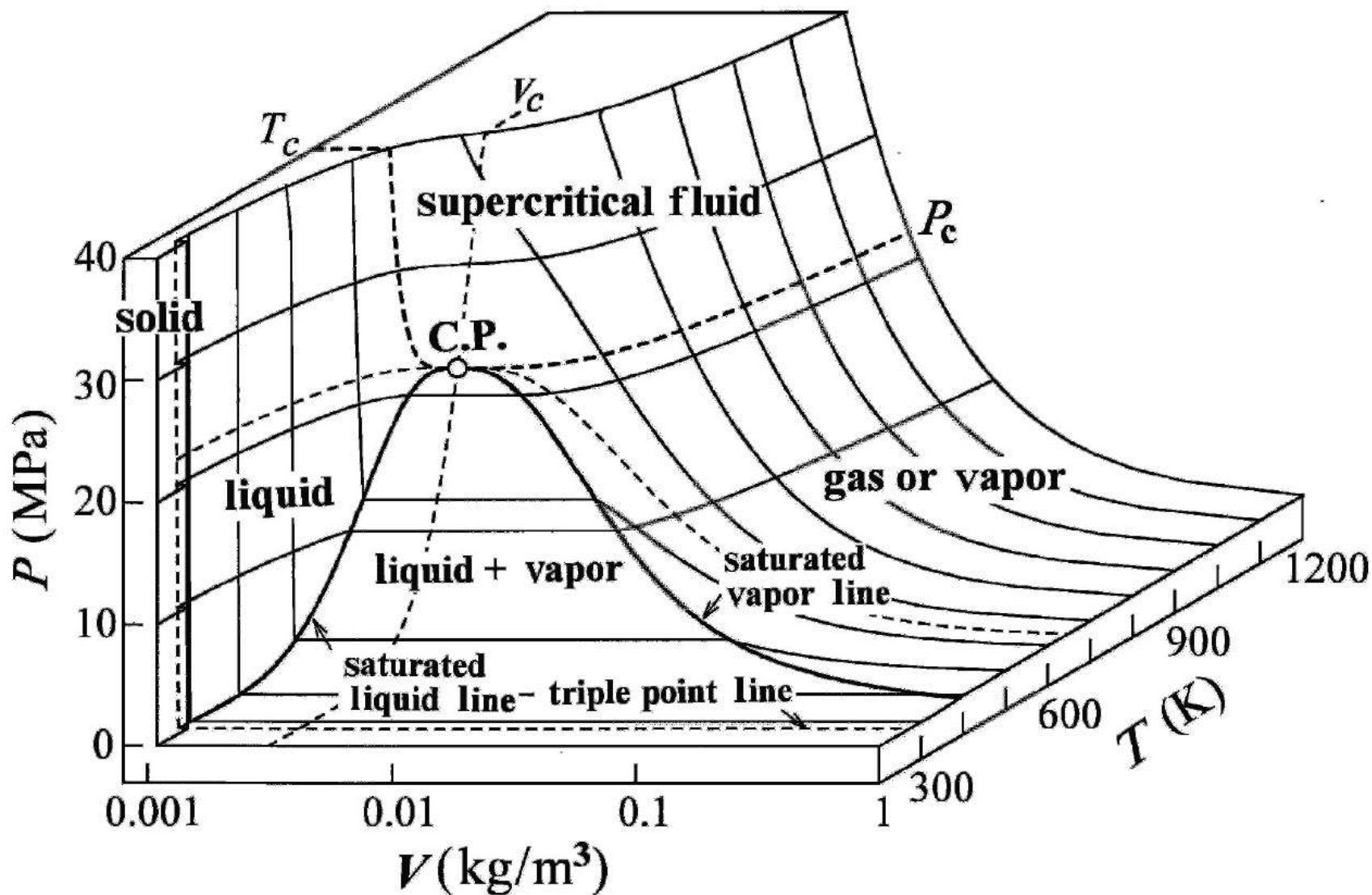
# Сверхкритические флюиды: свойства

- Фазовые диаграммы чистых веществ
- Уравнения состояния
- Критическая точка, критические параметры
- Физические свойства СК флюидов
- Фазовые диаграммы смесей
- Фазовые диаграммы для полимера и ск растворителя
- Растворимость полимеров в ск флюидах
- Растворимость ск флюидов в полимерах, набухание

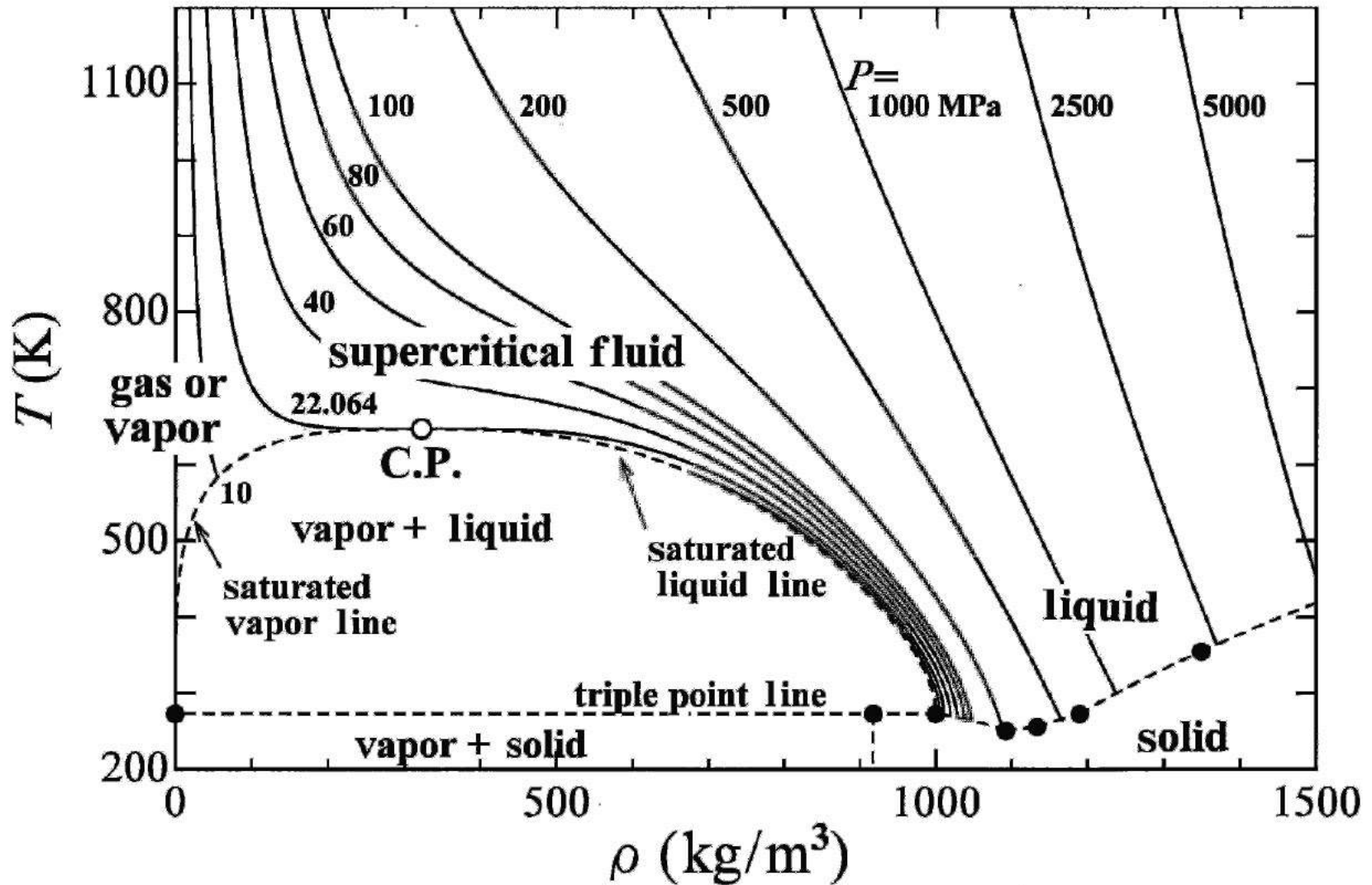
# Фазовые диаграммы чистых веществ: вода



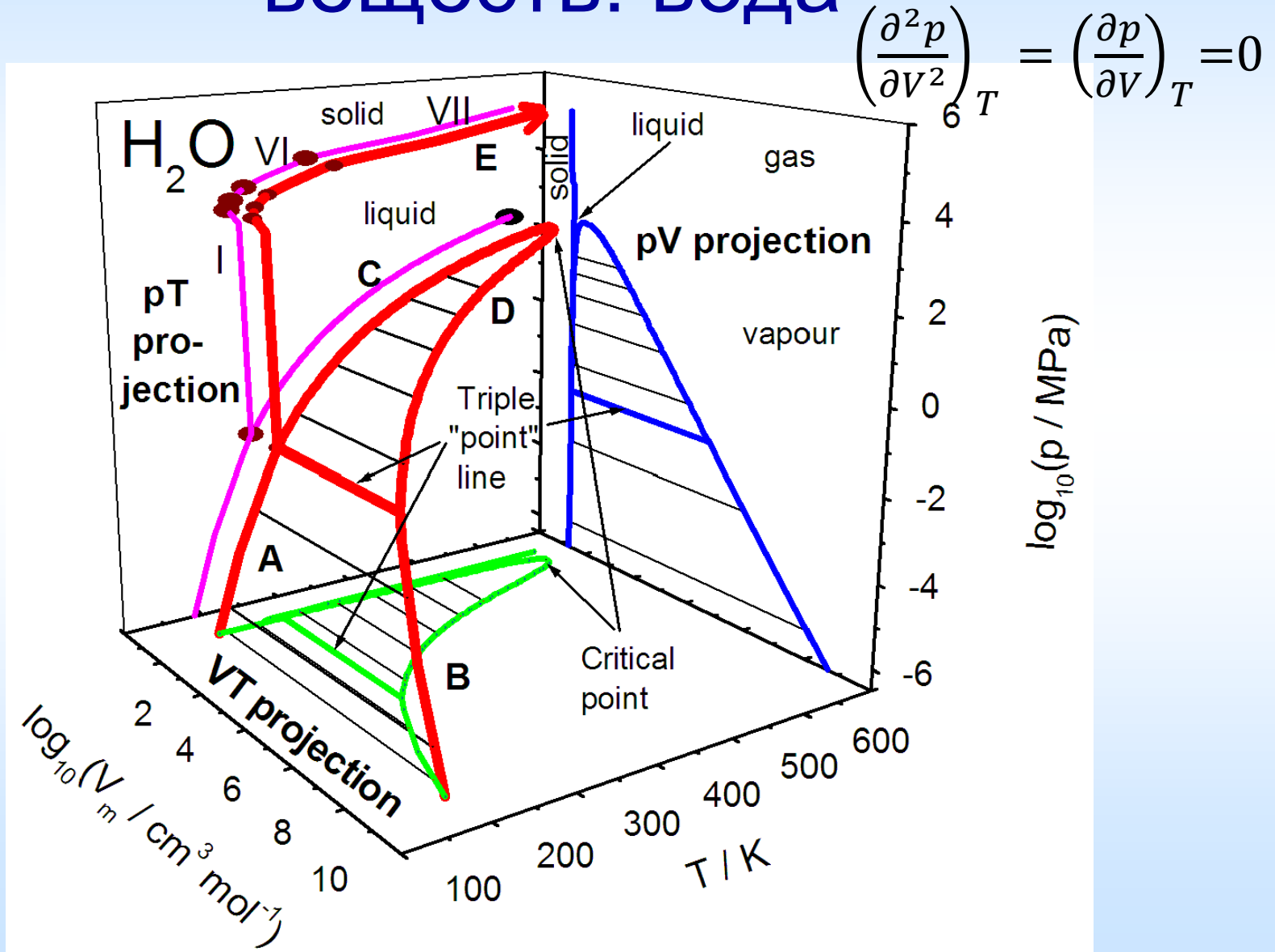
# Фазовая диаграмма, PVT, вода



# Фазовая диаграмма, T-ρ, вода



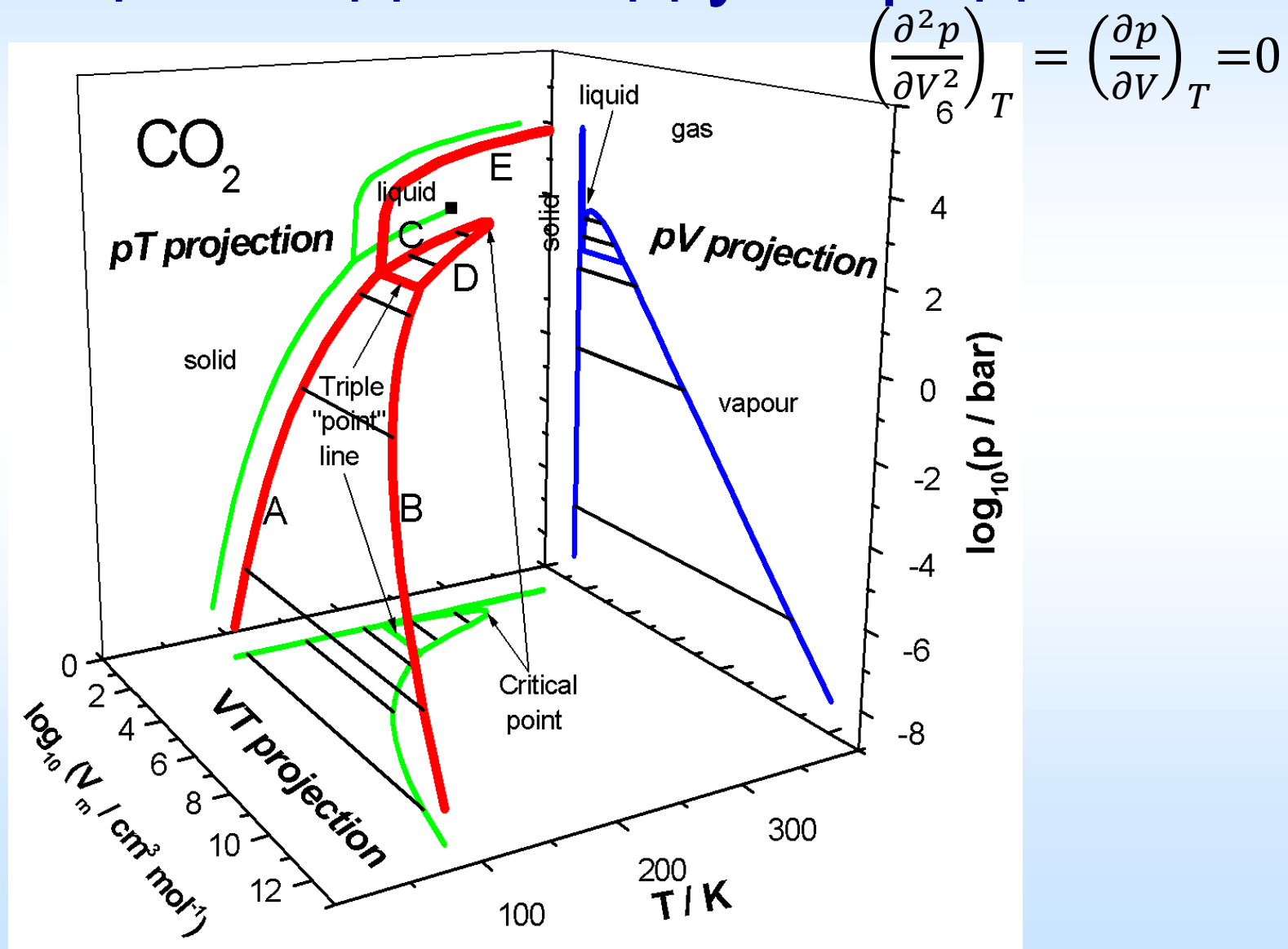
# Фазовые диаграммы чистых веществ: вода



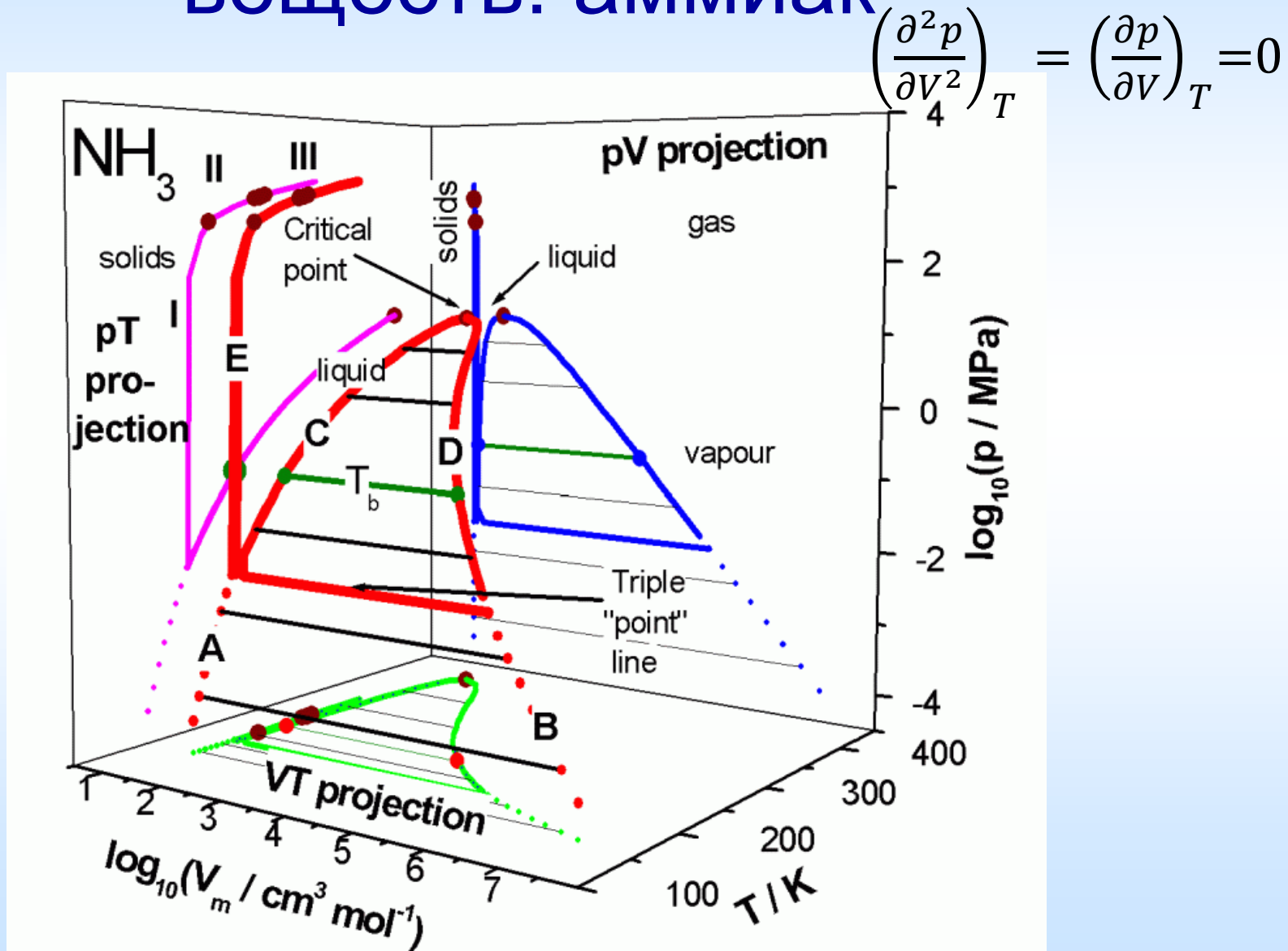
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$



# Фазовые диаграммы чистых веществ: диоксид углерода



# Фазовые диаграммы чистых веществ: аммиак



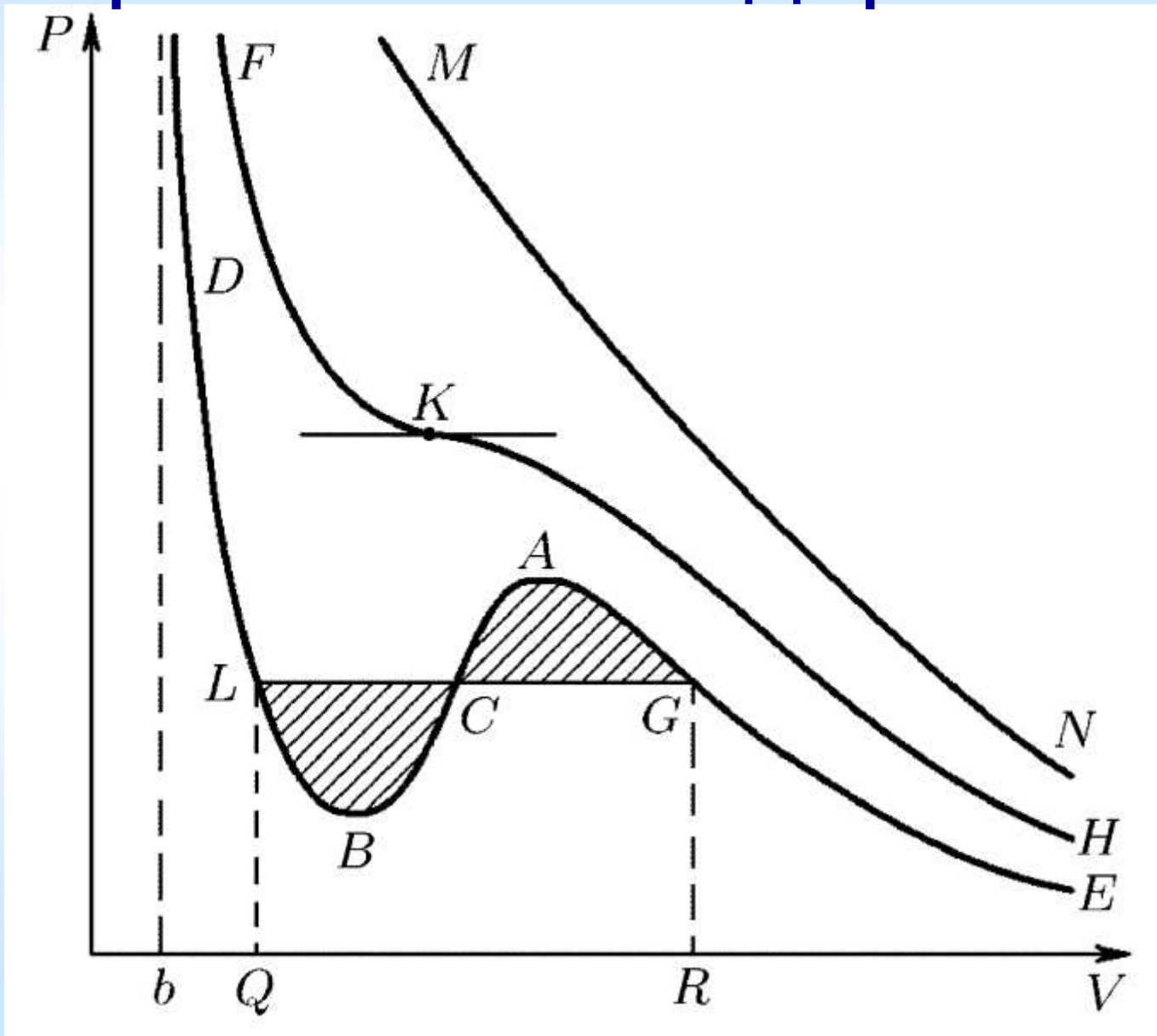
# Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

## Изотерма газа Ван-дер-Ваальса

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$$

# Изотерма газа Ван-дер-Ваальса



# Другие уравнения состояния

$$P(V - b) = RT \times \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad \text{Уравнение Дитеричи}$$

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Уравнение Бертло}$$

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Уравнение Клаузиуса}$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right) \quad \text{Уравнение Камерлингга-Оннеса}$$

# Другие уравнения состояния

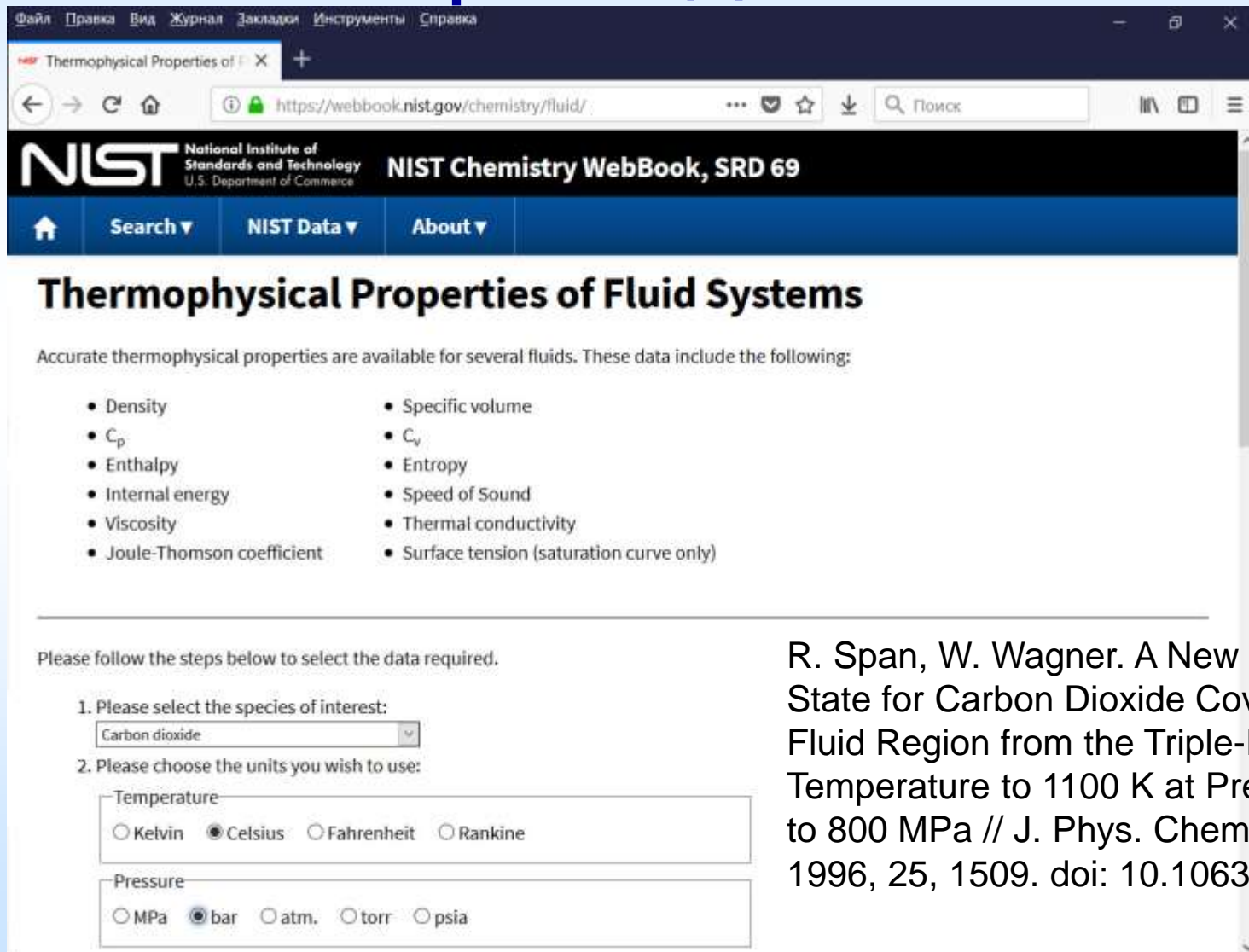
$$P = RT\rho_m + \left( BRT - A - \frac{C}{T^2} \right) \rho_m^2 - (bRT - a)\rho_m^3 + a\alpha\rho_m^6 + \frac{c\rho_m^3}{T^2} (1 + \gamma\rho_m^2) \times \exp(-\gamma\rho_m^2)$$

Уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

Уравнение Пенга-Робинсона

# Термофизические свойства флюидов



Thermophysical Properties of Fluid Systems

Accurate thermophysical properties are available for several fluids. These data include the following:

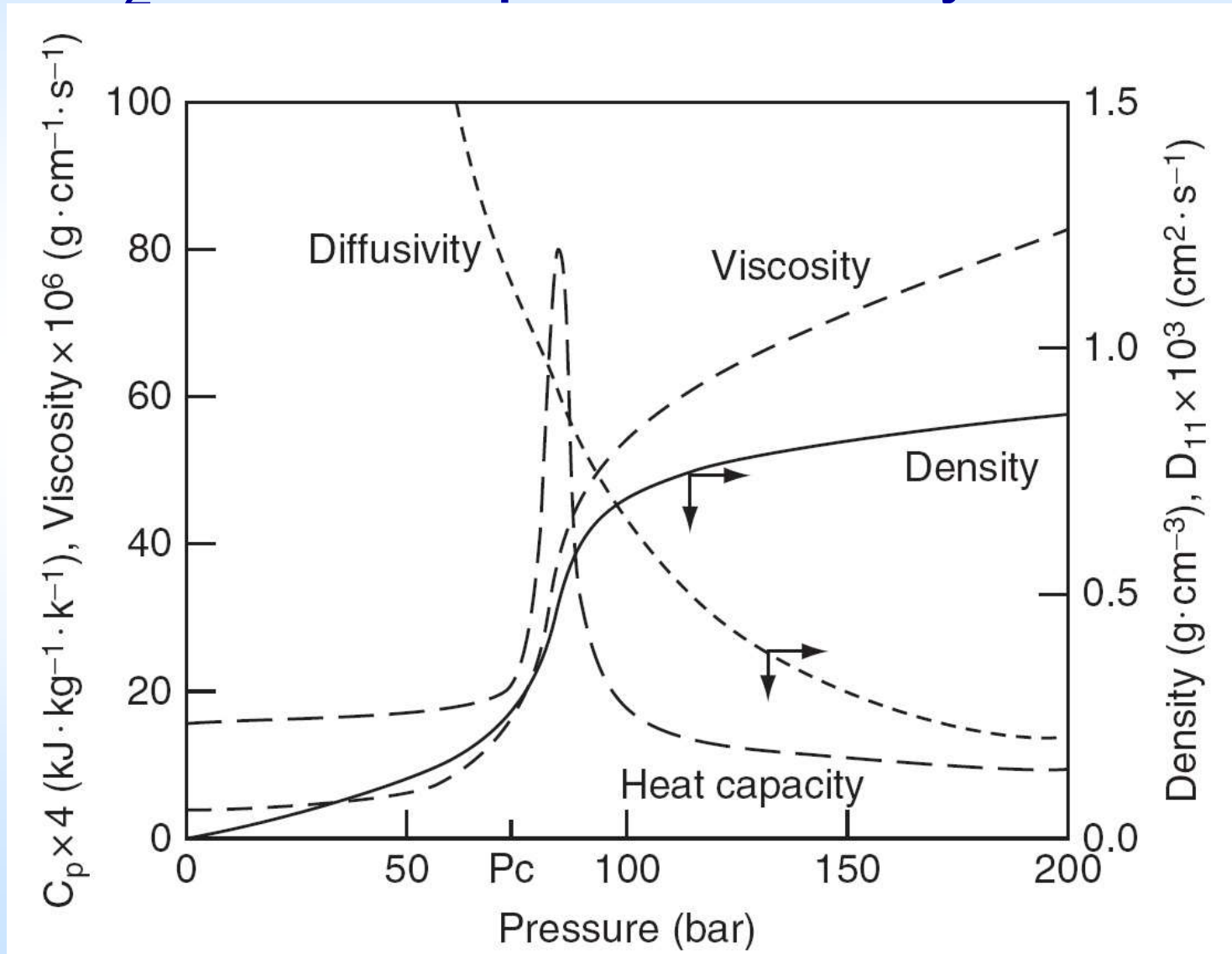
- Density
- $C_p$
- Enthalpy
- Internal energy
- Viscosity
- Joule-Thomson coefficient
- Specific volume
- $C_v$
- Entropy
- Speed of Sound
- Thermal conductivity
- Surface tension (saturation curve only)

Please follow the steps below to select the data required.

1. Please select the species of interest:
2. Please choose the units you wish to use:  
Temperature  
 Kelvin  Celsius  Fahrenheit  Rankine  
Pressure  
 MPa  bar  atm.  torr  psia

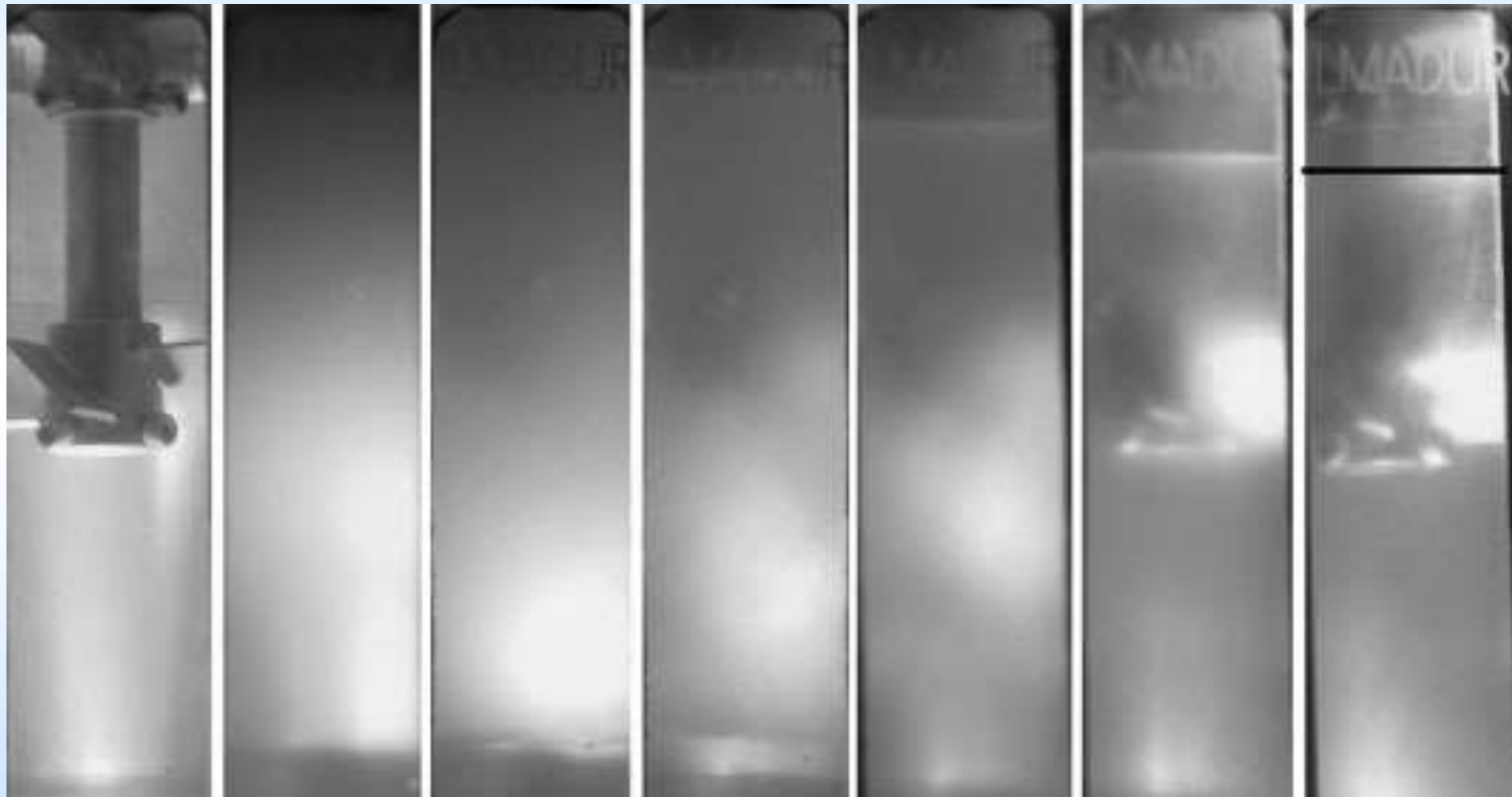
R. Span, W. Wagner. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data 1996, 25, 1509. doi: 10.1063/1.555991

# Изменения физико-химических свойств $\text{CO}_2$ вблизи критических условий





# Переход из сверхкритического в жидкое состояние

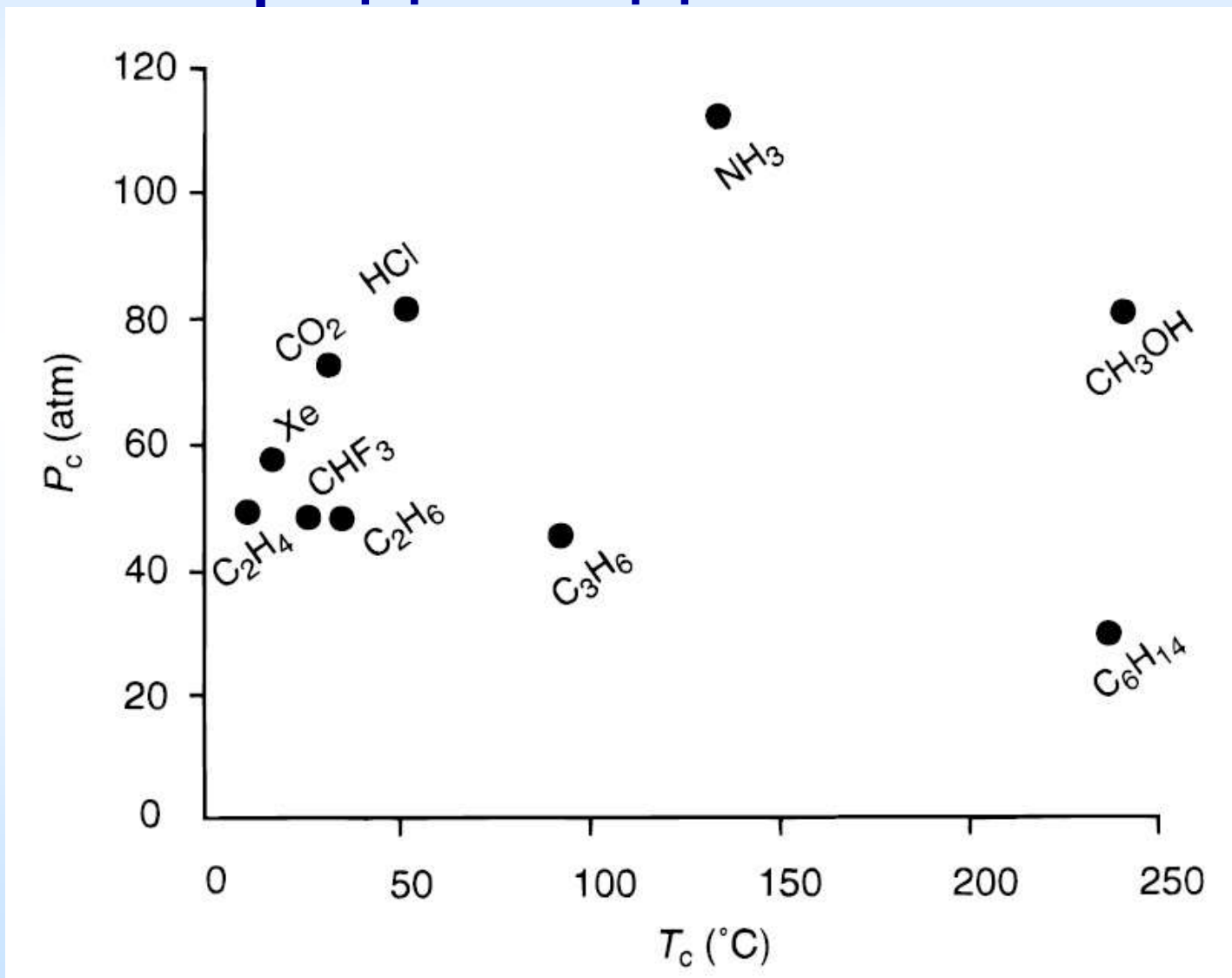


Для CO<sub>2</sub>

# Критические параметры

вещество	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм	Критическая плотность, г/см <sup>3</sup>
Гексафторид серы (SF <sub>6</sub> )	45.5	37.7	0.735
Двуокись углерода (CO <sub>2</sub> )	31.1	73.8	0.468
Вода (H <sub>2</sub> O)	373.9	220.6	0.322
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	132.3	113.5	0.235
Метан (CH <sub>4</sub> )	-82.6	45.95	0.163
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	32.2	48.8	0.203
Пропан (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	96.6	42.5	0.217
Бутан (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	152.0	37.96	0.228
Пентан (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	196.9	33.7	0.237
Гексан (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	233.9	29.0	0.233
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	9.1	50.4	0.214
Пропилен (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	91.6	46.0	0.233
Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	239.4	80.9	0.272
Этанол (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	240.7	61.4	0.276
Азот (N <sub>2</sub> )	-147	34	0.314
Гексафторэтан (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	19.9	30.6	
Тetraфторметан (CF <sub>4</sub> )	-45.6	37.4	
Ацетон ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	235	47.0	
Толуол (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	318.6	411	

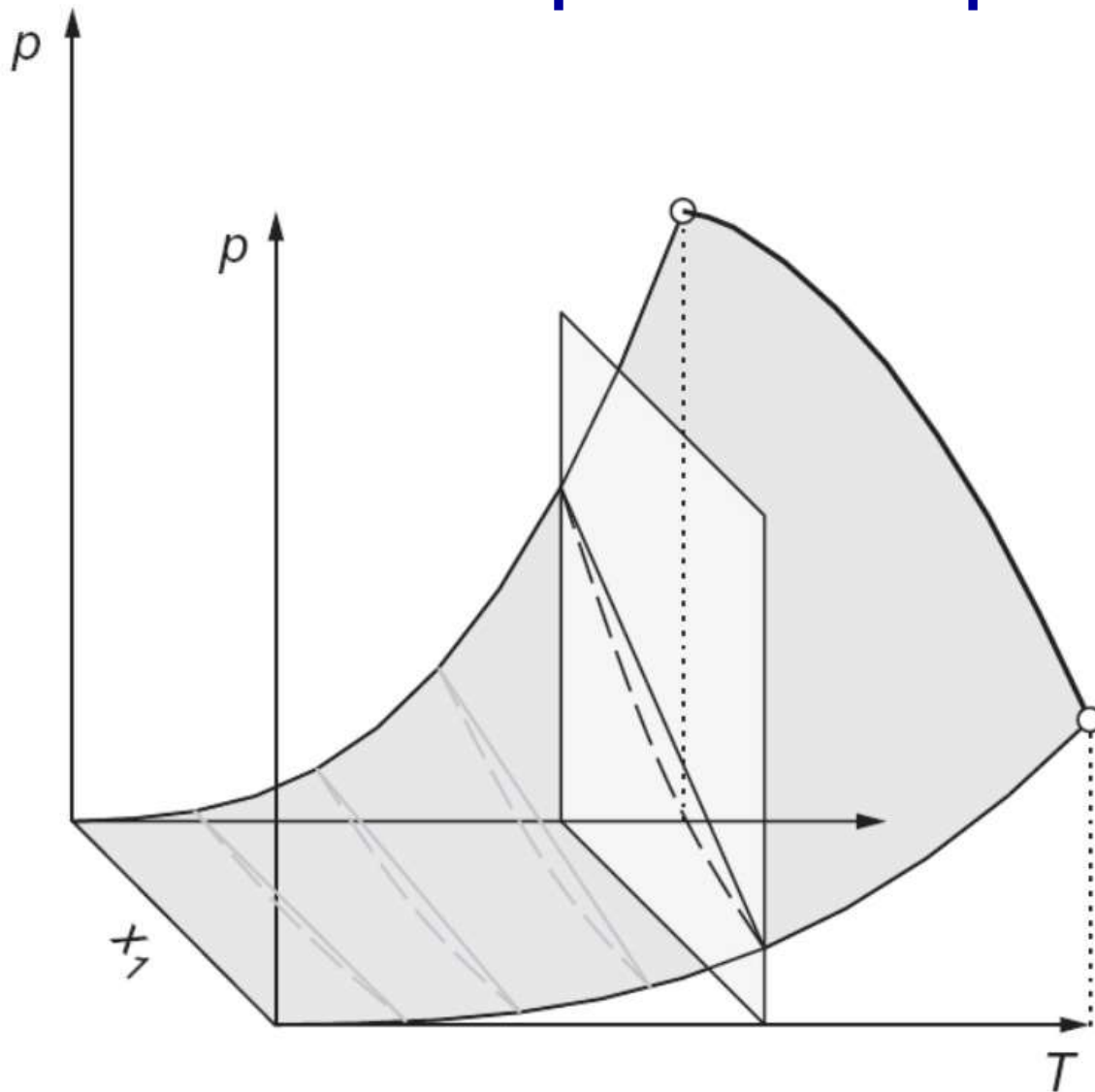
# Критические параметры ряда жидкостей



# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ, ГАЗОВ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

	ГАЗ	СК СРЕДА	ЖИДКОСТЬ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,0006–0,002	0,2–0,9	0,8–1,0
Вязкость, мПа·с	0,05–0,35	0,2–1,0	3–24
Коэффициент самодиффузии, см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	0,01–1	0,1-3,3 × 10 <sup>-4</sup>	0,5–2,0 × 10 <sup>-5</sup>

# Фазовые диаграммы смесей: простой пример



Правило фаз Гиббса:  
число  
термодинамических  
степеней свободы (число  
переменных, которые  
можно менять  
независимо для  
изменения состояния  
системы):

$$F = N - P + 2 - C,$$

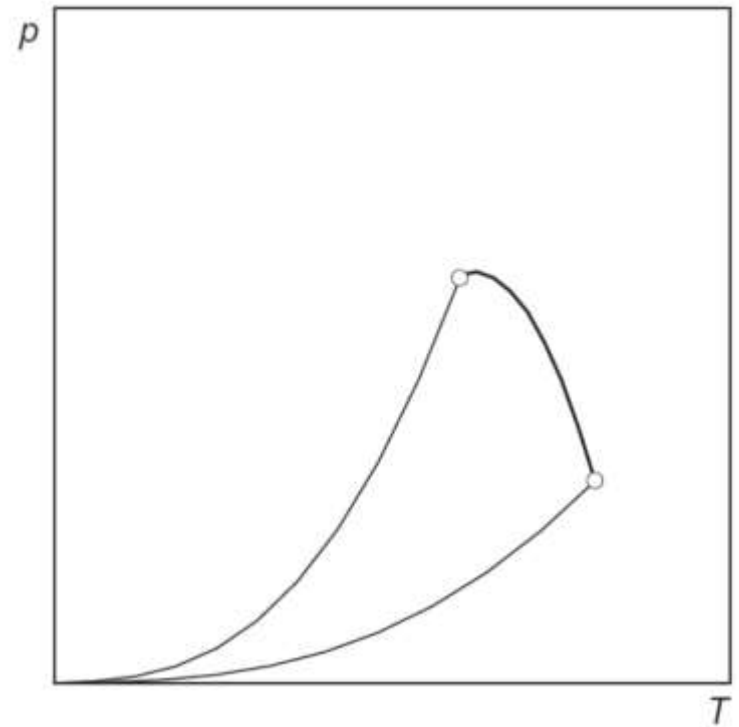
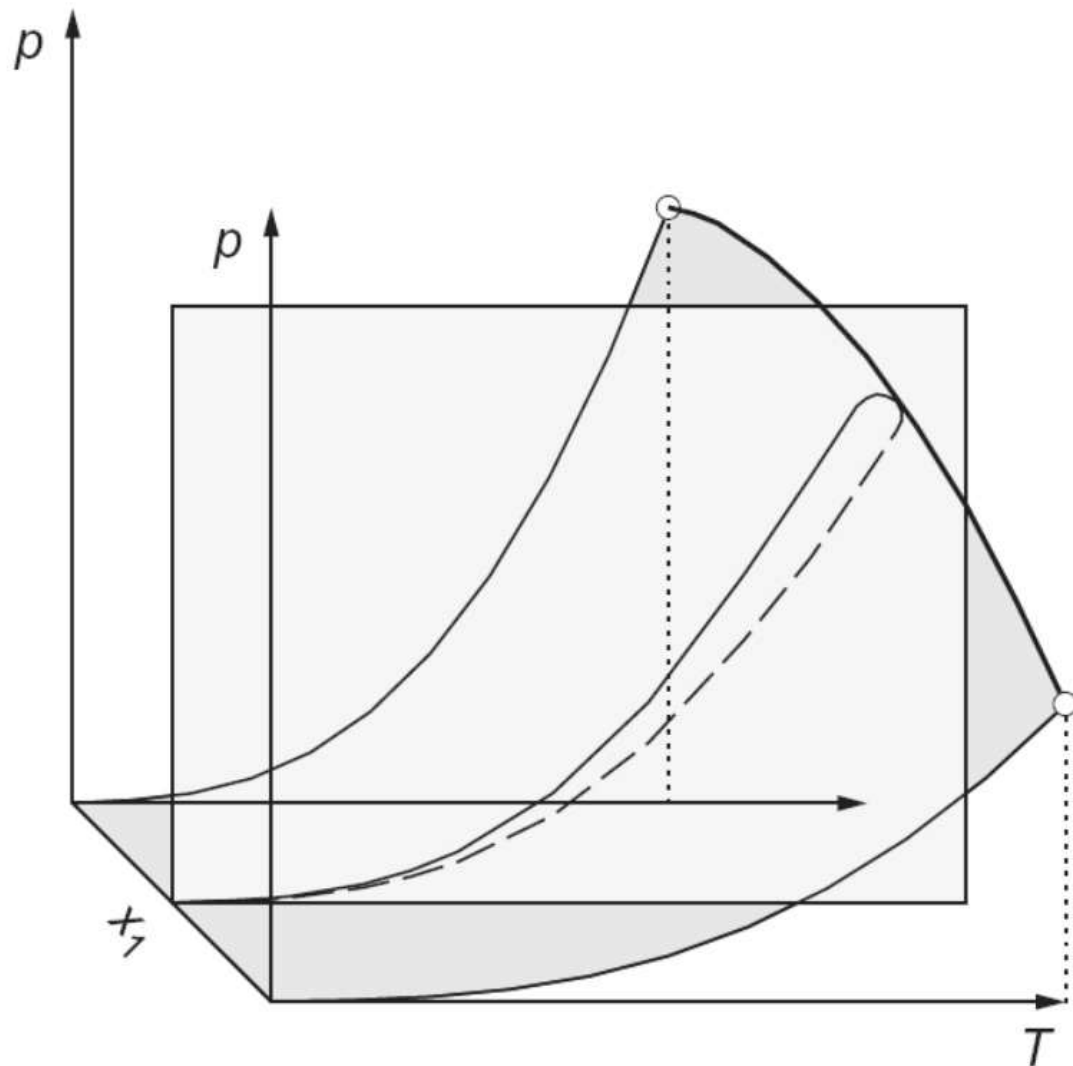
где  $N$  – число компонент  
смеси,

$P$  – число  
сосуществующих фаз,

$C$  – число связей.

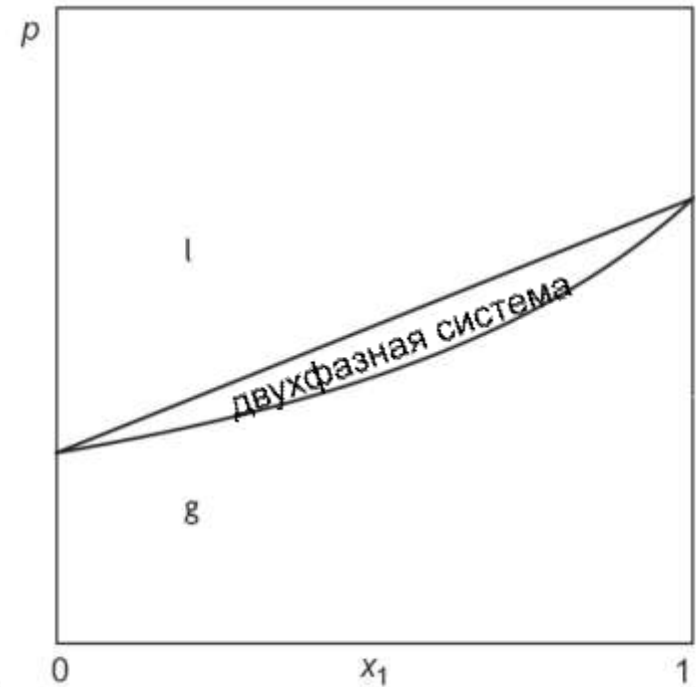
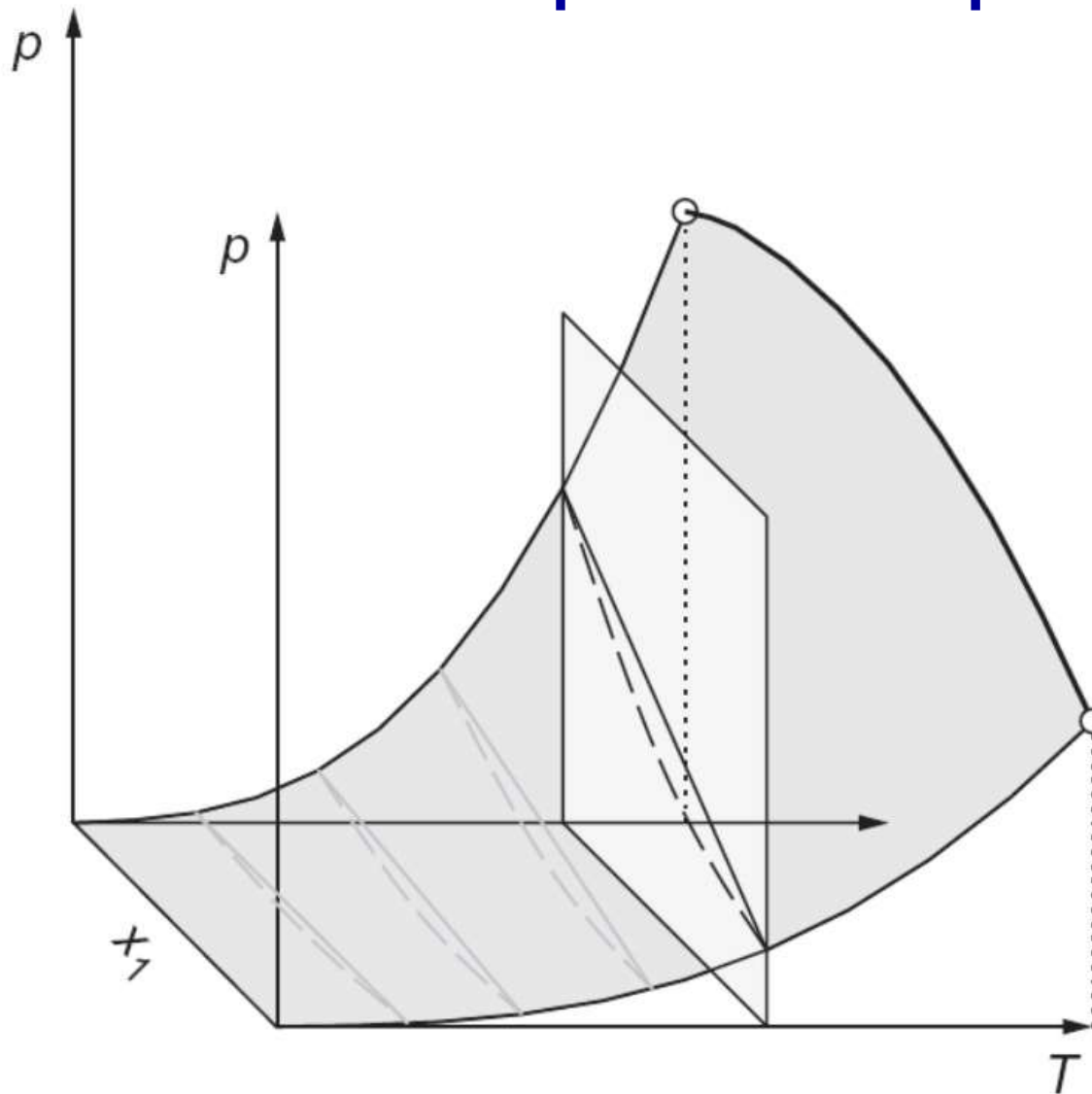
Для смеси: новая  
степень свободы =>  
новая переменная

# Фазовые диаграммы смесей: простой пример



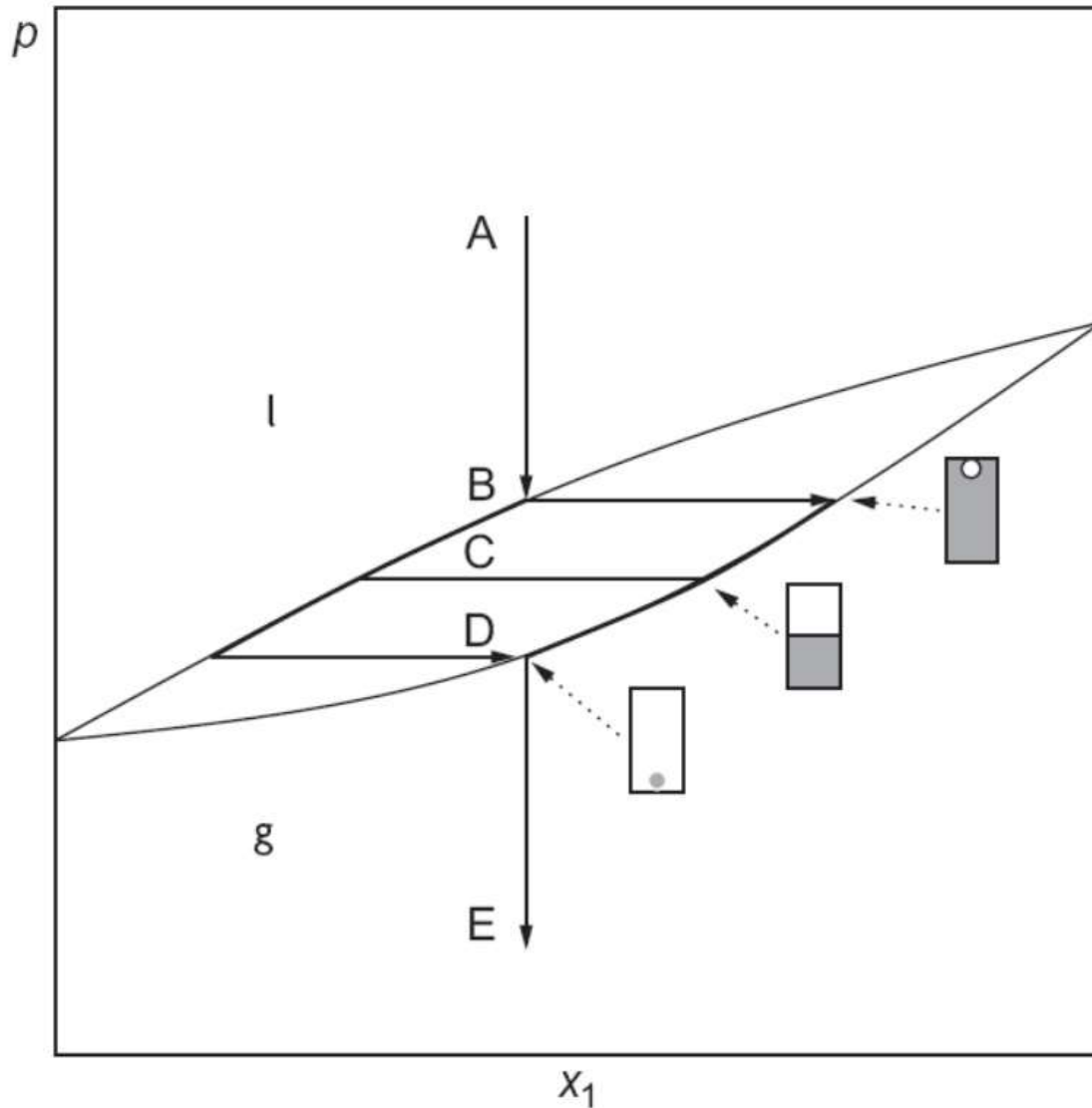
Построение  $PT$   
проекции

# Фазовые диаграммы смесей: простой пример



Построение  $Px_1$   
сечения

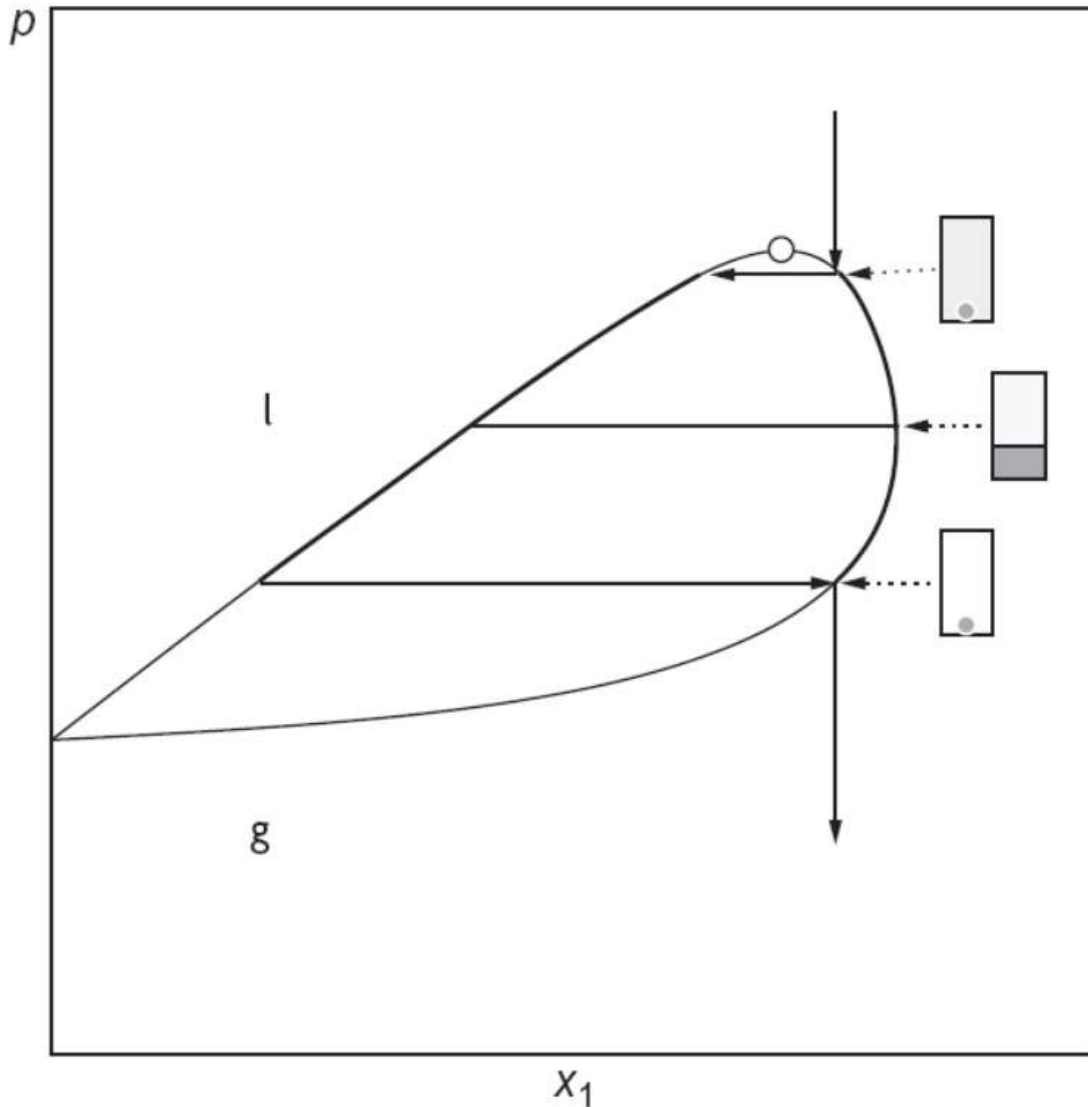
# Фазовые диаграммы смесей: простой пример



Сложность пути  
испарения двухфазной  
системы при  
понижении давления:  
 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$



# Фазовые диаграммы смесей: простой пример

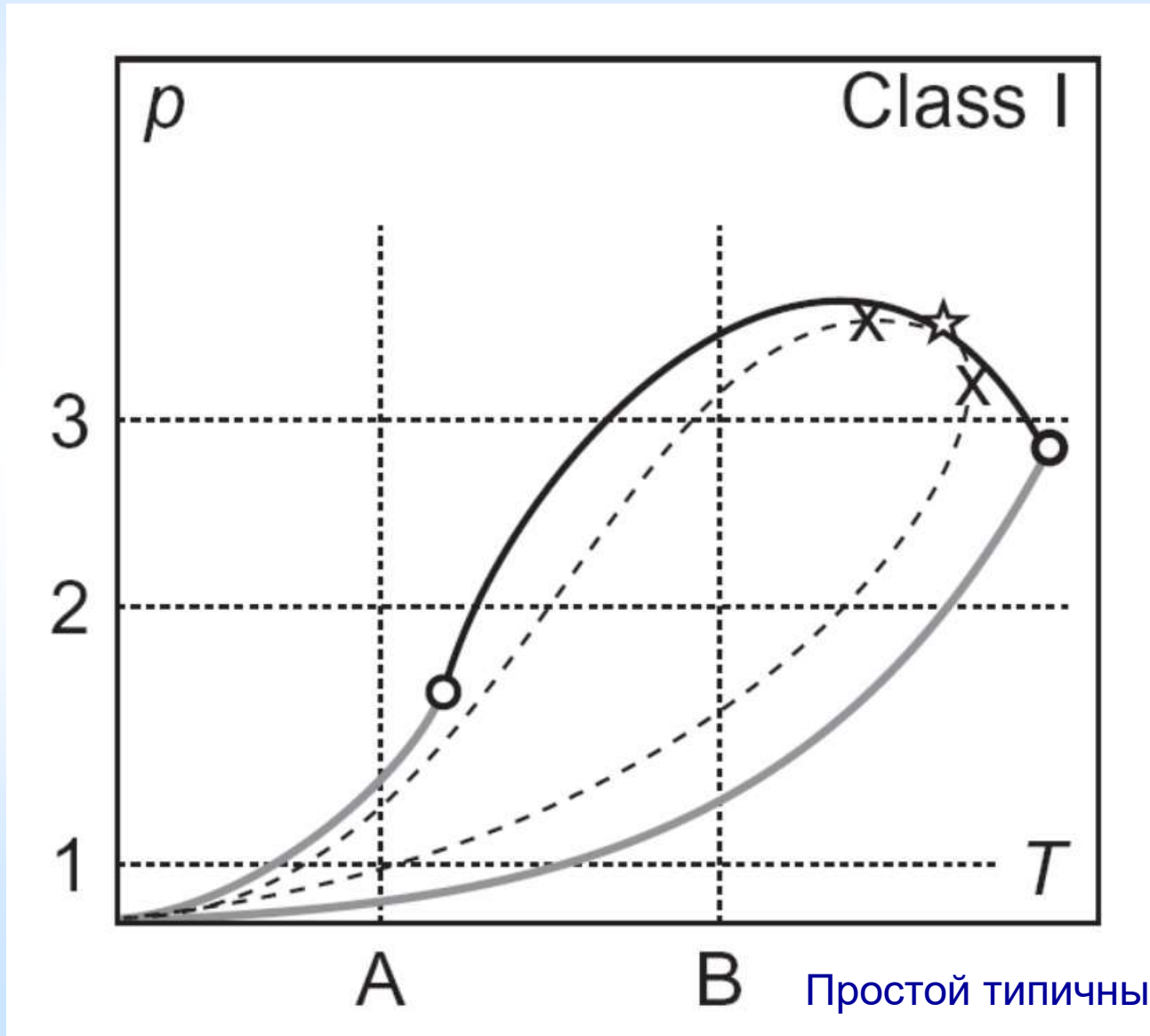


Еще большая сложность пути испарения двухфазной системы при понижении давления, если температура системы выше чем критическая для одного из компонент (показана критическая точка смеси)

Т.о., снижение давления может вызывать конденсацию и наоборот, повышение давления – испарение!

Ретроградная (обратная) конденсация (испарение)

# Фазовые диаграммы смесей: класс I

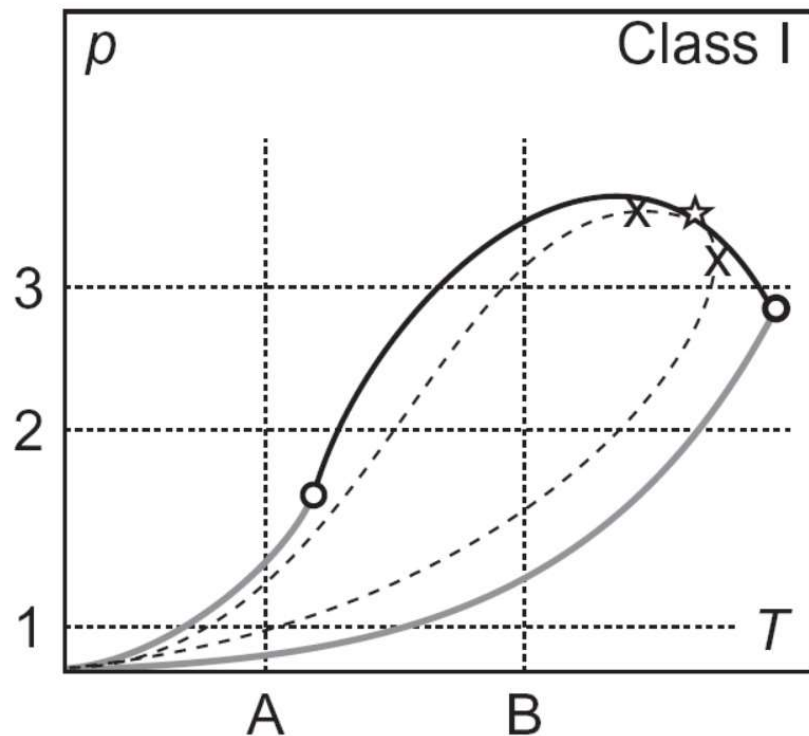


Простой типичный пример

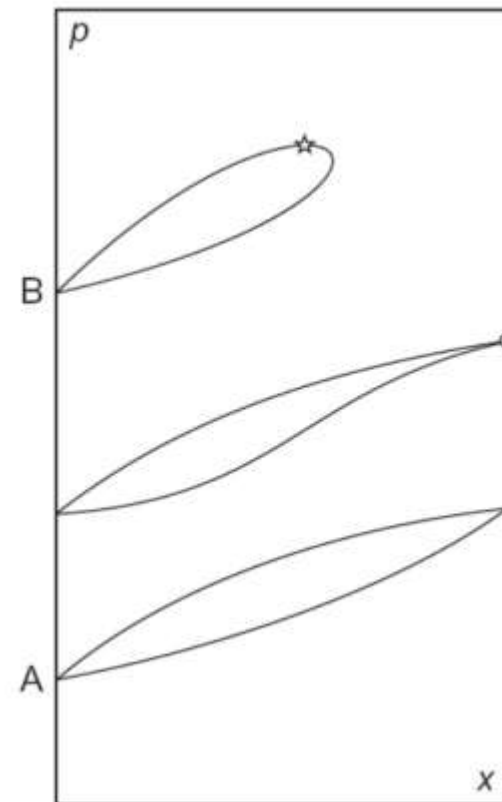
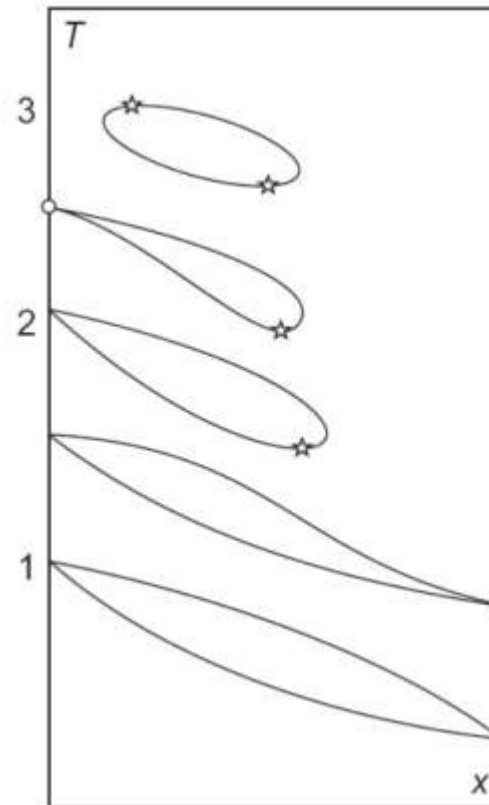
# Фазовые диаграммы смесей:

## класс I

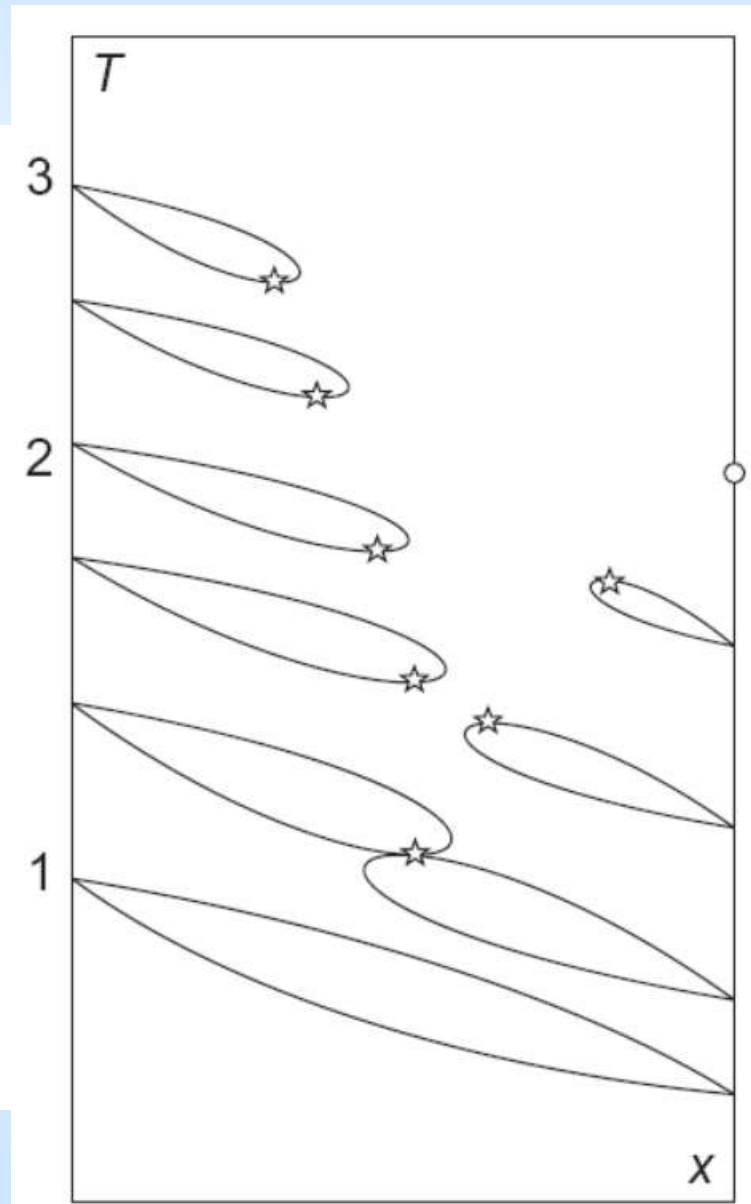
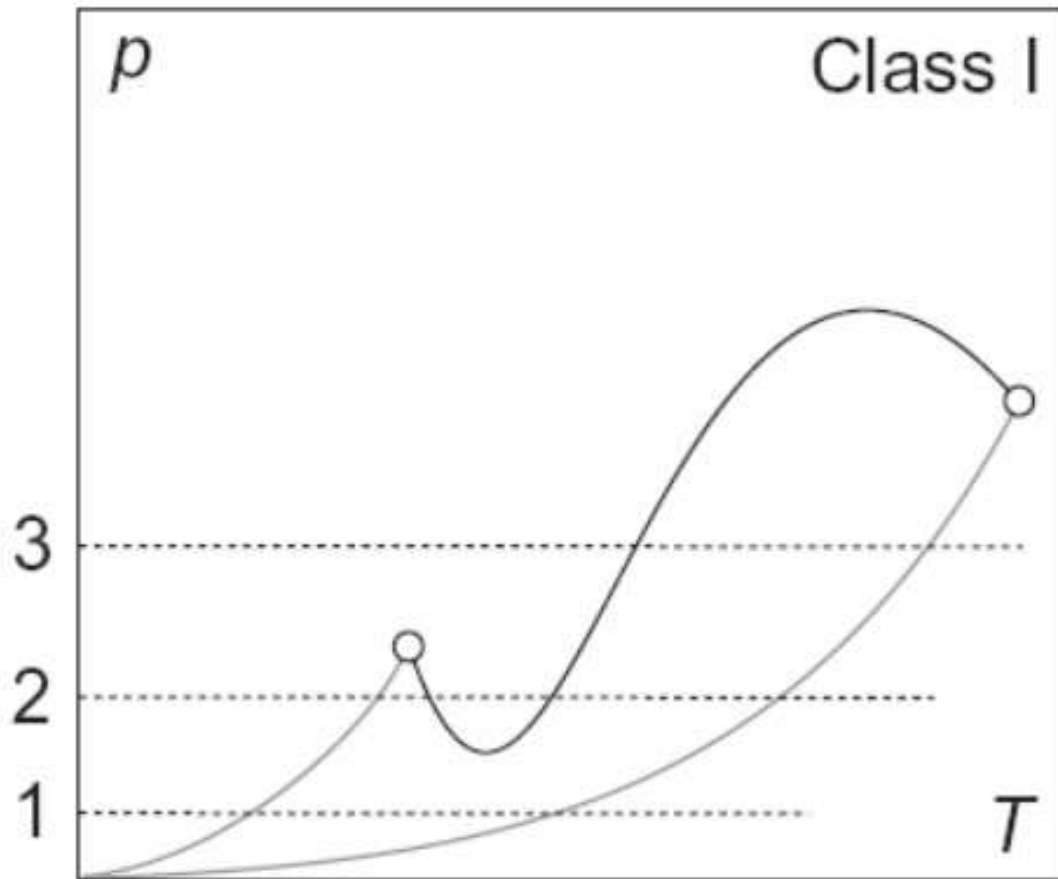
сечения  $Tx$  и  $p_x$  для  
класса I



- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondensbar and maxcondensbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth

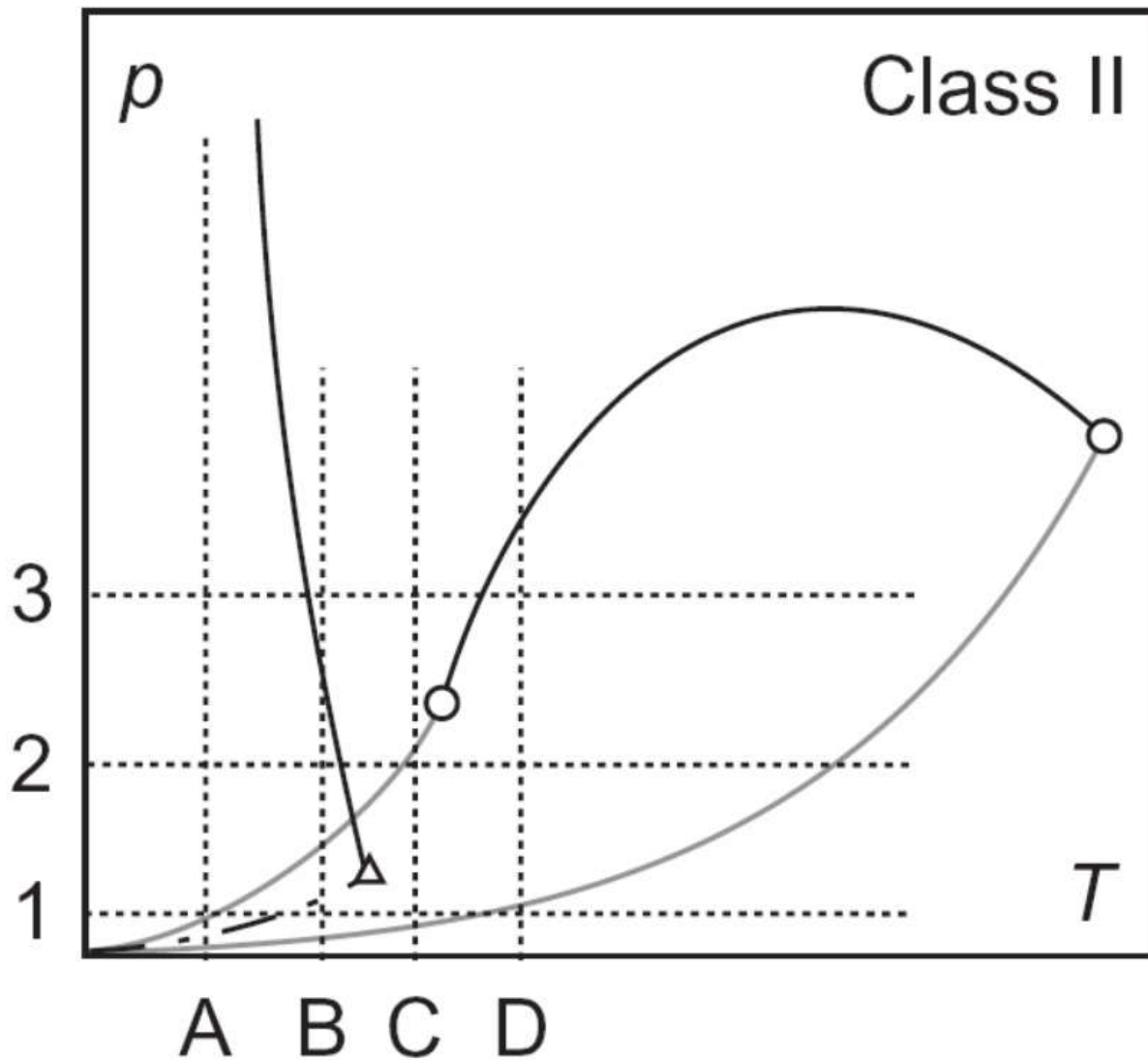


# Фазовые диаграммы смесей: класс I



Пример S-образной критической кривой

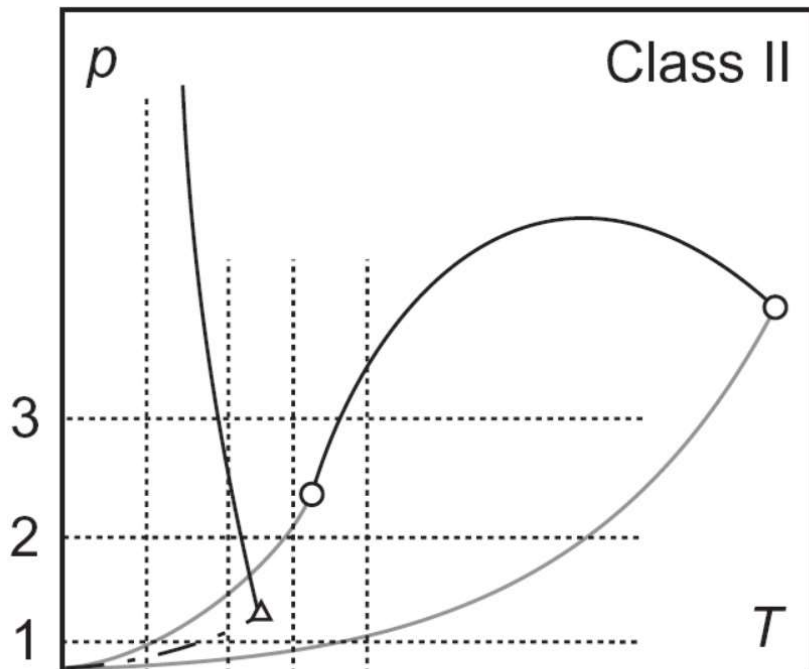
# Фазовые диаграммы смесей: класс II



# Фазовые диаграммы смесей: класс II

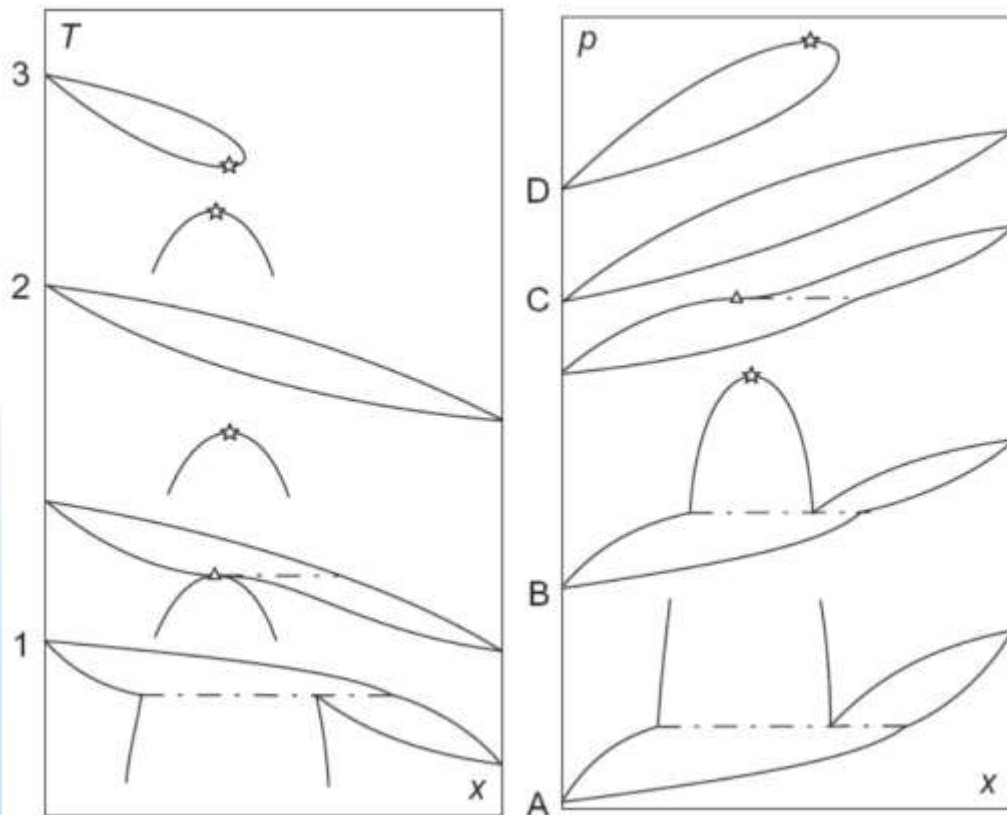
## класс II

сечения  $Tx$  и  $pT$  для  
класса II



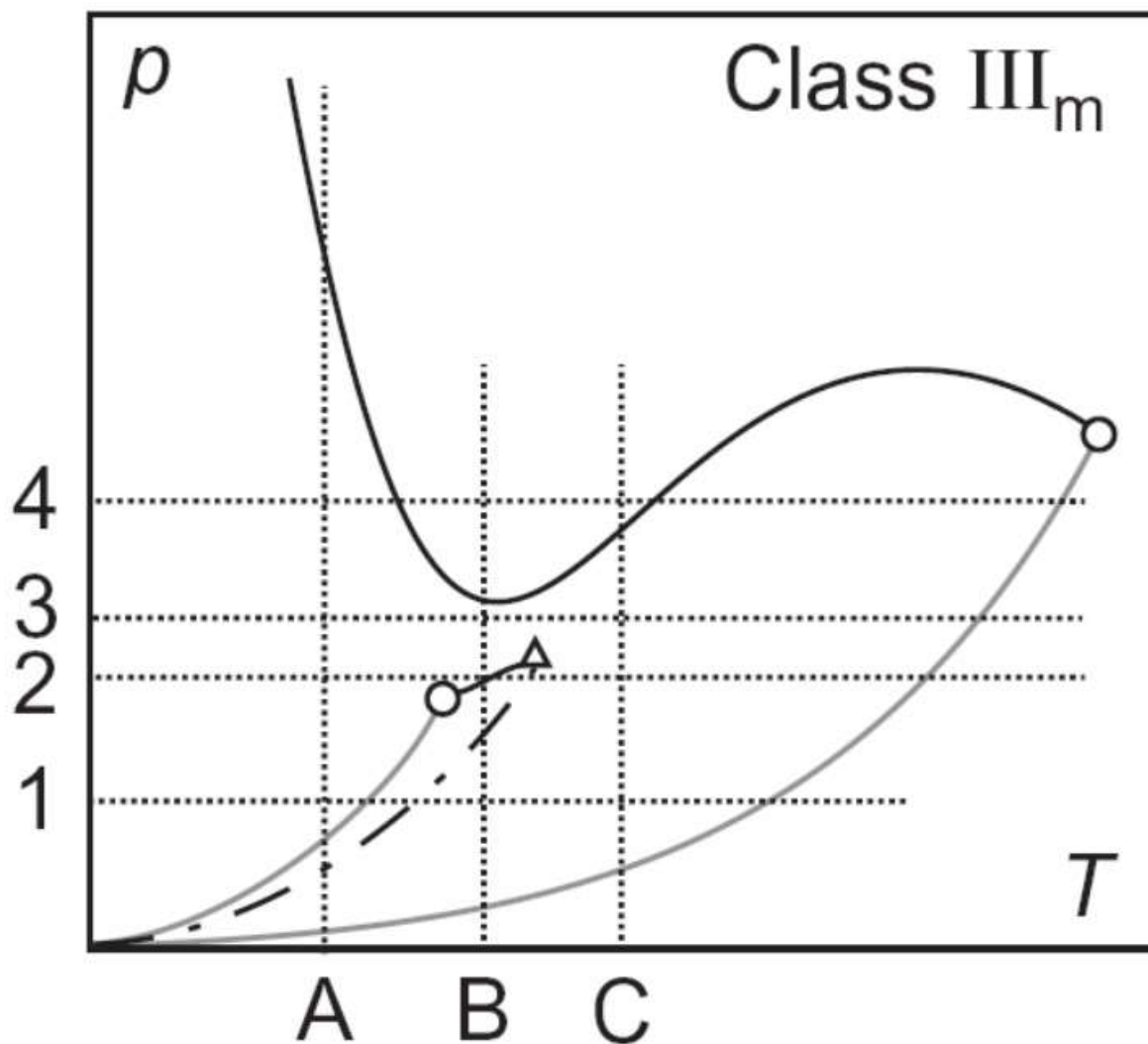
A B C D

- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth



# Фазовые диаграммы смесей: класс

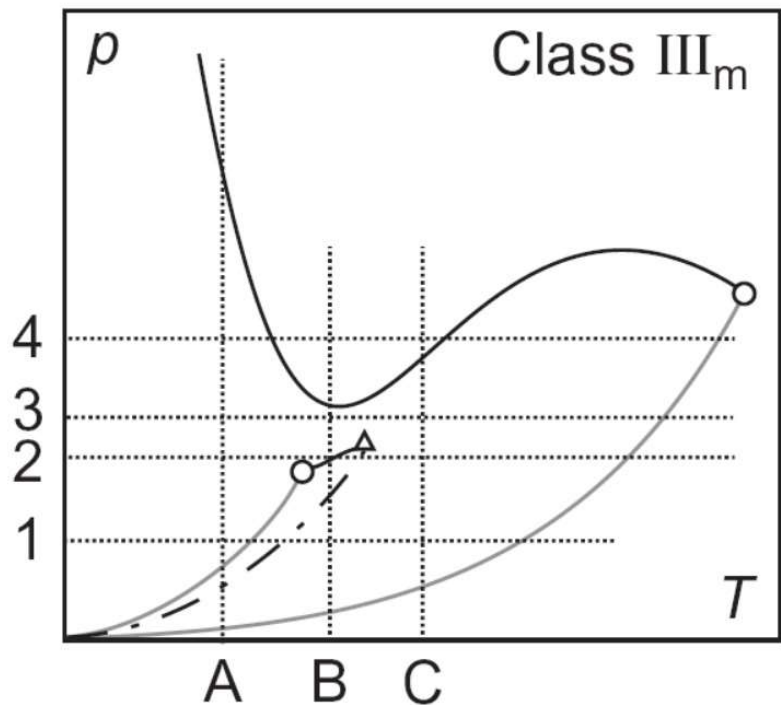
$\text{III}_m$



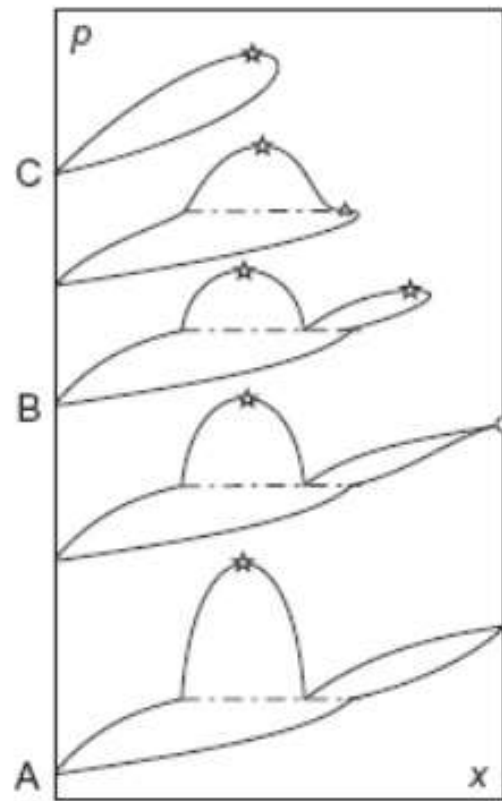
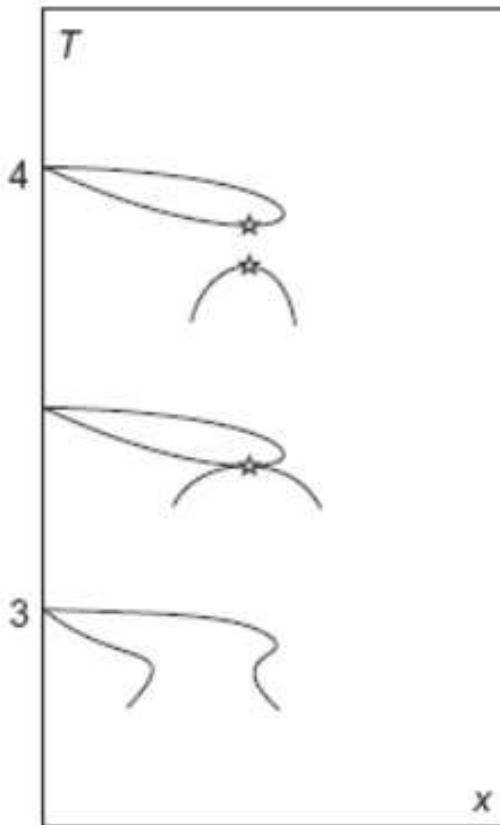
# Фазовые диаграммы смесей: класс

## III<sub>m</sub>

сечения  $Tx$  и  $pT$  для  
класса III<sub>m</sub>

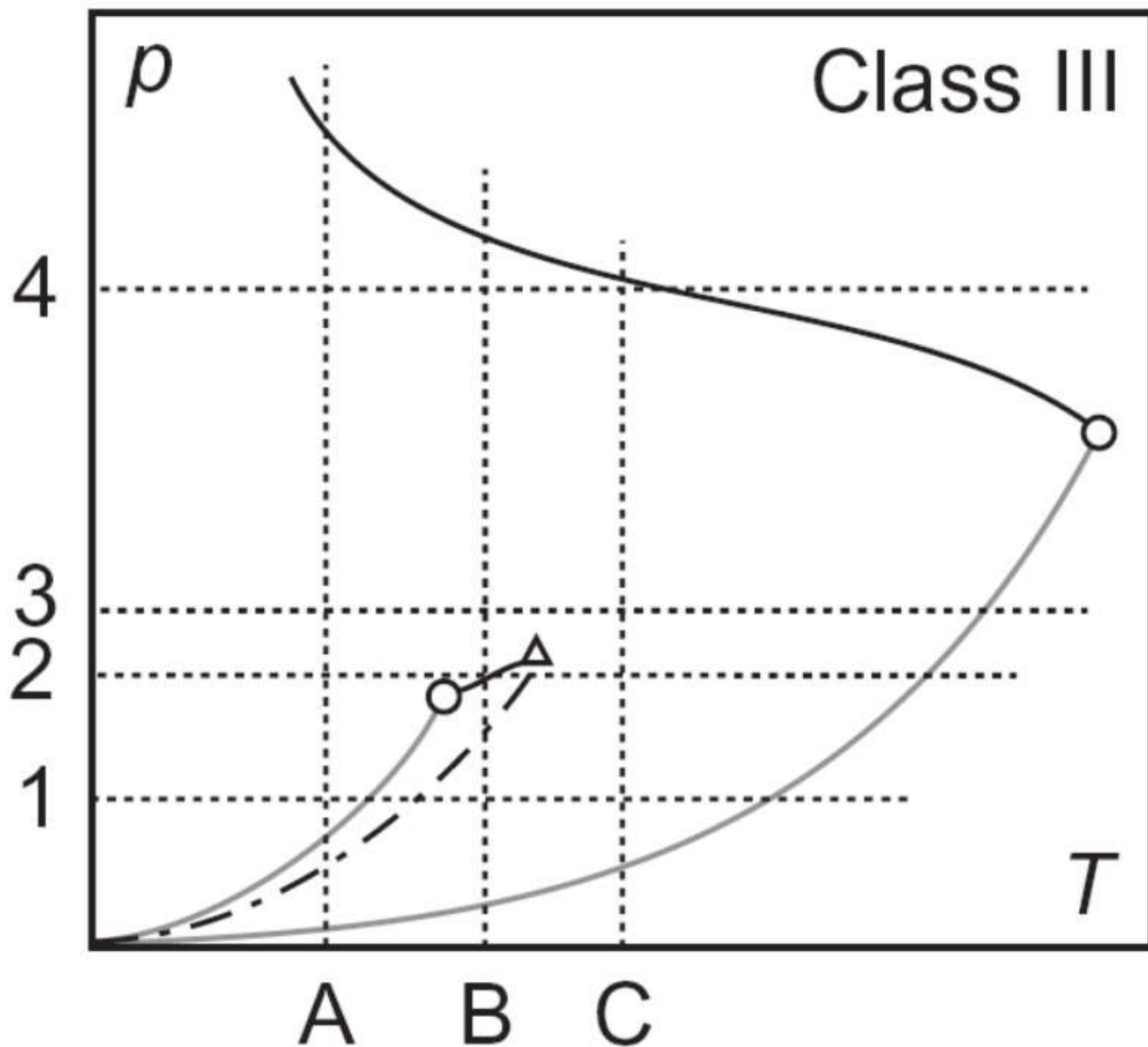


- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth

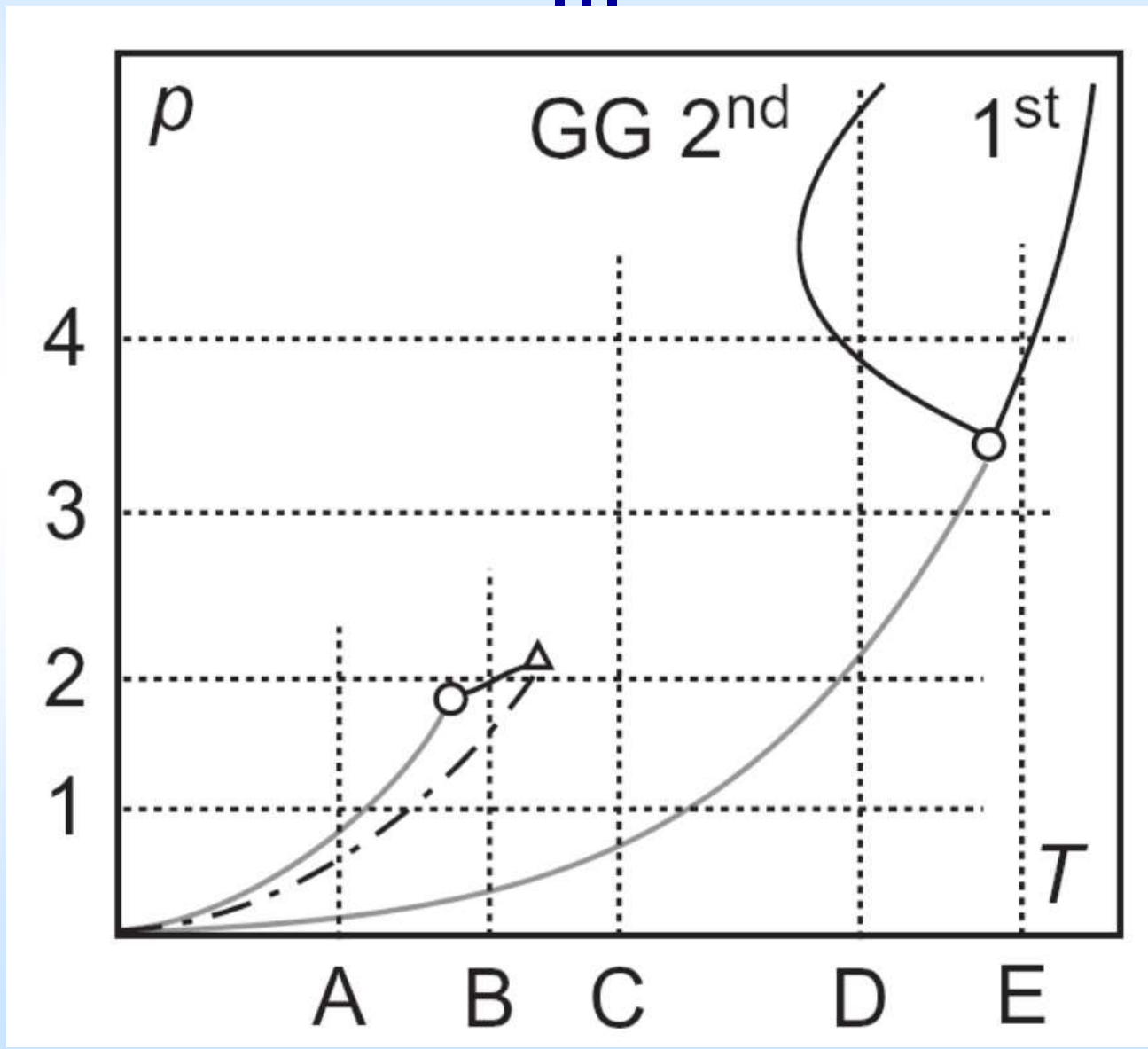




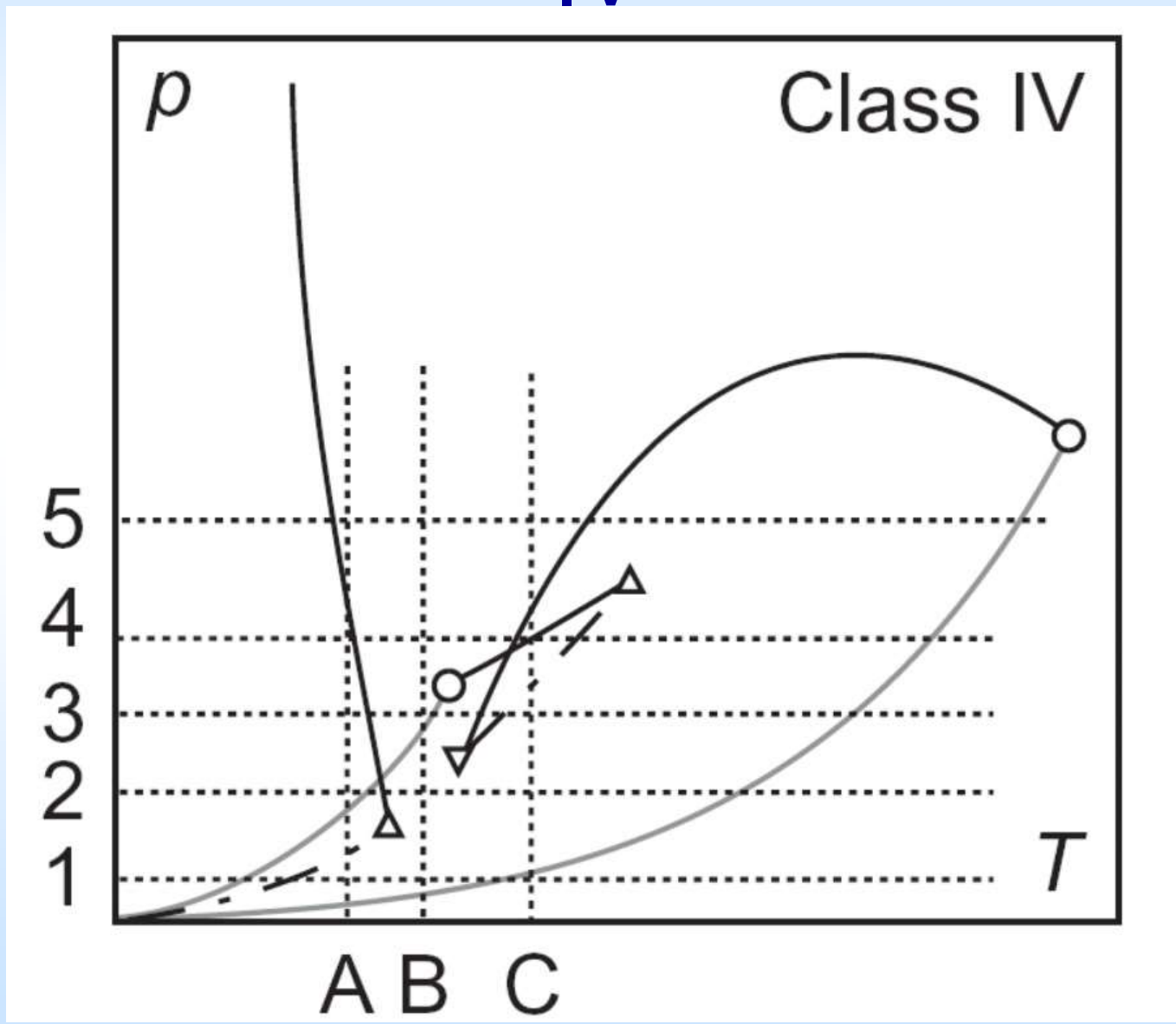
# Фазовые диаграммы смесей: класс III



# Фазовые диаграммы смесей: класс III



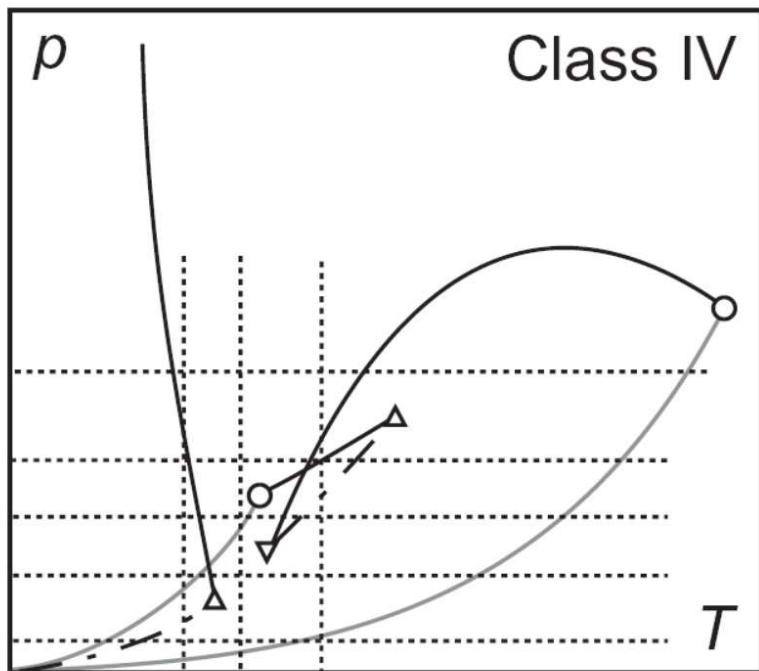
# Фазовые диаграммы смесей: класс IV



# Фазовые диаграммы смесей: класс

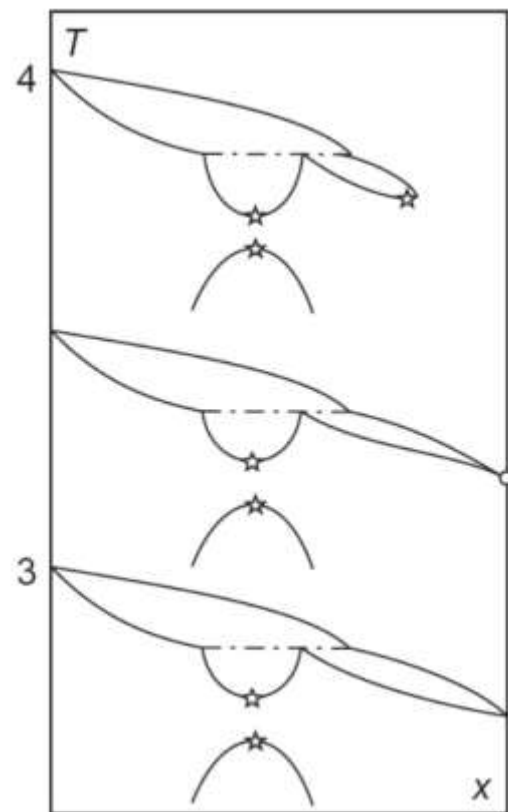
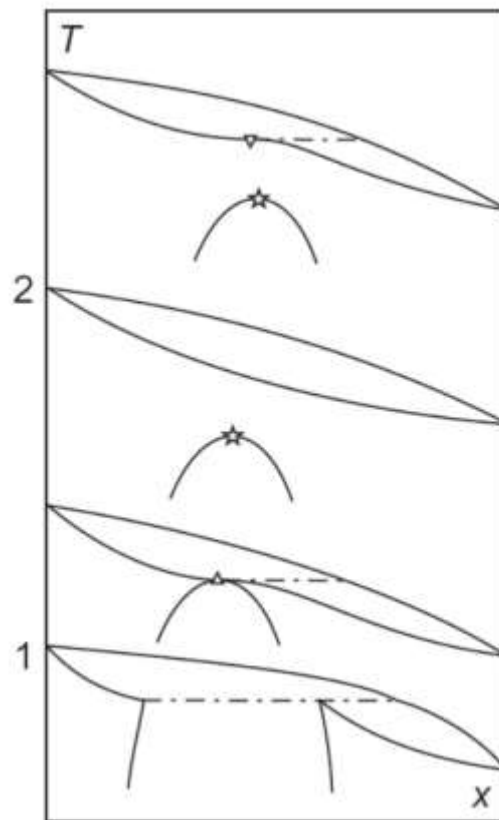
## IV

сечения  $Tx$  для  
класса IV



A B C

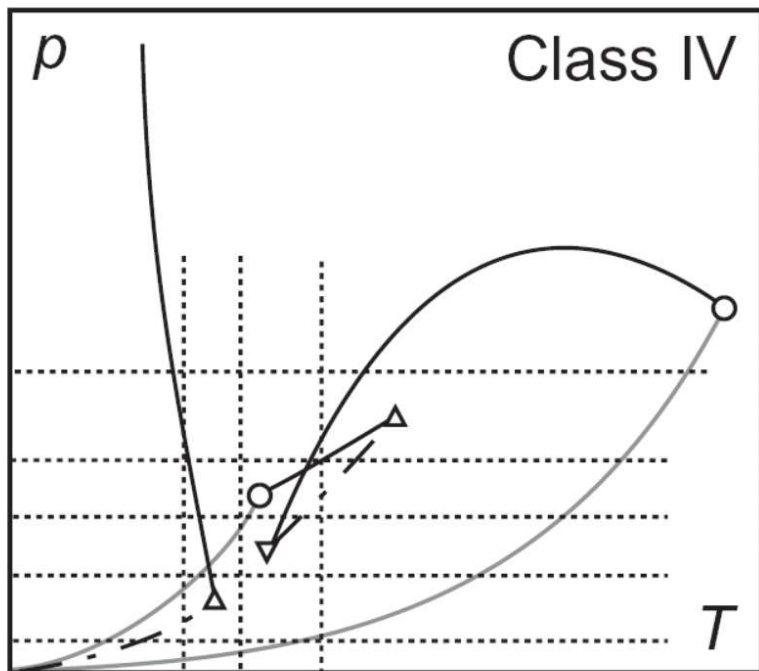
- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondensbar and maxcondensbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ..... Curve of azeotrope
- ..... Isopleth



# Фазовые диаграммы смесей: класс

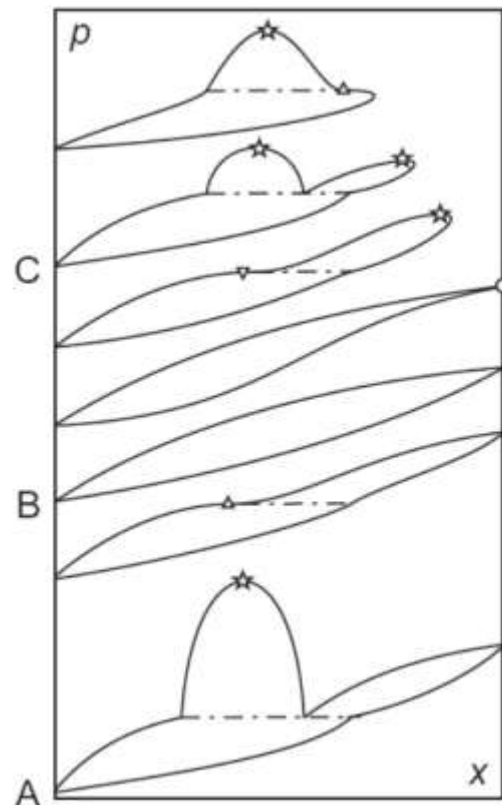
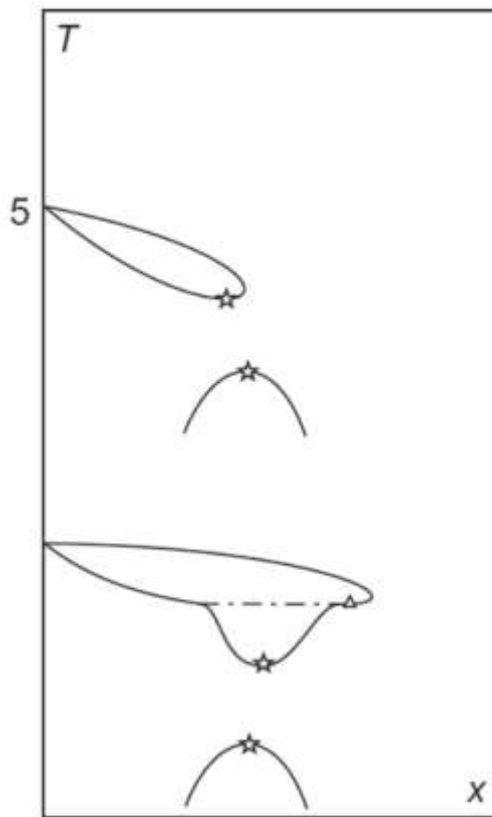
## IV

сечения  $Tx$  и  $p_x$  для класса IV

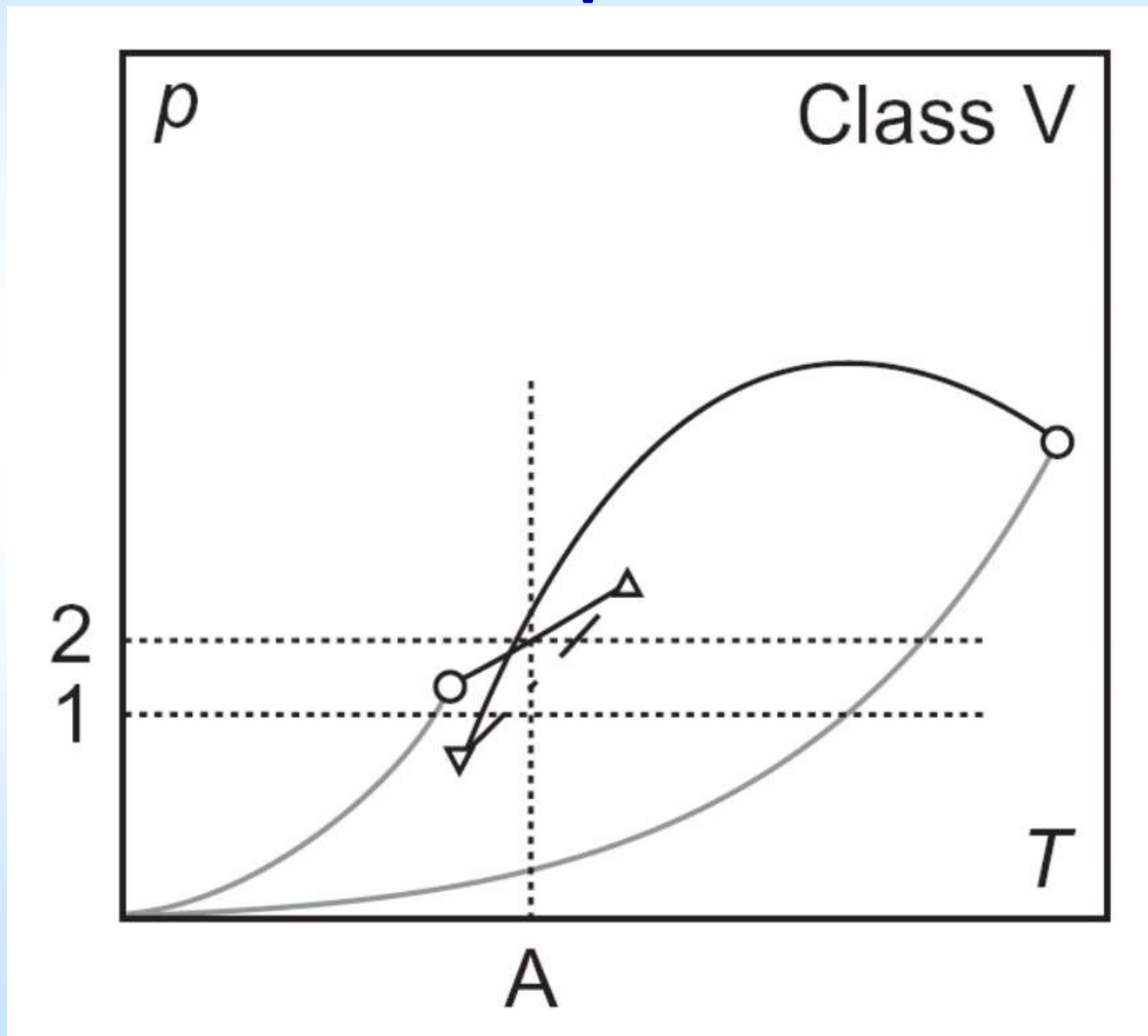


A B C

- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth



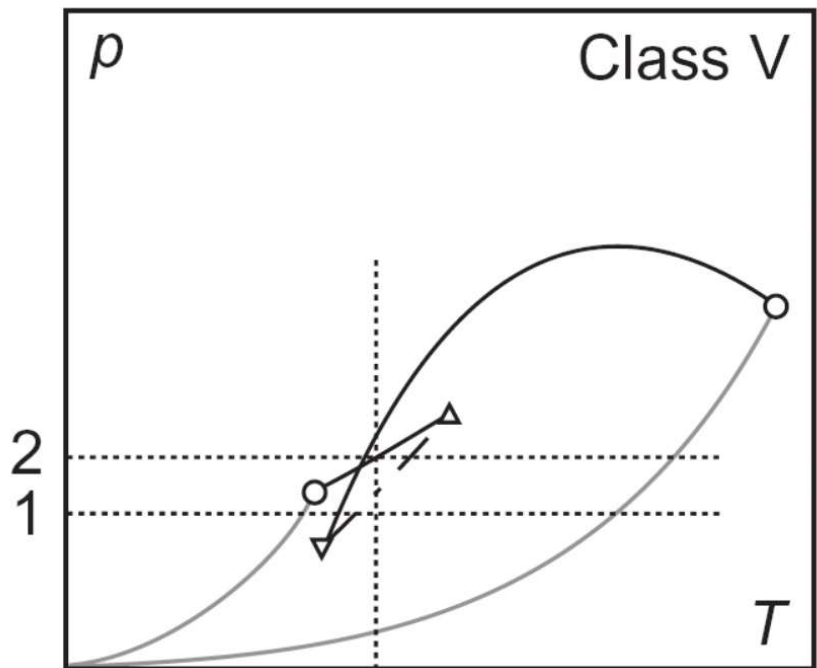
# Фазовые диаграммы смесей: класс V



# Фазовые диаграммы смесей: класс

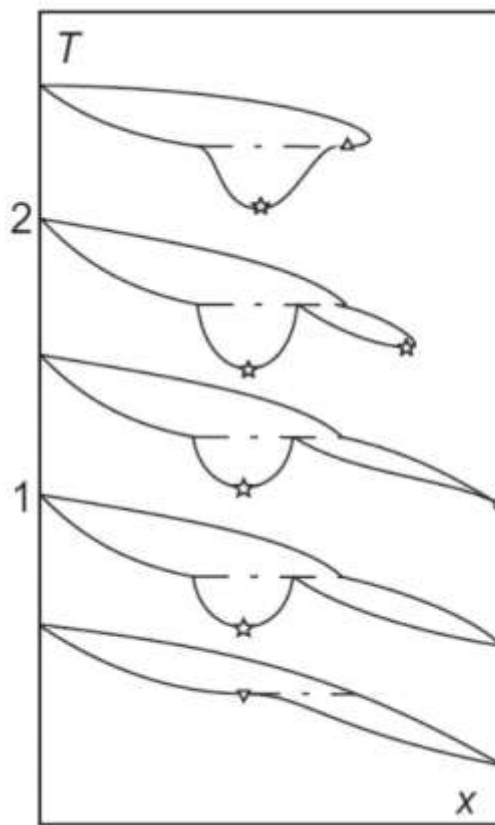
## V

сечения  $Tx$  и  $pX$  для  
класса V

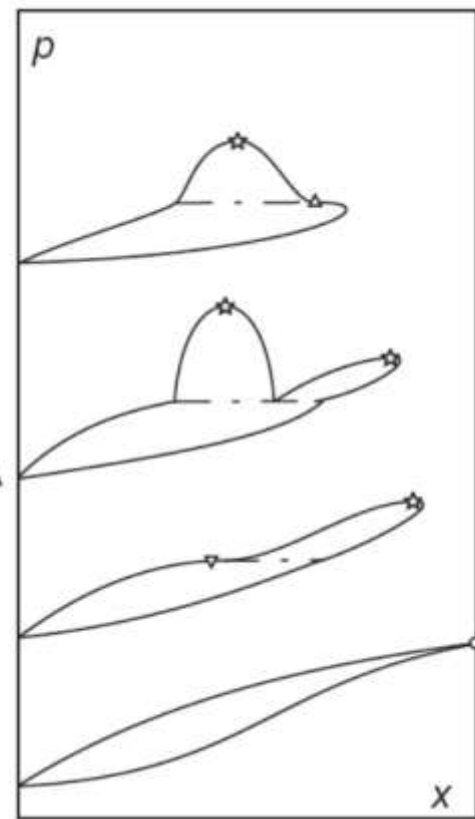


A

- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $pX$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ..... Curve of azeotrope
- ..... Isopleth

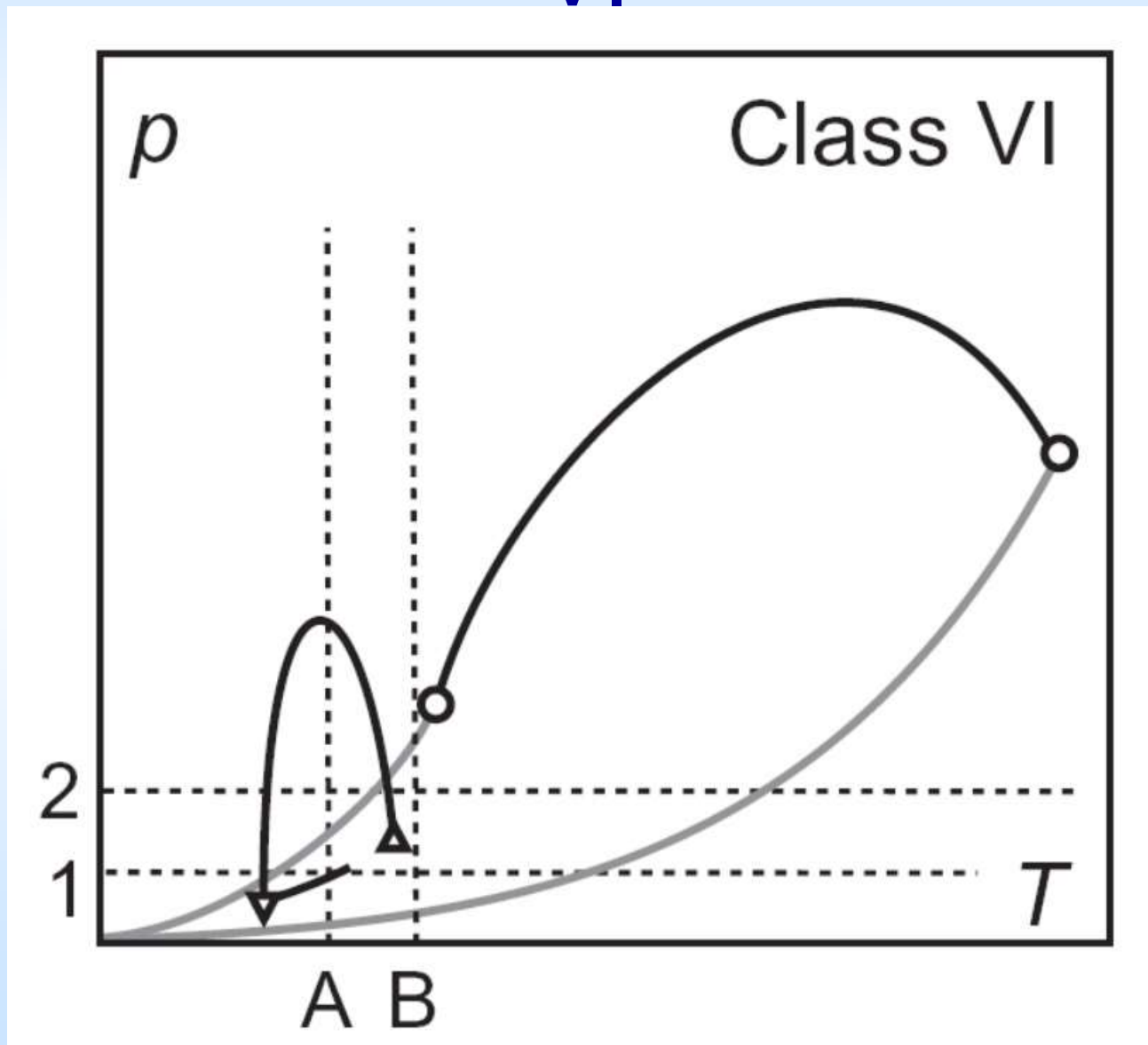


X



X

# Фазовые диаграммы смесей: класс VI

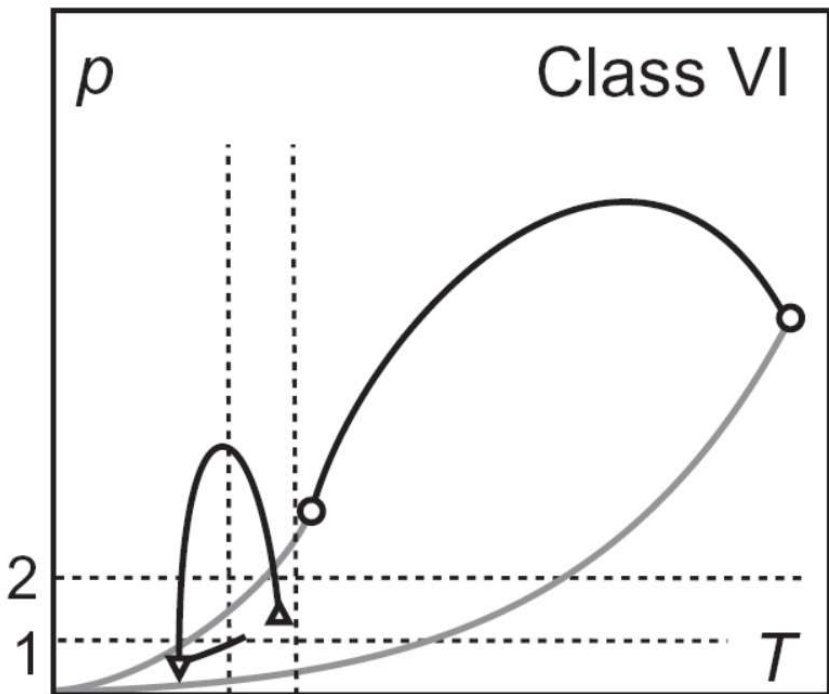




# Фазовые диаграммы смесей: класс VI

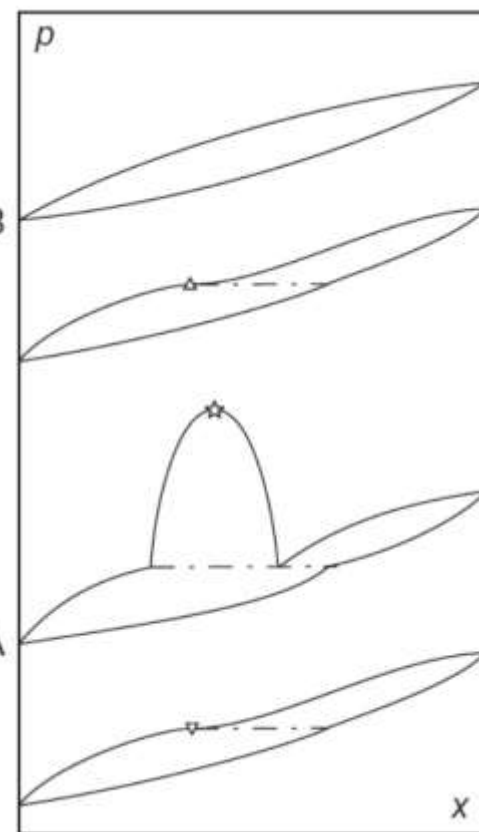
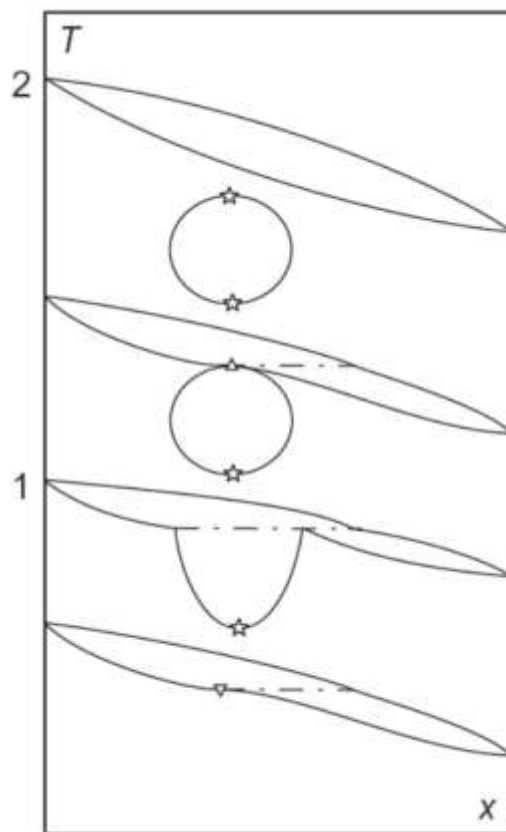
## VI

сечения  $Tx$  и  $p_x$  для класса VI

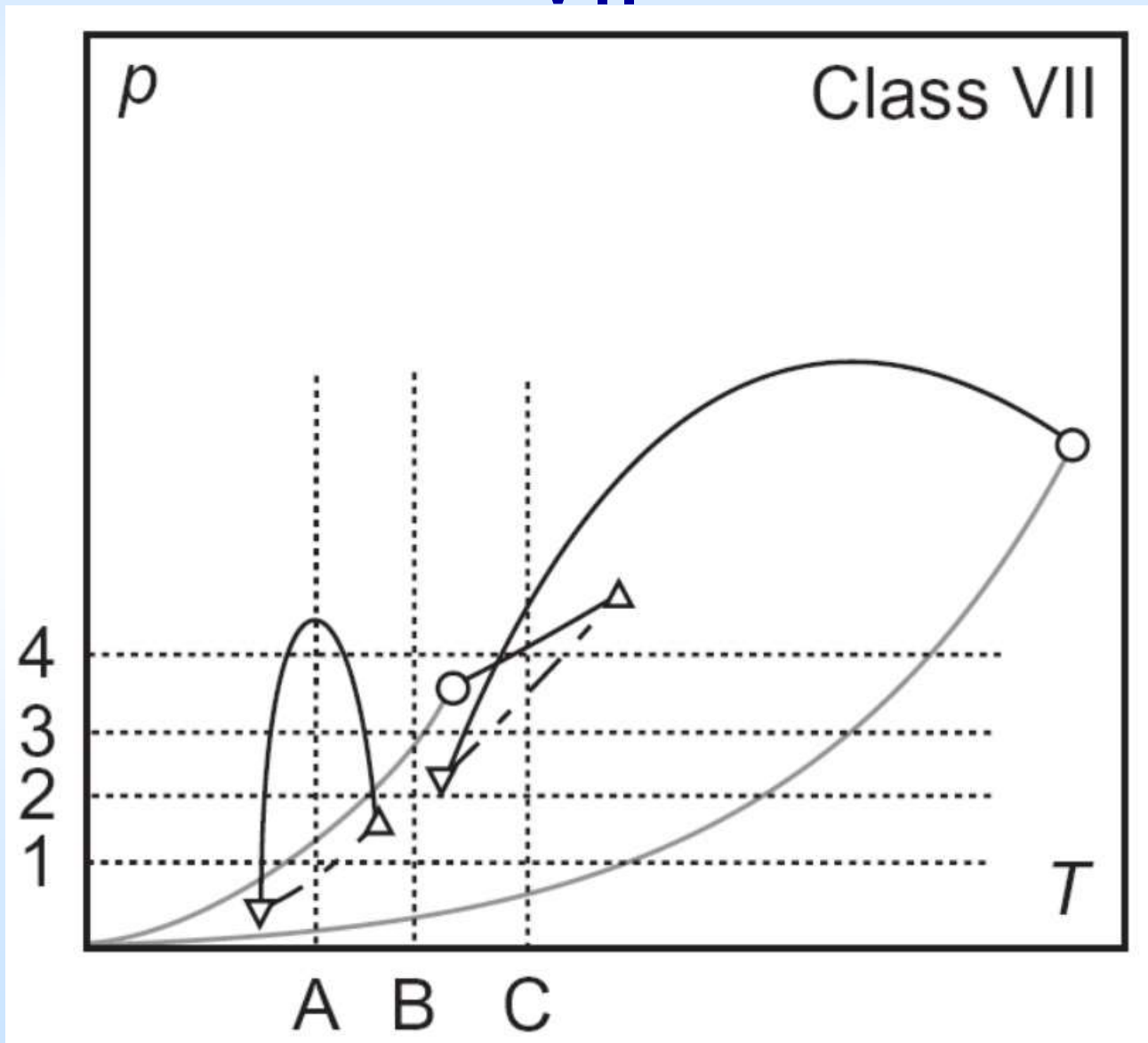


A B

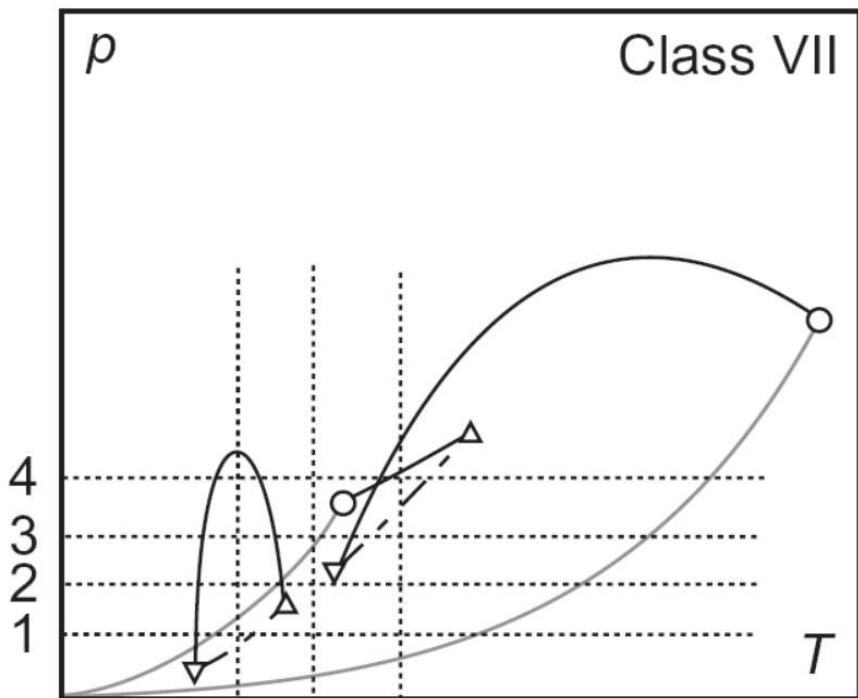
- Critical point of a pure substance
- ☆ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth



# Фазовые диаграммы смесей: класс VII



# Фазовые диаграммы смесей: класс VII

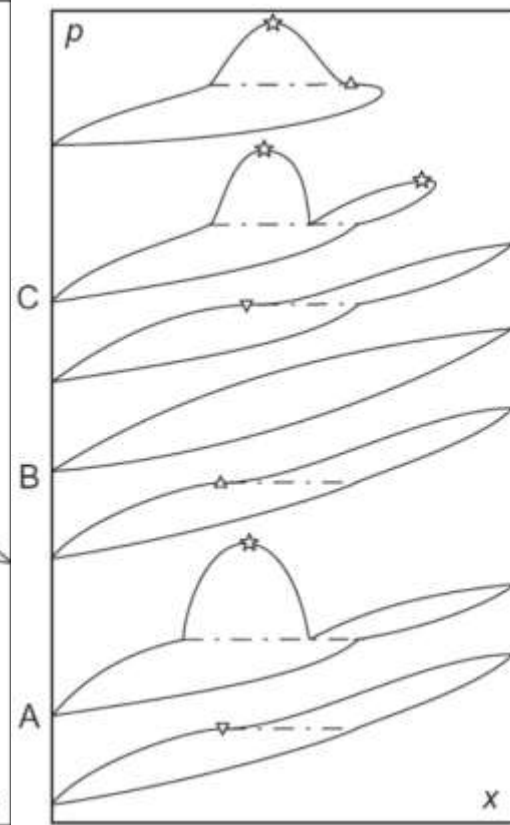
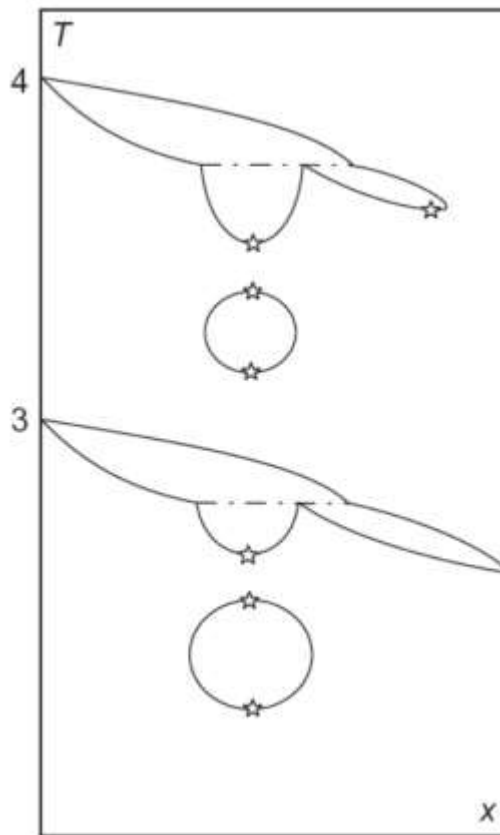


A B C

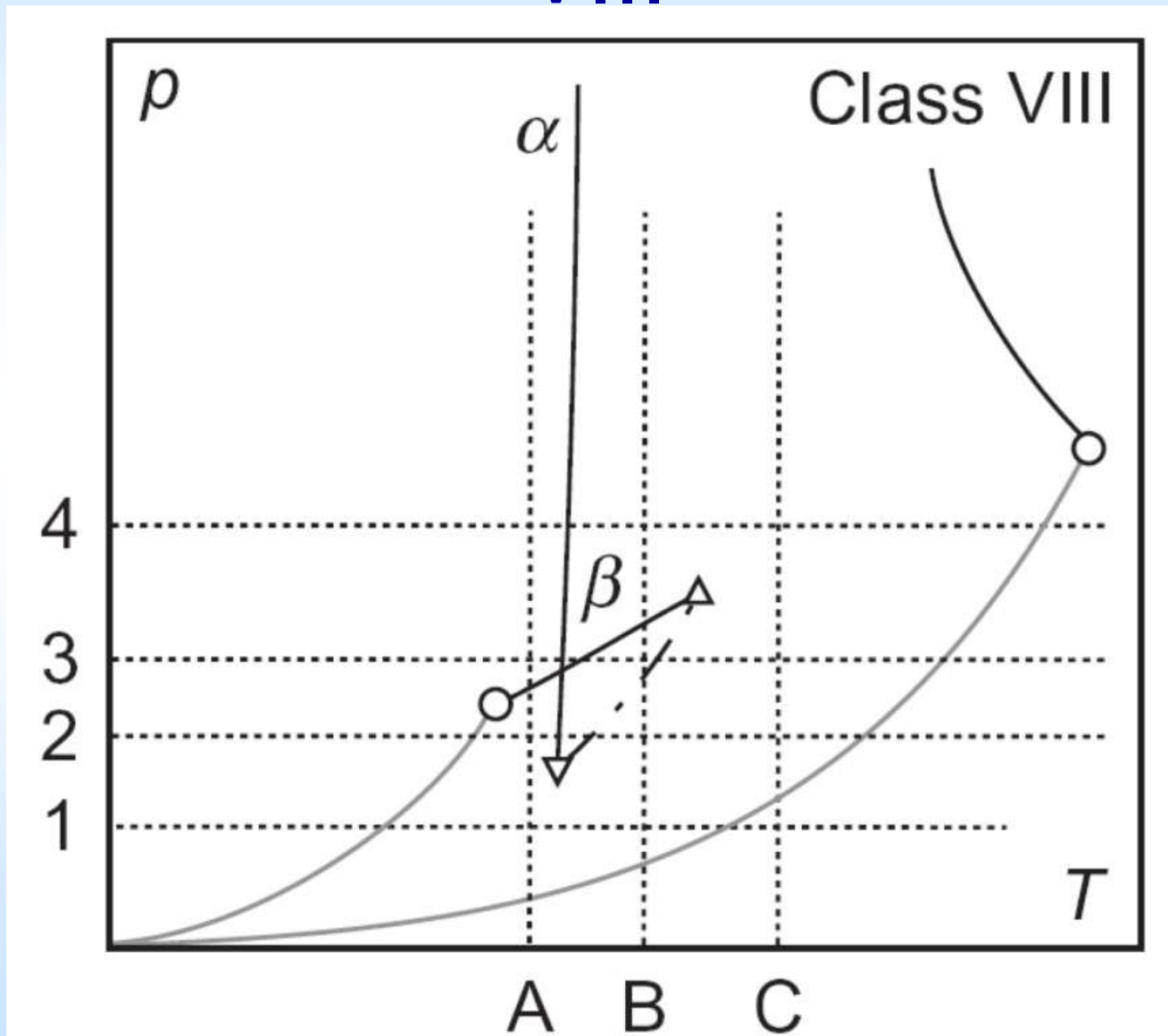
- Critical point of a pure substance
- ☆ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- ⊗ Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth

## VII

сечения  $Tx$  и  $px$  для класса VII



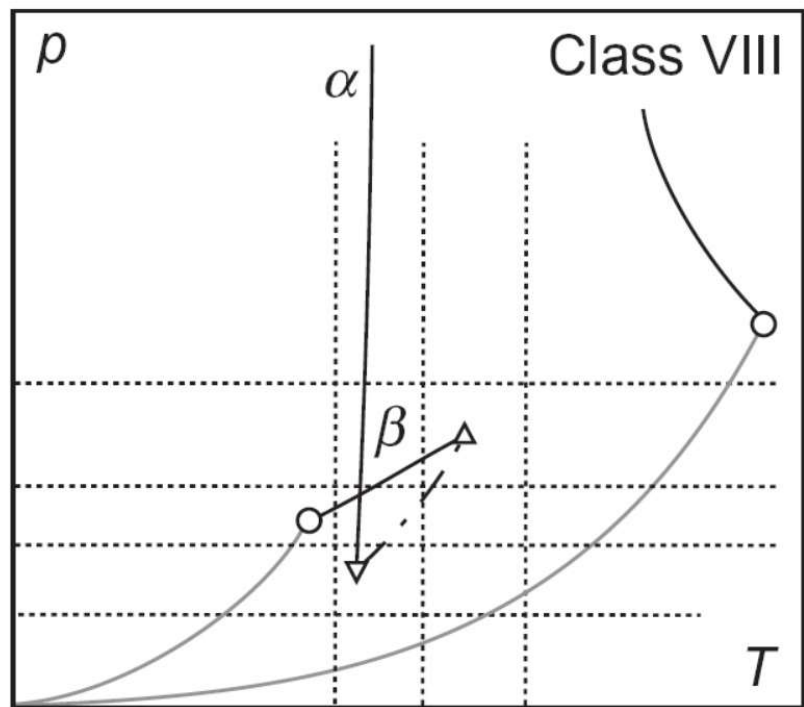
# Фазовые диаграммы смесей: класс VIII



# Фазовые диаграммы смесей: класс VIII

## VIII

сечения  $Tx$  и  $pT$  для класса VIII



A B C

- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- ✕ Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- - - Three-phase curve
- ⋯ Curve of azeotrope
- ⋯ Isopleth

