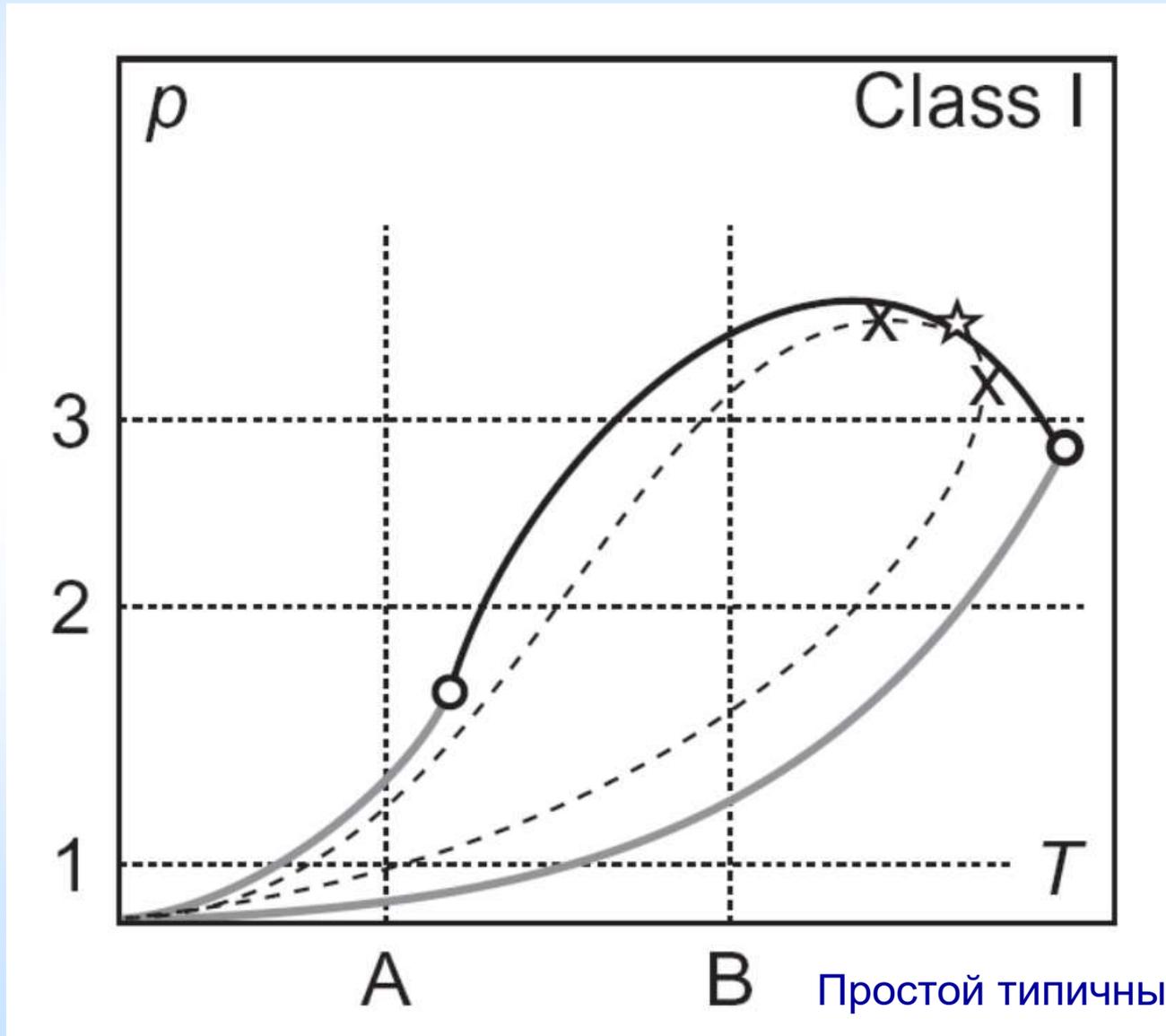


# Фазовые диаграммы смесей

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ

# Фазовые диаграммы смесей: класс I

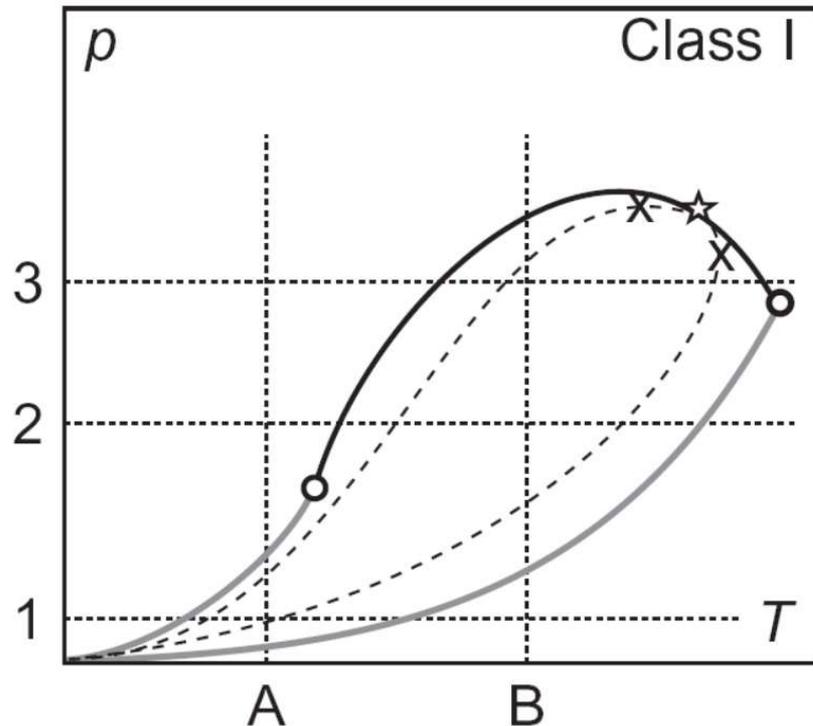


Простой типичный пример

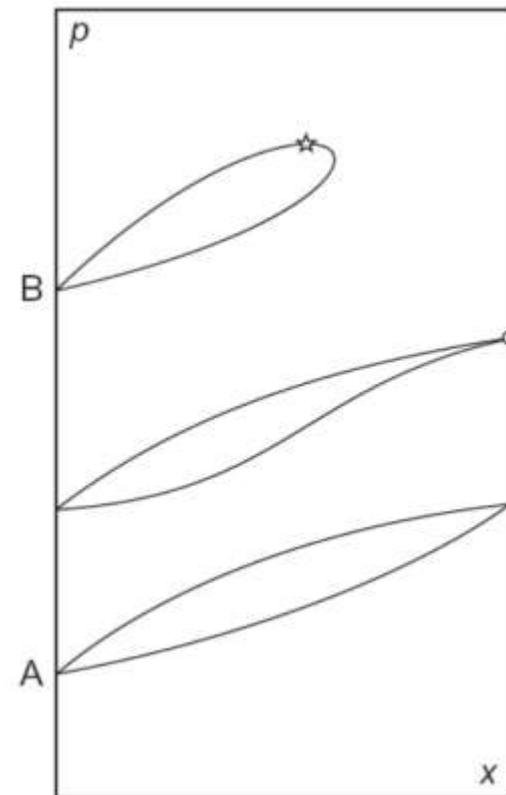
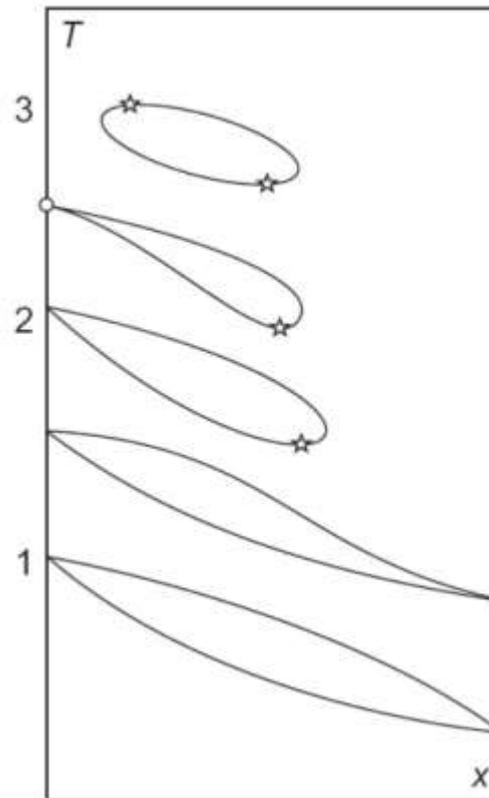
# Фазовые диаграммы смесей:

## класс I

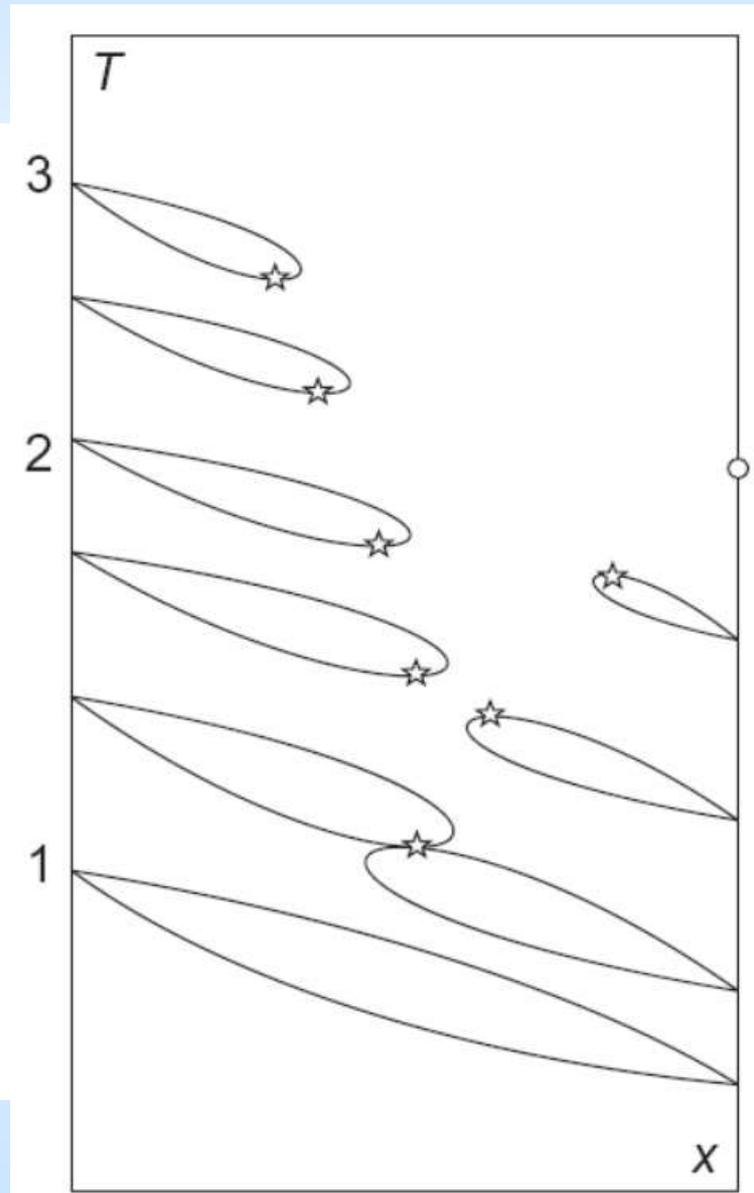
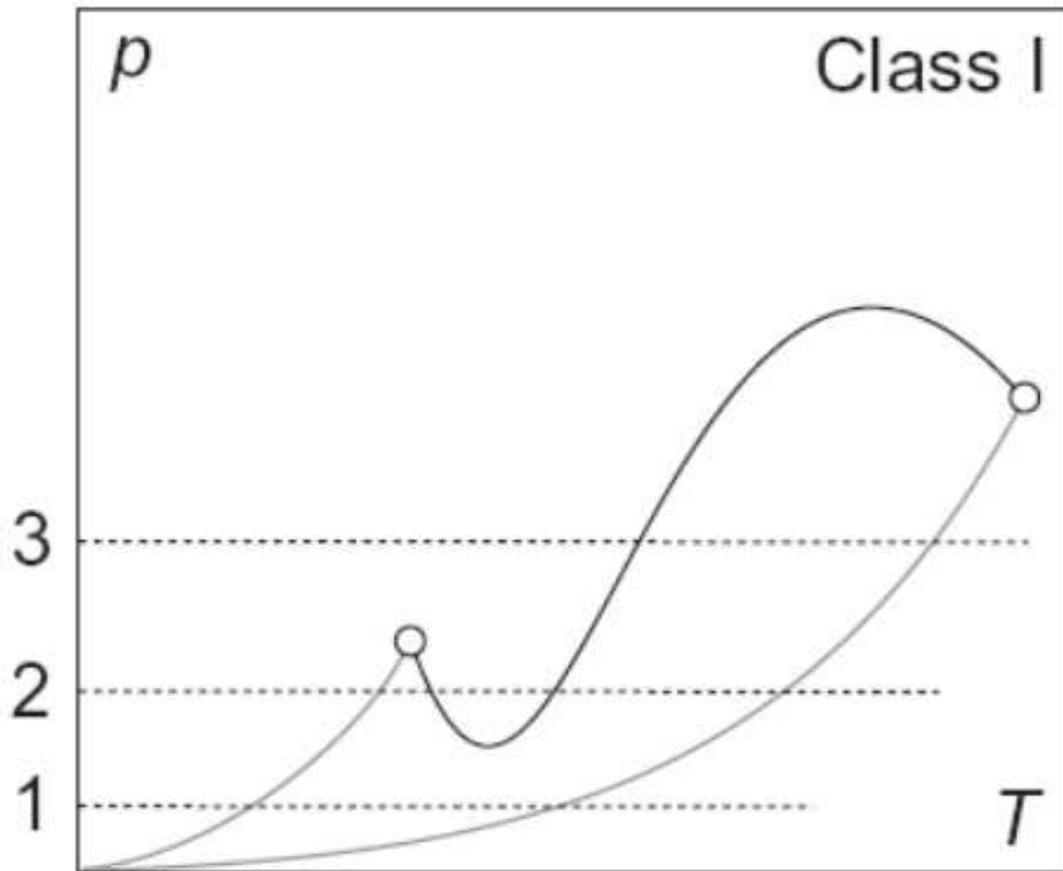
сечения  $Tx$  и  $p_x$  для класса I



- 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

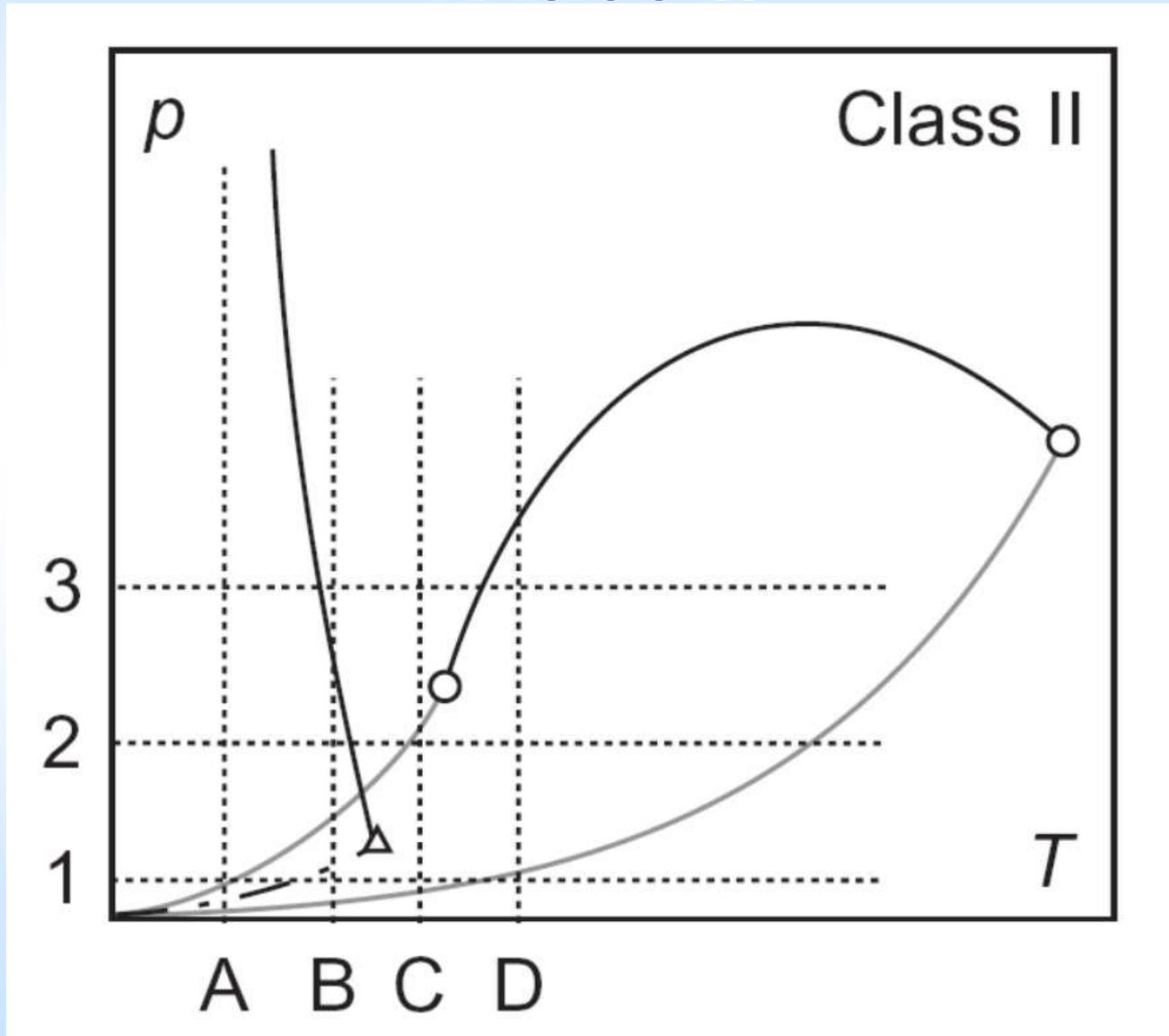


# Фазовые диаграммы смесей: класс I



Пример S-образной критической кривой

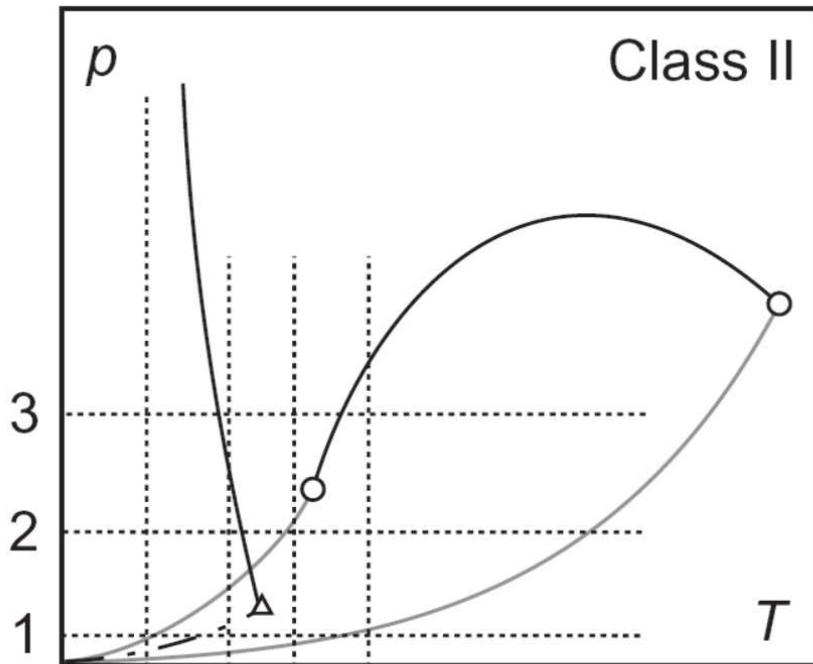
# Фазовые диаграммы смесей: класс II



# Фазовые диаграммы смесей: класс II

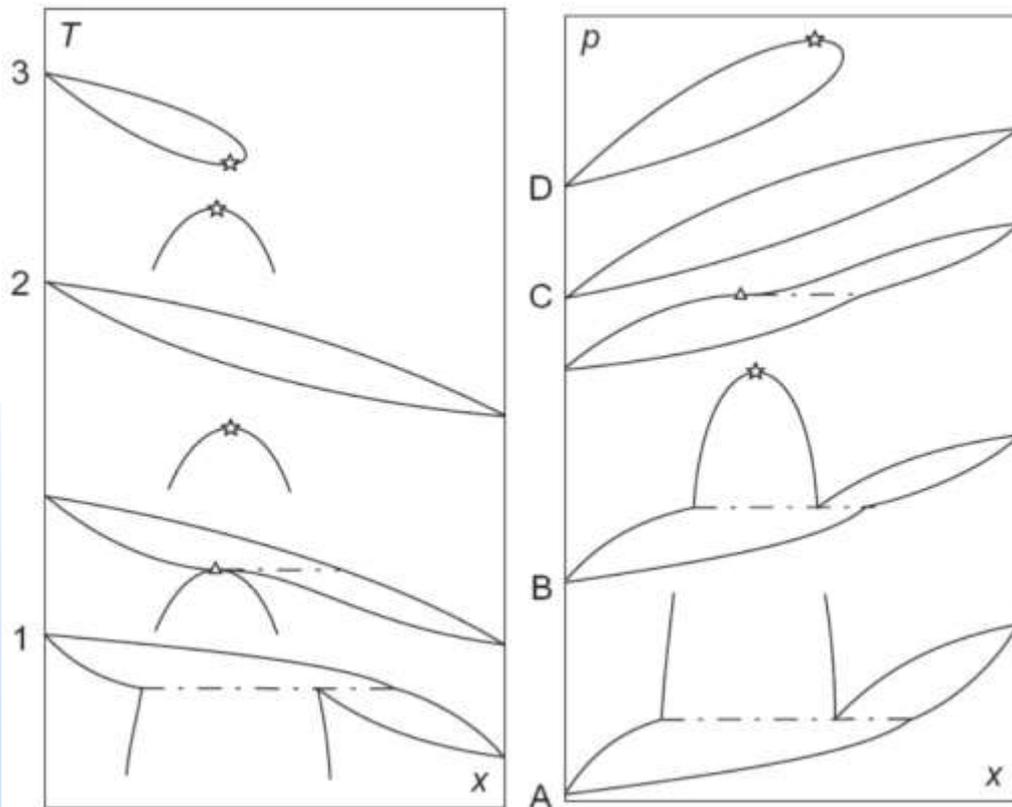
## класс II

сечения  $Tx$  и  $pT$  для  
класса II



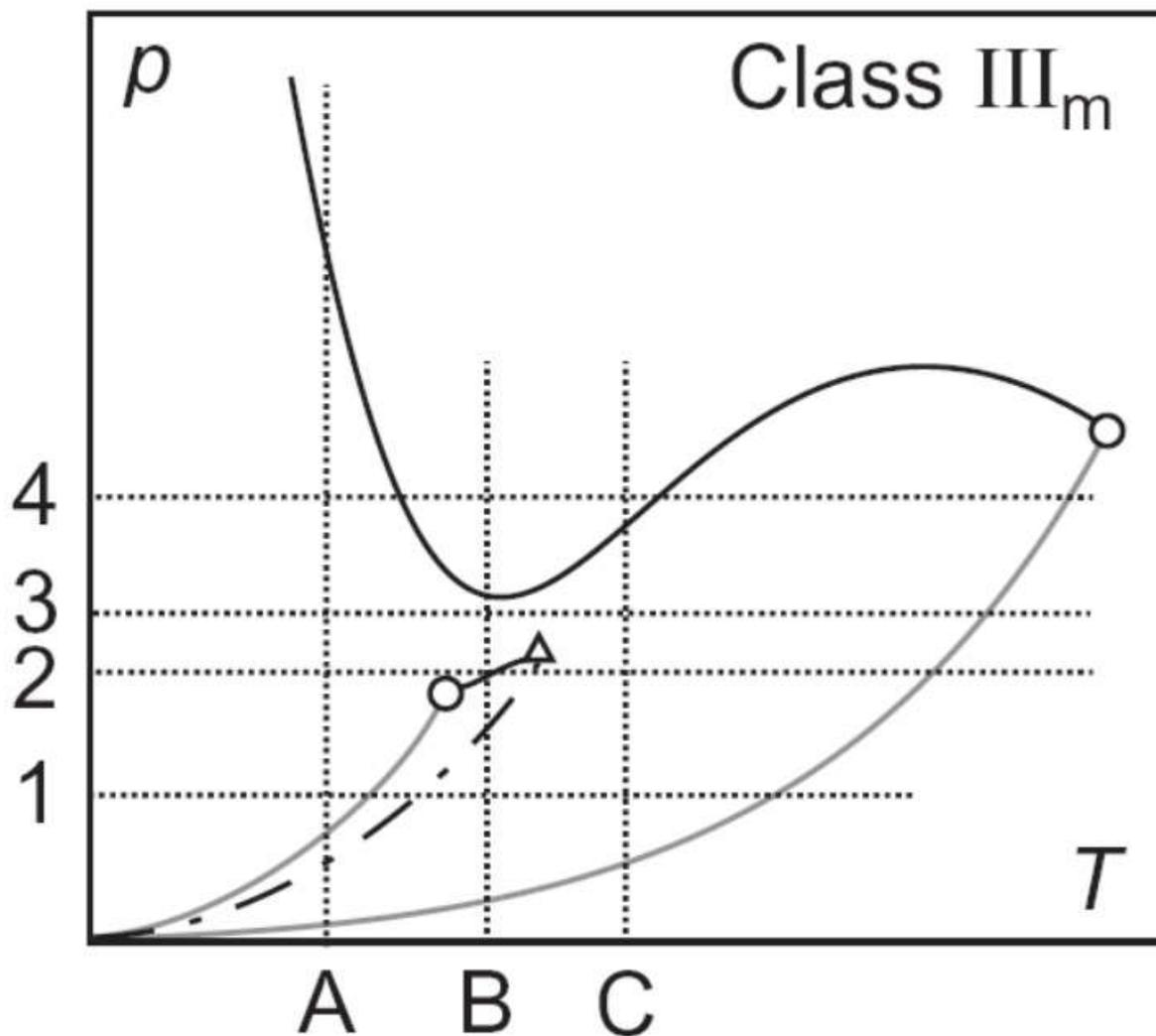
A B C D

- 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

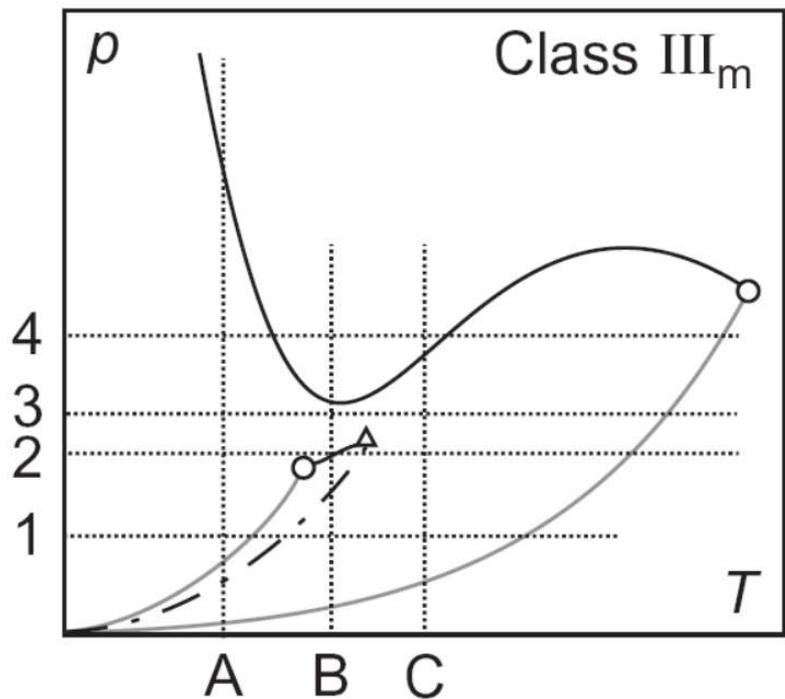
$\text{III}_m$



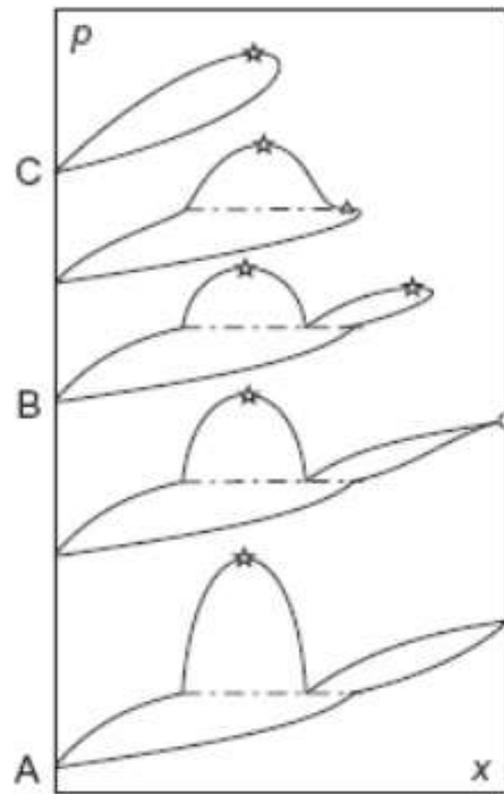
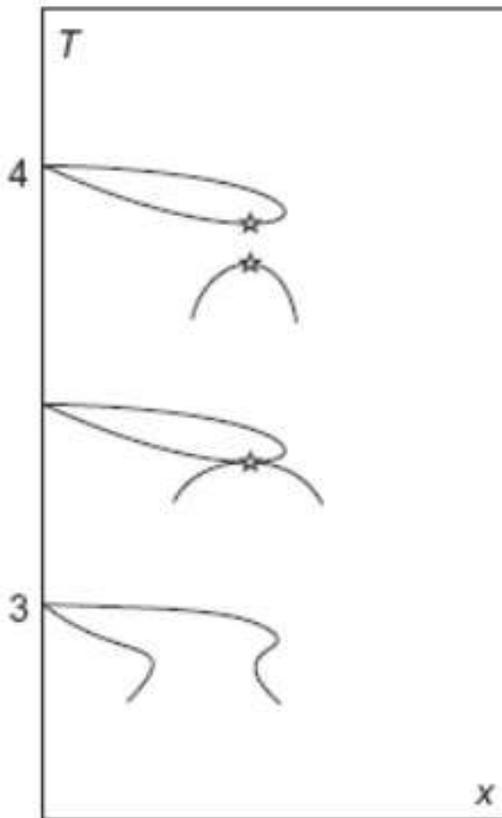
# Фазовые диаграммы смесей: класс

## III<sub>m</sub>

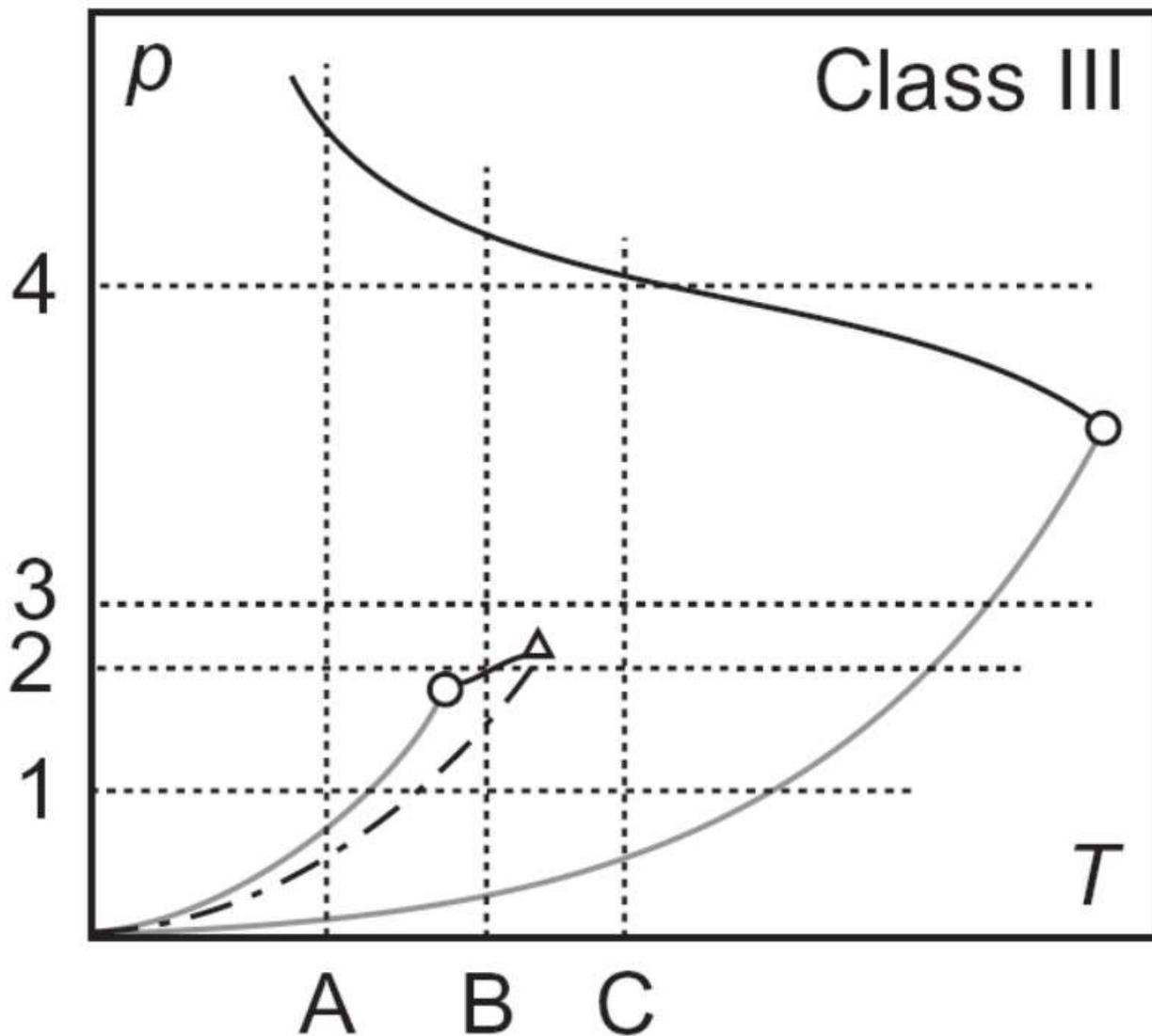
сечения  $Tx$  и  $pT$  для  
класса III<sub>m</sub>



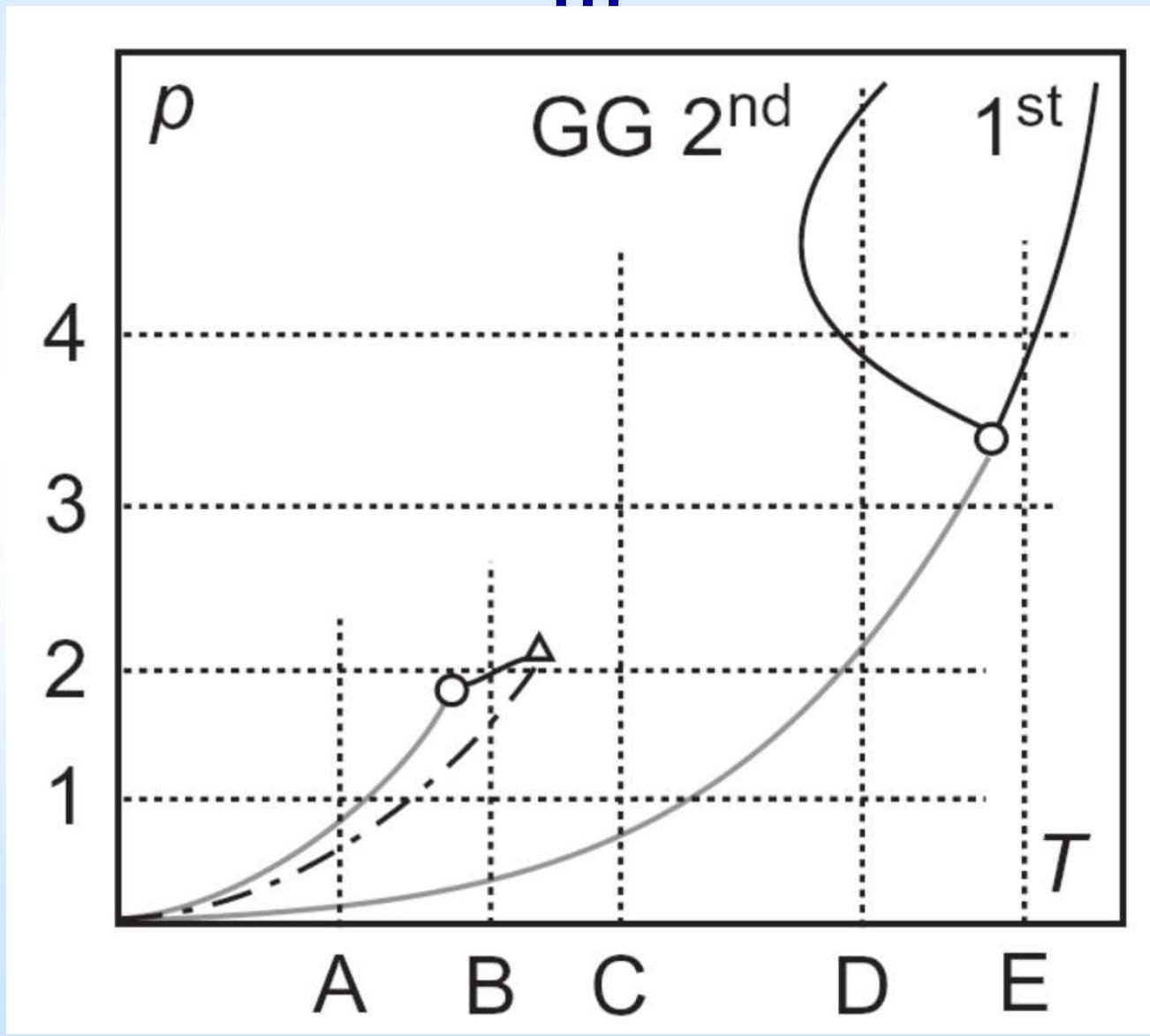
- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- -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



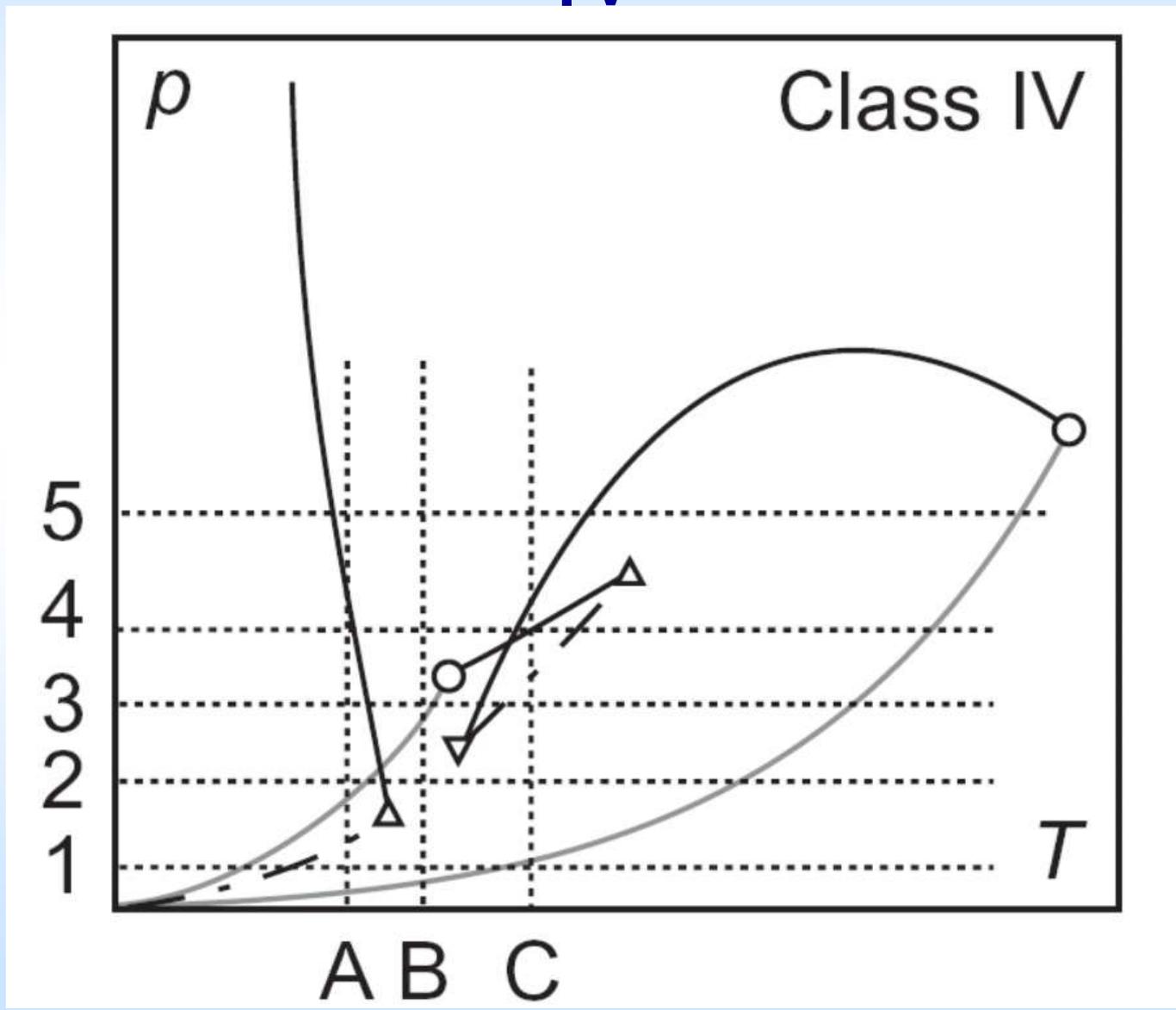
# Фазовые диаграммы смесей: класс III



# Фазовые диаграммы смесей: класс III



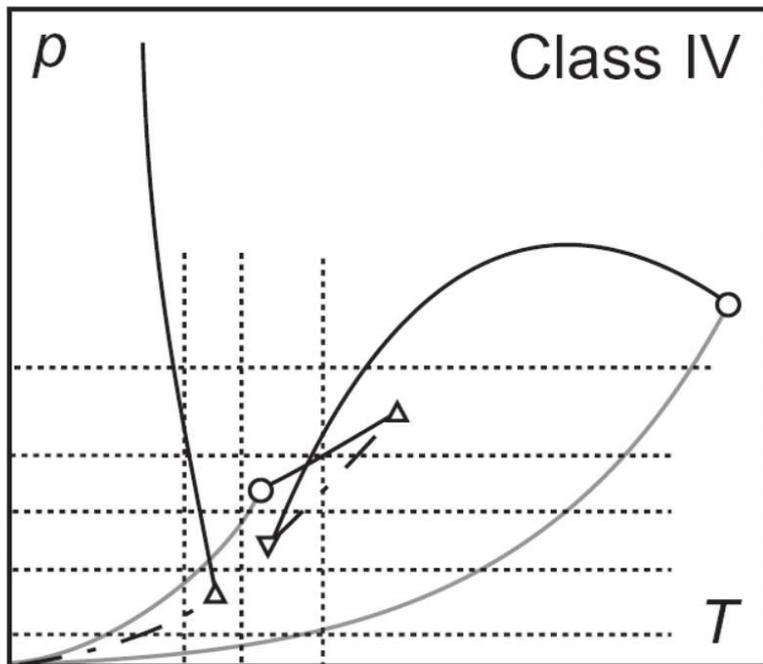
# Фазовые диаграммы смесей: класс IV



# Фазовые диаграммы смесей: класс

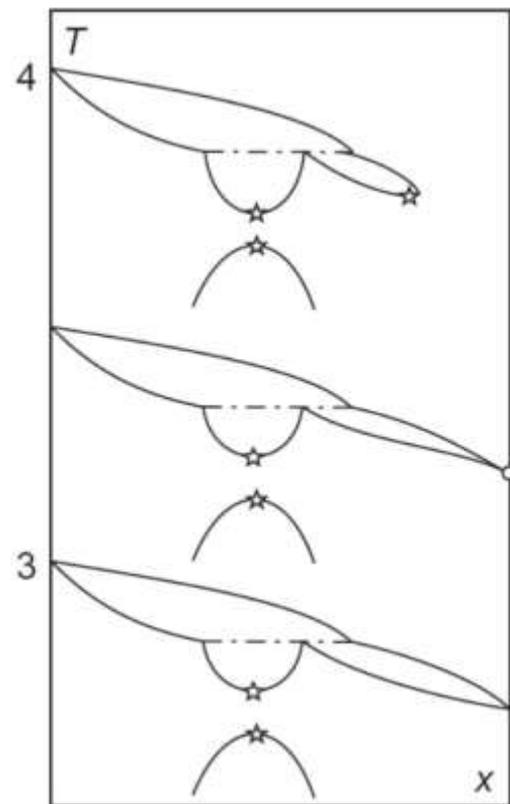
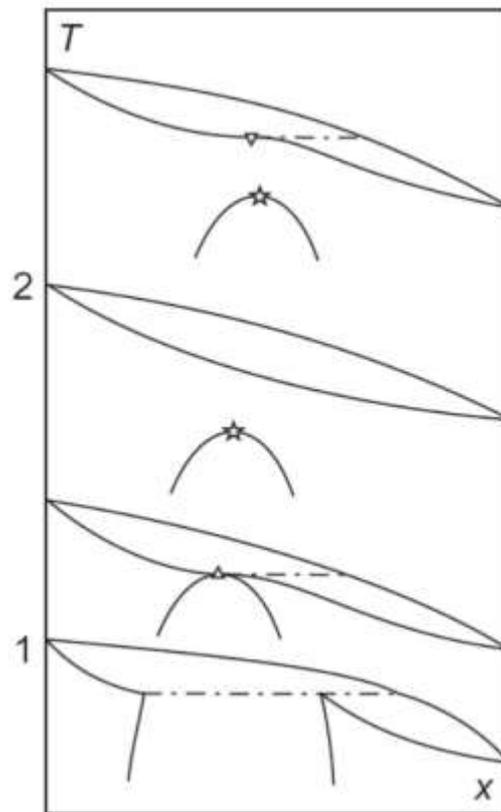
## IV

сечения  $Tx$  для  
класса IV



A B C

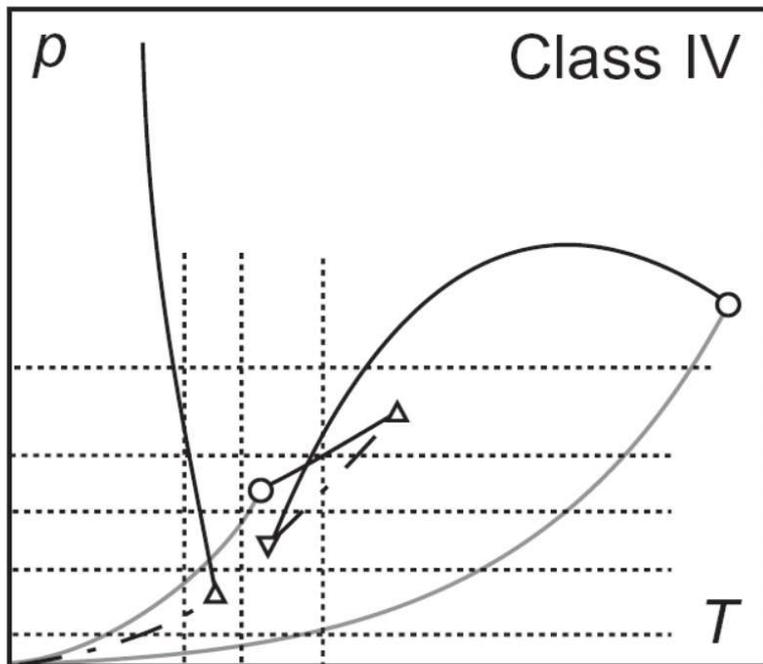
- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- -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



# Фазовые диаграммы смесей: класс

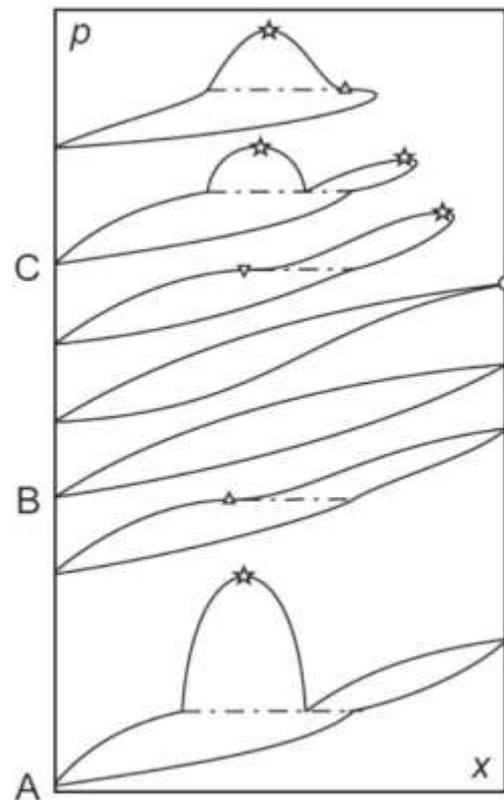
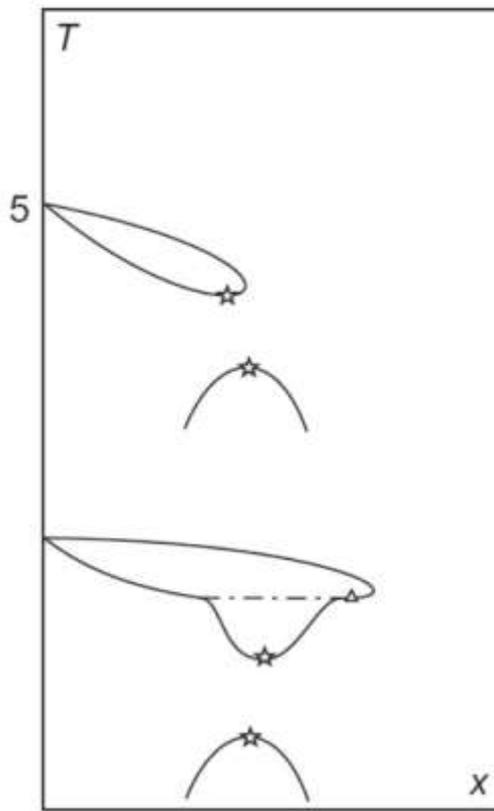
## IV

сечения  $Tx$  и  $pX$  для класса IV

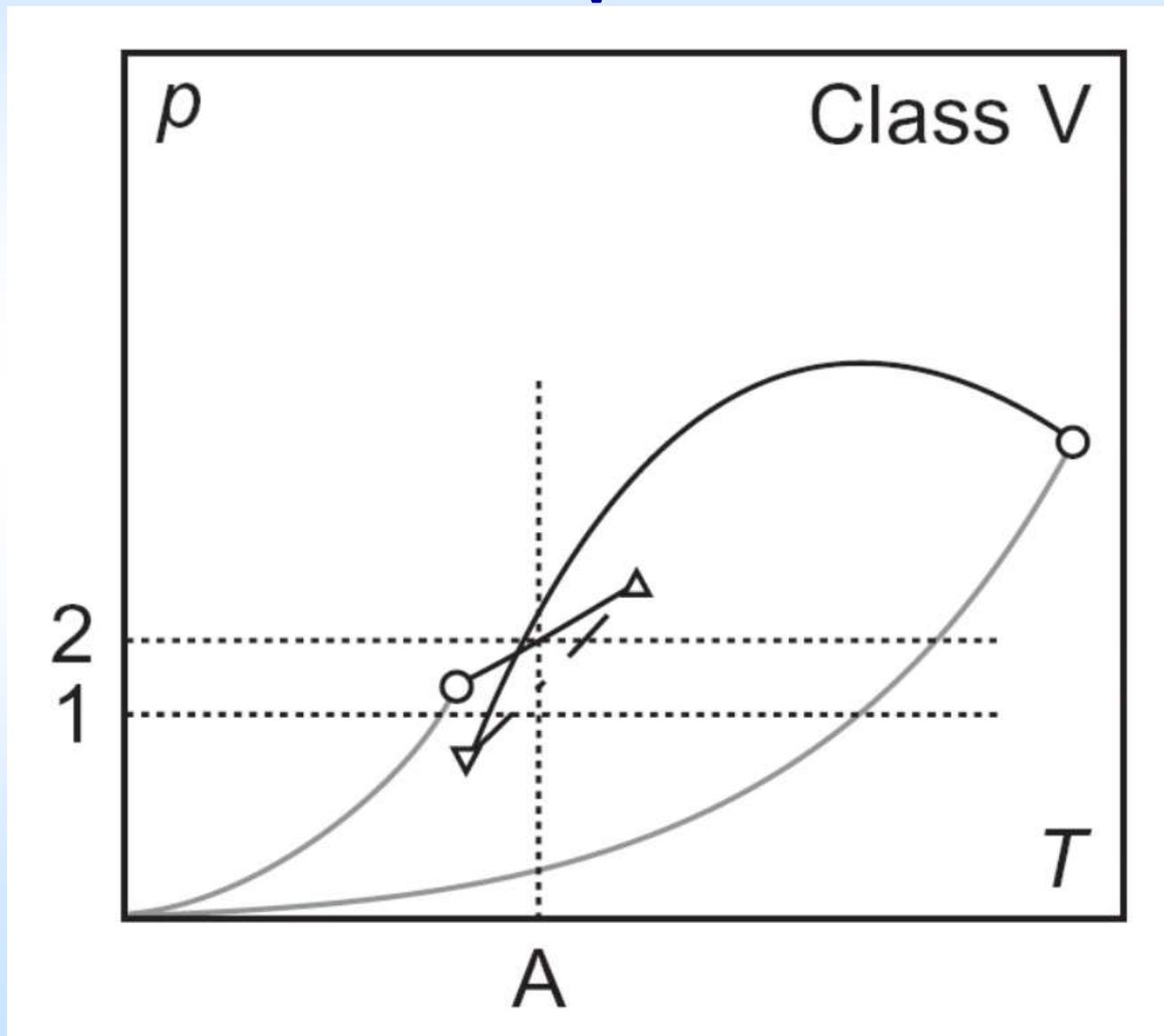


A B C

- 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



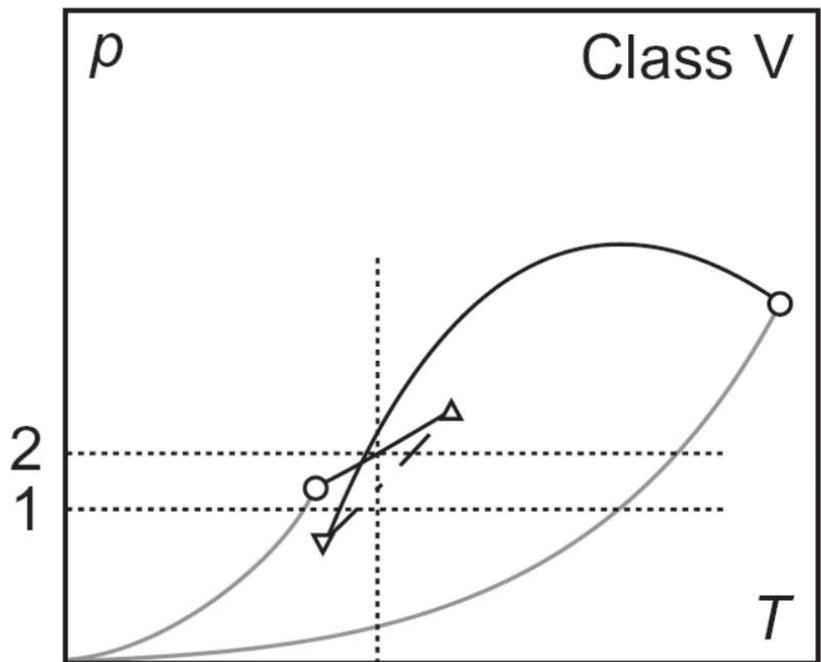
# Фазовые диаграммы смесей: класс V



# Фазовые диаграммы смесей: класс

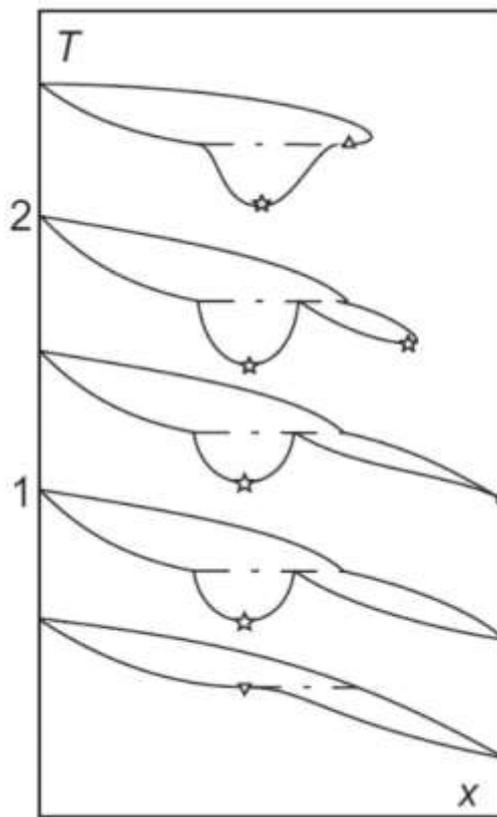
## V

сечения  $Tx$  и  $pT$  для  
класса V

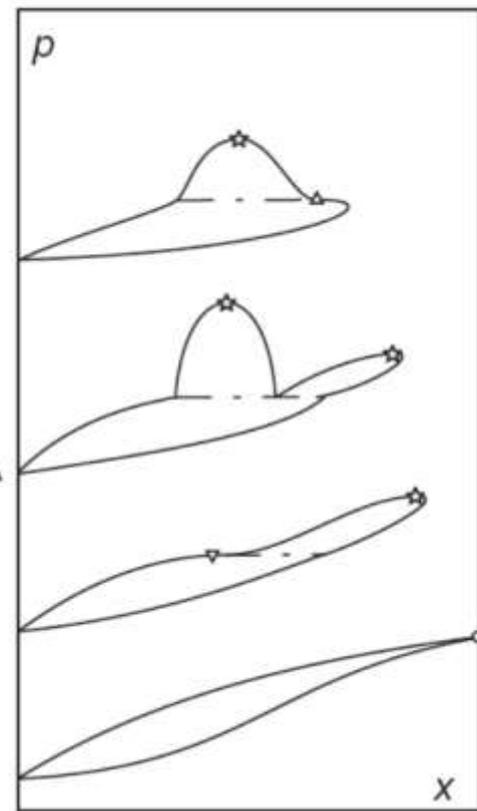


A

- 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

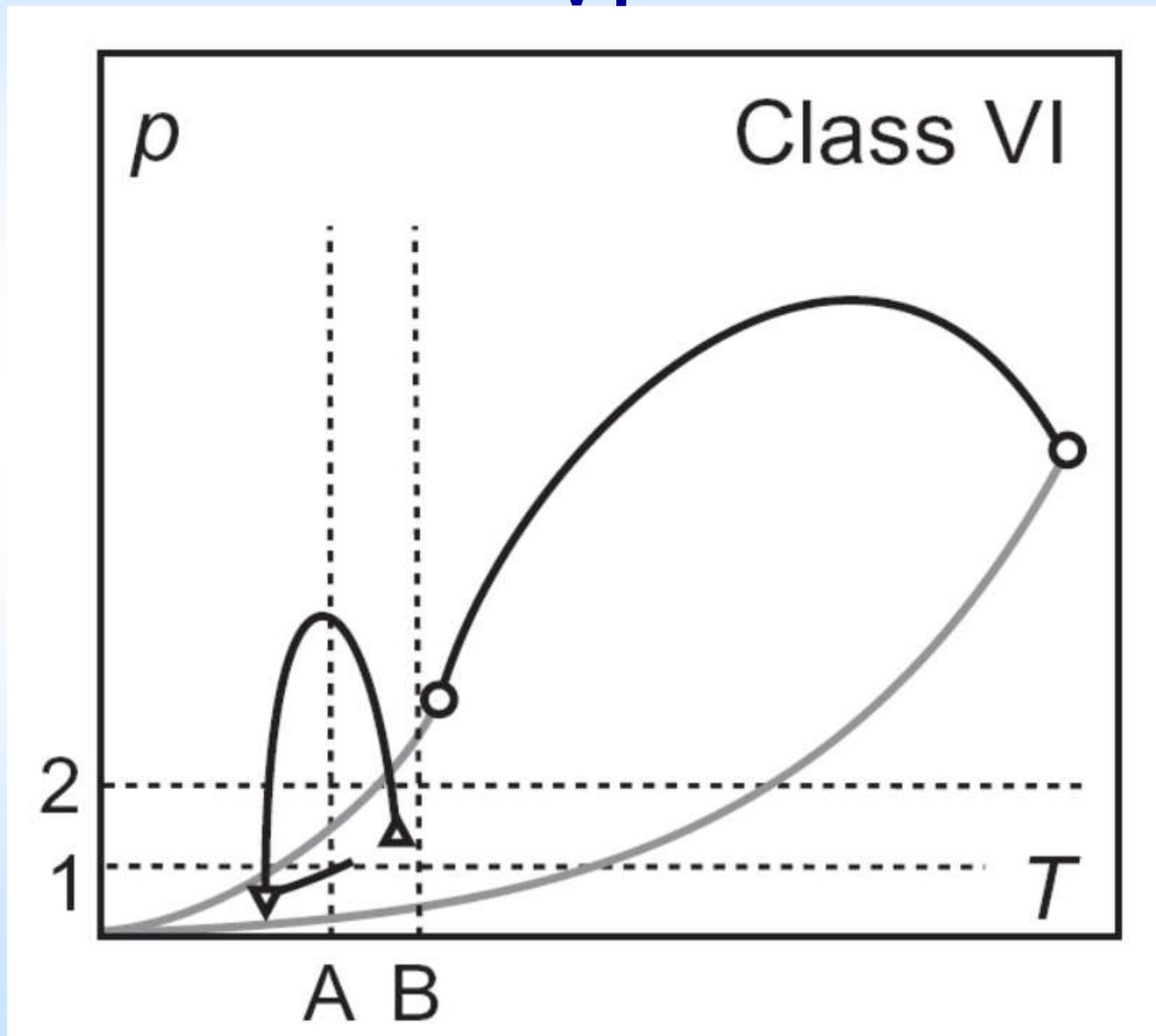


x



x

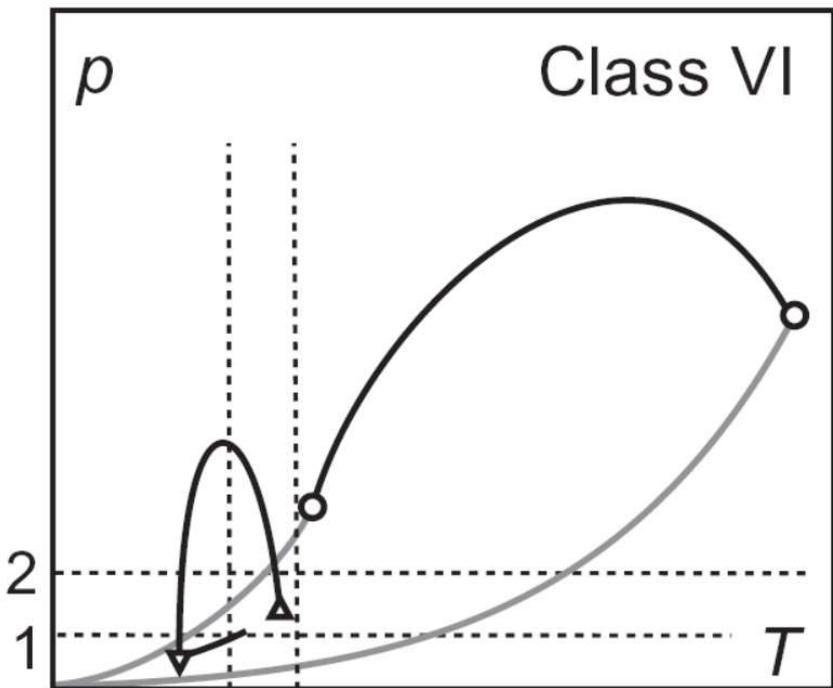
# Фазовые диаграммы смесей: класс VI



# Фазовые диаграммы смесей: класс VI

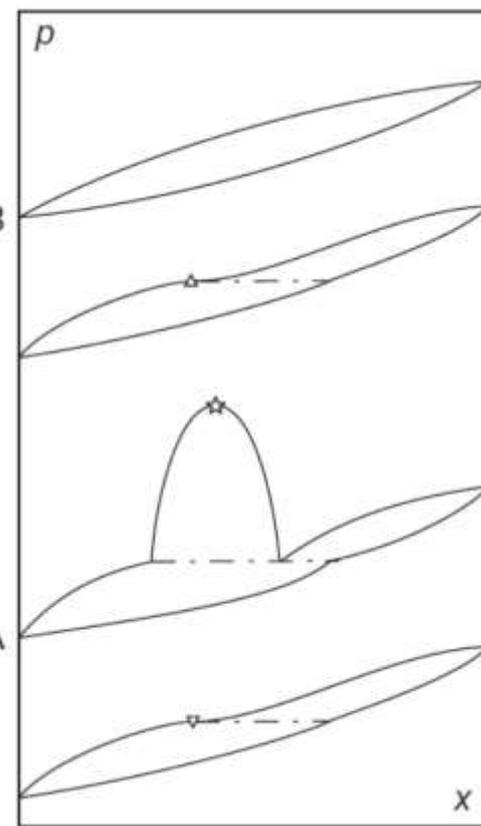
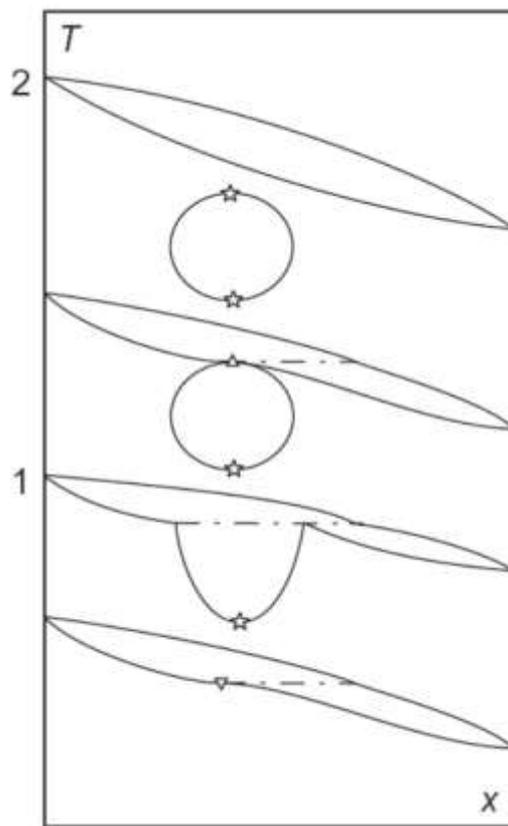
## VI

сечения  $Tx$  и  $p_x$  для класса VI

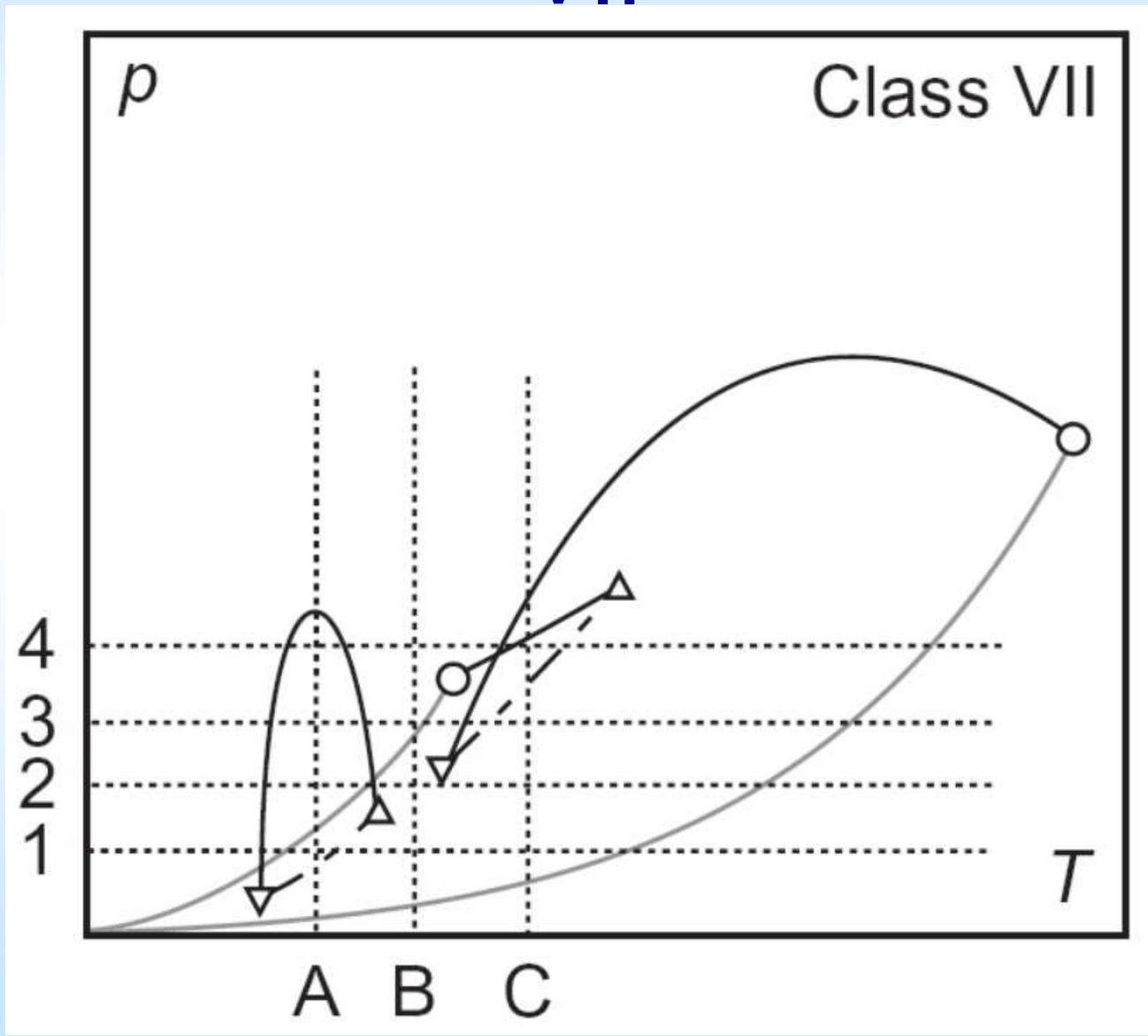


A B

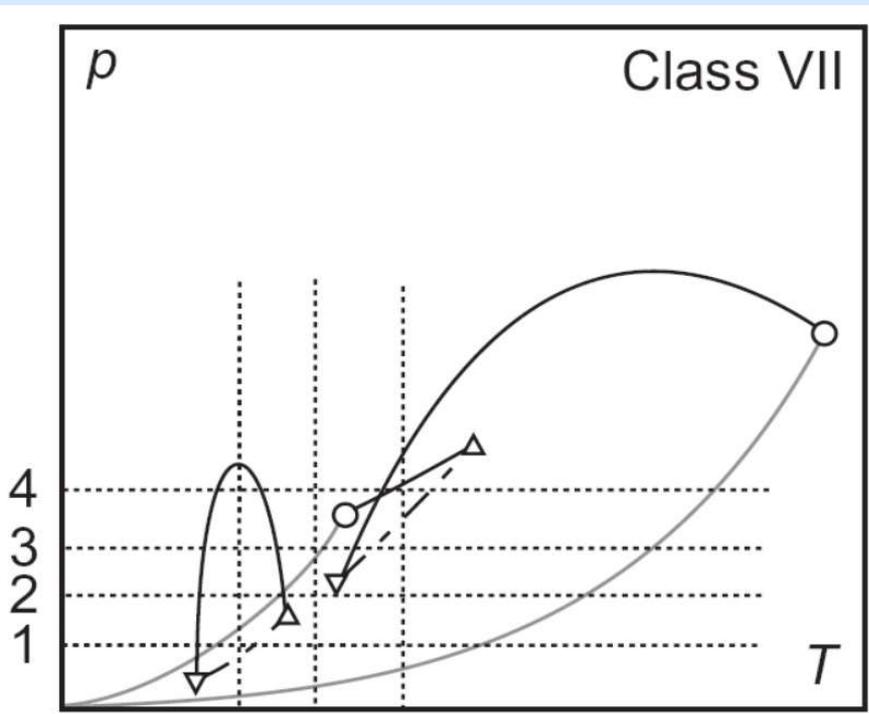
- Critical point of a pure substance
- ☆ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondentherm and maxcondenbar
- Vapor pressure curve
- Binary critical curve in  $pT$  diagrams or coexistence curve in  $px$  and  $Tx$  diagrams
- -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



# Фазовые диаграммы смесей: класс VII



# Фазовые диаграммы смесей: класс VII

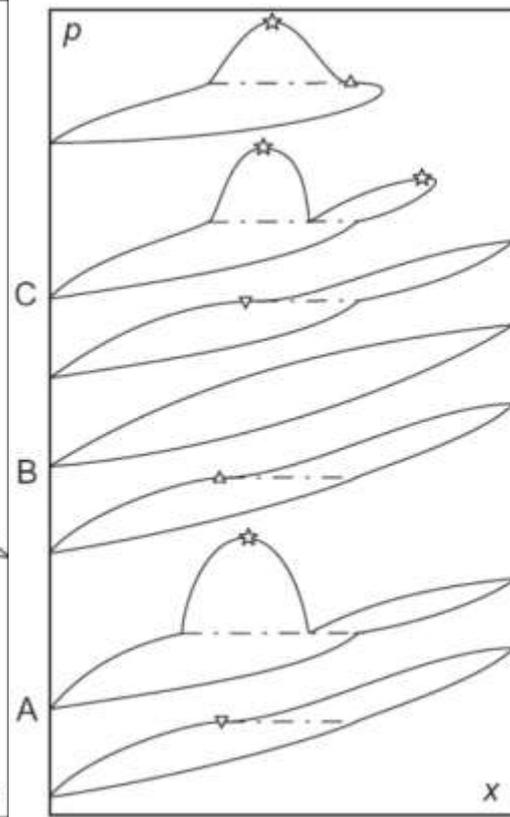
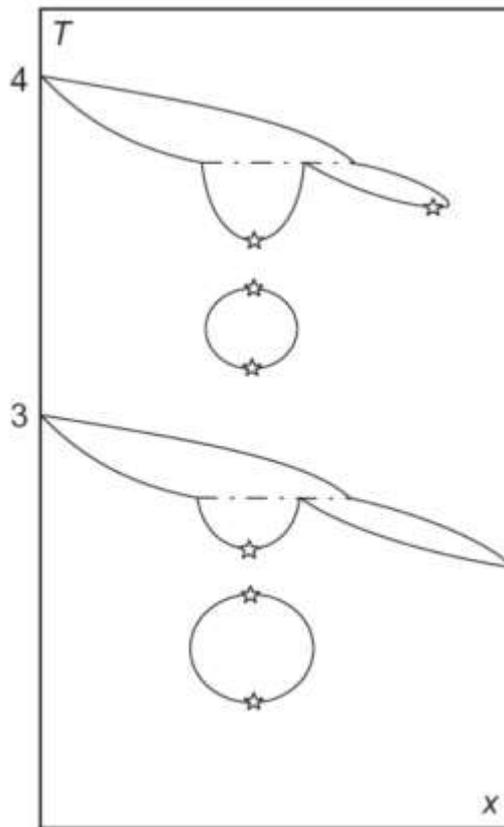


A B C

- 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

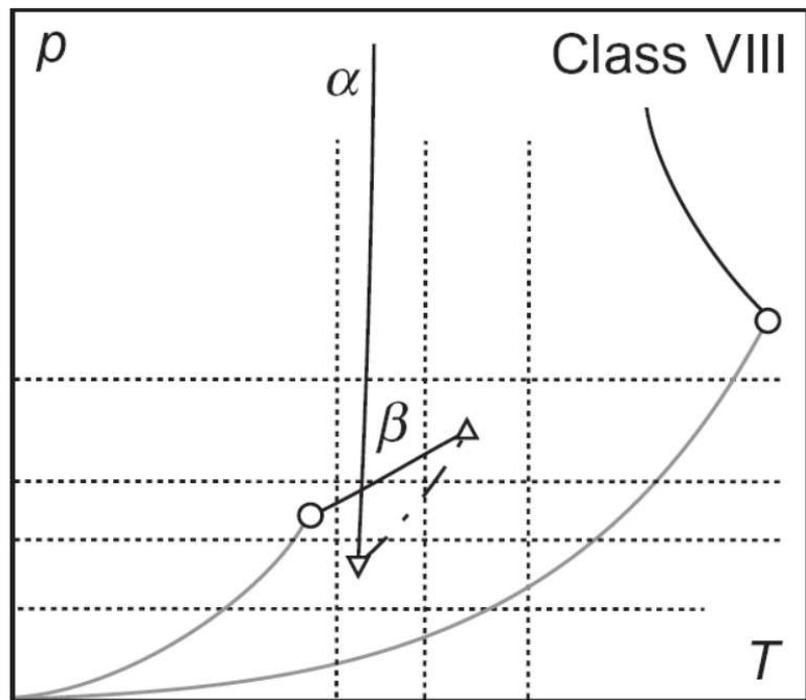




# Фазовые диаграммы смесей: класс VIII

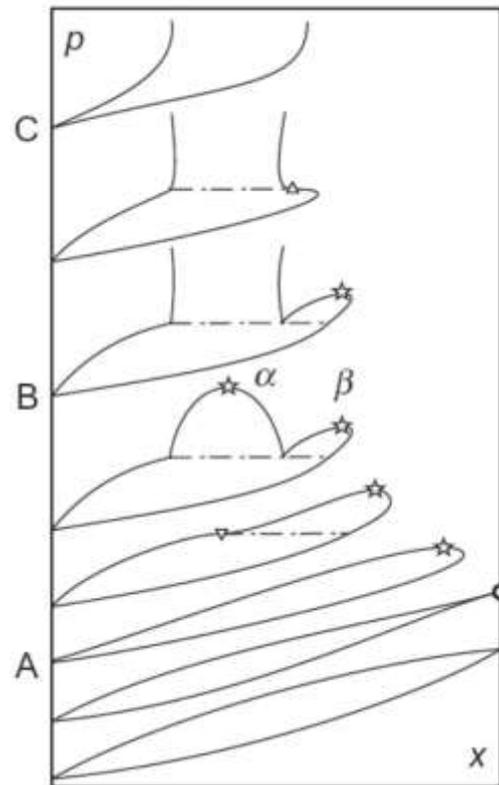
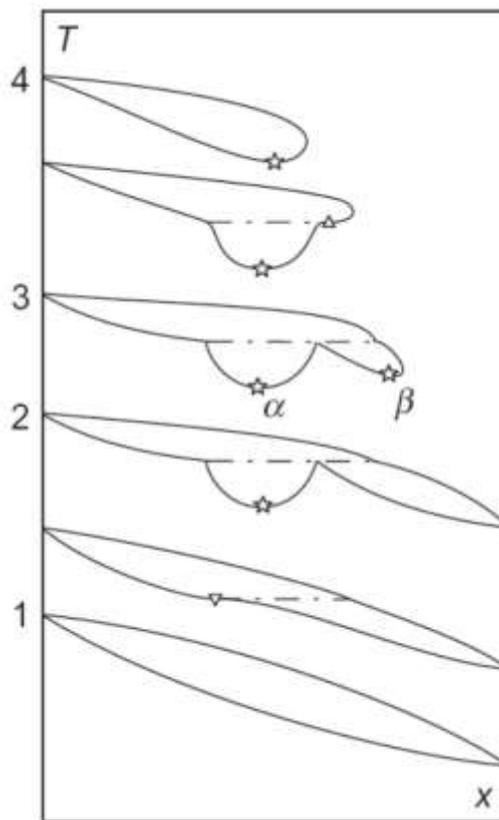
## VIII

сечения  $Tx$  и  $pT$  для класса VIII

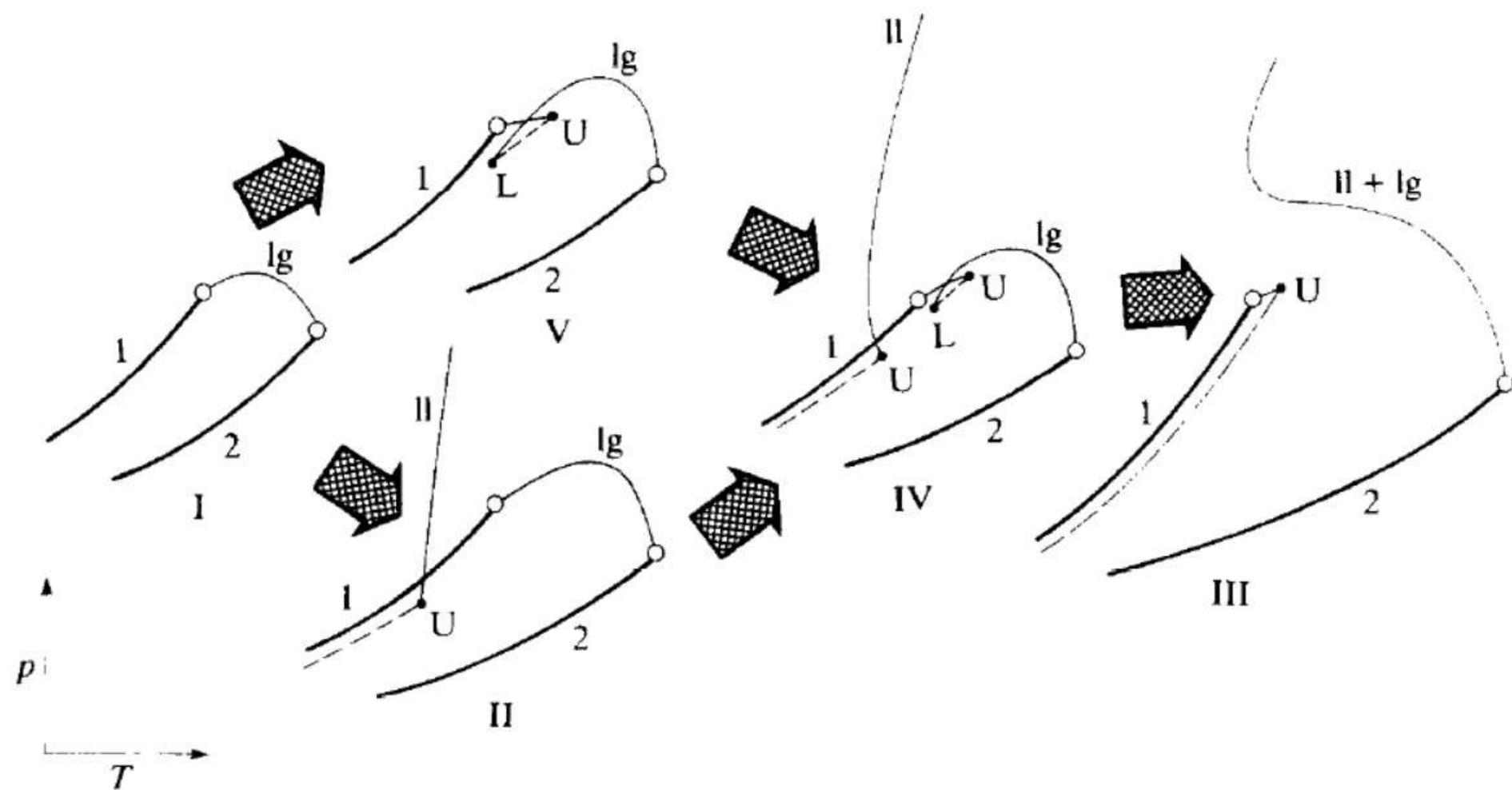


A B C

- Critical point of a pure substance
- ★ Binary critical point
- ▽ Lower critical end point
- △ Upper critical end point
- ◇ Critical azeotrope
- x Maxcondenserm 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

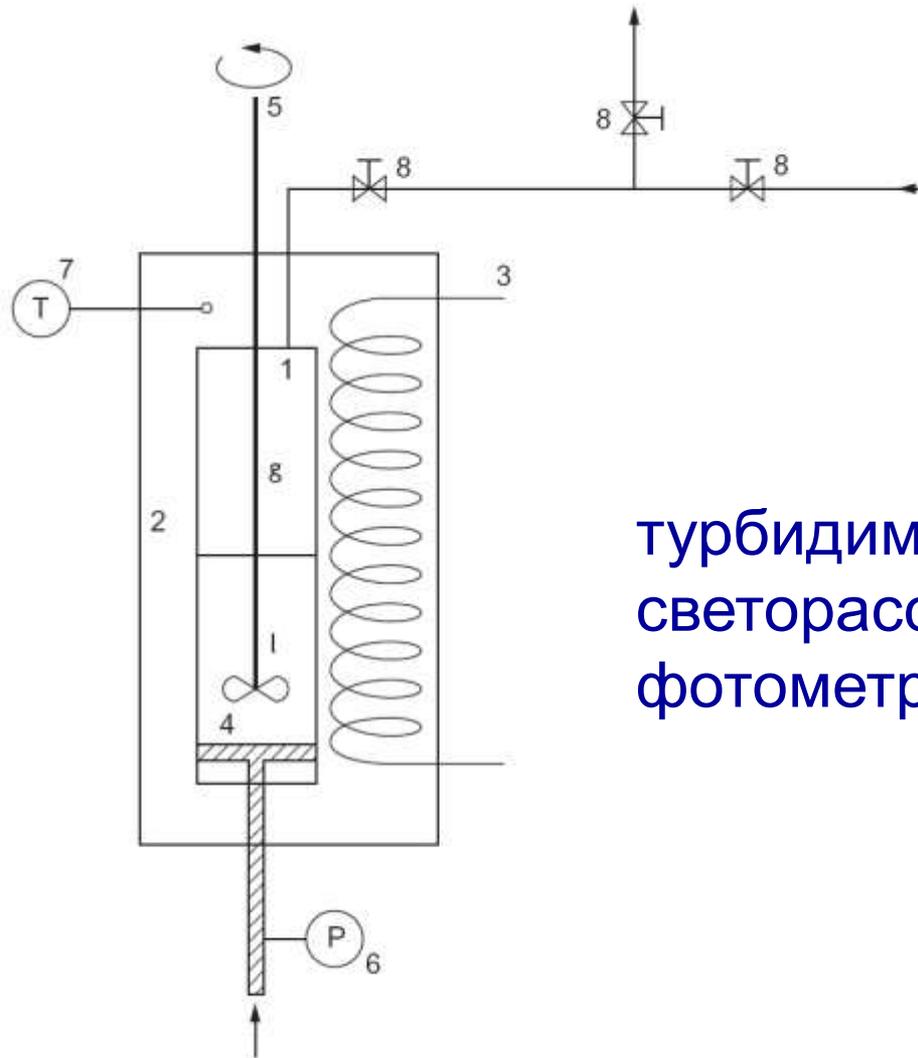


# Эволюция фазового поведения смесей



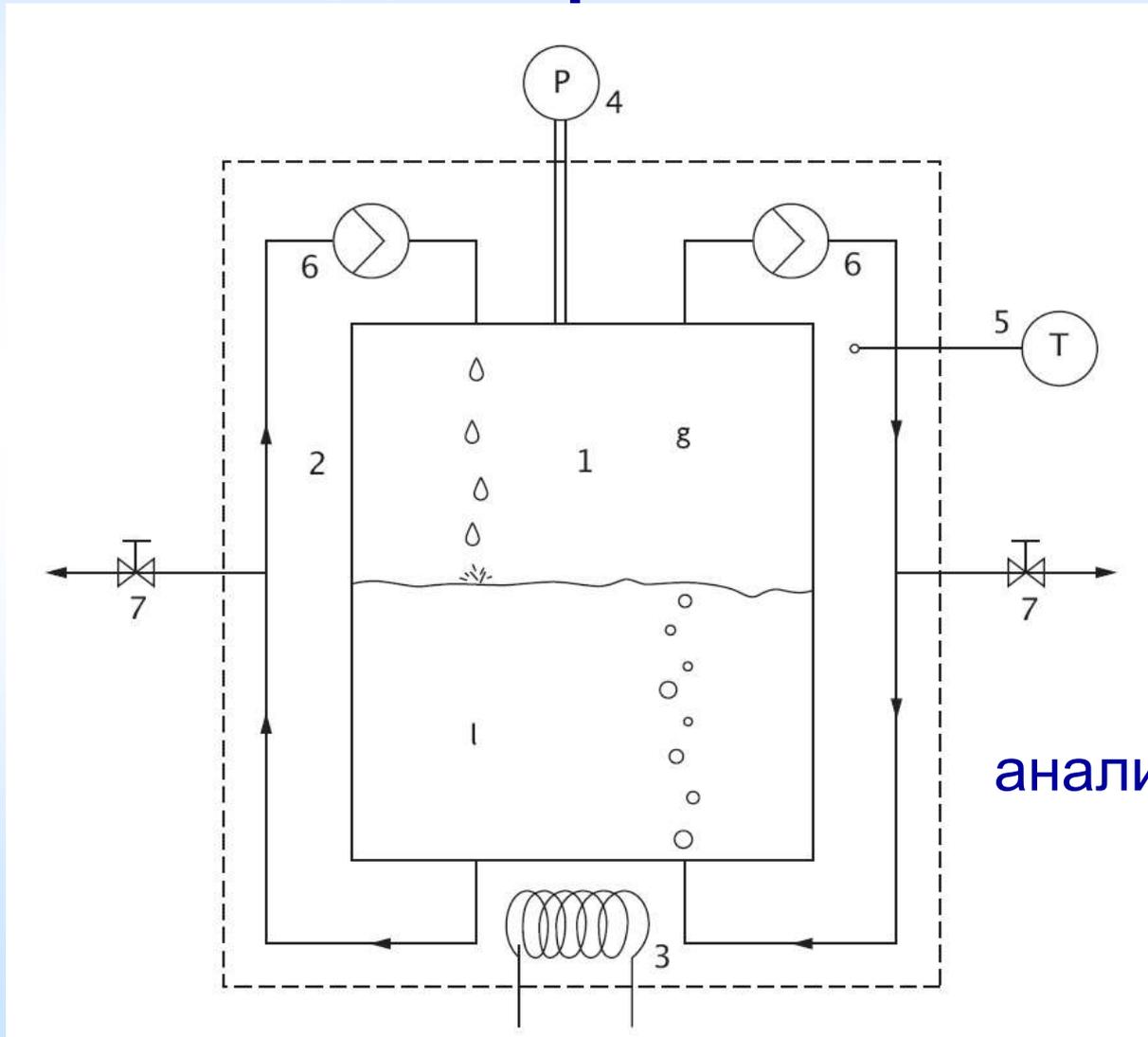
с ростом несходства их молекул

# Исследования фазовых диаграмм



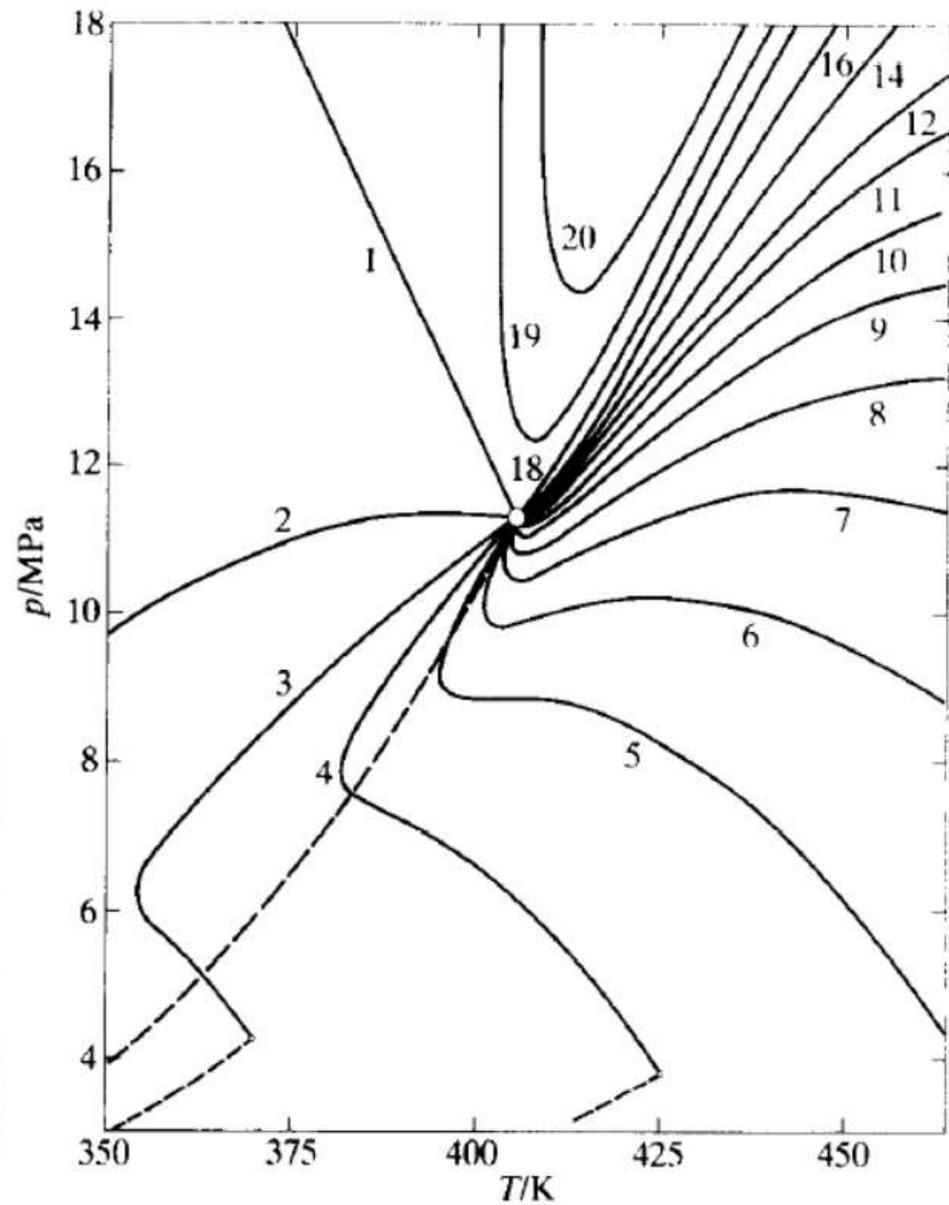
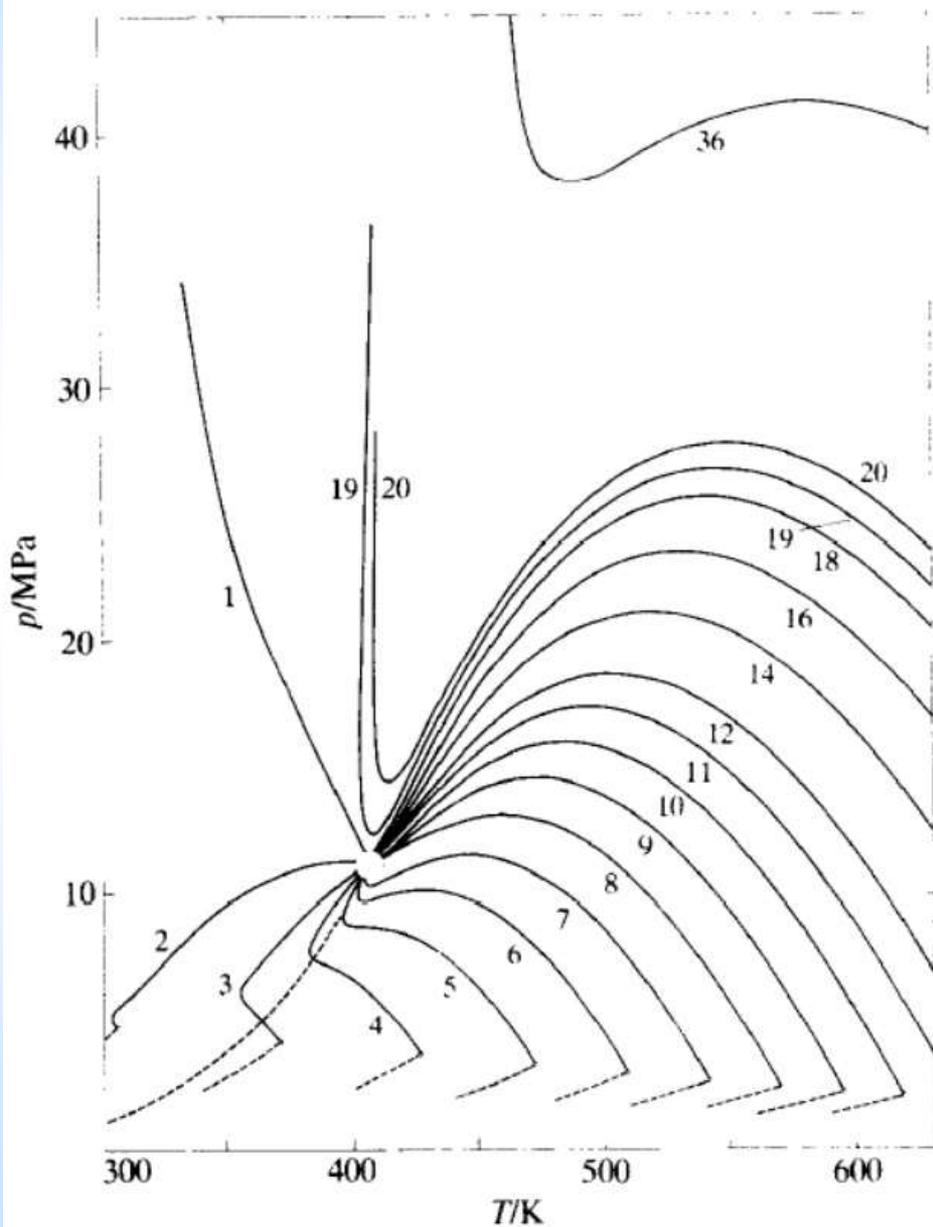
турбидиметрия,  
светорассеяние,  
фотометрия,...

# Исследования фазовых диаграмм

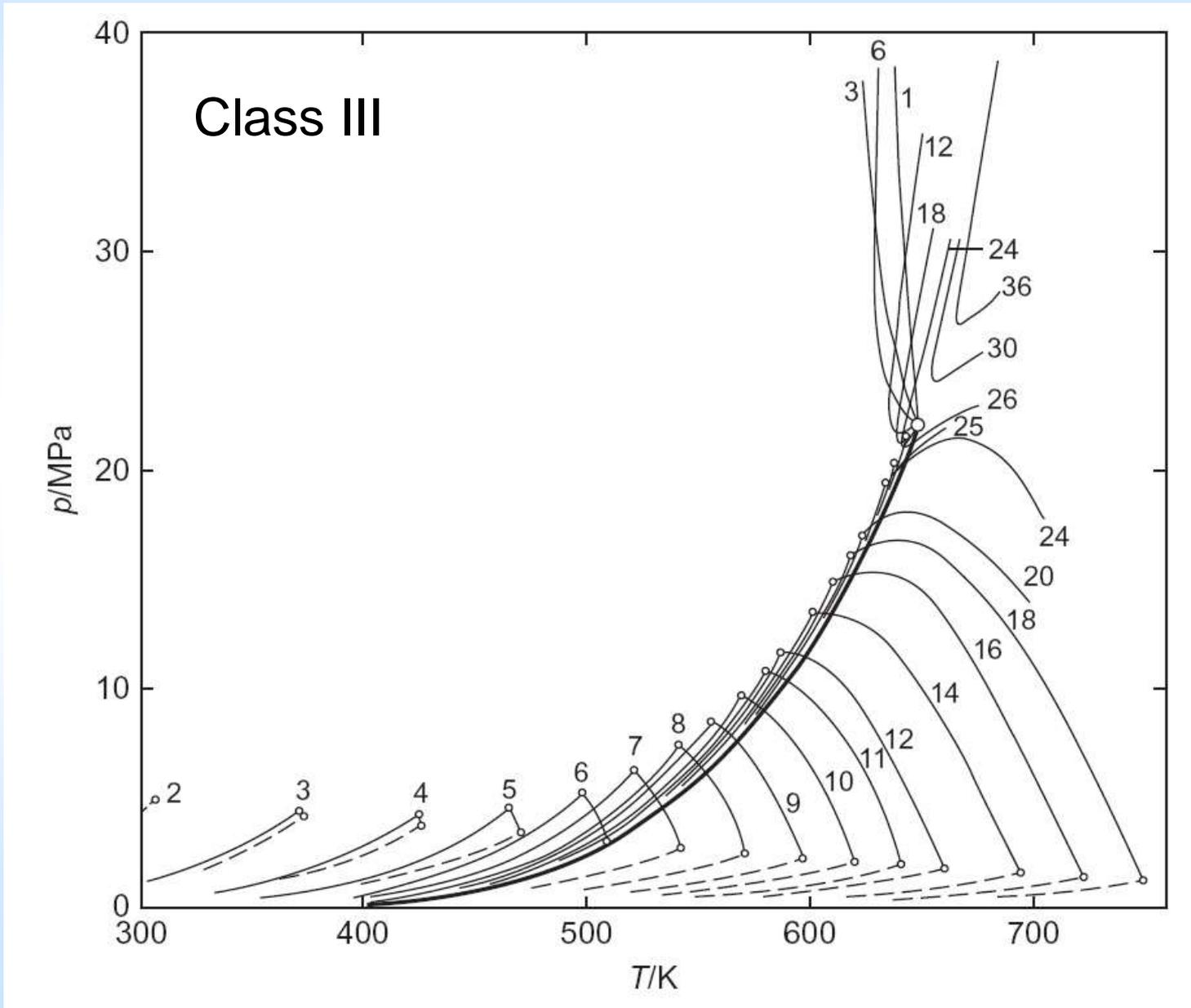


анализ проб

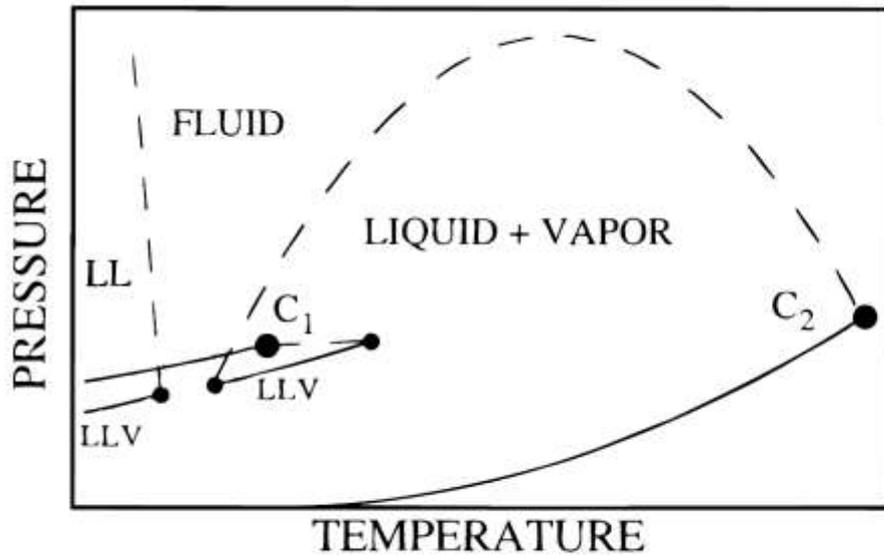
# Критические кривые смесей алканов с аммиаком



# Критические и $l/g$ кривые для смесей $H_2O$ с алканами

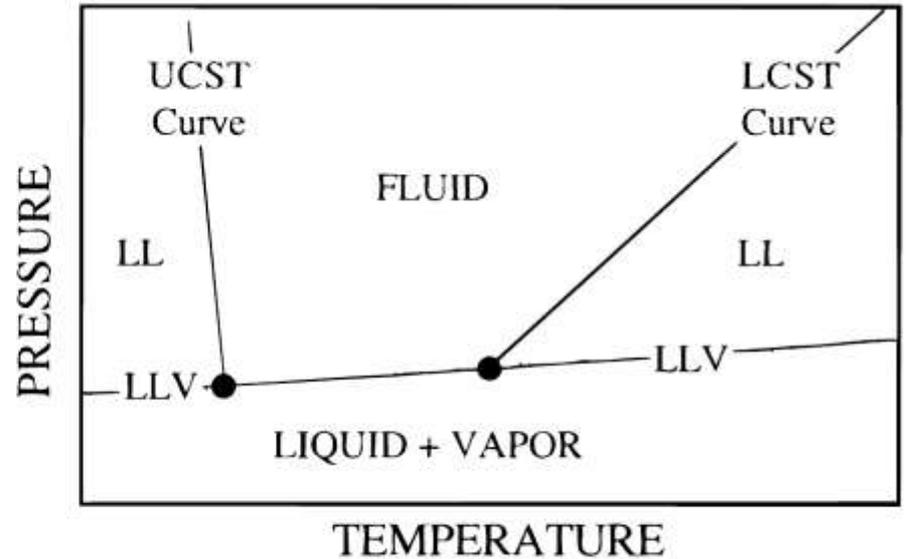


# Фазовые диаграммы смесей



(A)

Низкомолекулярное  
вещество и растворитель

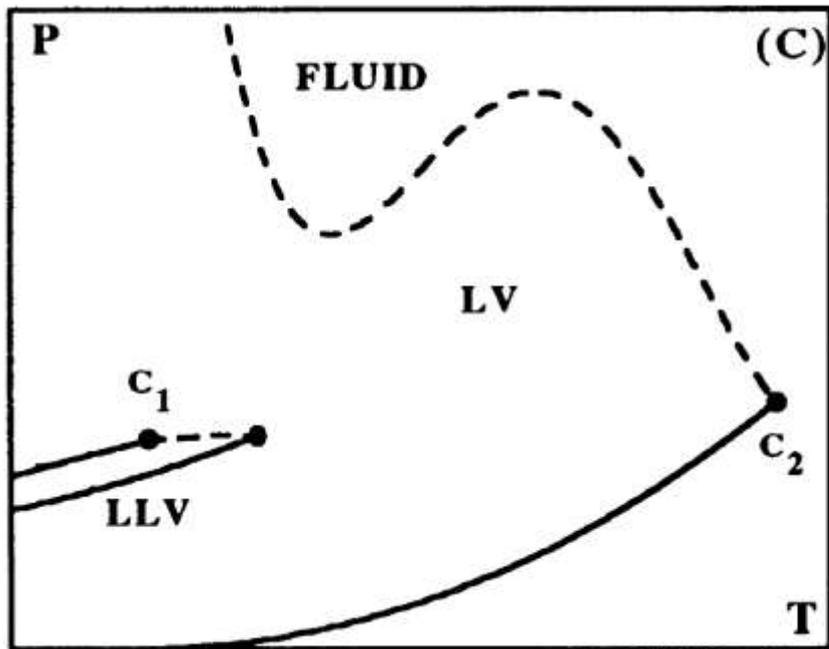


(B)

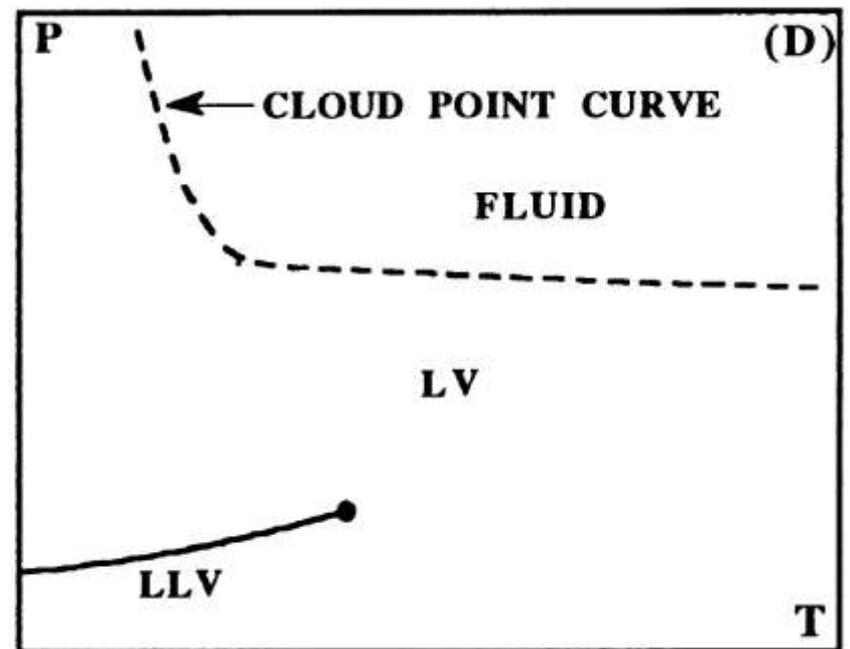
Полимер и растворитель

Class IV

# Фазовые диаграммы смесей



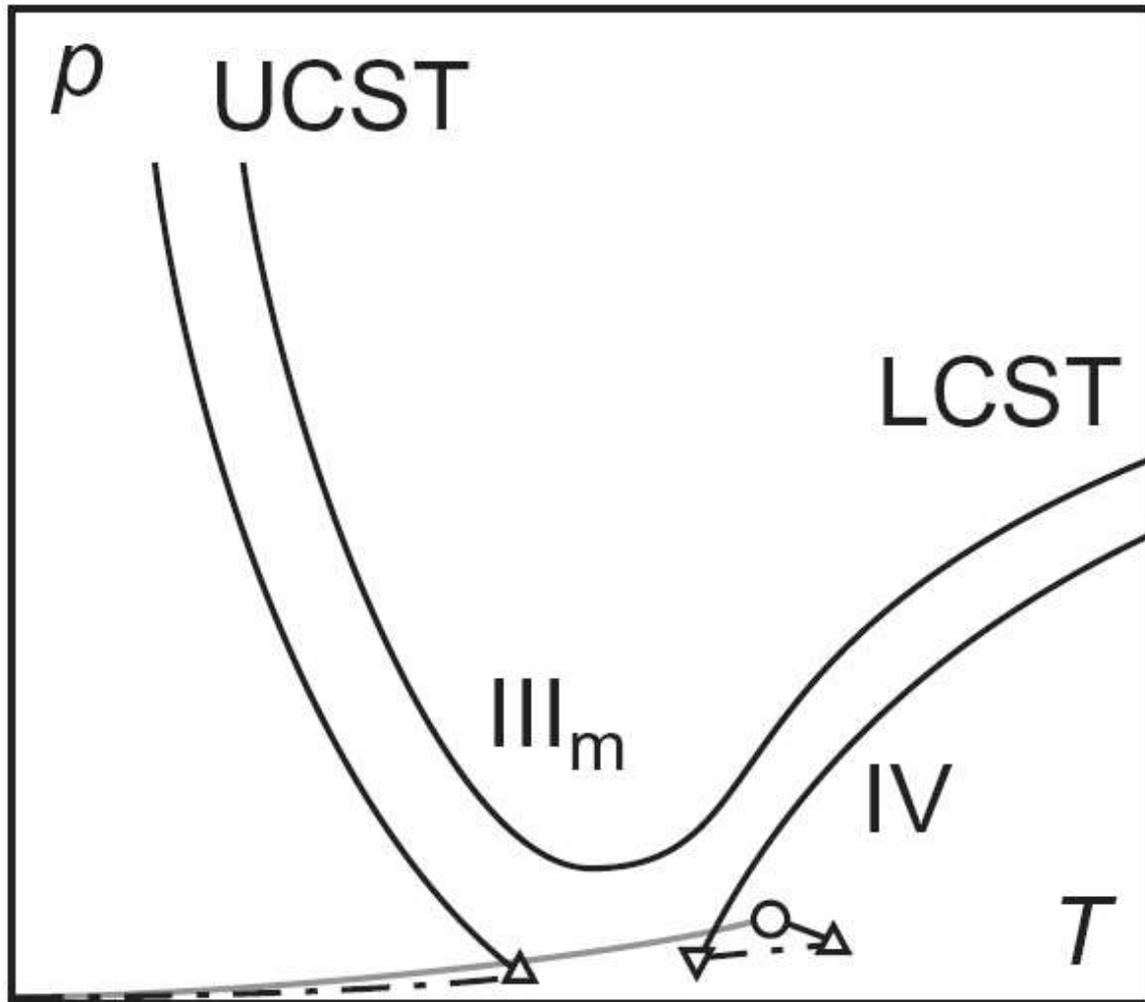
Низкомолекулярное  
вещество и растворитель



Полимер и растворитель

Class III

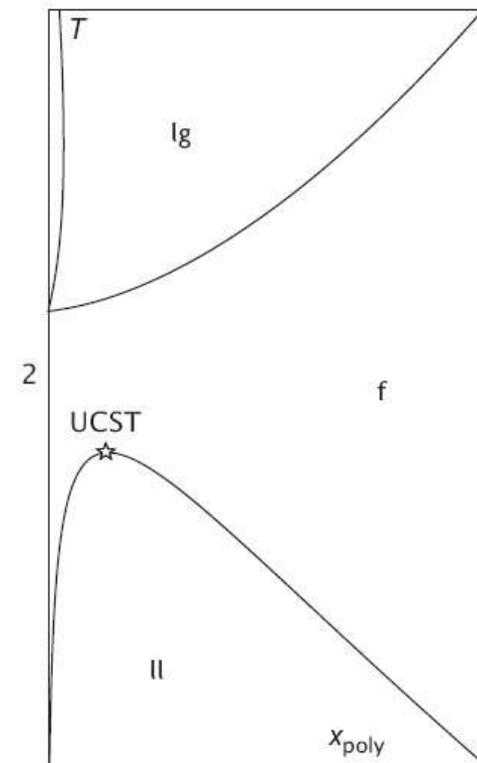
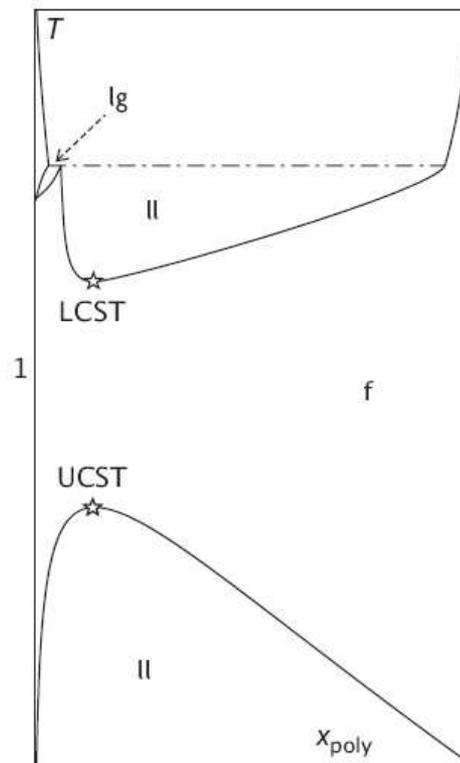
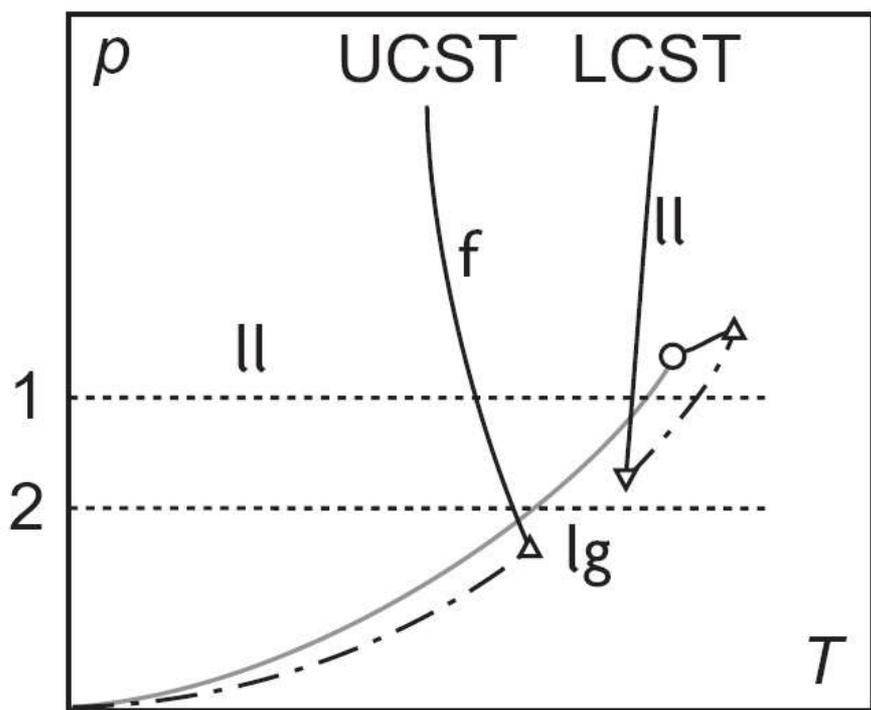
# Фазовые диаграммы смесей



Для класса III<sub>m</sub> области UCST и LCST сливаются при понижении давления, для класса IV остаются раздельными

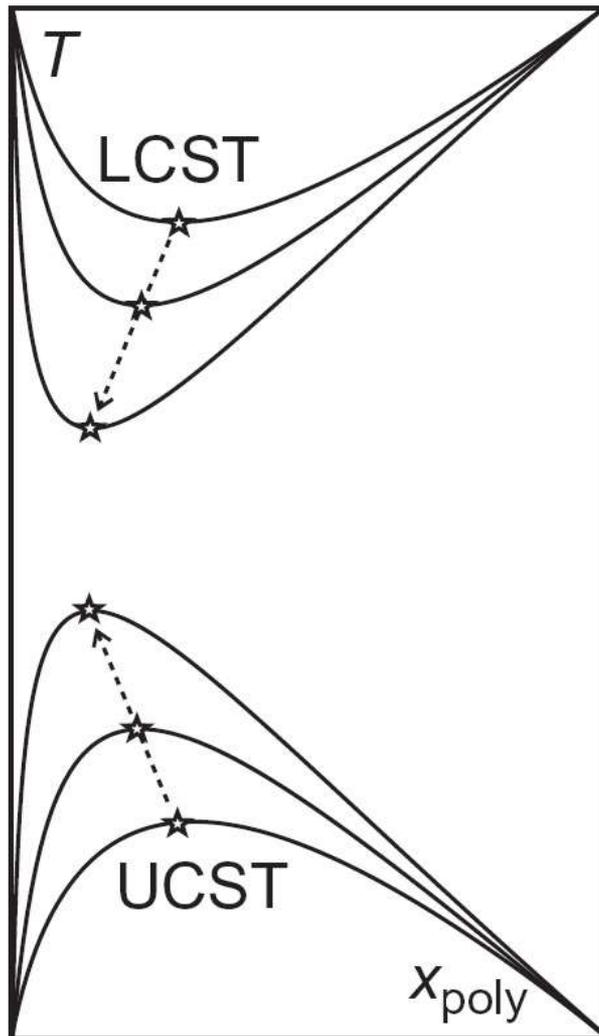
UCST – upper critical solution temperature,  
LCST – lower critical solution temperature

# Фазовая диаграмма и соответствующие $T_x$ сечения



класс IV  
(частично)

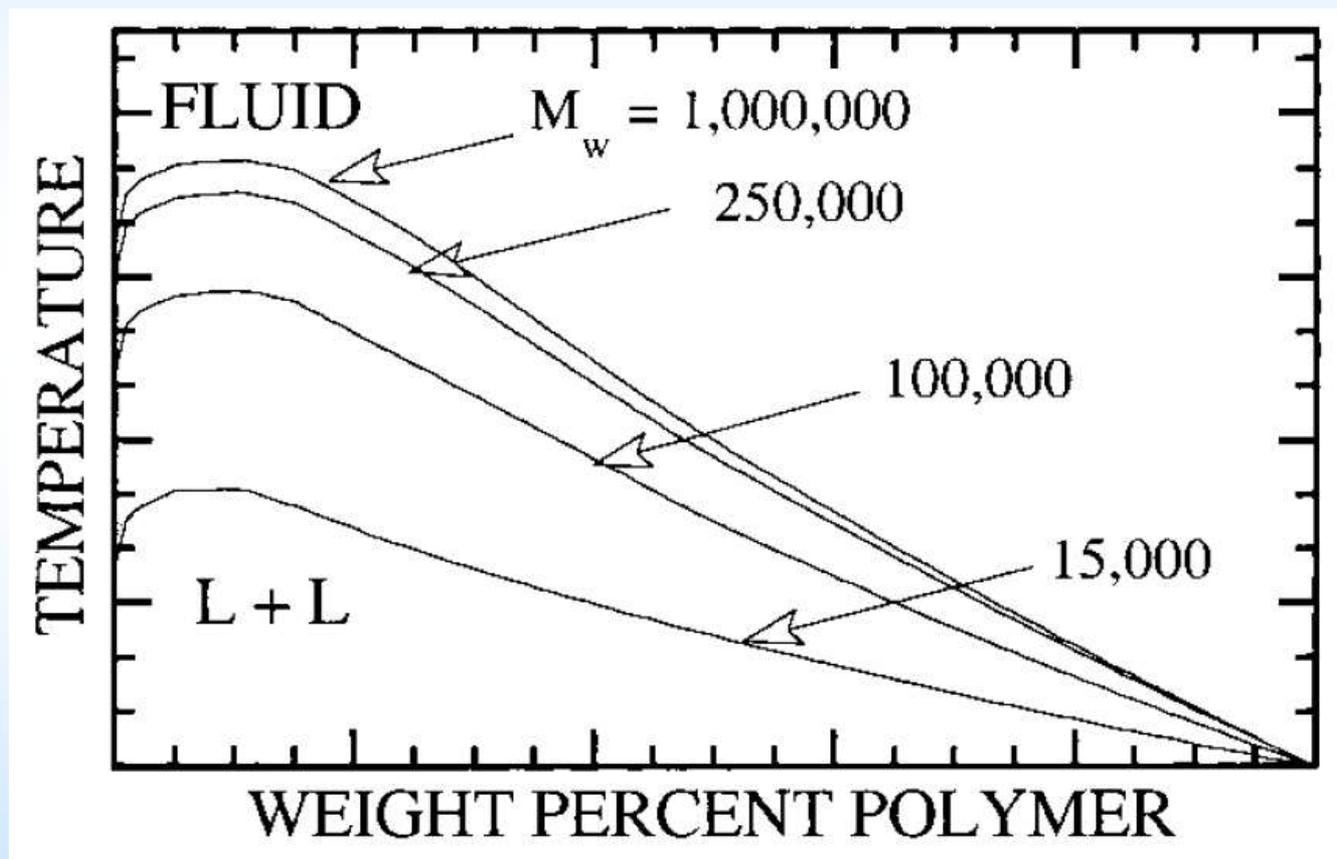
# $T_x$ сечение для различного молекулярного веса полимера



UCST – upper critical solution temperature,  
LCST – lower critical solution temperature

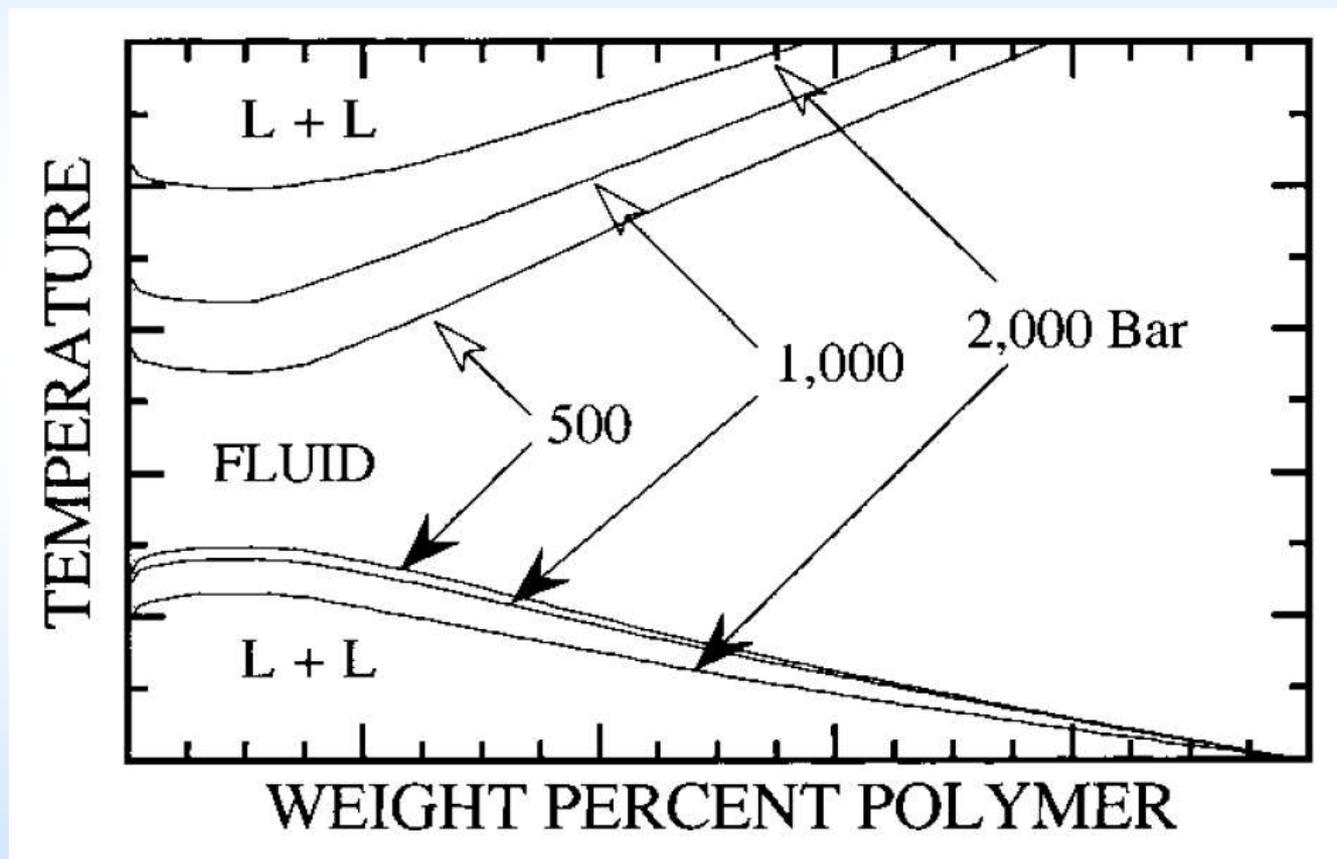
Молекулярный вес растет в направлении стрелок

# Влияние молекулярного веса при разных количествах полимера



типичное поведение

# Влияние давления при разных количествах полимера



типичное поведение

# Растворимость полимеров

Вклад притяжения в потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия:

$$\Gamma_{ij}(r, T) \approx - \left[ C_1 \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} + C_2 \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{r^6 kT} + C_3 \frac{\mu_i^2 Q_j^2}{r^8 kT} + C_4 \frac{\mu_j^2 Q_i^2}{r^8 kT} + C_5 \frac{Q_i^2 Q_j^2}{r^{10} kT} + \text{complex formation} \right]$$

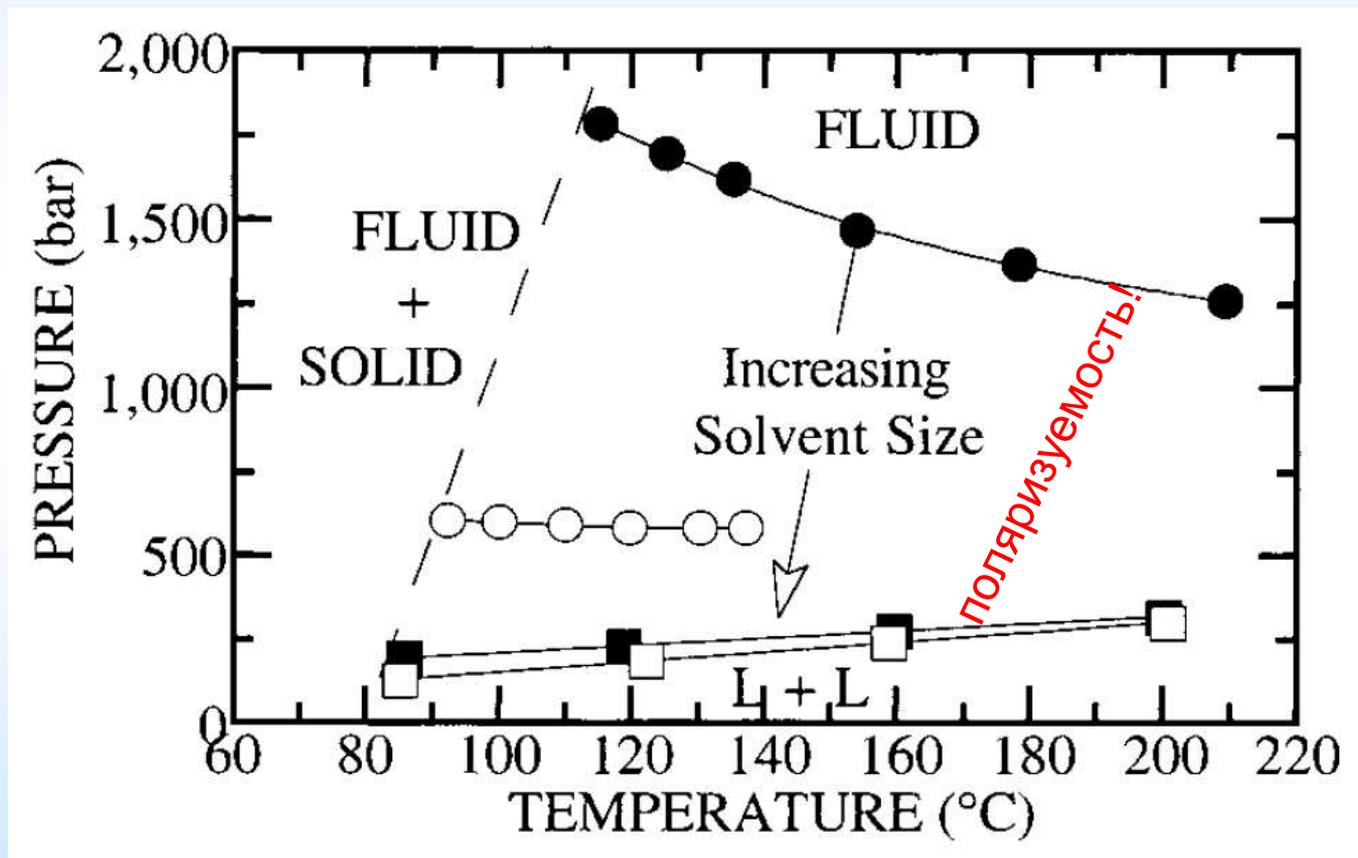
where  $\alpha$  is the polarizability,  $\mu$  is the dipole moment,  $Q$  is the quadrupole moment, and  $C_{1-5}$  are constants.

Поляризуемость, дипольные и квадрупольные моменты!

solvent	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)	$\alpha \times 10^{25}$ (cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (D)
ethane	32.3	48.8	45.0	0.0
propane	96.7	42.5	62.9	0.1
butane	152.1	38.0	81.4	0.0
hexane	234.1	29.7	118.3	0.0
ethylene	9.2	50.4	42.3	0.0
propylene	91.9	46.2	62.6	0.4
1-butene	146.5	39.7	82.4	0.3
2-trans-butene	155.5	39.9	84.9	0.0
dimethyl ether	126.9	52.4	51.6	1.3
tetrafluoromethane	-45.6	37.4	28.6	0.0
hexafluoroethane	19.7	29.8	47.6	0.0
octafluoropropane	71.9	26.8	66.7	0.0
hexafluoropropylene	94.0	29.0	60.4	0.4
difluoromethane	78.5	53.4	24.8	2.0
trifluoromethane	26.2	48.6	26.5	1.6
chlorotrifluoromethane	28.8	38.7	45.8	0.5
chlorodifluoromethane	96.2	49.7	44.4	1.4
difluoroethane	113.1	45.2	41.5	2.3
tetrafluoroethane	101.1	40.6	43.8	2.1
pentafluoroethane	66.3	36.3	45.6	?
sulfur hexafluoride	45.4	37.6	54.6	0.0
carbon dioxide	31.0	73.8	27.6	0.0

<sup>a</sup> The polarizability,  $\alpha$ , is calculated with the method of Miller and Savchik.<sup>210</sup> The dipole moments,  $\mu$ , of C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> are assumed to be equal to those of propane and propylene, respectively. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> has a quadrupole moment of  $(-0.65 \times 10^{-26}) \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{5/2}$  and carbon dioxide has a quadrupole moment of  $(-4.3 \times 10^{-26}) \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{5/2}$ .

# Влияние качества растворителя на растворимость ПЭ в алкенах

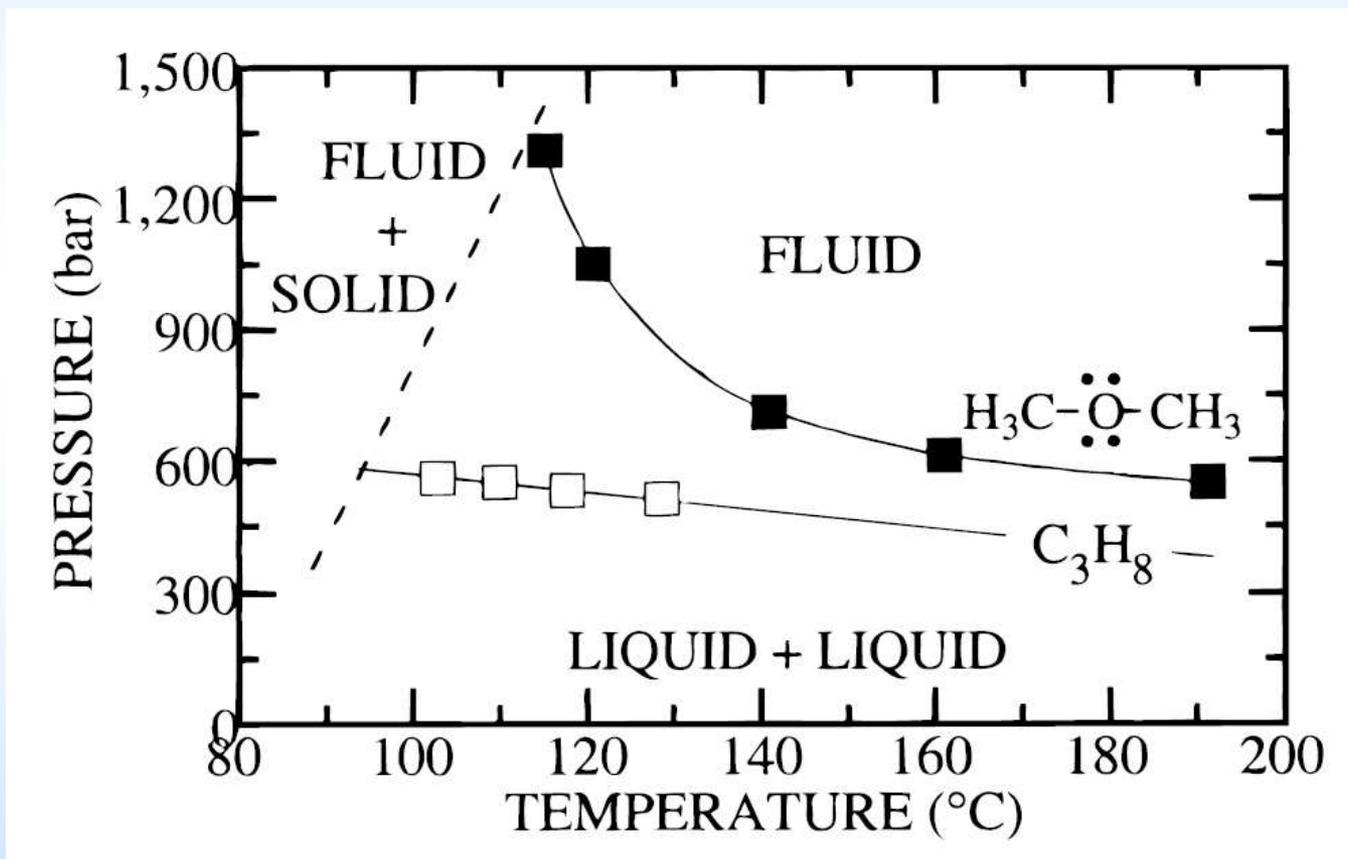


5wt%

$M_w =$   
108  
kDa,  
 $T_m =$   
113 °C

● этилен, ○ пропилен, ■ 1-бутен, □ 2-бутен

# Влияние межмолекулярного взаимодействия растворителя

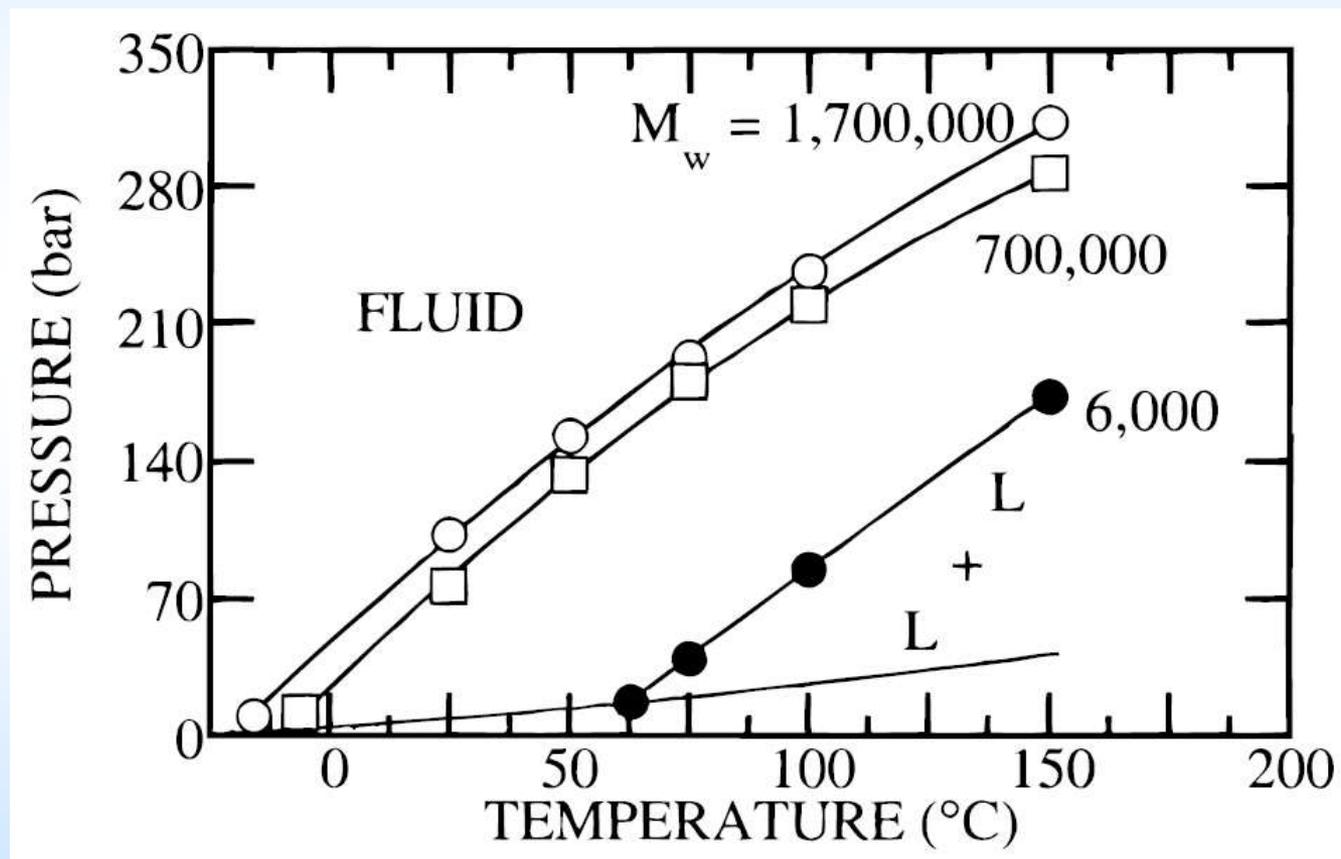


5wt%

$M_w =$   
108  
kDa,  
 $T_m =$   
113 °C

Полиэтилен в: ■ диметиловом эфире, □ пропане

# Влияние молекулярного веса: полиизобутилен в бутане



5wt%

$M_w =$   
1700  
kDa

$M_w =$  ● 6 kDa, □ 700 kDa, ○ 1700 kDa

# Влияние длины боковой цепи: полиакрилаты в этилене

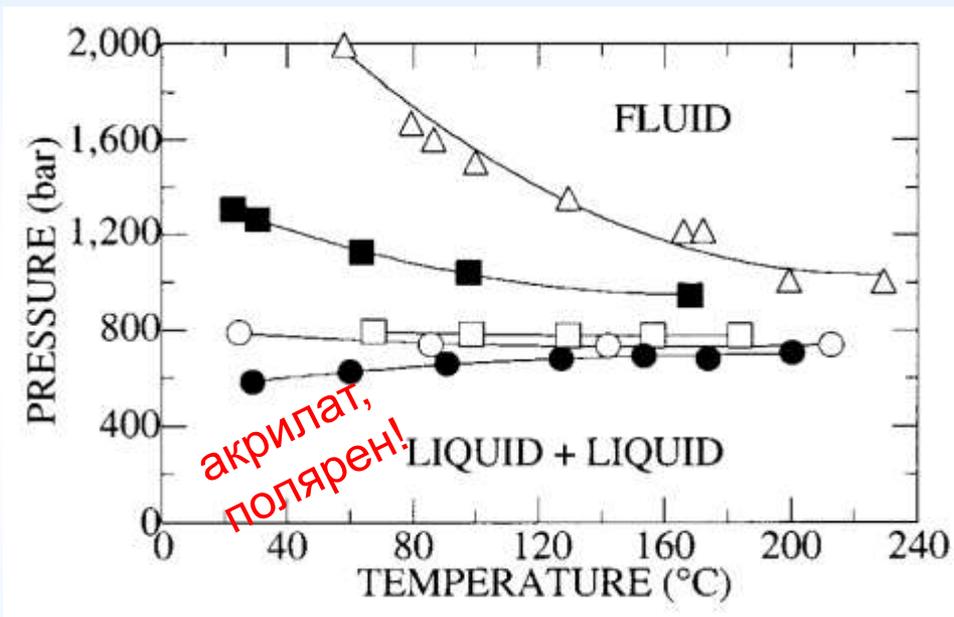


Table 2. Molecular Weight Data for the Poly(alkyl acrylates) Shown in Figure

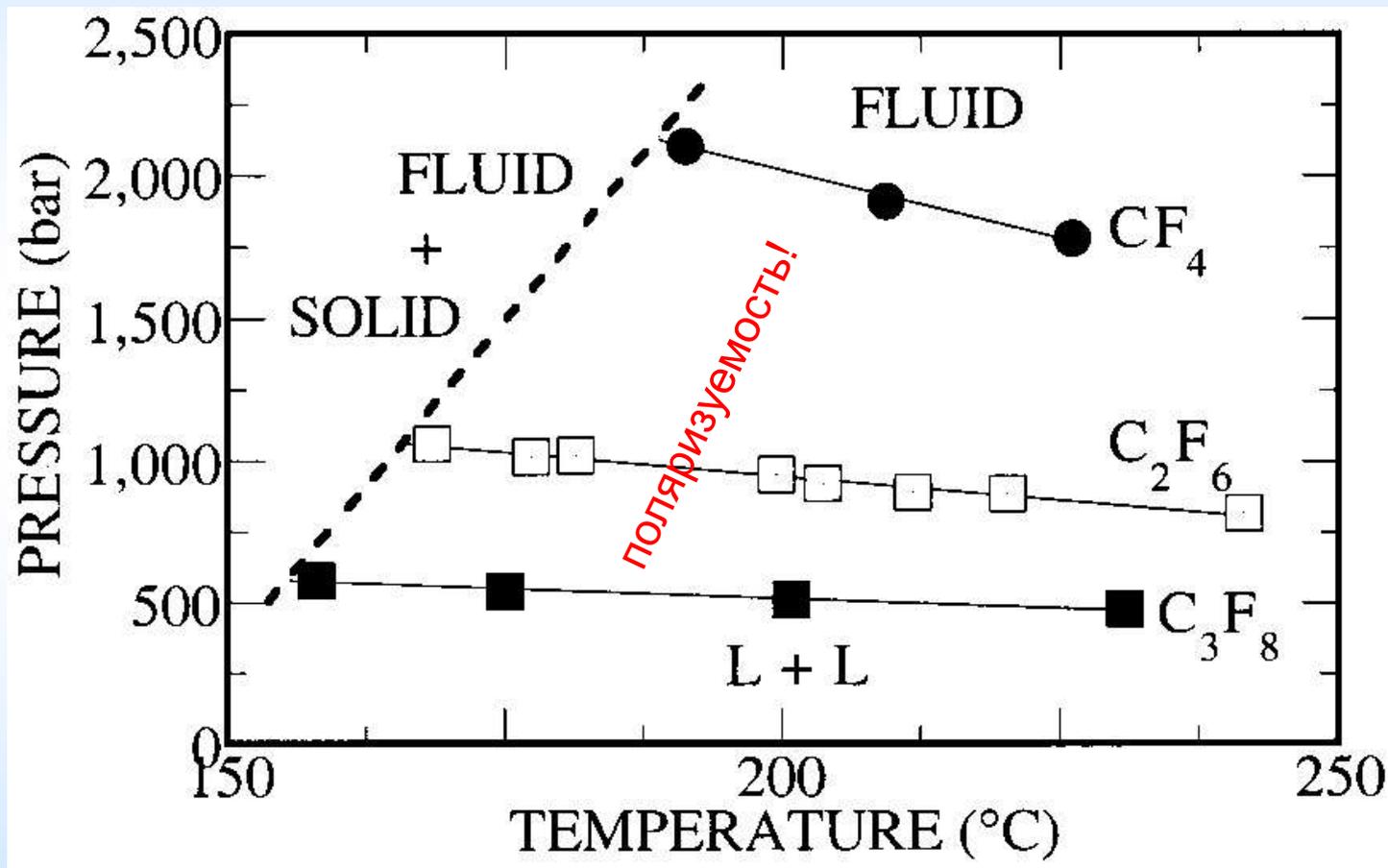
	$M_w$	$M_w/M_n$
poly(methyl acrylate) (PMA)	30 700	2.90
poly(ethyl acrylate) (PEA)	119 300	4.83
poly(propyl acrylate) (PPA)	140 000	3.78
poly(butyl acrylate) (PBA)	61 800	2.99
poly(ethylhexyl acrylate) (PEHA)	112 800	2.97
poly(octadecyl acrylate) (PODA)	23 300	1.79

ПМА нерастворим!

- △ полиэтилакрилат,
- полипропилакрилат,
- полибутилакрилат,
- полиоктадецилакрилат,
- полиэтилгексилакрилат

5wt%

# Растворимость $\text{FEF}_{19}$ во фторалканах



$\text{FEF}_{19}$ :  
политетра-  
фторэтилен  
-co-19mol%  
гексафтор-  
пропилен

5wt%

$M_w = 210$   
kDa,  
 $T_m = 147^{\circ}\text{C}$

# Растворимость $\text{FEF}_{19}$ во фторрастворителях

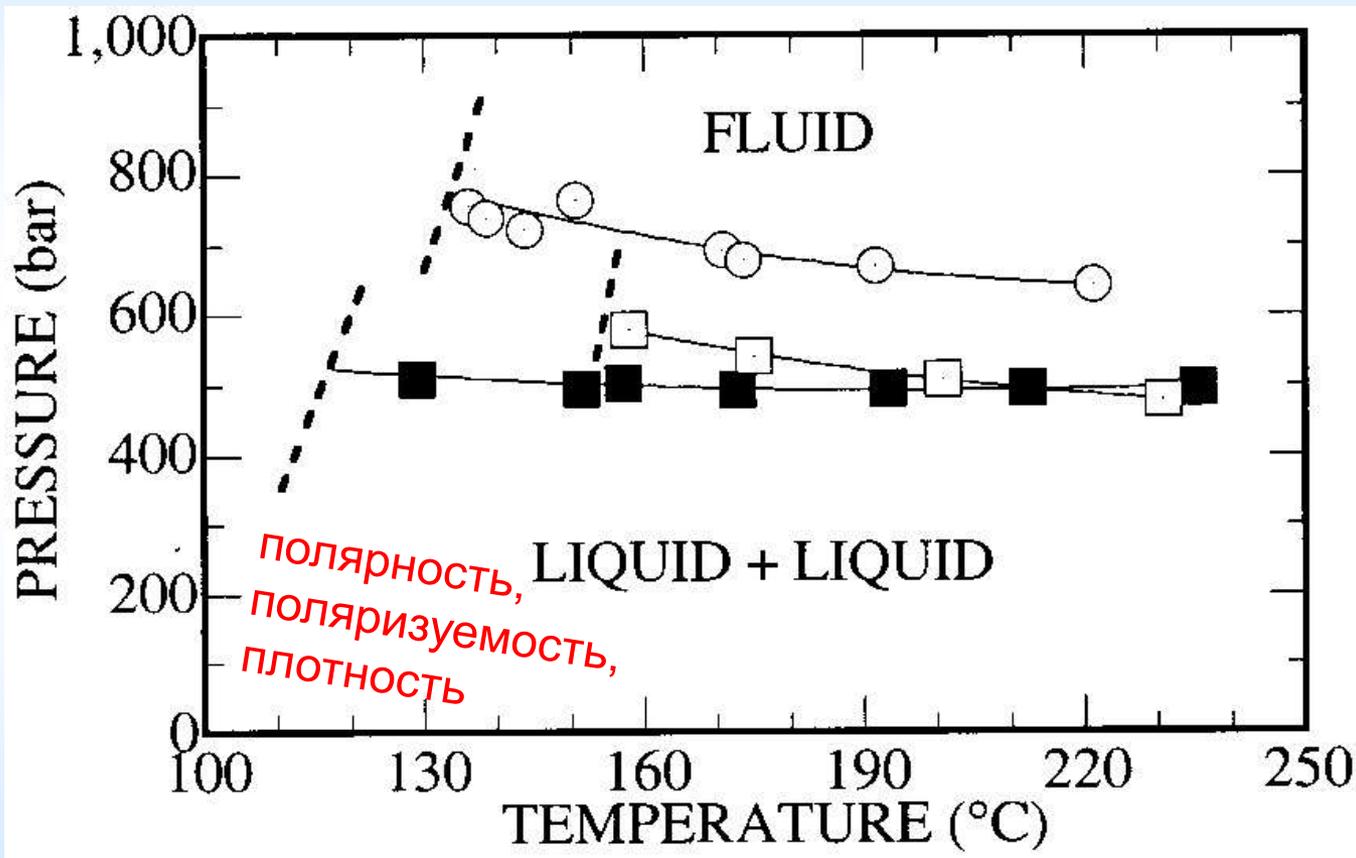
$\text{FEF}_{19}$ :  
политетра-  
фторэтилен  
-co-19mol%  
гексафтор-  
пропилен

5wt%

$M_w = 210$

kDa,

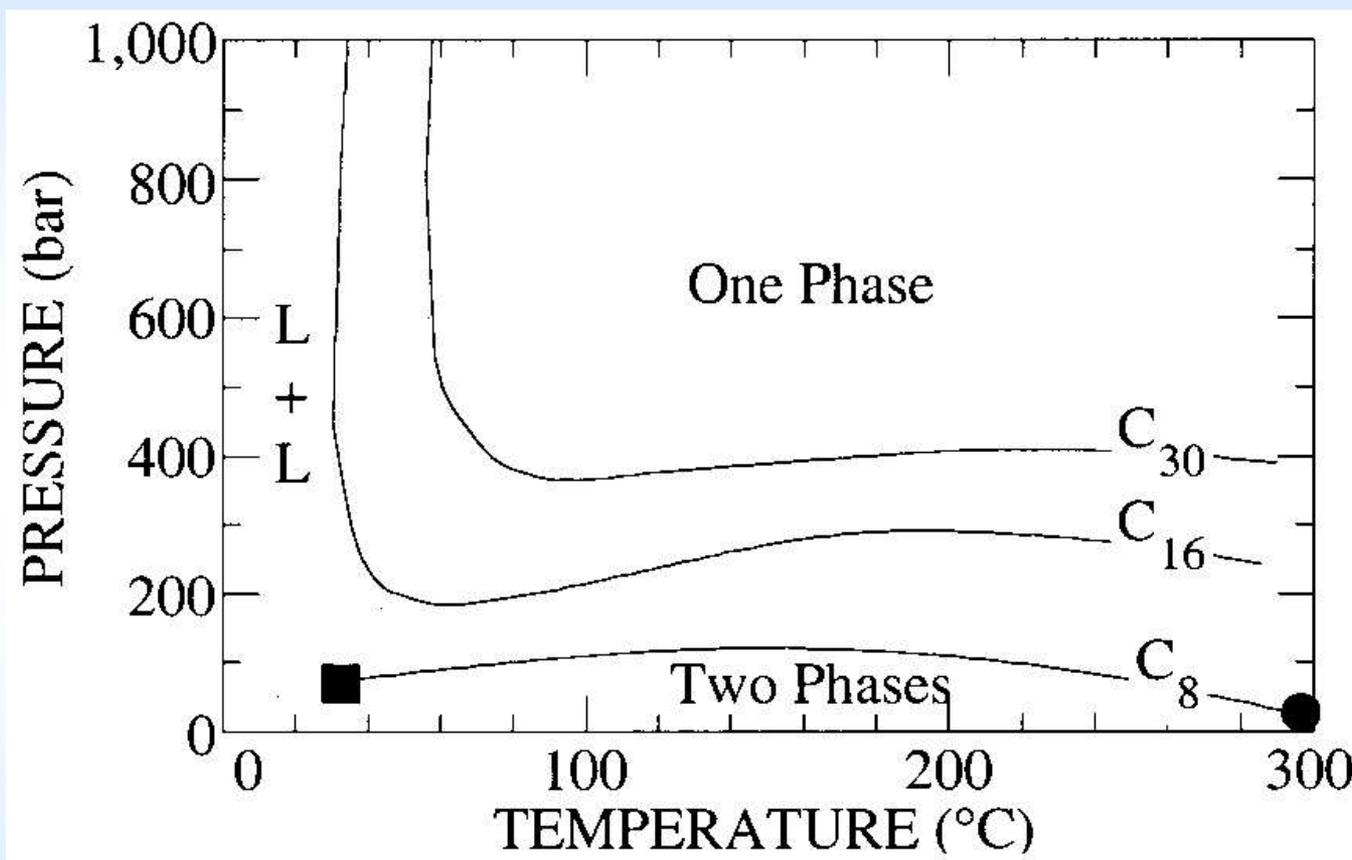
$T_m = 147^\circ\text{C}$



○  $\text{CClF}_3$ , □  $\text{C}_3\text{F}_8$ , ■  $\text{SF}_6$

пунктир – границы области кристаллизации (полимера)

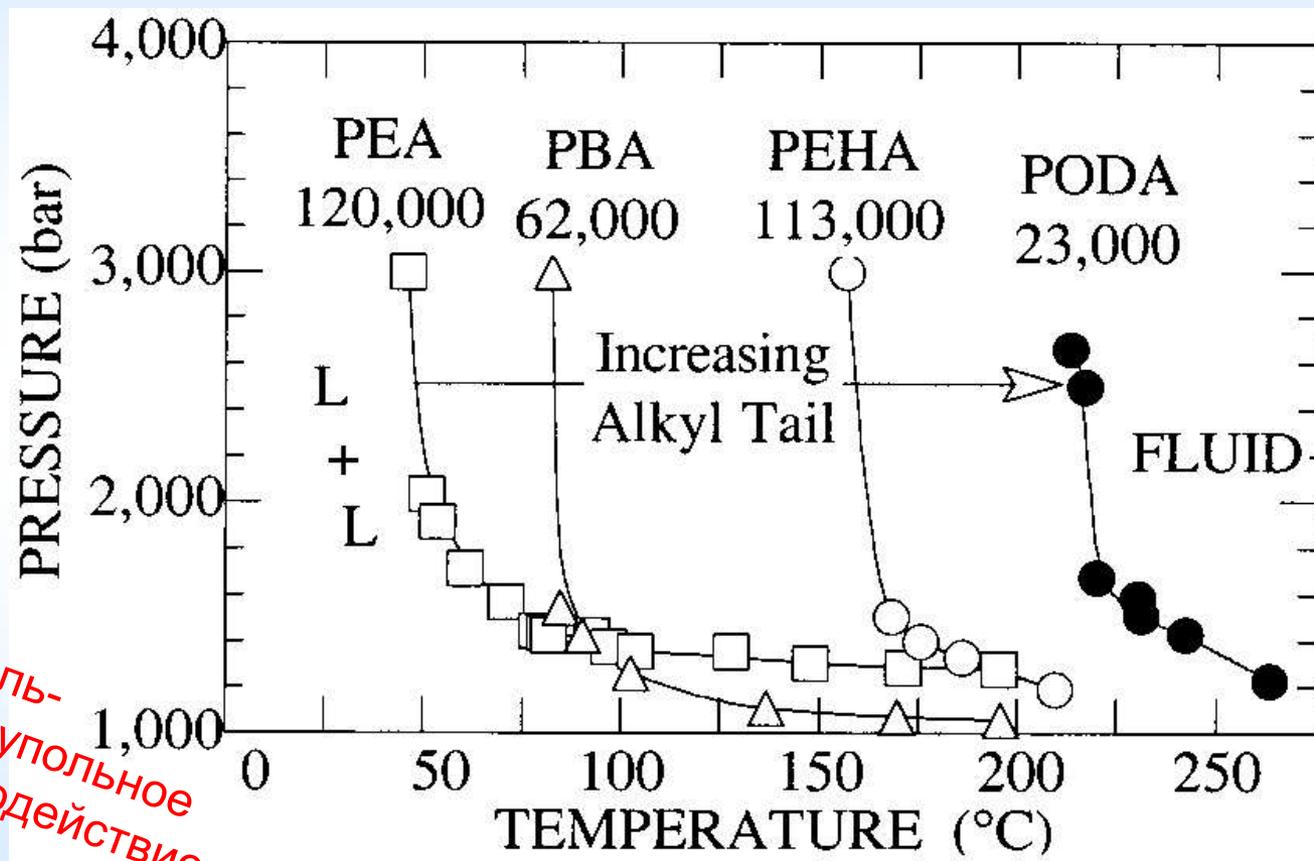
# Смеси $\text{CO}_2$ с алканами



Критические кривые для смесей с октаном ( $\text{C}_8$ ), гексадеканом ( $\text{C}_{16}$ ) и скваленом ( $\text{C}_{30}$ ).

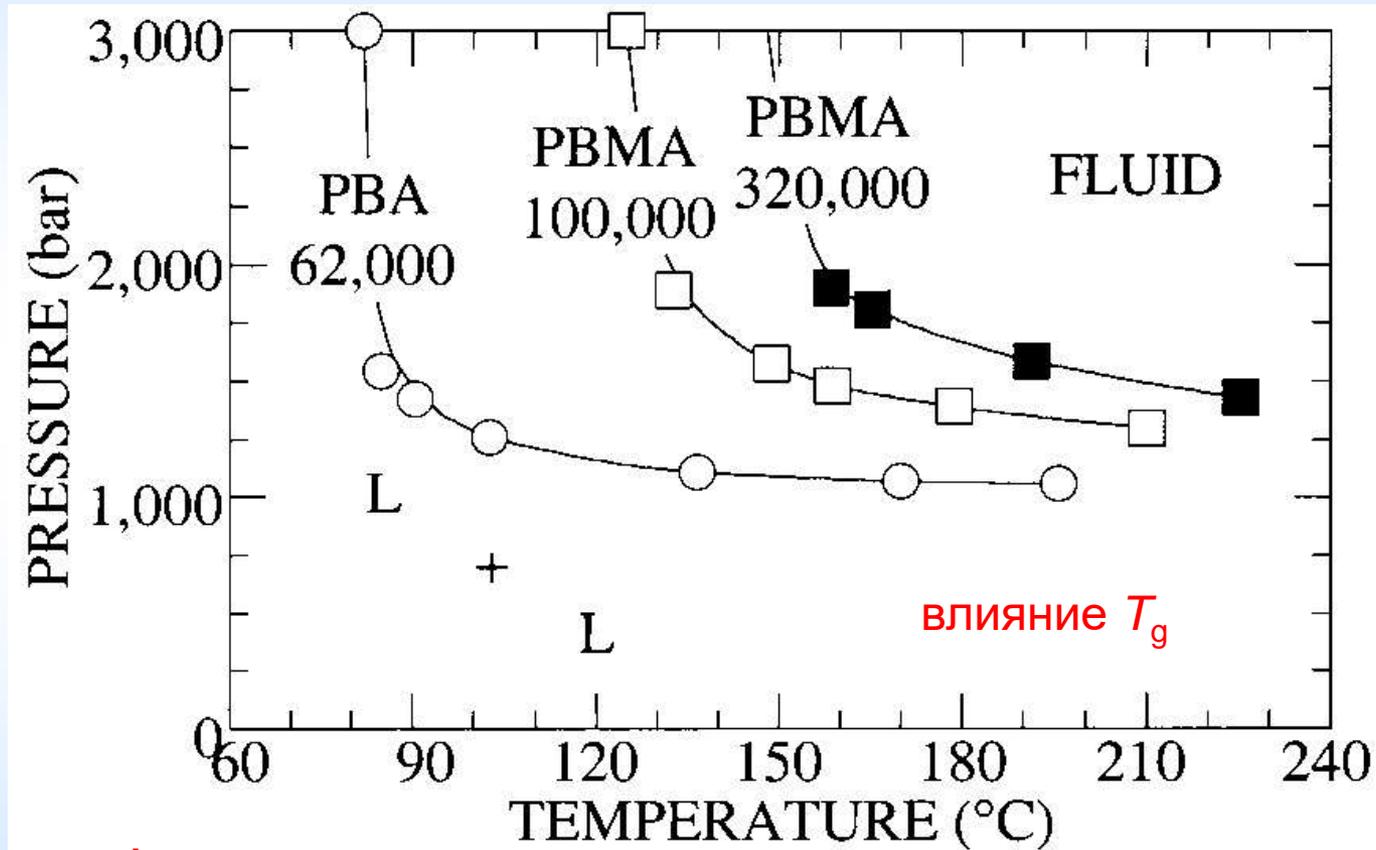
$\text{CO}_2$  слишком полярен для растворения ПЭ

# Влияние длины боковой цепи на растворимость полиакрилатов в CO<sub>2</sub>



полиэтилакрилат → полибутилакрилат →  
полиэтилгексилакрилат → полиоктадецилакрилат

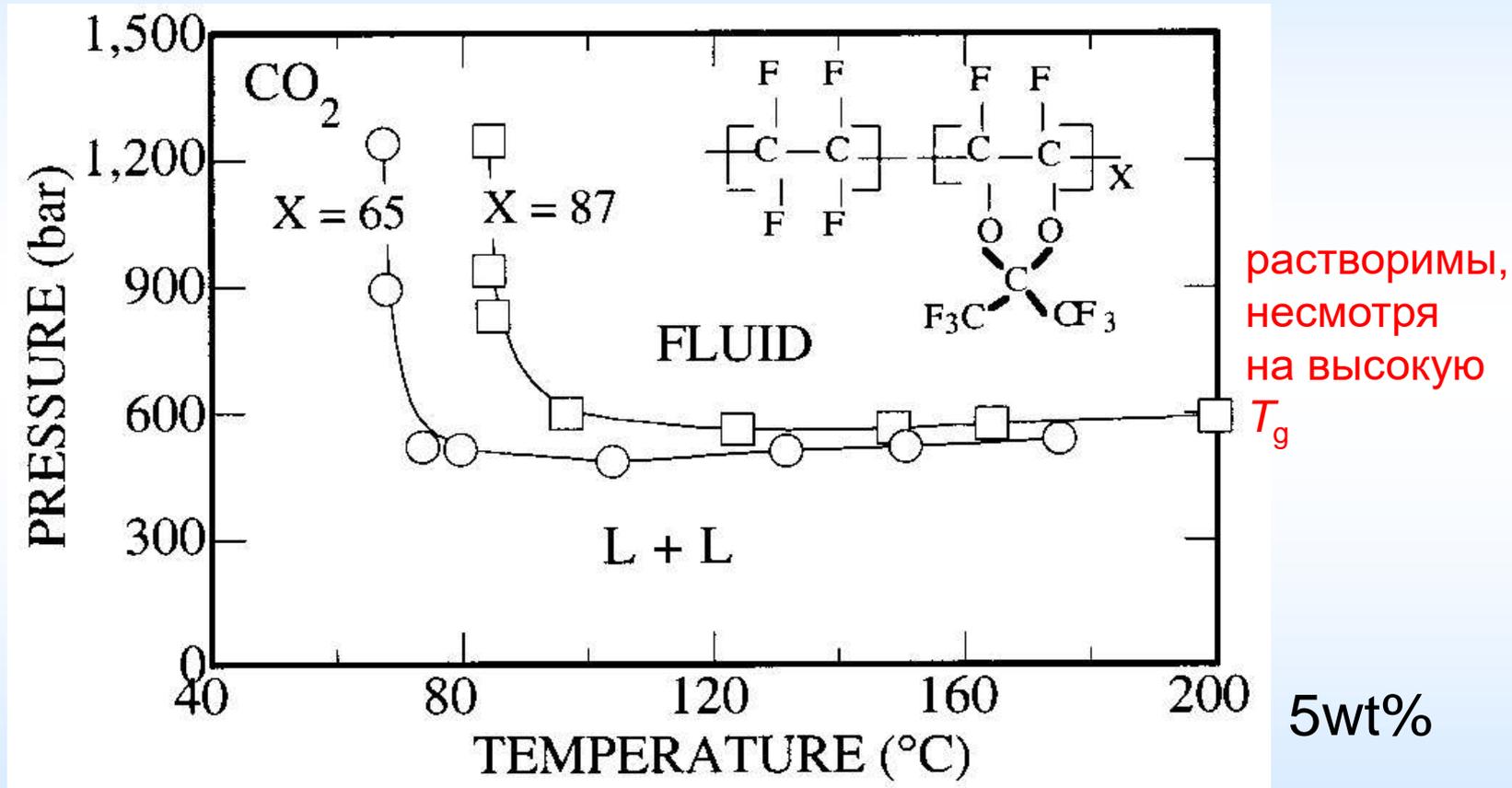
# Влияние метильной группы на растворимость поли(мет)акрилатов в CO<sub>2</sub>



ПММА  
нерастворим!

полибутилакрилат (62 kDa) → полибутилметакрилат  
(100 kDa) → полибутилметакрилат (320 kDa)

# Растворимость сополимеров Teflon AF в CO<sub>2</sub>



Сополимеры с 65mol% (Teflon AF 1600) и 87mol% (Teflon AF 2400)

# Растворимость полимеров в СК CO<sub>2</sub>

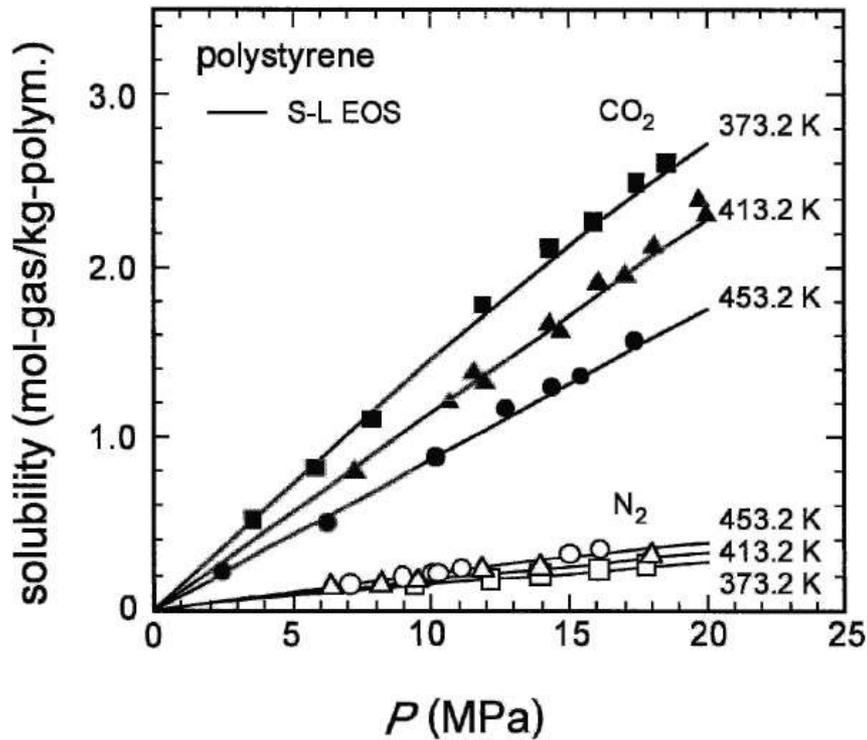
Полимер	Молекулярная масса	t, C	P, МПа	Плотность CO <sub>2</sub> , кг/м <sup>3</sup>	y <sub>2</sub> , г/л
1. Атактический полипропилен	5916	25,0	13,0	865	2,2
	5916	32,0	13,0	820	1,2
2. Атактический полибутилен	434	33,0	17,5	855	8,0
	1300	30,0	23,0	910	5,6
3. Полидецен		25,0	19,5	912	10,3
4. Полиизобутилен	501	25,0	19,5	913	4,0
5. Полибутадиев	5095	25,0	19,0	910	2,5
6. Поли(1-винил нафталин)		25,0	21,5	925	2,2
7. Полиаценафталин	216000	20,0	10,0	860	0,2
8. Поли(бензилметакрилат)	1993000	25,0	13,5	870	1,2
	1993000	58,0	17,0	690	<1,2
9. Атактический полиэтилен		25,0	21,5	925	1,4
10. Поли(винилэтилэфир)		25,0	17,0	898	5,5
11. Полидиметилсилоксан	135000	25,0	18,5	907	0,3
	135000	52,0	19,0	710	1,0
12. Полиметоксиран атактический	408	25,0	14,5	878	2,7
13. Поли(2-метилоксациклобутан)	4200	25,0	14,0	872	1,7
14. Терпеновая смола (каучук)		25,0	11,5	835	4,0
15. Поли (н-децилакрилат)		25,0	16,0	890	2,4
16. Поли(н-бутилметакрилат)-изобутилметакрилат)50:50		20,0	15,0	805	0,6
17. Поли(н-лаурилметакрилат)		25,0	15,0	880	2,4

Полимер	Молекулярная масса	t, °C	P, МПа
1. Изотактический полибутилен		25,0	20,0
2. Поли (цисизопрен)		25,0	15,0
3. Полинонборнен	2 000 000	25,0	19,0
4. Поли (2-винилпиридин)		25,0	11,5
5. Поли(октадеценсомалеиновый ангидрид)	50 000	30,0	17,0
	50 000	40,0	17,0
6. Поли(стирол-сомалеиновый ангидрид)	10 000	25,0	19,0
	10 000	50,0	19,0
7. Поликапролактан	10 000	25,0	19,5
	10 000	40,0	19,5
8. Поли(винилформалид)	10 000	25,0	19,0
9. Поли(винилхлорид)	80 000	25,0	19,0
10. Поли(винилпирролидин)	10 000	35,0	17,0
11. Поли(этиленоксид)	600 000	25,0	22,5
12. Изотактический поли(пропиленоксид)	66 162	25,0	24,0
13. Полиакрилонитрил	158 900	25,0	17,5
14. Полиметилтиран	500 000	25,0	17,5
15. Нейлон-11		25,0	12,0
16. Полистирол	10940	25,0	15,0
17. Поликарбонат	36 000	25,0	19,0
18. Поликарбонат	36 000	40,0	19,0
19. Поливинилтолуол		25,0	17,0
20. Политетрафторэтилен		25,0	17,0

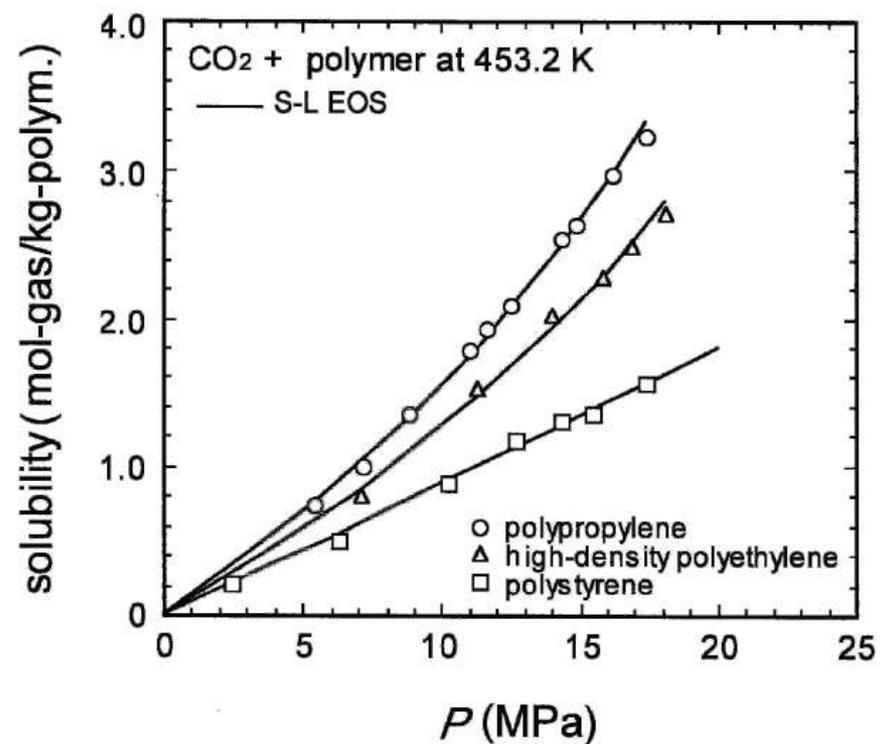
растворимые **некоторая полярность**

нерастворимые

# Растворимость ск флюидов в полимерах, набухание

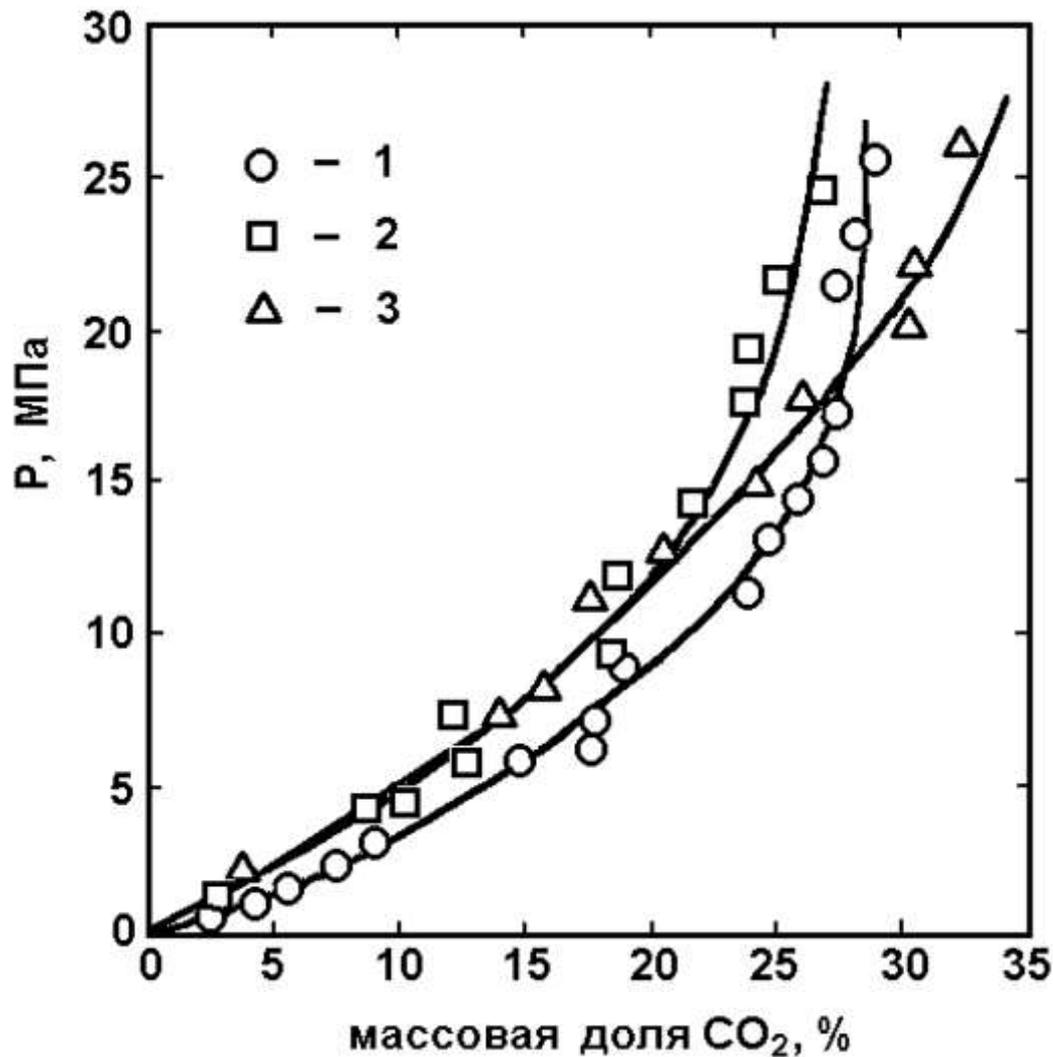


Растворимости CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в полистироле



Растворимости CO<sub>2</sub> в полипропилене, полиэтилене ВП, полистироле

# Набухание полимеров



Растворимость  
CO<sub>2</sub> в ПММА,  
1) 42 °С;  
2) 58 °С;  
3) 68 °С

# Набухание и коэффициент диффузии

Набухание: СК CO<sub>2</sub>, 200 атм, 38 °С, 2 ч

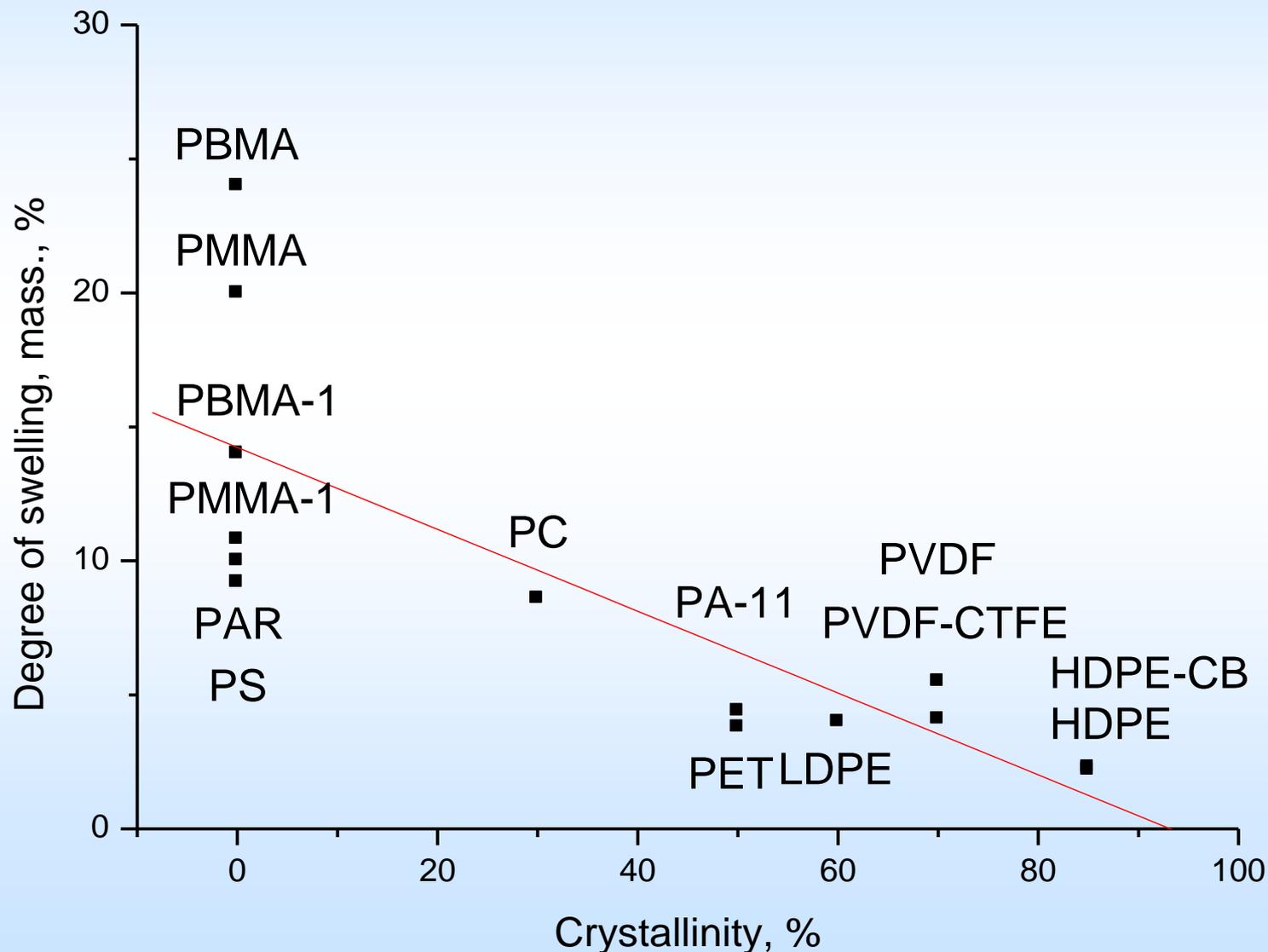
\* условия: 80 атм, 42 °С, 140 мин  
 \*\* условия: 140 атм, 42 °С, 140 мин

\*\*\* условия: 200 атм, 42 °С, 140 мин

(1) Начальный коэффициент диффузии, D<sub>1</sub>  
 (2) Конечный коэффициент диффузии, D<sub>2</sub>

№	Polymers	Sample thickness, mm	Degree of an equilibrium swelling, mass. %	Diffusion coefficient, $\times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
1	<i>Poly(butyl methacrylate), PBMA</i>	0.095	5	10
2	<i>Poly(methyl methacrylate), PMMA</i>	0.06	9.6* 10** 6***	9* 3,8** 15***
3	<i>High Density Polyethylene with small amount of carbon black</i>	0.8	2,4	200
4	<i>Polyamide-II, PA</i>	0.95	4,6	380 (1) 70 (2)
5	<i>Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluorethylene)</i>	1	7,8	110 (1) 55 (2)
6	<i>Poly(vinylidene fluoride), PVDF</i>	0.02	2	0,72
7	<i>Poly(vinylidene fluoride)/Poly(methyl methacrylate)=9/1, N 6/N 2 blend</i>	0.02	3,8	6,3
8	<i>Poly(ethylene terephthalate), PET, (Sarafil)</i>	0.055	12	9 (1) 0,7 (2)
9	<i>Poly(Bisphenol A carbonate), PC, (Lexan)</i>	0.135	9,7	32
10	<i>Poly(acrylonitrile-co-methylacrylate) (Barex)</i>	0.105	13	1,1
11	<i>Aliphatic Polyketone, (Carilon)</i>	1.09	1,7	91
12	<i>A 3 layer EVA/MDPE/EVA laminate (Schur flex 1575)</i>	0.07	0	0
13	<i>Hydrated cellulose</i>	0.025	0	0

# Корреляция набухания со степенью кристалличности



# Корреляция коэффициента диффузии с температурой стеклования

