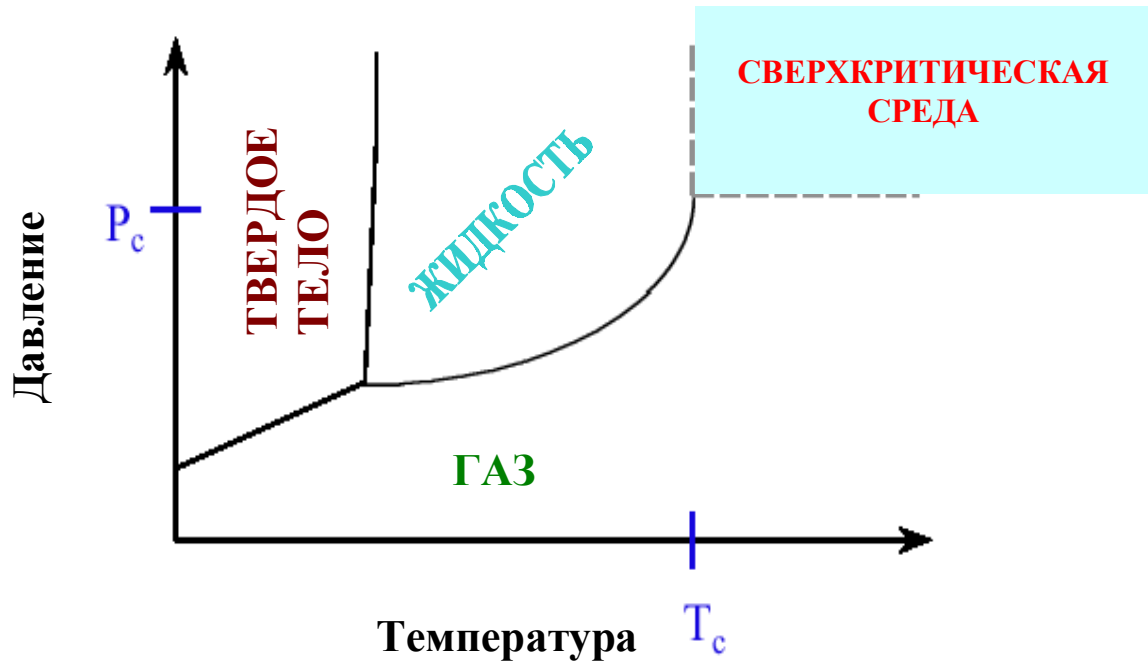


СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СРЕДА



Типичная фазовая диаграмма чистого вещества

Выше критической точки (T_c , P_c) исчезает фазовая граница между жидкостью и газом, вещество приобретает характерную для жидкостей плотность и свойственную газам высокую подвижность молекул.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ, ГАЗОВ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

(типичные значения)

	ГАЗ	СК СРЕДА	ЖИДКОСТЬ
Плотность, кг/м^3	0.6–2	200–500	600–1600
Вязкость $\text{мПа}\cdot\text{с}$	0.01–0.3	0.01–0.03	0.2–3
Коэффициент самодиффузии, $\times 10^6 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	10–40	0.07	0.0002–0.002

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ (СКС)

СКС	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P_c, \text{МПа}$	$\rho_c, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$
Гексафторид серы (SF_6)	45.5	3.77	735
Окись азота (N_2O)	36.4	7.25	452
Вода (H_2O)	373.9	22.06	322
Аммиак (NH_3)	132.3	11.35	235
Двуокись углерода (CO_2)	31.1	7.38	468
Метанол (CH_3OH)	239.4	8.09	272
Этан (C_2H_6)	32.2	4.88	203
Этен (C_2H_4)	9.1	5.04	214
Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	240.7	6.14	276
Пропан (C_3H_8)	96.6	4.25	217
Пропен (C_3H_6)	91.6	4.60	233
Ксенон (Xe)	16.5	5.84	1110

ПРЕИМУЩЕСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПО СРАВНЕНИЮ С ДРУГИМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ

- ✓ **Экологическая чистота;**
- ✓ **Негорючесть, дешевизна
(~ 200 руб./баллон),
доступность, возможность
регенерации;**
- ✓ **Низкие критические
параметры (температура
31,1 °С, давление 7,38 МПа);**

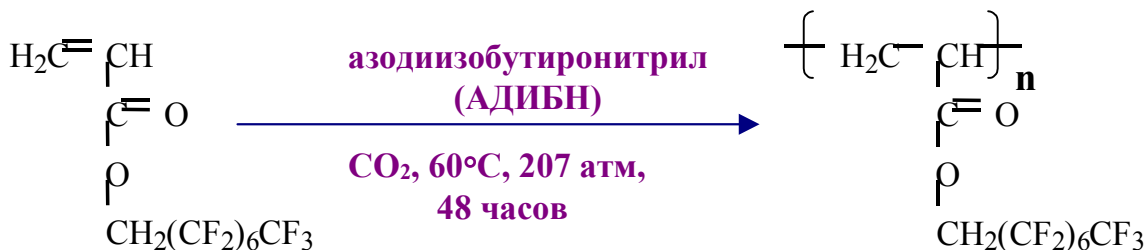
ПРЕИМУЩЕСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДУОКИСИ УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- ✓ **Высокие коэффициенты диффузии (в ~ 100 раз больше, чем в жидкостях);**
- ✓ **Низкая вязкость (в 10-100 раз ниже, чем в жидкостях);**
- ✓ **Отсутствие проблемы остаточных растворителя, мономера и инициатора;**
- ✓ **Возможность организации непрерывных процессов;**
- ✓ **Полная инертность в химических реакциях в отсутствие катализатора;**
- ✓ **Возможность плавной регулировки физических (плотность, вязкость, диэлектрическая константа) свойств и растворяющей способности сверхкритической CO₂ как температурой, так и давлением в кювете;**
- ✓ **Интенсивный массообмена в сверхкритическом состоянии;**
- ✓ **Длительное сохранение активности поверхности катализатора в гетерогенном катализе из-за высокой скорости массообмена;**

ПРЕИМУЩЕСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДУОКИСИ УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

- ✓ Экологическая чистота;
- ✓ Негорючесть, дешевизна (~ 200 руб./баллон), доступность;
- ✓ Низкие критические параметры (температура 31,1 °С, давление 7,37 МПа);
- ✓ Высокие коэффициенты диффузии (в ~ 100 раз больше, чем в жидкостях);
- ✓ Низкая вязкость (в 10-100 раз ниже, чем в жидкостях);
- ✓ Эффективное пластифицирующее действие;
- ✓ Отсутствие проблемы остаточных растворителя, мономера и инициатора;
- ✓ Возможность организации непрерывных процессов;
- ✓ Полная инертность в химических реакциях в отсутствие катализатора;
- ✓ Отсутствие процессов обрыва и передачи цепи с участием растворителя;
- ✓ Возможность плавной регулировки физических (плотность, вязкость, диэлектрическая константа) свойств и растворяющей способности сверхкритической СО₂ как температурой, так и давлением в кювете;
- ✓ Интенсивный массообмена в сверхкритическом состоянии;
- ✓ Возможность растворения многих мономеров;
- ✓ Хороший растворитель для фторзамещенных полиолефинов, алифатических полифторалкилакрилатов, а также для полидиметилсилоксанов при $P < 35$ МПа и $T < 100$ °С;
- ✓ Увеличение растворимости полимеров при $P > 50$ МПа;
- ✓ Длительное сохранение активности поверхности катализатора в гетерогенном катализе из-за высокой скорости массообмена;
- ✓ Возможность замены фреонов в качестве растворителя для фторсодержащих алифатических полимеров и сополимеров;

ГОМОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

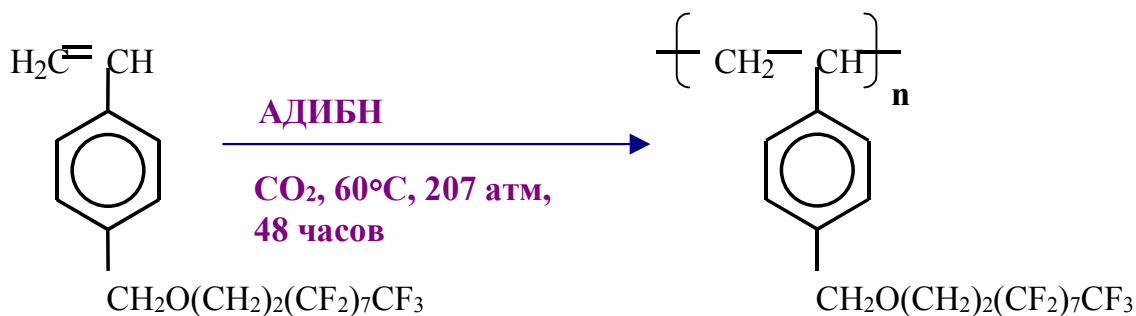
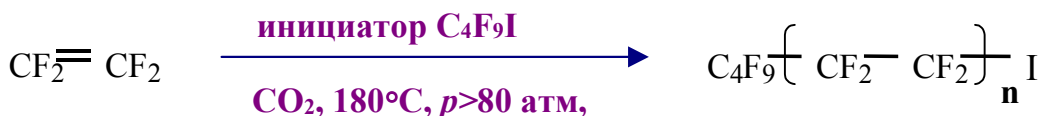


1,1-дигидрофтороктилакрилат

поли-1,1-дигидрофтороктилакрилат

$$\bar{M}_w \approx 1.0 \cdot 10^6$$

Реакция теломеризации

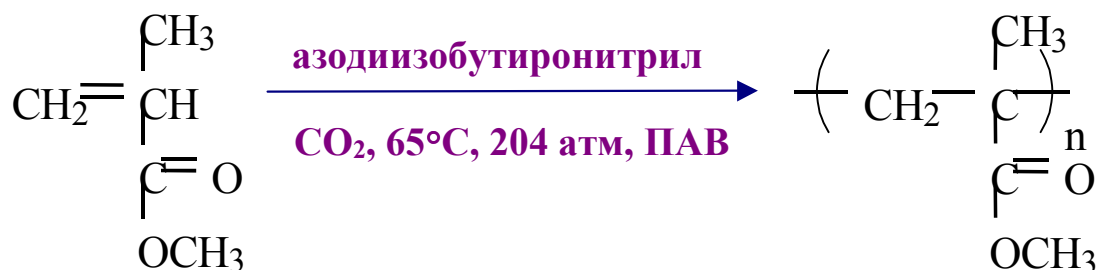


n-перфтороктилэтиленоксиметил стирол

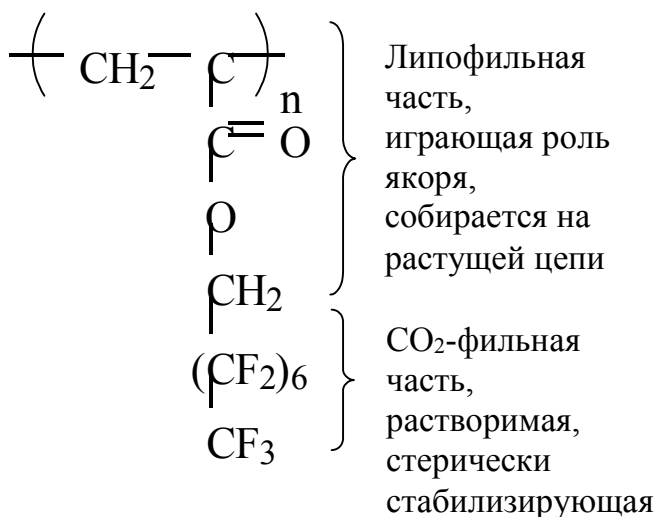
$$\bar{M}_w \approx 2.7 \cdot 10^5$$

- ✓ Полимеры по свойствам аналогичны полученным в фреоне-113 (1,1,2-трифтортрихлорэтане). Полимеризация характеризуется пониженным клеточным эффектом, соответственно, повышенной эффективностью инициирования и пониженной взрывоопасностью.

ДИСПЕРСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ММА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ (СК) CO₂



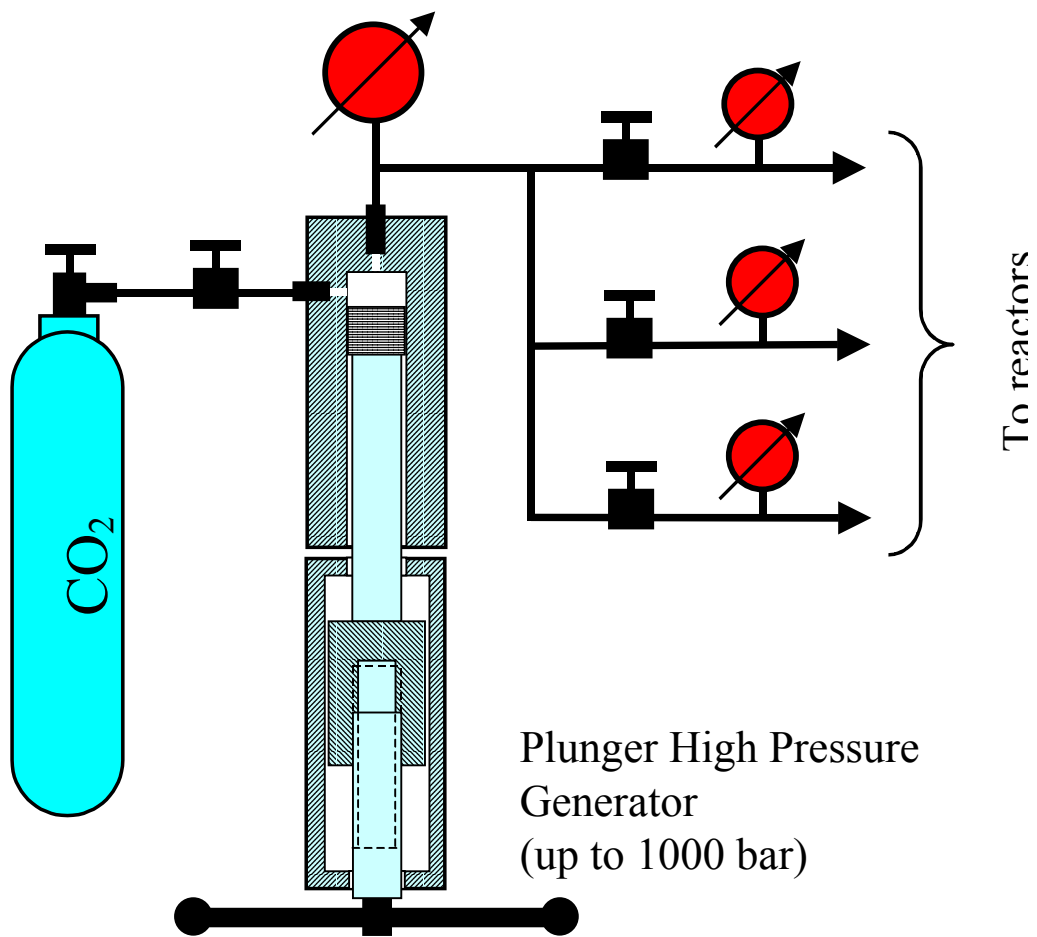
ПАВ:
поли-1,1-дигидрофтороктилакрилат



$$\bar{M}_w = 1.1 \cdot 10^4 \text{ г/моль} - \text{без ПАВ}$$

$$\bar{M}_w = 2.0 \cdot 10^5 \text{ г/моль} - \text{с ПАВ}$$

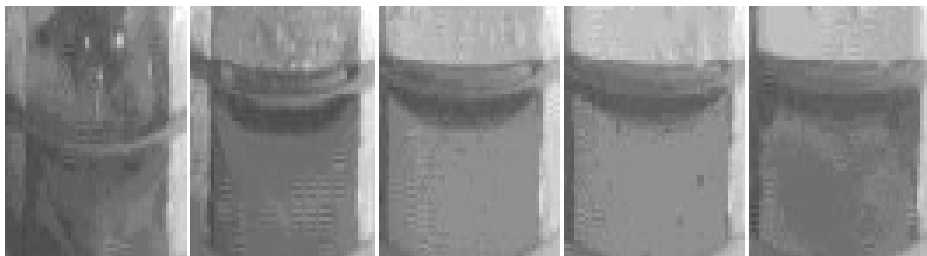
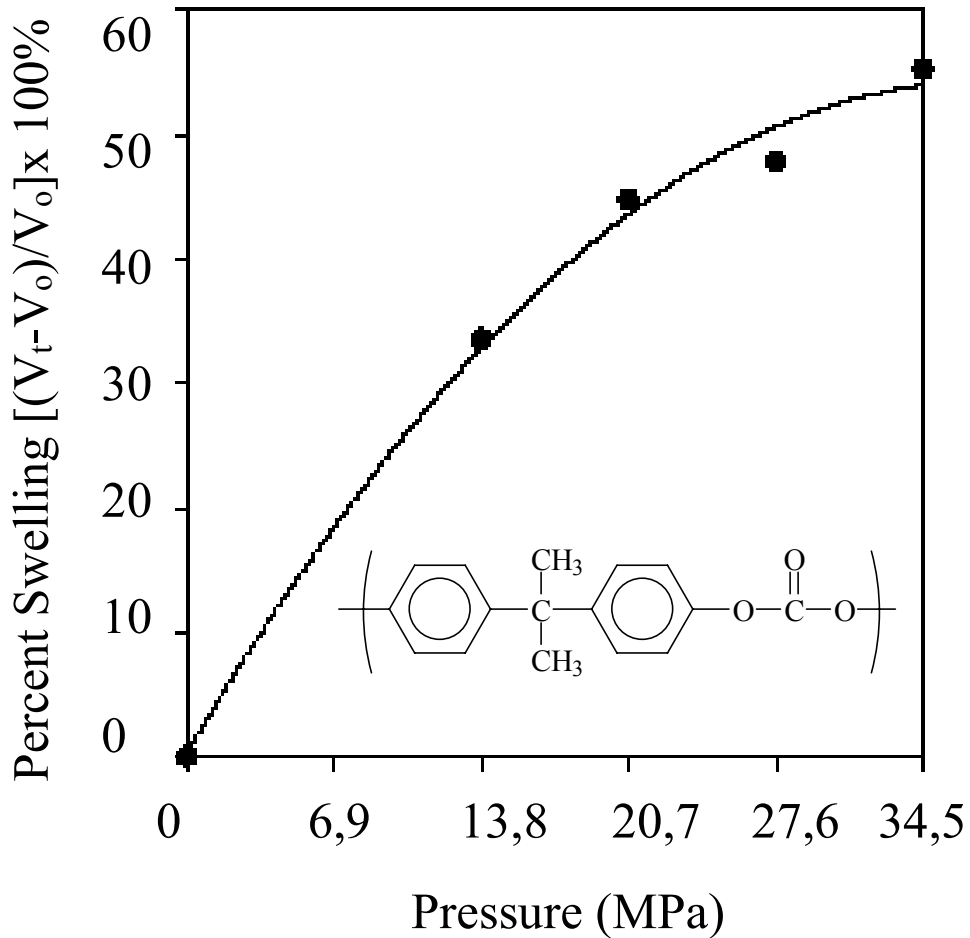
HIGH PRESSURE EXPERIMENTAL SET UP



SWELLING MEASUREMENTS

(Data taken from reports of the Kenan Laboratories USA)

Polycarbonate ($M_w=5,000$ g/mol) Exposed to Supercritical CO_2 at 235°C

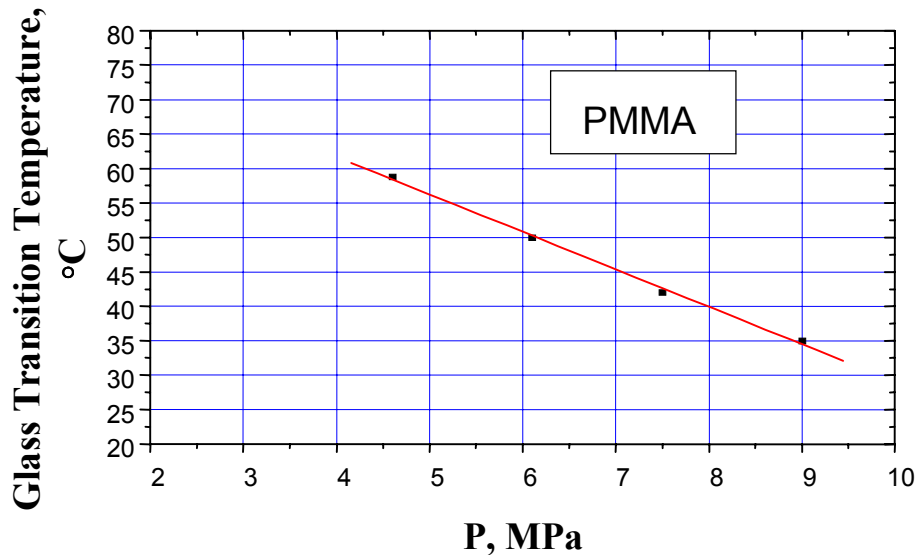


0 13,8 20,7 27,6 34,5

Pressure, MPa

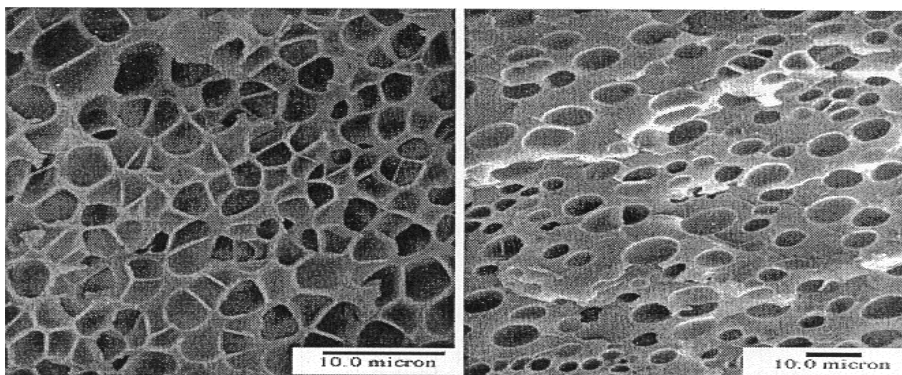
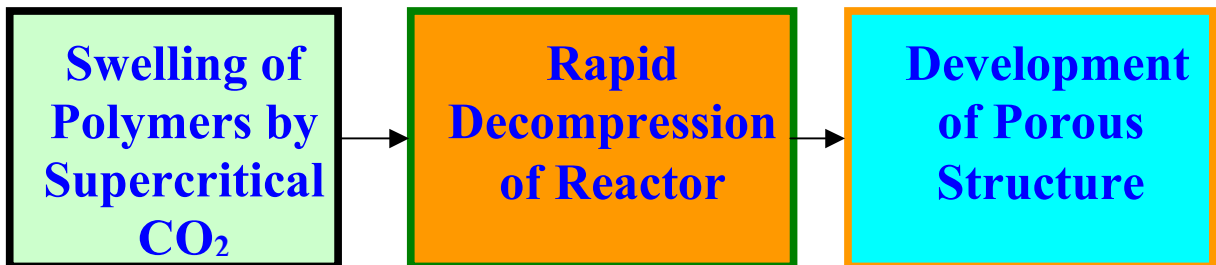
PLASTIFICATION OF POLYMERS BY SUPERCRITICAL CO₂

(J.Polym.Sci.:B:Polym.Phys.,1987,25, p.2497)



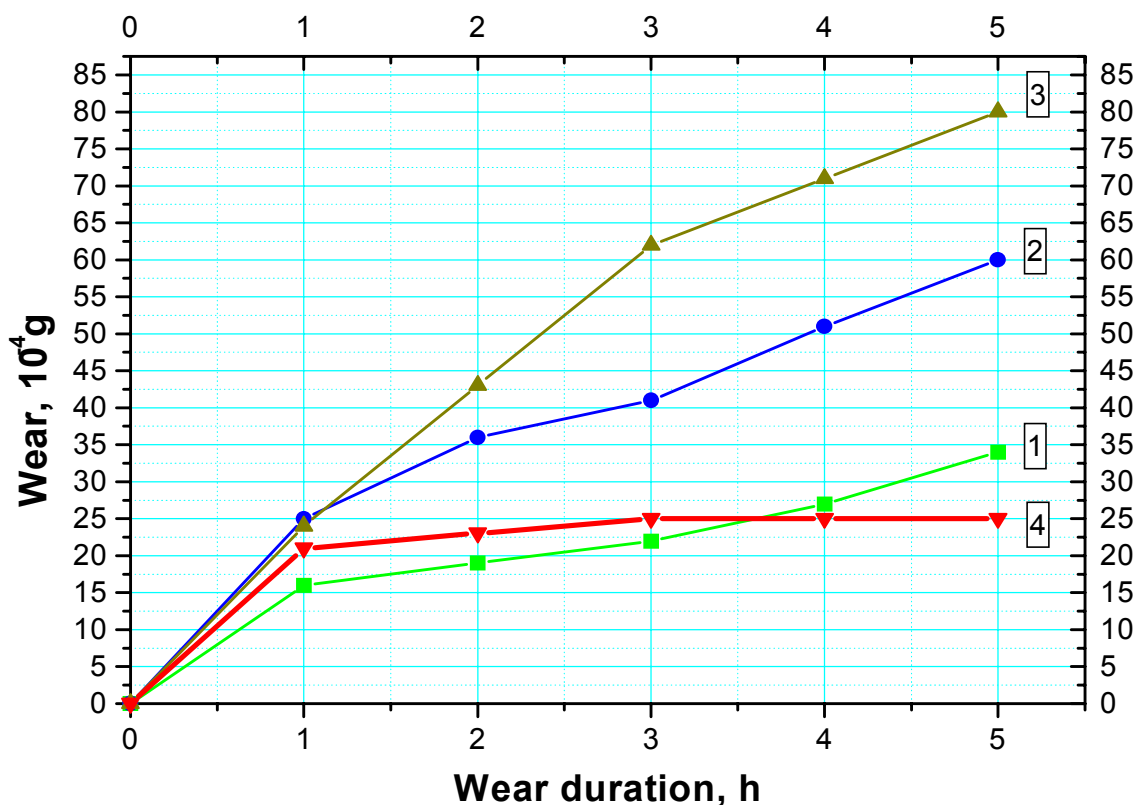
PORE FORMATION IN POLYMER IMMERSED IN SUPERCRITICAL CO₂

(Data of J.Watkins et al, USA)



INFLUENCE OF IMPREGNATION OF COPPER(II) HEXAFLUOROACETYLACETONATE ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYARYLATE

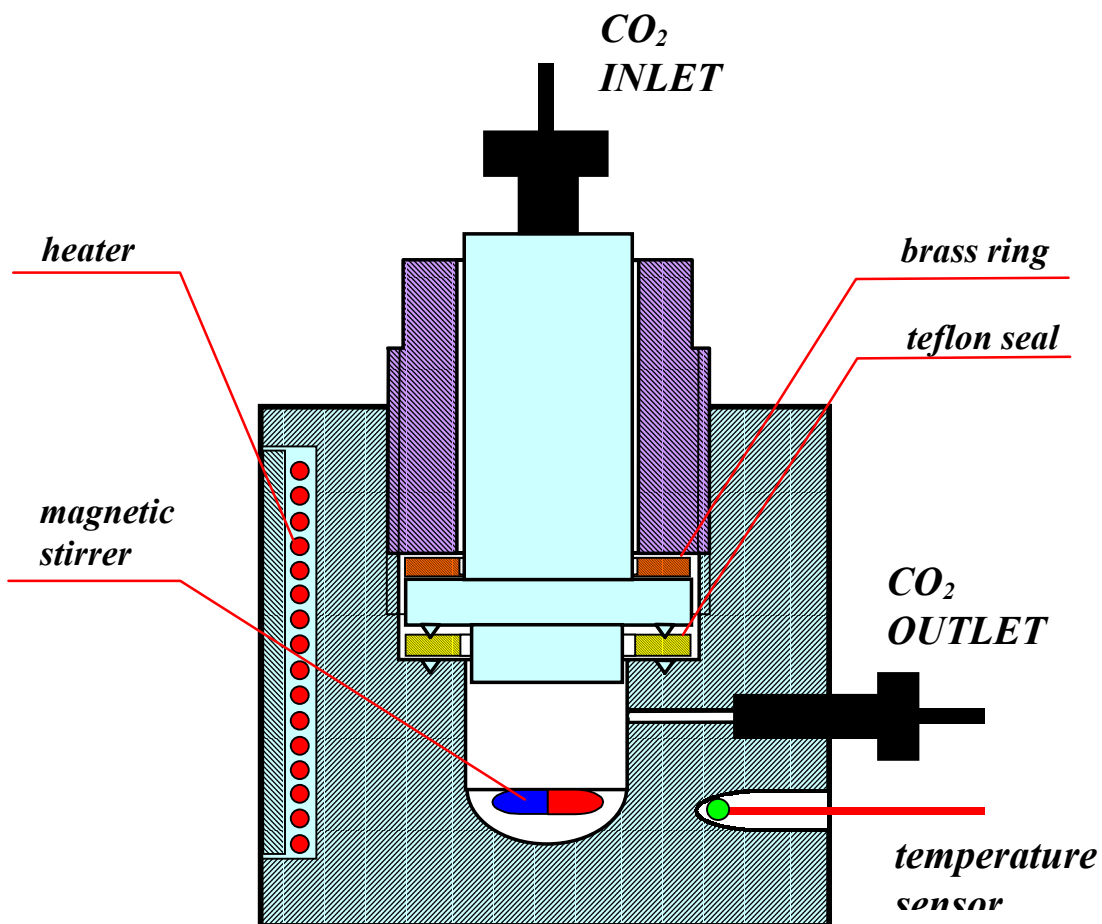
Polyarylate structure:



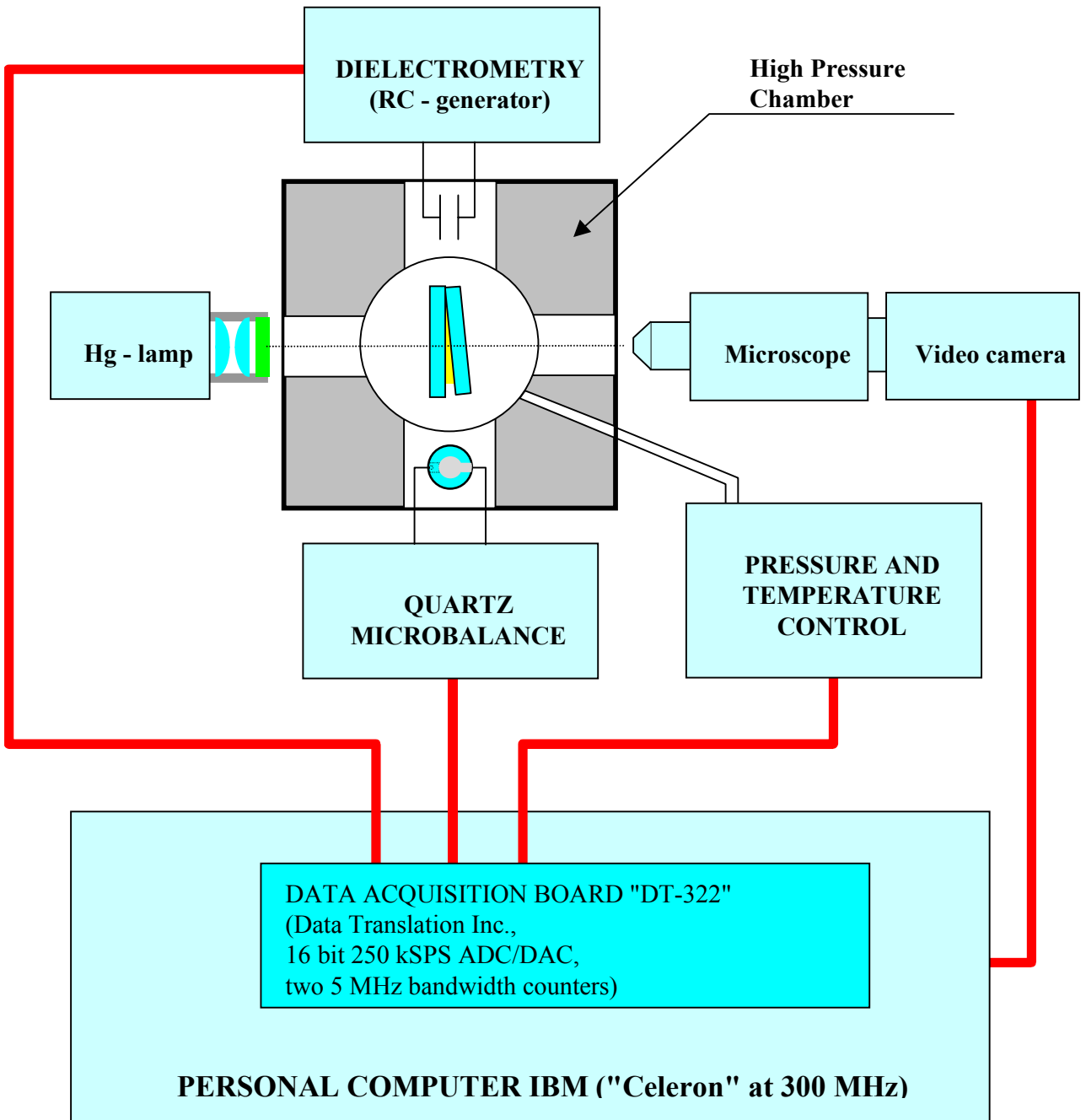
1 - initial sample; 2 - thermally treated; 3 -
impregnated by copper(II) hexafluoroacetylacetonate;
4 - thermally treated after impregnation.

*This is the method of decreasing of the wear degree of
polymer surfaces.*

HIGH PRESSURE REACTOR



EXPERIMENTAL SET UP

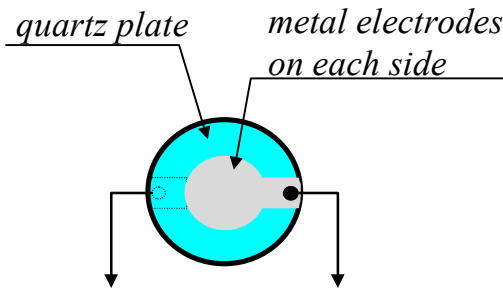


QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE

principles of operation

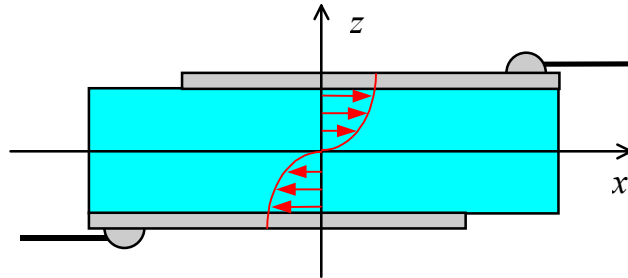
1. Quartz crystal resonator

a) construction



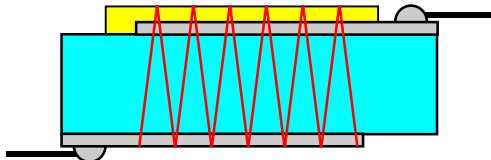
to autogenerator or network analyser

b) thickness shear vibrating mode



2. Quartz Crystal Microbalance

"compound resonator"



G. Sauerbrey:

$$\Delta f = f_c - f_q \approx -\frac{f_q^2}{N\rho_q S} m_f = \sigma_m m_f$$

V. Mecea and R.V. Bucur:

$$\frac{f_q^2}{f_c^2} = 1 + 2 \frac{m_f}{m_q} \left\{ 2 \left(\frac{\pi f_c}{v_f} \right)^{1/2} l_f \right\}^{-1} \left[1 - \exp \left\{ -2 \left(\frac{\pi f_c}{v_f} \right)^{1/2} l_f \right\} \right]$$

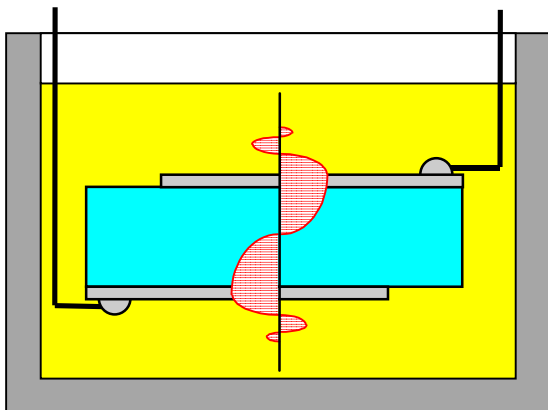
3. Quartz crystal resonator in contact with liquid

K.K. Kanazawa and J.G. Gordon:

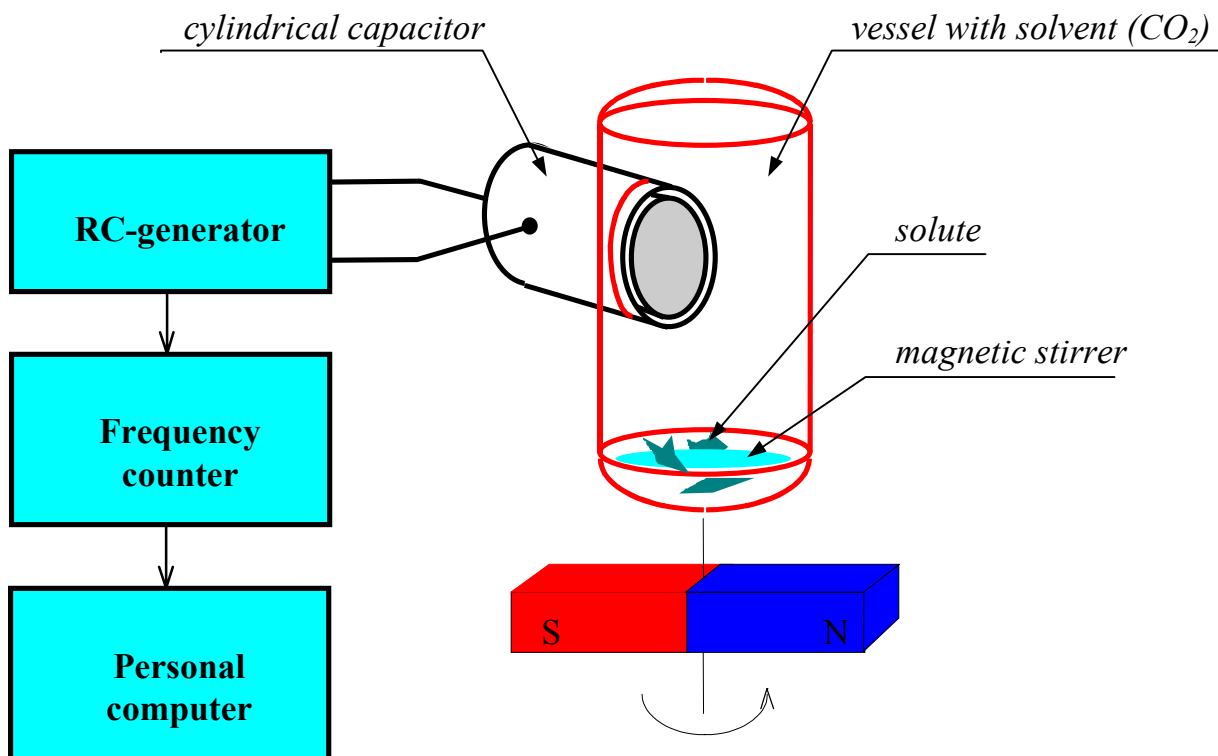
$$\Delta f = -2f_o^{3/2} \left(\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q} \right)^{1/2}$$

ρ_L and η_L are density and viscosity of liquid,

ρ_q and μ_q are density and shear modulus of quartz



DIELECTRIC CONSTANT MEASUREMENT FOR SOLUBILITY INVESTIGATION



The measurement cylindrical capacitor is filled by solution of substance with dielectric susceptibility χ_x in solvent with dielectric susceptibility χ_s . Its capacitance in many cases is

$$C = C_0 \left[1 + \chi_x \cdot \frac{V_x}{V_0} + \chi_s \cdot \frac{V_0 - V_x}{V_0} \right],$$

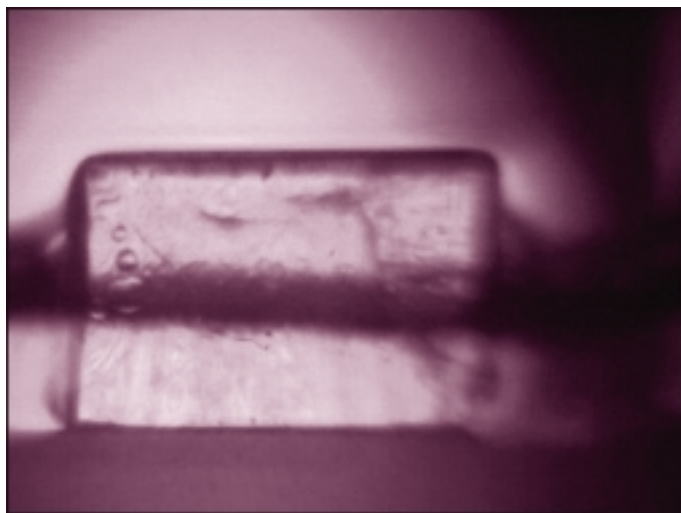
where C_0 and V_0 are the capacitance and volume of unfilled capacitor, V_x is the part of volume occupied by solute.

In terms of dielectric constant:

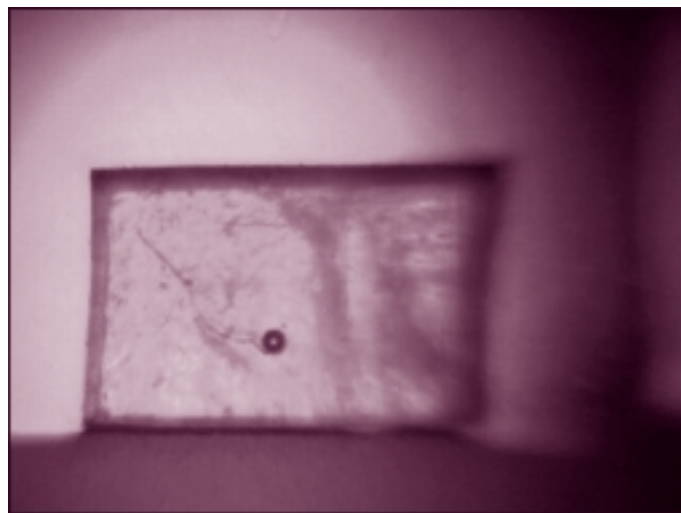
$$\frac{V_x}{V_0} = \frac{C - \epsilon_s C_0}{(\epsilon_x - \epsilon_s) C_0}$$

Therefore, by measuring C the *on-line* determination of **volume fraction of solute** is possible. In particular, the **solubility limit** of a given compound in CO_2 can be obtained.

Dynamics of sc-CO₂ desorption from PBMA and pores formation



0 sec



25 sec



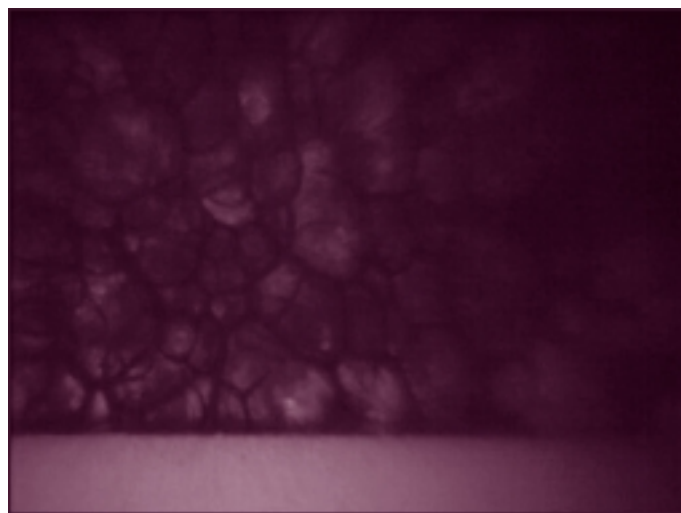
30 sec



34 sec



37 sec

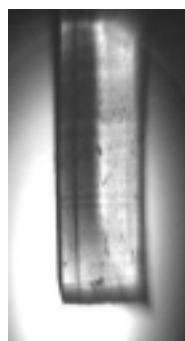


60 sec

НАБУХАНИЕ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В СК CO₂ *IN SITU* В КЮБЕТЕ (90 АТМ, 38°С)



0 МИН



10 МИН



15 МИН

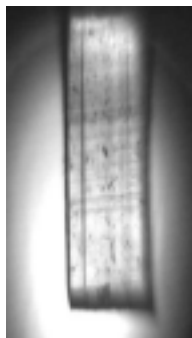


20 МИН

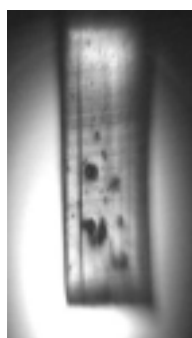


30 МИН

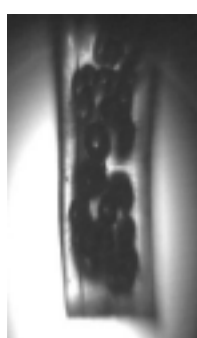
ДЕСОРБЦИЯ CO₂ ИЗ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА *IN SITU* В РЕАКЦИОННОЙ КЮБЕТЕ



0 МИН
90 АТМ



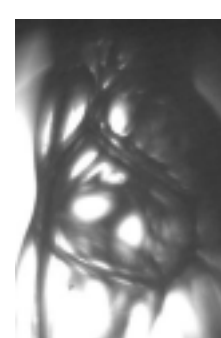
6 МИН
80 АТМ



8 МИН
64 АТМ

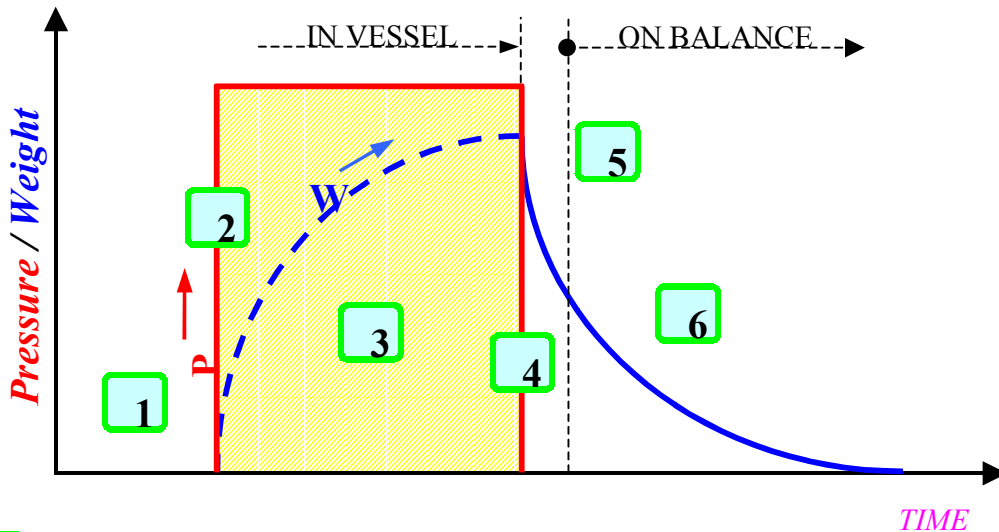


24 МИН
34 АТМ



33 МИН
5 АТМ

GRAVIMETRIC TECHNIQUE FOR POLYMER SWELLING INVESTIGATION



- 1 Load film sample into high pressure vessel
- 2 Apply CO₂ pressure
- 3 Polymer absorbs CO₂
- 4 Rapid pressure release
- 5 Transfer sample to balance
- 6 Record weight during CO₂ desorption

The initial phase of sorption / desorption process describes by

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{4}{l} \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2}, \text{ where}$$

$M(t)$ - mass of absorbed / desorbed CO₂ at time t ,

M_{∞} - equilibrium mass of adsorbed CO₂,

l - sample thickness, D - diffusion coefficient

The equilibrium concentration $M_{\infty}/V_{\text{sample}}$ can be calculated by extrapolation of $M(t)$ to $t=0$. The diffusion coefficient D for CO₂ at desorption conditions could also be estimated.

Dynamics of CO_2 desorption processes after swelling of polymer sample in supercritical CO_2

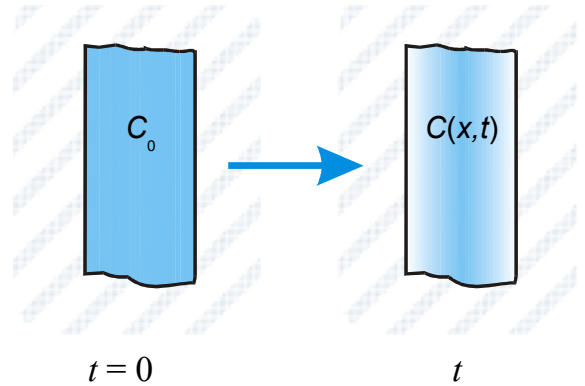
Diffusion equation *in layer* with *zero* boundary conditions and *uniform* initial conditions:

$$C(x,t)_t = D C(x,t)_{xx}$$

$$C(x,0) = C_0$$

$$C(0,t) = C(l,t) = 0$$

where $C(x,t)$ — CO_2 concentration, D — diffusion coefficient, l — layer thickness



An exact solution of diffusion equation allows to relate an experimentally measured dependence for CO_2 mass $M(t)$ in swelled polymer with parameters to be determined:

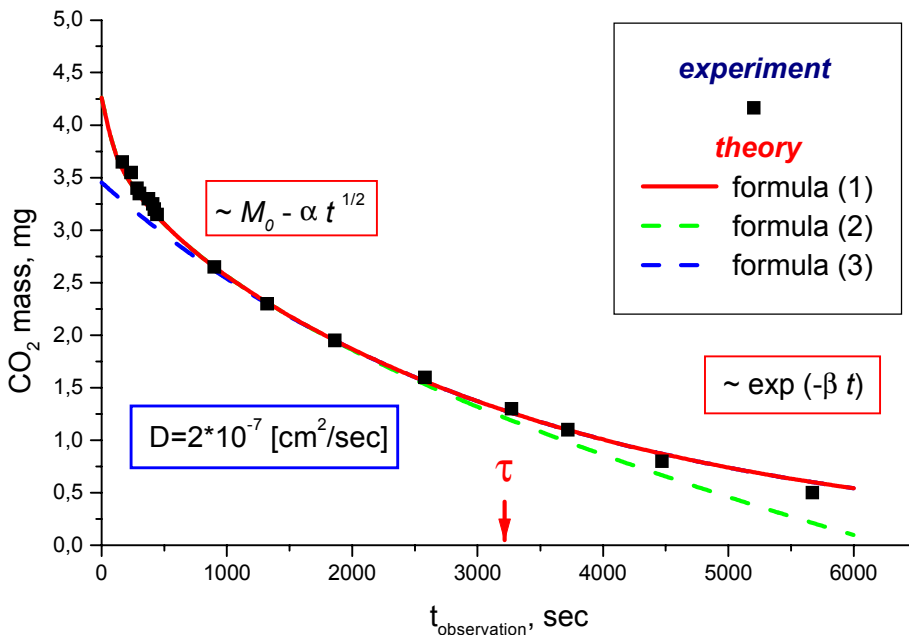
(1)
$$M(t) = \frac{8}{\pi^2} M_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 (2n+1)^2 Dt}{l^2}\right)$$

$t \ll \tau$ $t \gg \tau$

(2)
$$\frac{M(t)}{M_0} = \left(1 - \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right)$$

(3)
$$\frac{M(t)}{M_0} \cong \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right)$$

$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D}$

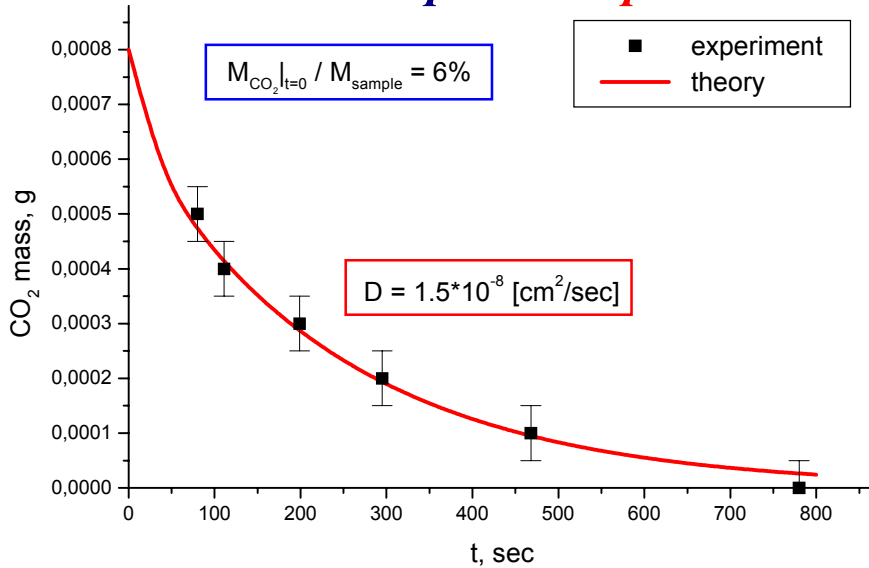


The analysis of experimentally measured CO_2 desorption dynamics in HD-polyethylene (black carbon filled).

Numerical approximation by a *least square method* using exact eq. (1) allows to determine:

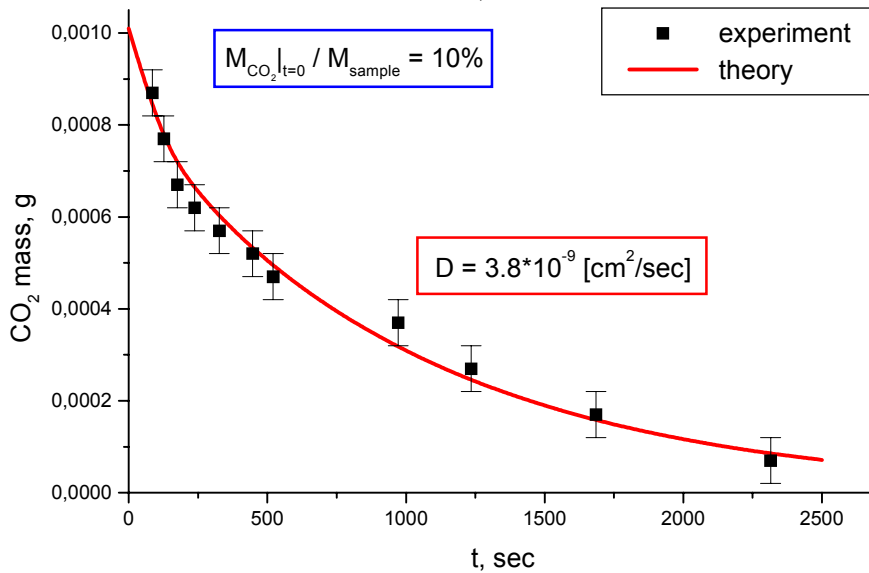
1. value of **diffusion coefficient D**
2. value of initial CO_2 mass in polymer and the **degree of a swelling**.

Dynamics of CO_2 desorption in polymers after a swelling of the samples in supercritical CO_2



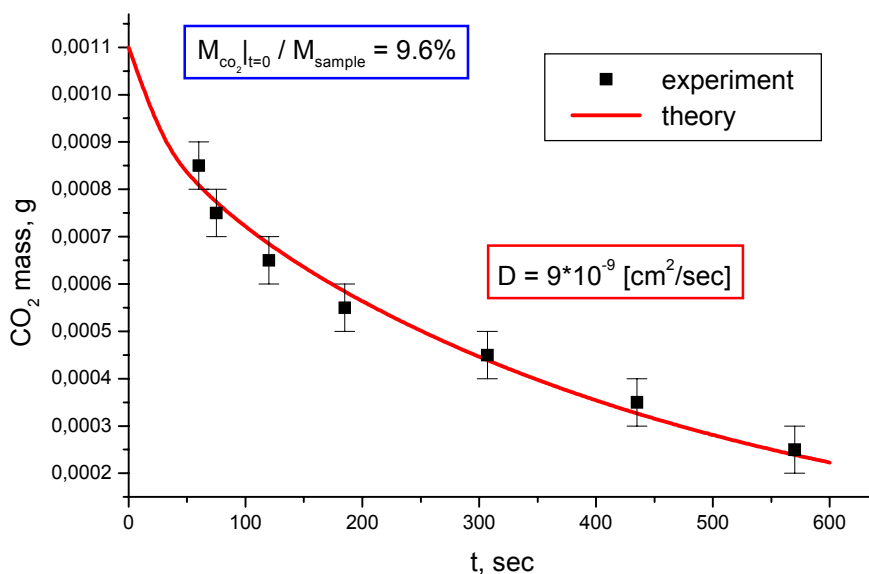
Poly(methyl methacrylate)
sample 0.06 mm thickness,
0.0133 g mass

Exposition
2h 20min, at
P = $2 \cdot 10^7$ Pa,
T = 42°C



Poly(methyl methacrylate)
sample, 0.06 mm thickness,
0.0101 g mass

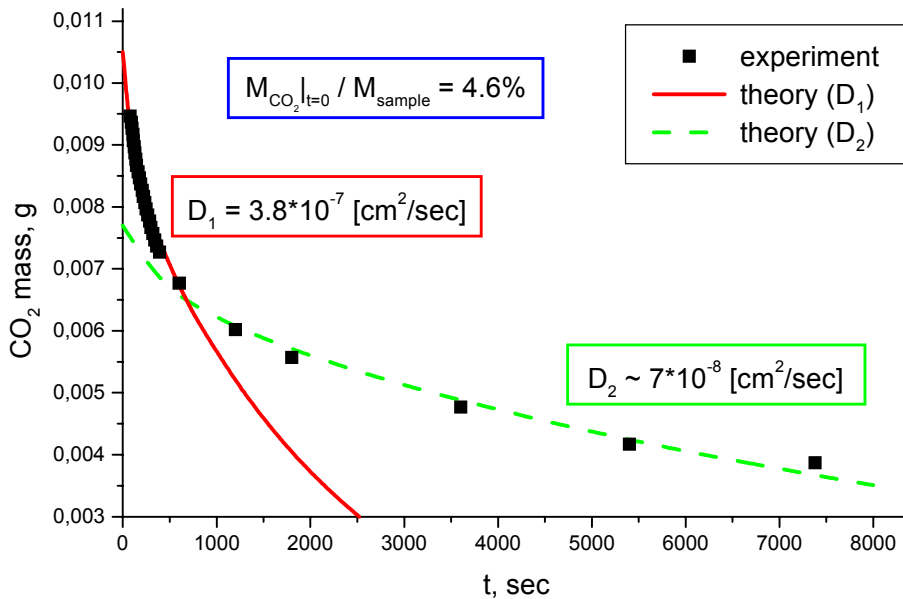
Exposition
2h 20min at
P = $1.4 \cdot 10^7$ Pa,
T = 42°C



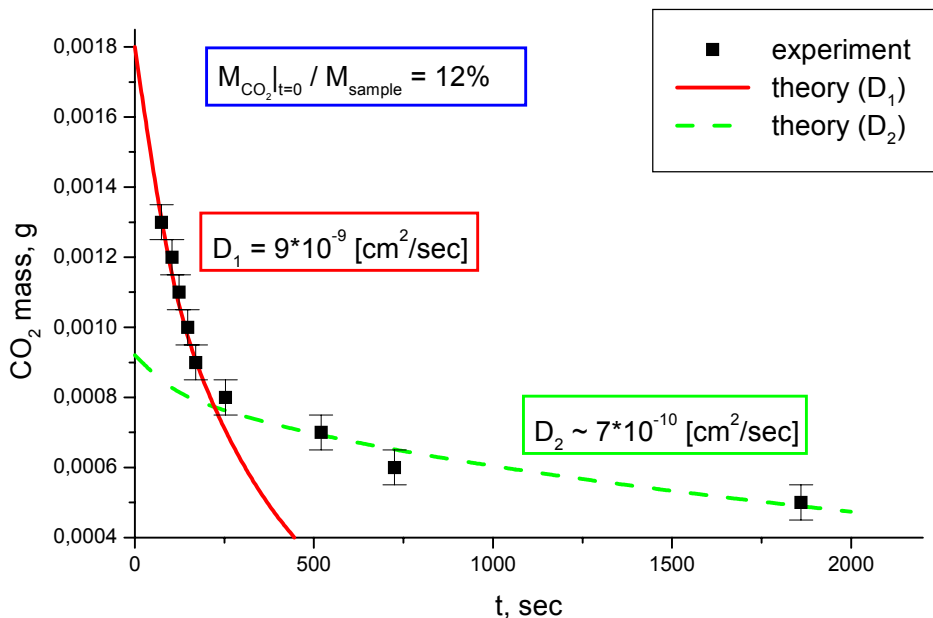
Poly(methyl methacrylate)
sample 0.060 mm thickness,
0.01145 g mass

Exposition:
2h 20min at
P = $0.8 \cdot 10^7$ Pa,
T = 42°C

Dynamics of CO_2 desorption in polymers after a swelling of the samples in supercritical CO_2



Sample: *Polyamide-11*, 0.95 mm thickness, 0.22783 g mass.
 Exposition: 2h, at $P = 2 \cdot 10^7$ Pa, $t = 38^\circ\text{C}$



Sample: *Poly(ethylene terephthalate) (Sarafil)*, 0.055 mm thickness, 0.0163g mass,
 Exposition: 2h, at $P = 2 \cdot 10^7$ Pa, $t = 38^\circ\text{C}$

Swelling Degree and CO₂ Diffusion Coefficient Calculated

from Gravimetric Analysis Data

*Swelling conditions: supercritical CO₂, 2*10⁷ Pa, 38°C, 2h*

№	<i>Polymers</i>	<i>Sample thickness, mm</i>	<i>Degree of an equilibrium swelling, mass. %</i>	<i>Diffusion coefficient, ×10⁻⁹ cm²·s⁻¹</i>
1	<i>Poly(butyl methacrylate), PBMA</i>	0.095	10	80 (1) 5 (2)
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-11, 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

* Conditions of the experiments: 0,8*10⁷ Pa, 42°C, 140 min

** Conditions of the experiments: 1,4*10⁷ Pa, 42°C, 140 min

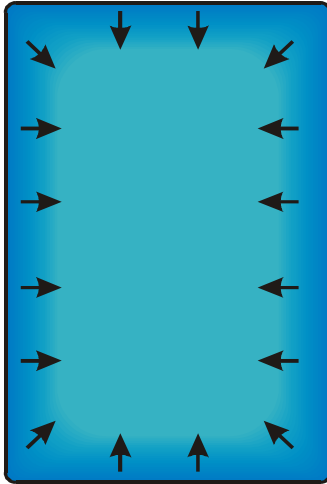
*** Conditions of the experiments: 2*10⁷ Pa, 42°C, 140 min

(1) — initial diffusion coefficient, D₁

(2) — final diffusion coefficient, D₂

In situ investigation of sc-CO₂ diffusion in polymers

Determination of **diffusion coefficient**



Method A. The movement of **sc-CO₂ diffusion fronts** in polymers could be approximately described by simple equation:

$$X^2 \approx \pi Dt,$$

(A)

where X is the distance traveled by diffusion front for time t , D is diffusion coefficient. The equation allows one to determine the **diffusion coefficient** when studying the movement of fronts in polymer in real time.

Method B. During **sc-CO₂ sorption** the increase of volume of polymer sample take place. We could assume that the *relative* increase of volume of the sample and the relative increase of mass of sc-CO₂ sorbed are the same at any time t :

$$\frac{V(t) - V_0}{V_\infty - V_0} = \frac{M(t)}{M_\infty}$$

where 8 indicates the values at $t \rightarrow 8$.

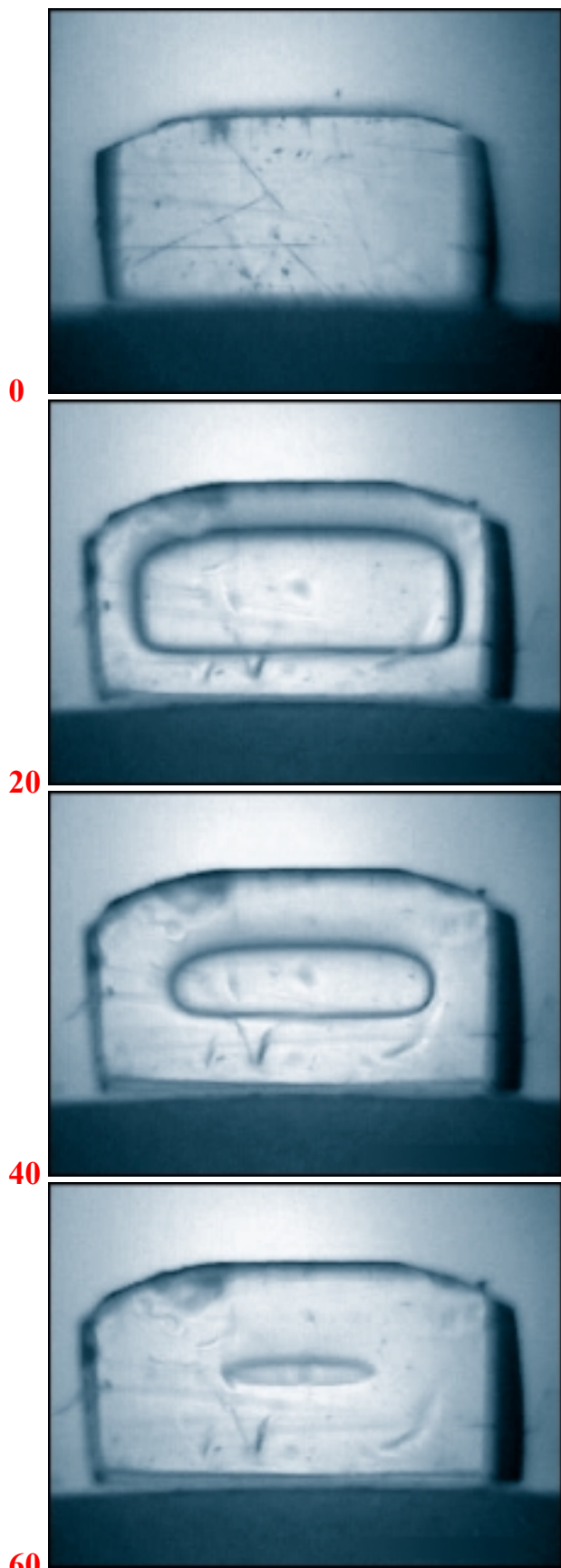
In this case it is possible to use the equation known from diffusion theory:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2i+1)^2 Dt}{l_x^2}\right)}{(2i+1)^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2j+1)^2 Dt}{l_y^2}\right)}{(2j+1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2k+1)^2 Dt}{l_z^2}\right)}{(2k+1)^2}$$

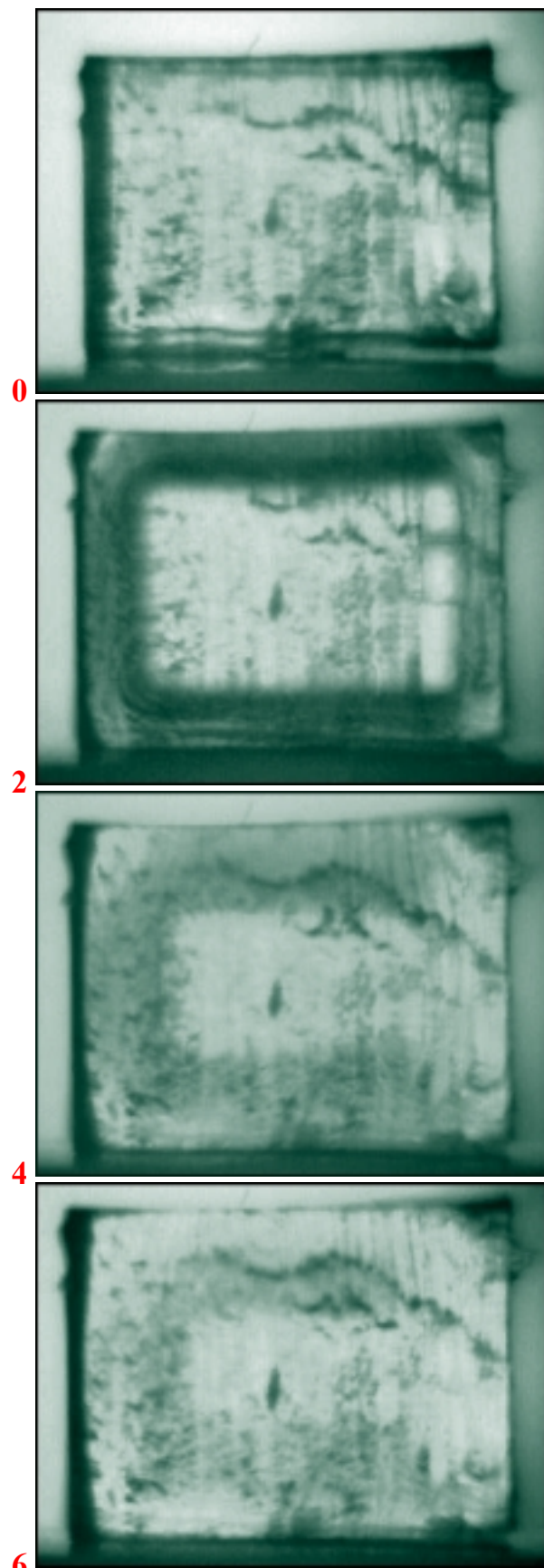
Dynamics of polymer swelling in sc-CO₂

PMMA

PBMA

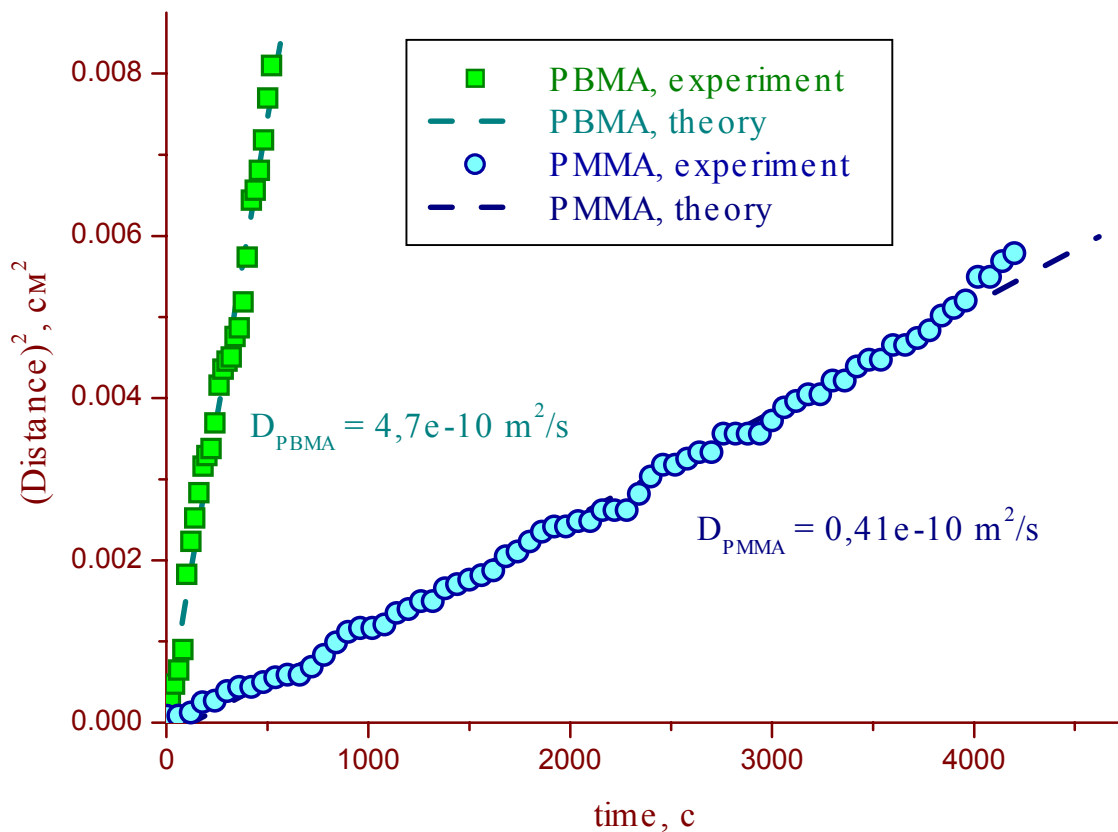


20 min time interval

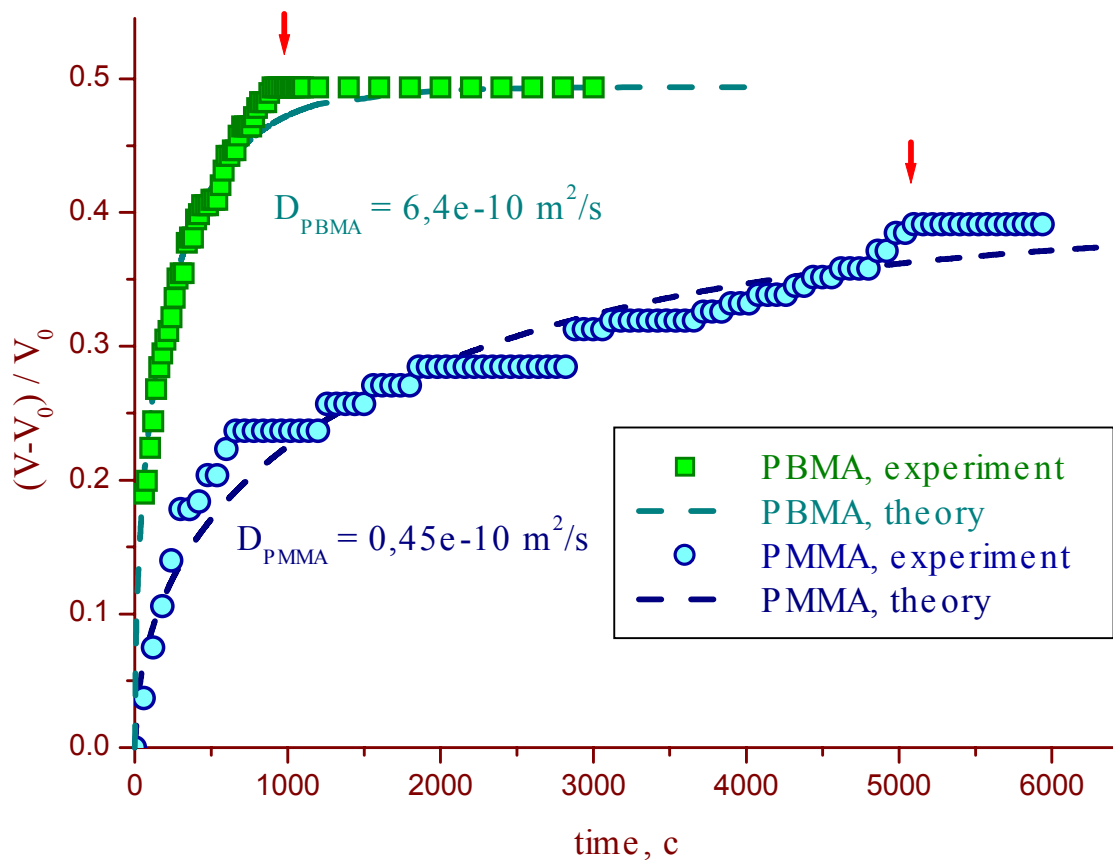


2 min time interval

Dynamics of spreading of *sc*-CO₂ front in polymers (*in situ*)

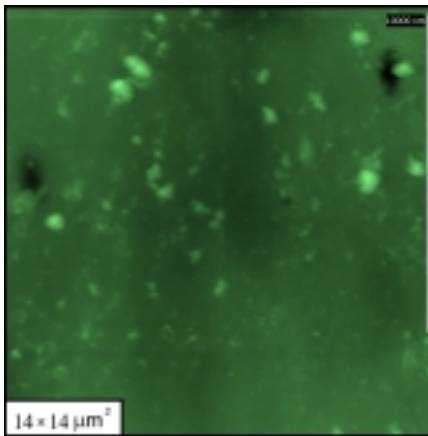


Dynamics of polymer swelling in *sc*-CO₂ during sorption (*in situ*)



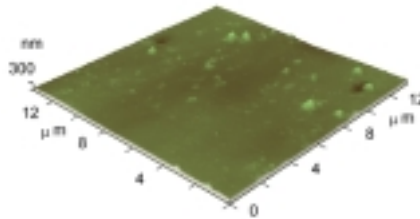
Morphology changes of *poly(butyl methacrylate)* surface due to supercritical CO_2 treatment. AFM study

(Polymerization condition: benzoyl peroxide, 1%(mass), 65°C, 24h)



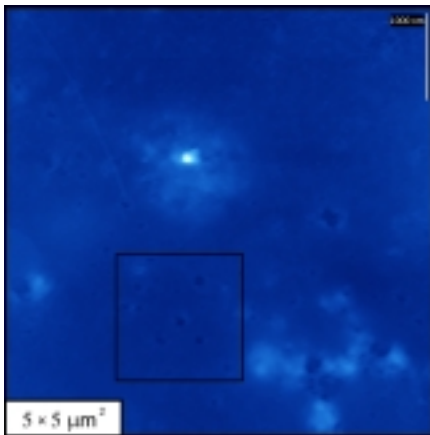
← 2D

3D

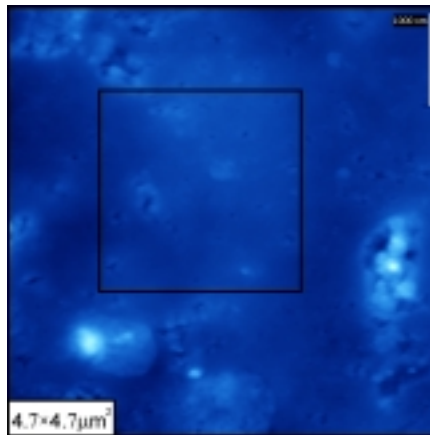


1. Before exposition. Flat polymer surface with occasional protrusions was visualized using atomic force microscopy

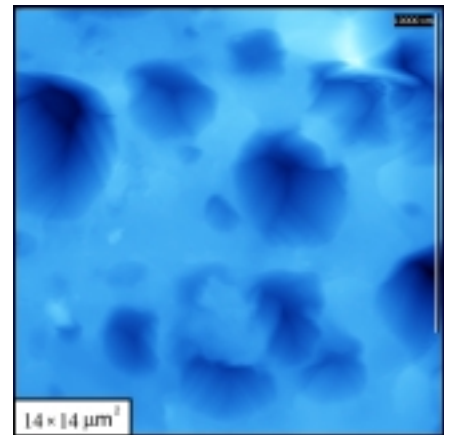
2D



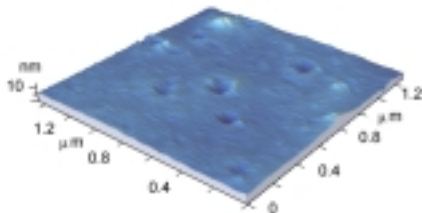
2D



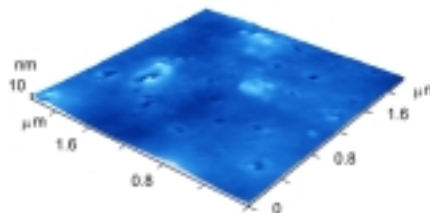
2D



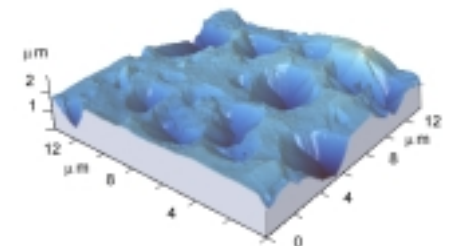
↓
3D



↓
3D



↓
3D



Parameters of pores

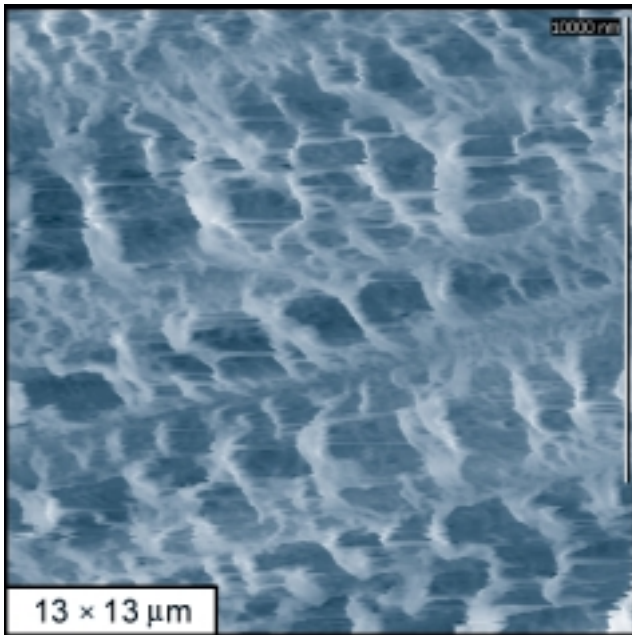
diameter: 100–300 nm
depth: 10–30 nm

diameter up to 5 μm
depth up to 2 μm
(limit restricted by the device used)

2. After SC-exposition. AFM has revealed the pores of different size in polymer surface.

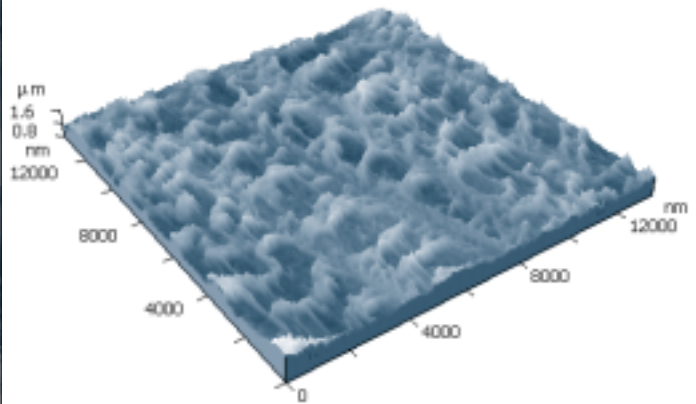
Surface of *microporous HDPE* after impregnation (AFM study)

1. Initial surface of microporous HDPE

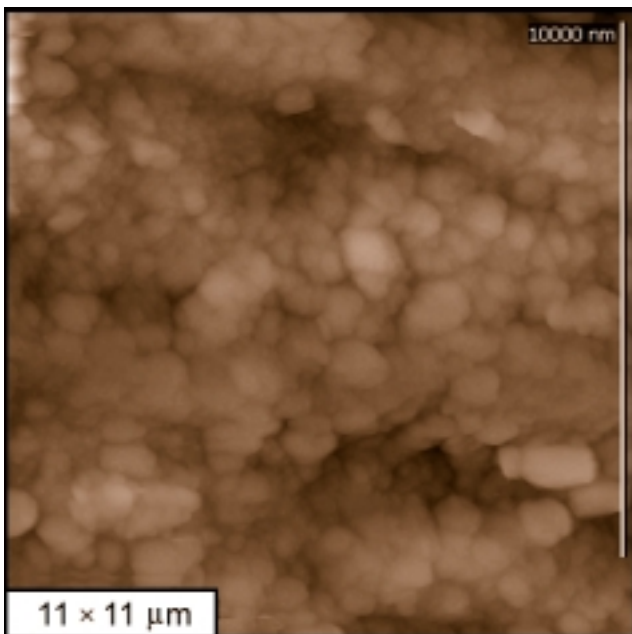


← 2D image

3D image

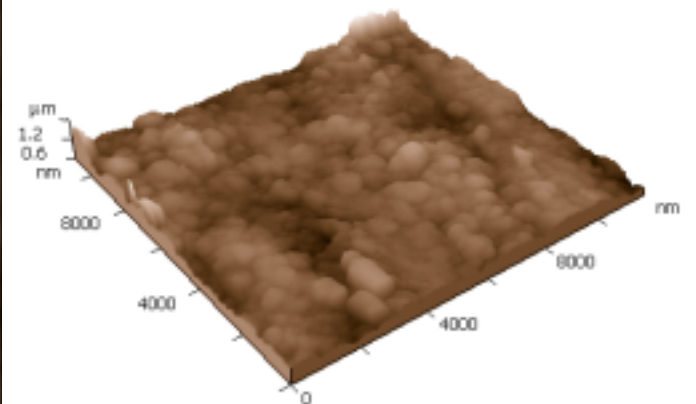


2. Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO₂ with acrylonitrile and subsequent polymerization



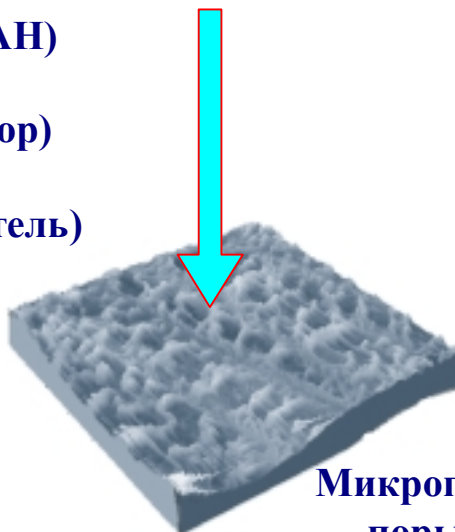
← 2D image

3D image



СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

акрилонитрил (АН)
+
АИБН (инициатор)
+
ск-СО₂ (растворитель)



Микропористый ПЭВП
поры 0.15÷0.45 μм

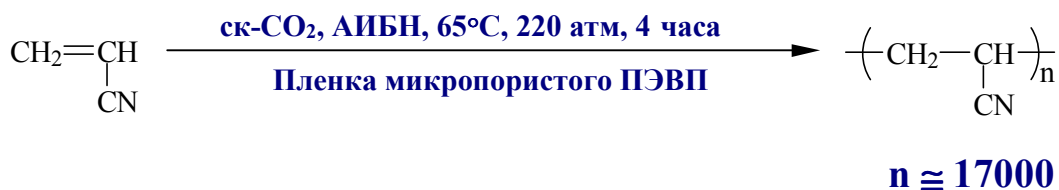
Стадии процесса:

1. Период набухания

Диффузия раствора АН и АИБН в ск-СО₂ в поры и
поверхностные слои пленки ПЭВП

35°C, 80 атм, 3 часа

2. Полимеризация АН



Массовая доля ПАН в ПЭВП

≈40 %

Стереорегулярность:

изо : синдио = 1.4 : 1.0

(изо : синдио = 1 : 1 для радикальной полимеризации
в Ar при 1 атм, 65°C и АИБН, как инициатора)

Возможно, из-за специфической изотактичности, ПАН
синтезированный в ск-СО₂, не растворим в ДМФА
("хороший" растворитель для ПАН) при $t < 50^\circ\text{C}$

ИОННО-ОБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТОГО ПЭВП

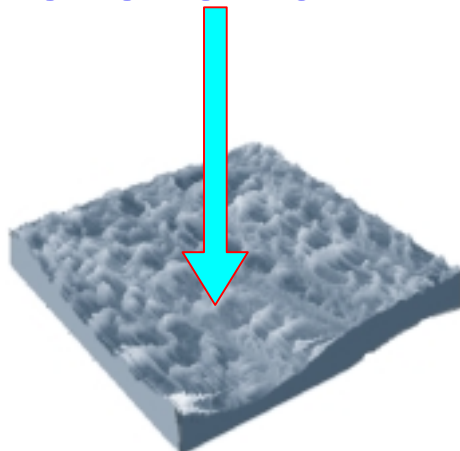
Акриловая кислота (АК)

+

АИБН

+

ск-СО₂ (растворитель)



Фазы процесса:

Микропористый ПЭВП

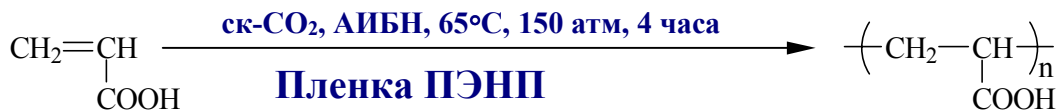
Поры 0.15÷0.45 мкм

1. Период набухания

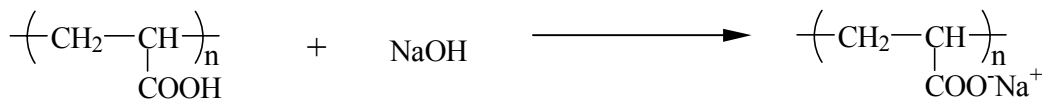
Диффузия раствора АК и АИБН в ск-СО₂ в поры и поверхностные слои пленки ПЭВП

35°C, 100 атм, 1 час

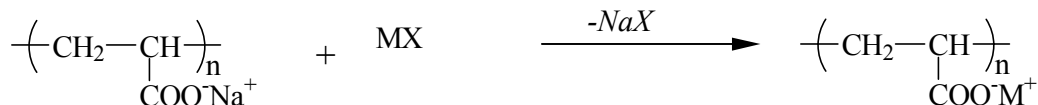
2. Полимеризация АК



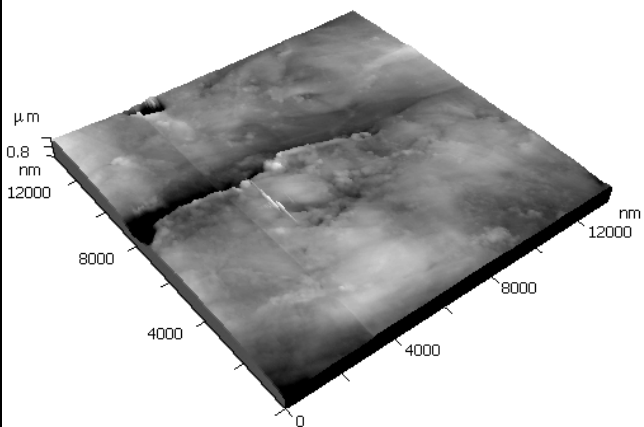
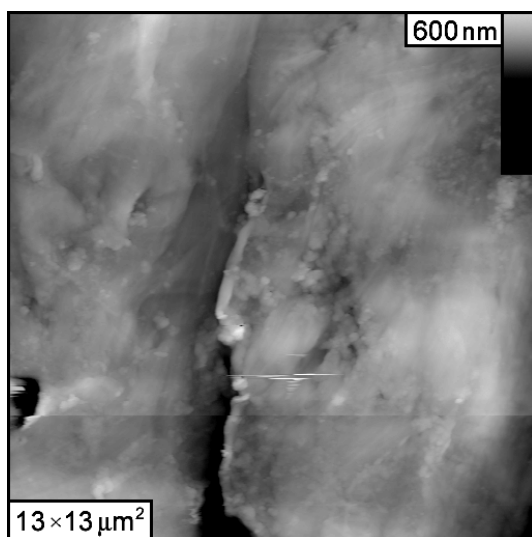
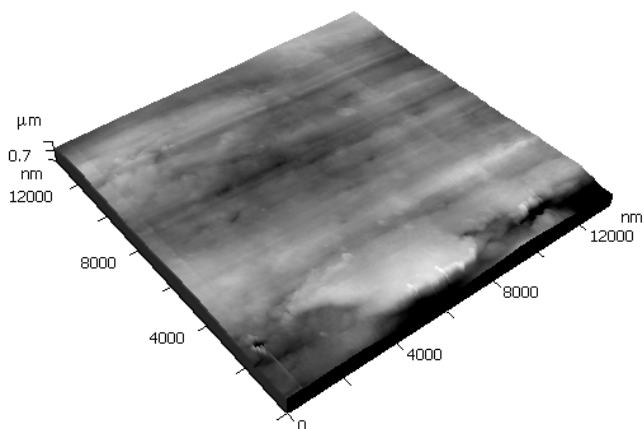
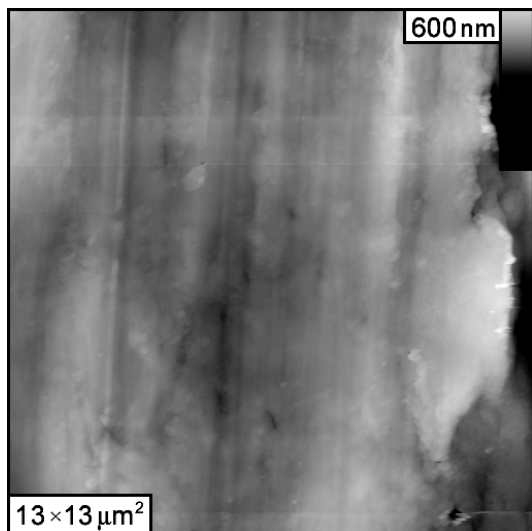
3. Получение солевой формы:



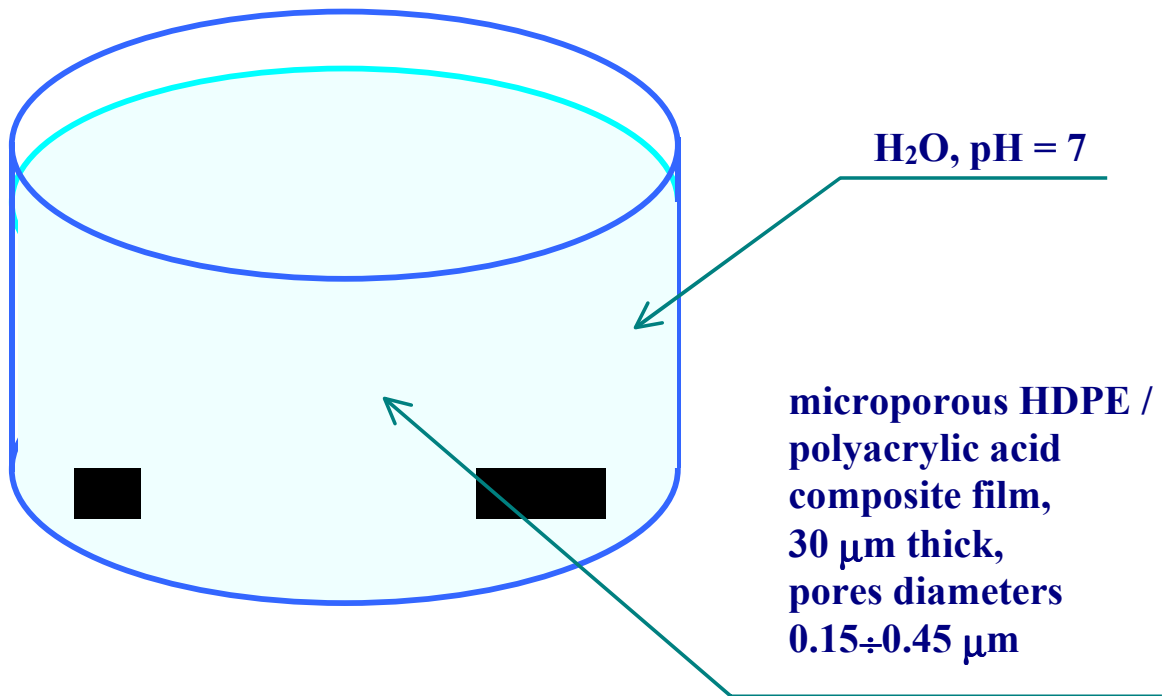
4. Замена металла



Microporous HDPE surface after impregnation in sc-CO₂ with polyacrylic acid

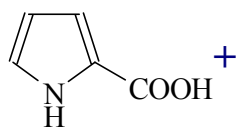


MICROPOROUS HDPE / POLYACRILIC ACID COMPOSITE: TEST OF RESISTANCE TO WATER



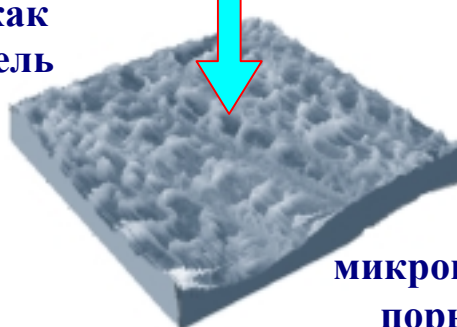
Extraction of polyacrylic acid (PAA) with water (12 days, 20° C) leads to ~10% weight loss. This shows more than enough resistance to water for converting of PAA to insoluble salt form. Therefore, ion exchanging membranes could be produced by treatment of composite films with water solution of the base.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТОГО ПЭВП И ПОЛИПИРРОЛА



+ ск- CO_2 как
растворитель

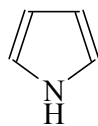
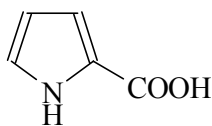
80÷100 °C, 120 атм, 5 ч



микропористый ПЭВП
поры 0.15÷0.45 μm

Процесс включает:

1. Декарбоксилирование

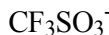
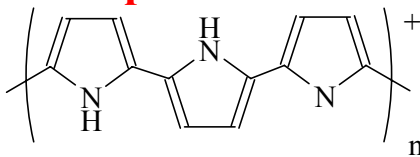
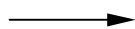
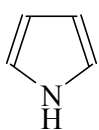


2-карбоксипиррол

пиррол

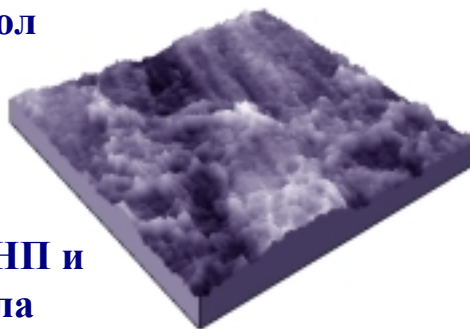
2. Полимеризация пиррола

в порах и на поверхности ПЭВП



пиррол

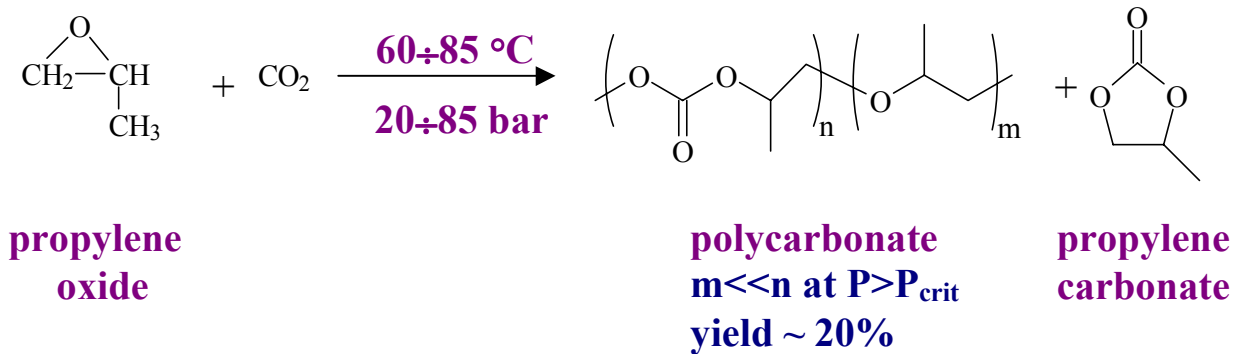
полипиррол



Композит ПЭВП и
полипиррола

Получены композиты с содержанием полипиррола в ПЭВП до 11.5% (масс.)

ALIPHATIC POLYCARBONATE



Propylene based polycarbonate is known to be effective tromb resistive material for medical and biological use, it is perspective as ships corpuses coating for plankton adherence protection and for many other purposes.