

Введение  
Сверхкритические флюиды отлично подходят для использования их в качестве растворителя, пластификатора или антирастворителя в процессах переработки полимеров: модификации полимеров, получении микропористой пены и полимерных композиционных материалов [1,2]. Наиболее часто используется в таких процессах сверхкритический диоксид углерод, так как он нетоксичен, негорюч, химически инертный, относительно недорог, так же его легко отделить от конечной продукции. Сверхкритический CO<sub>2</sub> является хорошим растворителем для многих неполярных (и слабо полярных) низкомолекулярных соединений [3]. Сверхкритический диоксид углерода кроме как растворителя может быть использован в качестве растворяющегося вещества в полимере. Растворение сверхкритического диоксида углерода в полимере приводит к значительному уменьшению вязкости расплава полимера в связи с увеличением его объема. Таким образом, он имеет огромный потенциал в качестве пластификатора в переработке полимеров, который обычно выполняется при высоких температурах. Метод, позволяющий получать композиционные частицы полимер-фармацевтическая субстанция с применением СКФ технологий, является метод PGSS (частицы из газонасыщенных растворов). К положительным качествам этого метода можно отнести: чистота получаемой продукции; полученные частицы имеют однородную форму с определенными физико-химическими свойствами; фармацевтическая субстанция не взаимодействует с органическим растворителем; возможность управлять составом и структурой композиционных частиц [4]. Математическая модель В работе [5] автором было проведено экспериментальное исследование растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000. В настоящей работе для моделирования применяется уравнение состояния Санчеса-Лякомбо: , (1) где – это приведенные температура, давление и плотность соответственно,  $g$  – количество заполненных узлов решетки. Приведенные параметры чистых веществ определяются следующим образом: (2) (3) (4) либо , (5) где это энергия взаимодействия, приходящаяся на один мономер, универсальная газовая постоянная, объем мономера в свернутом состоянии, молекулярная масса. Для системы, содержащей молекул, общий объем выражается как . Подстановка независимых переменных и в уравнение (1) позволяет найти приведенную плотность . Такое решение уравнения (1) соответствует условию минимума свободной энергии системы. Для смесей приведенные параметры определяются согласно правилам комбинирования соответствующих параметров чистых компонентов. Правило комбинирования для смеси основано на допущении, что объем молекулы каждого компонента сохраняется неизменным. Поэтому , (6) здесь и представляют доли объемов, заполненных молекулами. Оценку этих долей предпочтительно проводить на основе учета количества заполненных узлов для компонента в чистом состоянии, нежели в смеси. В явном виде доли выражаются

следующим образом, (7) либо, (8) где  $\phi_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента,  $n_i$  – количество узлов решетки, заполняемых  $i$ -м компонентом в чистом состоянии. Величина может быть получена из следующего соотношения (9) Принимается, что характеристическое давление смеси обладает свойством аддитивности, (10) в этом случае представляет долю объема, заполняемого молекулами  $i$ -го компонента в смеси, (11) либо, (12) где  $n_{ij}$  – количество узлов, заполненных молекулами  $i$ -го компонента в смеси: (13) Перекрестный член определяется как, (14) где  $\phi_i$  и  $\phi_j$  характеристическое давление  $i$  и  $j$  компоненты, соответственно,  $\chi_{ij}$  – параметр бинарного взаимодействия, который определяется как функция от температуры: (15) Параметры  $A_0$  и  $B_0$  находятся минимизацией отклонений экспериментальных данных от расчетных. Характеристическую температуру смеси получают из рассмотрения энергии взаимодействия ( $\epsilon_{ij}$ ) мономер - мономер в смеси: (16) где, (17) (18) Общее количество взаимодействующих пар в выделенном объеме смеси приравнивается сумме взаимодействующих пар в соответствующих выделенных объемах компонентов в чистом состоянии. С этой точки зрения, количество узлов решетки, заполненных  $g$ -мономерами в смеси определяются как, (19) где  $n_g$  – количество узлов решетки, занятых  $g$ -мономерами  $i$ -го компонента. Исходное уравнение Санчиса - Лякомба (1) вместе с указанными правилами комбинирования приводят к следующему выражению для химического потенциала (20) где  $X_1$  – это значение  $X$  при условии, либо (21) Выражение для химического потенциала второго компонента в смеси получается заменой в уравнении (1) индекса 1 на индекс 2. Условия равновесия между двумя фазами бинарной системы можно записать через равенство химических потенциалов компонентов в обеих фазах: (22), (23) где штрих и два штриха обозначают различные фазы. Химический потенциал можно представить величиной, зависящей лишь от плотности, которая в свою очередь зависит от  $T$ ,  $P$  и  $\rho$ . Плотность определяется решением уравнения (1). При рассмотрении фазового равновесия жидкость-жидкость для расчета химических потенциалов компонентов необходимо использовать плотность, которая соответствует максимальному корню уравнения (1). Плотности, удовлетворяющие условиям (22) и (23) образуют геометрическое место точек пограничной кривой (бинодали). Геометрическое место точек границы устойчивости системы (спинодали) соответствует решению следующего уравнения. (24) Для построения линий фазового равновесия в координатах давление-температура необходимо проведение обоих типов расчета. Такая линия очень удобна для определения температуры расслоения исходного полимерного раствора при постоянном давлении, а также давления расслоения при постоянной температуре. Оптимизация расчетной модели сводится к нахождению подгоночных параметров  $A_0$  и  $B_0$  в уравнении (2). Для этого проводится минимизация функции ошибок по растворимости сверхкритического флюида в полимере: (25) где  $N_{\text{экс}}$  – количество экспериментальных точек. Данной

математической моделью была описана и сравнена растворимость сверхкритического диоксида углерода в расплавленной ПЕГ 4000 (рис. 1). Характеристические параметры веществ взяты из литературных данных [6] и приведены в таблице 1. Таблица 1 - Характеристические параметры веществ [6]

Вещество	T*, К	P*, бар	$\rho^*$ , кг/м <sup>3</sup>	r CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub>	314,8	4388	1416	5,286
ПЕГ 4000	658	485	1182	300

Рис. 1 - Растворимость диоксида углерода в ПЕГ-4000: ■ - 313 ( $A_0=1.28$ ;  $B_0=0.135$ ), ▲ - 323 ( $A_0=1.25$ ;  $B_0=0.136$ ), ◆ - 333 ( $A_0=1.23$ ;  $B_0=0.137$ ); линии - расчет

Как видно из рисунка растворимость для системы CO<sub>2</sub>-ПЕГ4000 уравнением состояния Санчиса-Лакомба описывается адекватно. Получены эмпирические параметры математической модели  $A_0$  и  $B_0$ , которые необходимы для проектирования технологии и промышленного оборудования PGSS процесса.

Выводы Проведено математическое описание растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000 с применением уравнения состояния Санчеса-Лякомбо. Как видно из полученных результатов экспериментальных данные хорошо согласуются с расчётными кривыми.