

УДК 615.012.014

ГАЗОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСШИРЕНИЯ ИМПУЛЬСНОЙ СТРУИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА. СТРАТЕГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

А. В. Лазарев, П. А. Татаренко, К. А. Татаренко*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия*

*kiratatarenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2016 г.

На основе газодинамической модели расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа [1] разработана стратегия эксперимента по определению параметров конформационного перехода «клубок — глобула» полимерных цепей, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода. С учетом особенностей поведения CO₂ в околокритической области и изэнтропичности процесса расширения струи определены адекватные предложенной модели начальные условия в сопле, дизайн эксперимента (геометрия, размеры основных элементов установки, время действия импульсного клапана), обсуждаются возможные варианты проведения эксперимента и обработки его данных. В качестве примера приведены вычисления, выполненные для случая, соответствующего условиям экспериментов [2, 3].

К л ю ч е в ы е с л о в а: ван-дер-ваальсов газ, околокритическая область, импульсная струя, изэнтропичность течения, газодинамическая модель расширения.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде способов микрокапсулирования активного вещества в полимерный материал (например, RESS [4, 5] и RESS-N [6, 7]) основой процесса является конформационный переход «клубок — глобула» (коллапс) одиночной цепной молекулы полимера. По существу в этом случае микрокапсула представляет собой глобулу (более плотный по сравнению с клубком конформат) с захваченным в ее объеме активным веществом. Условия такого перехода зависят как от свойств самой макромолекулы, так и от свойств окружающей среды — температуры, растворителя и добавок (ко-растворитель или нон-растворитель). Изучение этого явления представляет как фундаментальный [8], так и практический интерес, который связан с оптимизацией технологических процессов микрокапсулирования. Традиционные экспериментальные исследования в обычных (некритических) растворах ограничены возможностью получения достаточно больших разбавлений, позволяющих полностью исключить объемную агрегацию глобул и выпадение их в осадок [8]. В этом отношении газодинамические струи являются уникальным инструментом, позволяющим достигать значительных разбавлений (на порядки) по сравнению с традиционными экспериментами, что позволяет изучать поведение практически одиночных молекул полимера. Струи могут использоваться для изучения переходов «клубок — глобула» любых полимеров, которые могут растворяться в СК флюидах. Причем параметры перехода каждого полимера будут зависеть как от растворителя, так и от ко-растворителей.

Однако определение параметров перехода «клубок — глобула» в экспериментах с импульсными струями [2, 3] сопряжено с длительным и трудоемким процессом варьирования большого числа начальных параметров эксперимента и нахождения такой их комбинации, которая позволяет фиксировать этот переход. Можно существенно упростить эту процедуру, первоначально разработав стратегию эксперимента. Целью опыта является получение зависимости расстояния l_0 от сопла до точки на оси струи, в которой происходит переход, от начальных условий эксперимента. Для определения параметров перехода — температуры $T_0(l_0)$ и концентрации нон-солвента $C_{\text{нон}}(l_0)$ в этой точке — необходима модель струи, связывающая значения температуры и концентрации нон-солвента в любой точке струи с начальными условиями. Под стратегией при этом подразумевается детальный план эксперимента, включающий на основе адекватной модели струи: 1) выбор оптимальных условий его проведения; 2) разработку дизайна экспериментальной установки и 3) выбор оптимального пути проведения. В зависимости от точности модели адекватность может подразумевать как качественное, так и количественное предсказание параметров расширяющейся струи. В настоящей статье на основе газодинамической модели расширения импульсной струи ван-дер-ваальсова газа [1] разработана стратегия эксперимента по определению зависимости температуры перехода «клубок — глобула» от концентрации нон-солвента в струях сверхкритического диоксида углерода. Под термином «ван-дер-ваальсов газ» понимается описание в рамках уравнения Ван дер Ваальса любого флюида, как газообразного, жидкого, так и сверхкритического. Хотя в силу предположения о модели газа («ван-дер-ваальсов газ») предсказания могут носить только качественный характер, основные черты схемы останутся такими же и в случае более точных уравнений состояния (например, Редлиха — Квонга или ван Лаара), которые будут использоваться в дальнейшем для обработки экспериментальных данных.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ РАСШИРЕНИЯ СТРУИ И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НИХ

Термодинамические следствия. Выбор условий проведения эксперимента

Основой предложенной модели расширения импульсной струи является задача о нестационарном изэнтропическом расширении сферически-симметричного облака ван-дер-ваальсова газа [1]. Предположение об изэнтропичности течения замыкает систему уравнений газовой динамики уравнением изэнтропы. Это уравнение включает зависящие в случае реальных газов от плотности ρ и температуры T изохорную теплоемкость $c_v = c_v(\rho, T)$ и термическое уравнение состояния $p = p(\rho, T)$. Здесь p , ρ и T — нормированные на критические значения давление, плотность и температура соответственно. В такой общей постановке возможно только численное интегрирование системы уравнений газовой динамики, и результат малополезен для обработки экспериментальных данных. В квадратурах интегрирование возможно лишь в некоторых специальных случаях термического уравнения состояния $p = p(\rho, T)$ при $c_v = \text{const}$. Однако известно, что $c_v = c_v(\rho, T)$ слабо зависит от плотности и температуры везде, кроме окрестности критической точки (околокритическая область), где она сильно возрастает [9, 10]. Это позволяет использовать предположение о постоянстве изохорной теплоемкости, которое накладывает *первое ограничение* на условия проведения эксперимента: изэнтропа

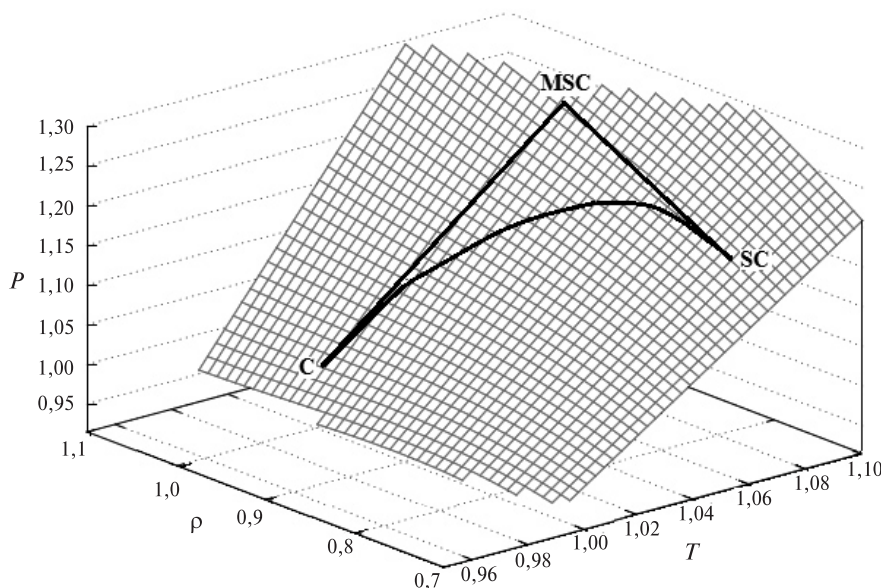


Рис. 1. Сверхкритический треугольник на фазовой диаграмме ван-дер-ваальсова вещества: С-критическая точка; SC-сверхкритическая точка; MSC — точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме

на диаграмме состояния в процессе расширения газа должна проходить вне околокритической области. В связи с этим возникает необходимость определения структуры этой области. Имеющиеся в литературе подходы в определении границ этой области весьма расплывчаты и поэтому малопродуктивны [11]. На наш взгляд, наиболее привлекателен подход [12, 13], основанный на представлениях о термодинамической устойчивости [14] и возрастании флуктуаций в околокритической области [15]. В этом случае ее структура представляется как сверхкритический треугольник на фазовой диаграмме с вершинами в критической (С), сверхкритической (SC) и точке максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме (MSC) и со сторонами: линией максимумов флуктуаций (С-MSC), линией локальных минимумов устойчивости (С-SC) и сверхкритической изотермой (SC-MSC). Для случая ван-дер-ваальсова газа треугольник приведен на рис. 1.

На рис. 2 приведена (p, T) -диаграмма состояния ван-дер-ваальсова газа с фрагментом кривой испарения (штриховая линия), рассчитанной по формуле Гомеса — Тодоса [16] (ошибка менее 1 %), критической изобарой (пунктирная линия) $p = 1$ ($T \geq 1$), сверхкритическими изобарой (штрихпунктирная линия) $p = p_{SC}(T \geq T_{SC})$ и изэнтропой I_{SC} , а также изэнтропами, соответствующими различным начальным условиям расширения: 1 — ($\bar{p}_0 = 80$ атм, $t_0 = 45$ °С), 2 — ($\bar{p}_0 = 95$ атм, $t_0 = 50$ °С) и 3 — ($\bar{p}_0 = 100$ атм, $t_0 = 40$ °С). Выбор таких начальных условий сделан для того, чтобы продемонстрировать возможные варианты, которые приводят к нарушению адекватности модели. При расчете изэнтроп c_v принимали равной 1 дж/г · К [17]. Соответственно $\delta = R/c_v = 0,1383$. Кроме того, в окрестности критической точки изображен прямоугольник $\{0,998 \leq T \leq 1,002; 0,992 \leq p \leq 1,008\}$, полностью перекрывающий область аномального поведения изохорной теплоемкости, часть которой лежит в докритической части диаграммы состояния ($p \leq 1$ и $T \leq 1$). Границы прямоугольника рассчитаны на основе мультипараметрического кроссовер-уравнения [9]. Структура этой области в контексте нашей работы не суще-

ственно, важно лишь, чтобы «экспериментальные» изэнтропы миновали ее. При расширении струи падают как давление, так и температура, изображающая (p, T) -точка на диаграмме состояния движется из начальной точки (p_0, T_0) вдоль изэнтропы вниз. Из рисунка видно, что кривая 2 пересекает сверхкритический треугольник, и это значит, что при таких начальных условиях предлагаемая модель струи не будет давать адекватного описания. Согласно кривой 3 в процессе расширения сверхкритический флюид при пересечении критической изобары ($p = 1$) переходит в жидкую фазу, которая также не описывается предложенной моделью. Кривая 1 не пересекает околкритической области, и соответствующие ей начальные условия расширения удовлетворяют *первому ограничению*.

Из рисунка можно сделать общий вывод, что удовлетворяющие первому ограничению точки (p_0, T_0) лежат на диаграмме состояния в области I, ограниченной слева сверхкритической изэнтропой I_{SC} и снизу сверхкритической изобарой $p = p_{SC}(T \geq T_{SC})$. То же самое относится к области II, ограниченной слева линией локальных минимумов устойчивости C-SC, снизу критической изобарой $p = 1 (T \geq 1)$,

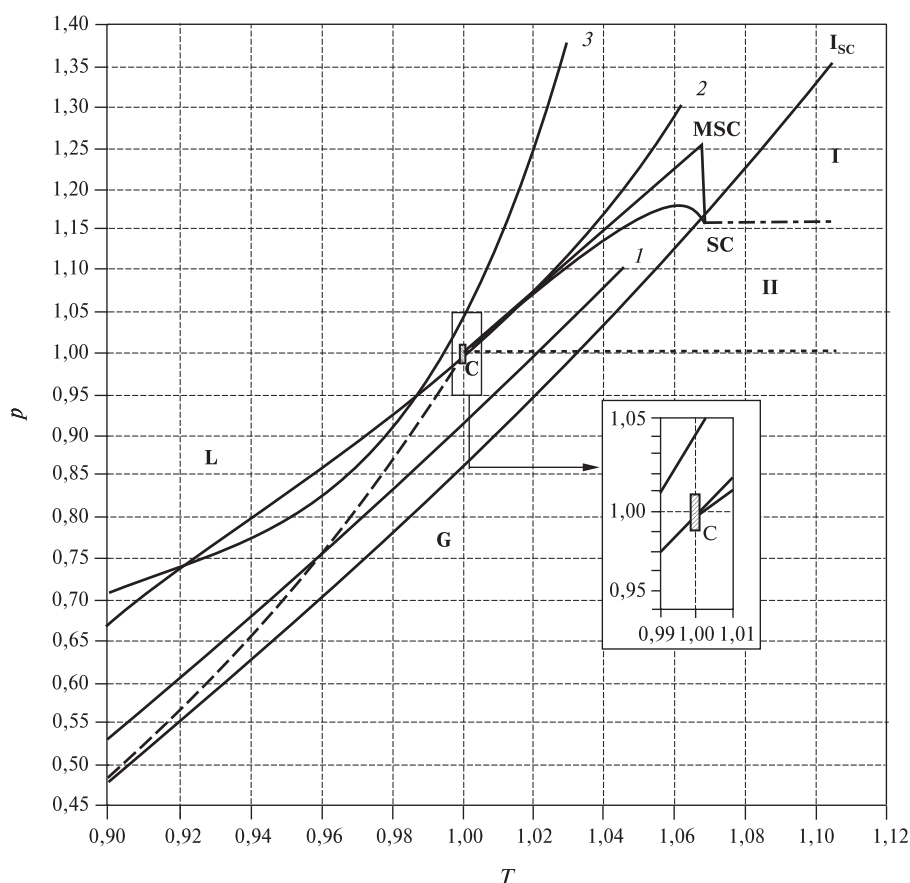


Рис. 2. (p, T) -диаграмма состояния ван-дер-ваальсова вещества с фрагментом кривой испарения (штриховая линия), критической изобарой (пунктирная линия), сверхкритической изобарой (штрихпунктирная линия), сверхкритической изэнтропой I_{SC} и изэнтропами:

1 — $(\bar{p}_0 = 80 \text{ атм}, t_0 = 45 \text{ }^\circ\text{C})$; 2 — $(\bar{p}_0 = 95 \text{ атм}, t_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C})$; 3 — $(\bar{p}_0 = 100 \text{ атм}, t_0 = 40 \text{ }^\circ\text{C})$. Заштрихованный прямоугольник в окрестности критической точки C — область аномального поведения изохорной теплоемкости

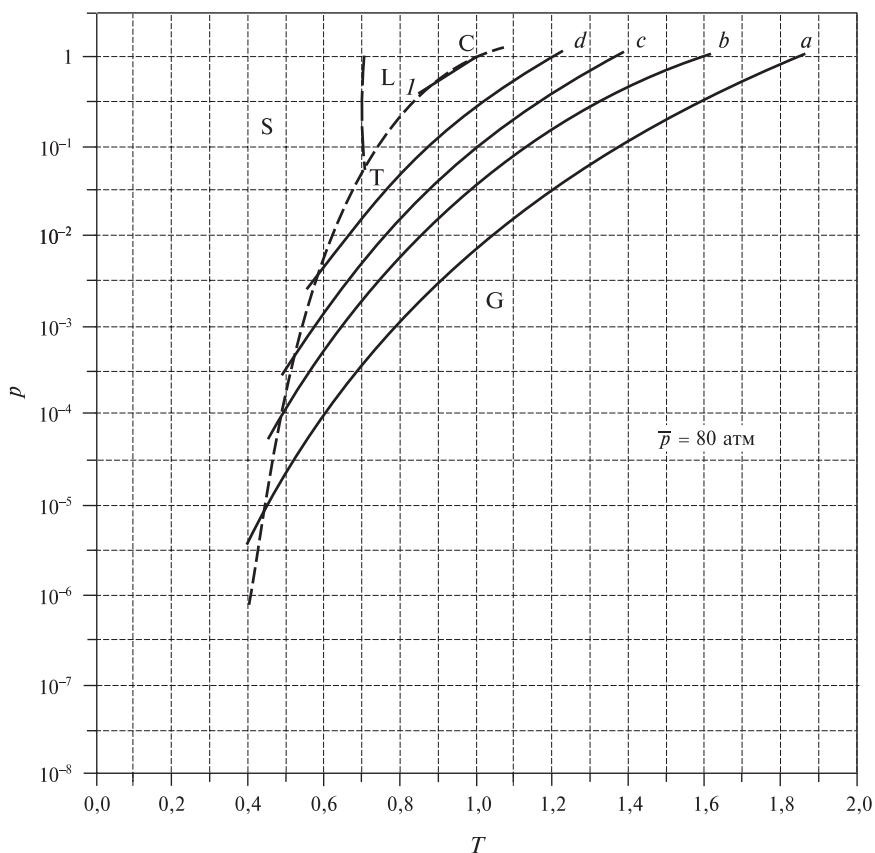


Рис. 3. (p, T) -диаграмма состояния ван-дер-ваальсова вещества с кривыми испарения, сублимации и плавления, а также изэнтропами, соответствующими начальному давлению $\bar{p}_0 = 80$ атм и разным температурам:

$$a - t_0 = 300 \text{ }^\circ\text{C}, b - t_0 = 200 \text{ }^\circ\text{C}, c - t_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}, d - t_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}; I - t_0 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

а сверху сверхкритической изобарой $p = p_{SC}$ ($T \geq T_{SC}$) (за исключением области аномального поведения изохорной теплоемкости в окрестности точки С).

Второе ограничение на условия проведения эксперимента связано с изэнтропичностью расширения струи. Из рисунка видно, что хотя кривая I и удовлетворяет первому ограничению, далее она пересекает линию испарения, т.е. в процессе расширения струи происходит конденсация, и условие изэнтропичности нарушается. В принципе, второму ограничению удовлетворяют все точки (p_0, T_0) , удовлетворяющие первому ограничению до момента пересечения в точке $T_{\text{кон}}(p_0, T_0)$ линии равновесия фаз. При этом, как видно из рис. 2, температура конденсации $T_{\text{кон}}(p_0, T_0)$ тем ниже, чем меньше начальное давление p_0 при заданной температуре T_0 и чем выше температура T_0 при заданном давлении p_0 . Поэтому в эксперименте разумно выбирать начальные давления p_0 и температуры T_0 из области II фазовой диаграммы. В этом случае экспериментально допустимый интервал температур $T_{\text{кон}} \leq T \leq T_0$ тем шире, чем выше T_0 .

Это наглядно иллюстрируется рис. 3, на котором приведены фазовая диаграмма CO_2 и изэнтропы, соответствующие начальному давлению $\bar{p}_0 = 80$ атм и разным температурам: $a - (t_0 = 300 \text{ }^\circ\text{C})$; $b - (t_0 = 200 \text{ }^\circ\text{C})$; $c - (t_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C})$; $d - (t_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C})$; $I - (t_0 = 45 \text{ }^\circ\text{C})$. Отметим, что сверхкритический треугольник вместе с изэнтропой

I ($t_0 = 45^\circ\text{C}$) в более высоком разрешении представлен на рис. 2. Кроме того, приведены кривая испарения ТС, рассчитанная по формуле Гомеса — Тодоса [15], кривая сублимации от тройной точки Т до температуры $T = 0,47$, рассчитанная по формуле, предложенной В.В. Алтуниным [18], а кривая плавления от тройной точки Т до критической С рассчитана по формуле, аппроксимирующей экспериментальные данные Клузиуса и др. [19].

ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ. ДИЗАЙН ЭКСПЕРИМЕНТА

Под дизайном мы будем подразумевать проектирование экспериментальной установки (геометрия, размеры) и определение допустимых значений параметров установки (в нашем случае длительность импульса), обеспечивающих адекватное описание предложенной моделью. На рис. 4 приведена схема эксперимента по определению параметров перехода «клубок — глобула» (температура и концентрация нон-солвента в точке перехода) при расширении импульсной струи раствора полимера в СК- CO_2 . Рассматривается следующая модель: газ из камеры сопла с давлением \bar{p}_0^0 и температурой \bar{T}_0^0 (параметры торможения) через сопло диаметром d расширяется в вакуумную камеру. Величины с чертой сверху являются размерными. Сопло на малый промежуток времени τ_0 открывается импульсным клапаном. Предполагается, что в момент закрытия клапана (считаем его начальным моментом расширения $t = 0$) на расстоянии \bar{l}_0 от среза сопла формируется газовый пакет в форме шара начального радиуса \bar{R}_0 с однородными распределениями плотности $\bar{\rho}_0$ и температуры \bar{T}_0 , центр которого движется с постоянной

скоростью $\bar{u}_0 = \sqrt{\frac{5k_B\bar{T}_0}{m_{\text{CO}_2}}}$ вдоль оси симметрии сопла (k_B — постоянная Больцмана,

а m_{CO_2} — масса молекулы CO_2). Одновременно происходит радиальное расширение газового пакета относительно этого центра. Начальный радиус \bar{R}_0 определяется температурой \bar{T}_0 , диаметром сопла d и временем действия импульсного клапана τ_0 [1]:

$$\bar{R}_0 = 53,55(\tau_0 d^2 \sqrt{\bar{T}_0})^{1/3} \quad (1)$$

Здесь $[\tau_0] = \text{с}$, а $[d] = \text{см}$. Для начальных условий, соответствующих кривым $a-d$ (рис. 3), решение уравнений газовой динамики [1] упрощается, и с ошибкой менее

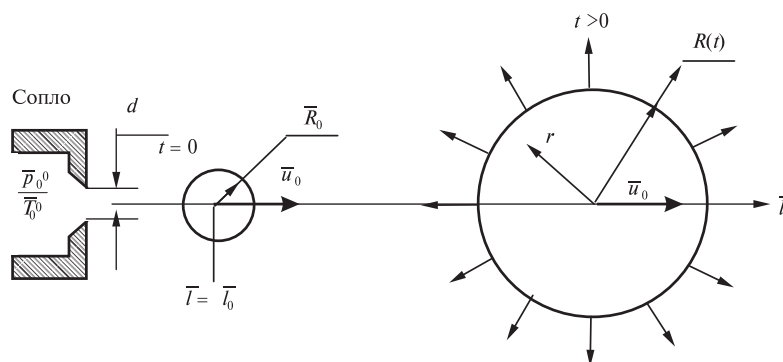


Рис. 4. Схема эксперимента

1 % вблизи точки конденсации плотность газа в центре газового пакета можно представить формулой

$$\rho(0, t) = \frac{\rho_0}{1 - \frac{1}{3}\rho_0} R^{-3}(t), \quad (2)$$

где $R(t)$ — радиус газового пакета в момент времени t . Входящие в (2) безразмерные величины — результат нормировки размерных величин на ρ_c , \bar{R}_0 и $\frac{\bar{R}_0}{(p_c/\rho_c)^{1/2}}$, соответственно. Время t связано с текущим радиусом газового пакета $R(t)$ соотношением [1]

$$\left(\frac{2B}{3\delta}\right)^{1/2} t = \int_1^{R(t)} (1 - x^{-3\delta})^{-1/2} dx,$$

$$\text{где } B = \frac{2}{3}(p_0 + 3\rho_0^2) \left(1 + 3\left(\frac{\delta + 1}{\delta}\right) \frac{1 - \frac{1}{3}\rho_0}{\rho_0}\right) - 12\rho_0, \text{ а } p_0 = \frac{\bar{p}_0}{p_c}.$$

На рис. 5 представлена зависимость $R(t)$ от t . Для выбранных начальных условий $\bar{p}_0 = 80$ атм и $\bar{t}_0 = 300$ °С ($\rho_0 = 0,2313$) $B = 80,78$. Давление и температура конденсации равны $p_{\text{con}} = 7,69 \cdot 10^{-6}$ и $T_{\text{con}} = 0,437$. Соответственно $\rho_{\text{con}} = 6,60 \cdot 10^{-6}$, и из (2) следует, что $R(t_{\text{con}}) = 33,62$. Из графика рис. 5 определяем $t_{\text{con}} = 2,18$. Скорость движения центра газового пакета равна $\bar{u}_0 = 7,355 \cdot 10^4$ см/с, а $(p_c/\rho_c)^{1/2} = 1,26 \cdot 10^4$ см/с. Тогда расстояние от точки формирования газового пакета \bar{l}_0 до

точки начала конденсации равно $\bar{l}_{\text{con}} = \bar{R}_0 \frac{\bar{u}_0}{(p_c/\rho_c)^{1/2}} t_{\text{con}} = 12,7\bar{R}_0$. В наших экспери-

ментах [2, 3] $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ с, $d = 0,1$ см, и следовательно, $\bar{R}_0 = 0,94$ см, а $l_{\text{con}} \cong 12$ см. Таким образом, в нашем случае верхней границей допустимых для экспериментальных измерений расстояний является $\bar{l}_{\text{con}}^{\text{max}} \cong 12$ см.

Нижняя граница этих расстояний определяется диаметром $d_{\text{тр}}$ мишени, на которую напыляется субстрат струи. Для ее определения необходимо рассмотреть распределение плотности CO_2 в газовом пакете в момент, когда его центр достигает мишени, расположенной на расстоянии l от среза сопла. Плотности остальных компонентов струи полагаются пропорциональными их начальному мольному долям и определяются исходным составом смеси (равномерное распределение). Распределение нормированной на значение в центре газового пакета ($r = 0$) плотности CO_2 в этот момент времени имеет вид [1]

$$\frac{\rho(r, t_l)}{\rho(0, t_l)} = \left\{ 1 - \left[\frac{r}{R(t_l)} \right]^2 \right\}^{1/8}, \quad (3)$$

$$\text{где } t_l = \frac{\bar{l} \left(\frac{p_c}{\rho_c} \right)^{1/2}}{\bar{R}_0 \bar{u}_0}.$$

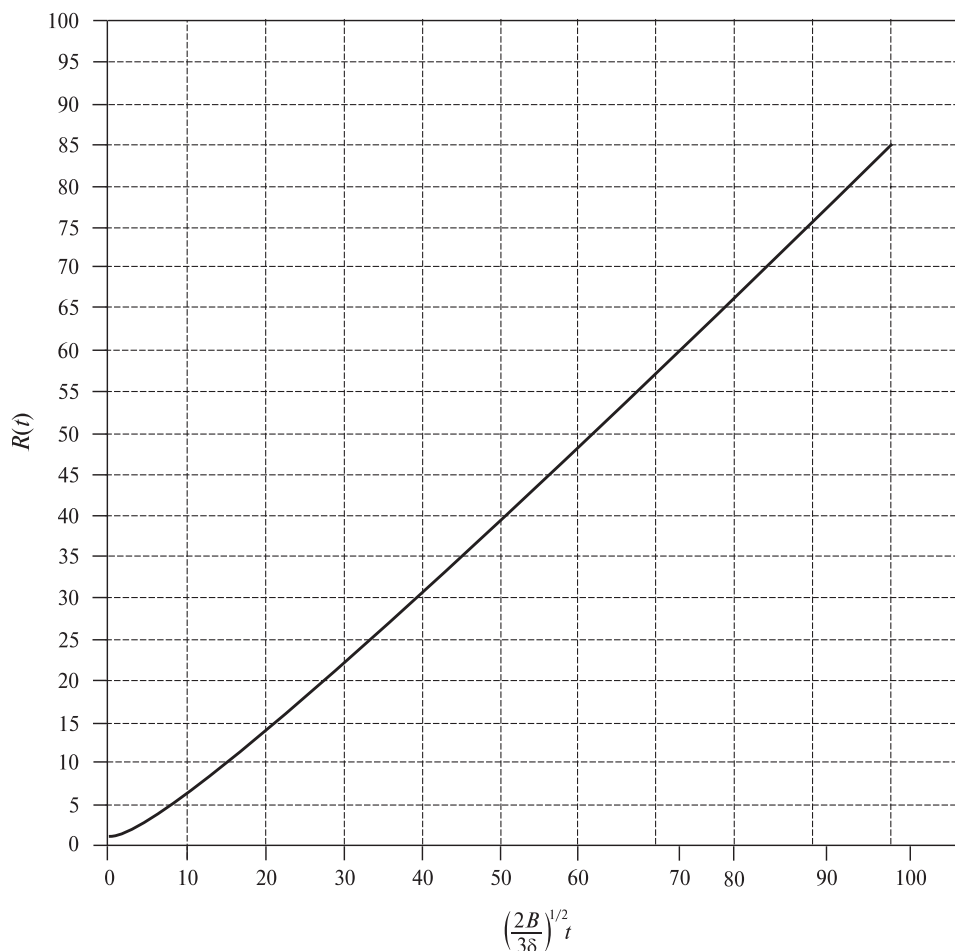


Рис. 5. Зависимость радиуса газового пакета $R(t)$ от времени его движения t

Строгий подход предполагает сканирование поверхностной плотности напыленных компонентов струи и учет радиального распределения (3) при обработке этих данных. Этой сложной процедуры можно избежать, если предположить, что с определенной точностью ε поверхностная плотность напыленных на мишени компонентов струи равномерна. Это требует с той же точностью равномерное распределение плотности (3) в пределах $r = 1/2 \cdot d_{tr}$. Из (3) следует, что максимальное расстояние от центра газового пакета $r_{tr}^{max} = r_{tr}^{max}(\bar{l}, \varepsilon)$, на котором падение относительной плотности не превышает ε , равно $r_{tr}^{max}(\bar{l}, \varepsilon) = [1 - (1 - \varepsilon)^\delta]^{1/2} R(t)$. Эта величина определяет максимально допустимый диаметр мишени $d_{tr}^{max} = 2d_{tr}^{max}(\bar{l}, \varepsilon)$, в пределах которого распределение поверхностной плотности напыленного материала с точностью ε можно считать равномерным.

На рис.6 приведена зависимость $r_{tr}^{max} = r_{tr}^{max}(\bar{l}, \varepsilon)$ для $\bar{p}_0 = 80$ атм и $\bar{t}_0 = 300$ °С при $\varepsilon = 0,01$. Из рисунка видно, что нижняя граница экспериментально допустимых расстояний определяется размером используемой мишени. Так, при диаметре мишени 3 мм нижней границей рабочего интервала будет расстояние 1 см от среза сопла.

Следует отметить, что использованное выше предположение о равномерности распределения плотности компонентов струи CO_2 является упрощенным. В общем

случае требуется рассмотрение системы уравнений газовой динамики для смеси, что значительно усложняет задачу. Однако во многих случаях, и в нашем [2, 3], в частности, такой упрощенный подход обоснован, поскольку исходная концентрация тяжелого компонента струи (полимер) мала, а массы частиц второго компонента (нон-сольтвент, C_2H_5OH) и рабочего тела струи (CO_2) мало отличаются. Это не приводит к существенным отклонениям течения такой смеси от течения чистого CO_2 . В этом случае концентрация каждого компонента струи составляет начальную мольную долю от концентрации CO_2 в любой точке рабочего интервала \bar{l} .

В рассматриваемом случае $\bar{p}_0 = 80$ атм и $\bar{t}_0 = 300$ °C температура в центре газового пакета при пролете им рабочего интервала $2 \text{ см} \leq \bar{l} \leq 12,3$ см меняется согласно энтропии $T(0, \bar{l}) = T_0 R^{-3\delta}(t)$ и падает от $\cong 45$ °C при $\bar{l} = 2$ см до $\cong -140$ °C на расстоянии

12,3 см. При этом плотность CO_2 меняется как $\rho(0, \bar{l}) = \frac{\rho_0}{1 - 1/3 \cdot \rho_0} R^{-3}(t)$ и падает от $3,55 \cdot 10^{-3}$ г/см³ до $6,60 \cdot 10^{-6}$ г/см³, соответственно.

Целью эксперимента по установлению параметров перехода «клубок — глобула» полимерной цепи является определение зависимости температуры перехода T_0 (температура Флори) от концентрации нон-сольтвента, которая, согласно сказанному

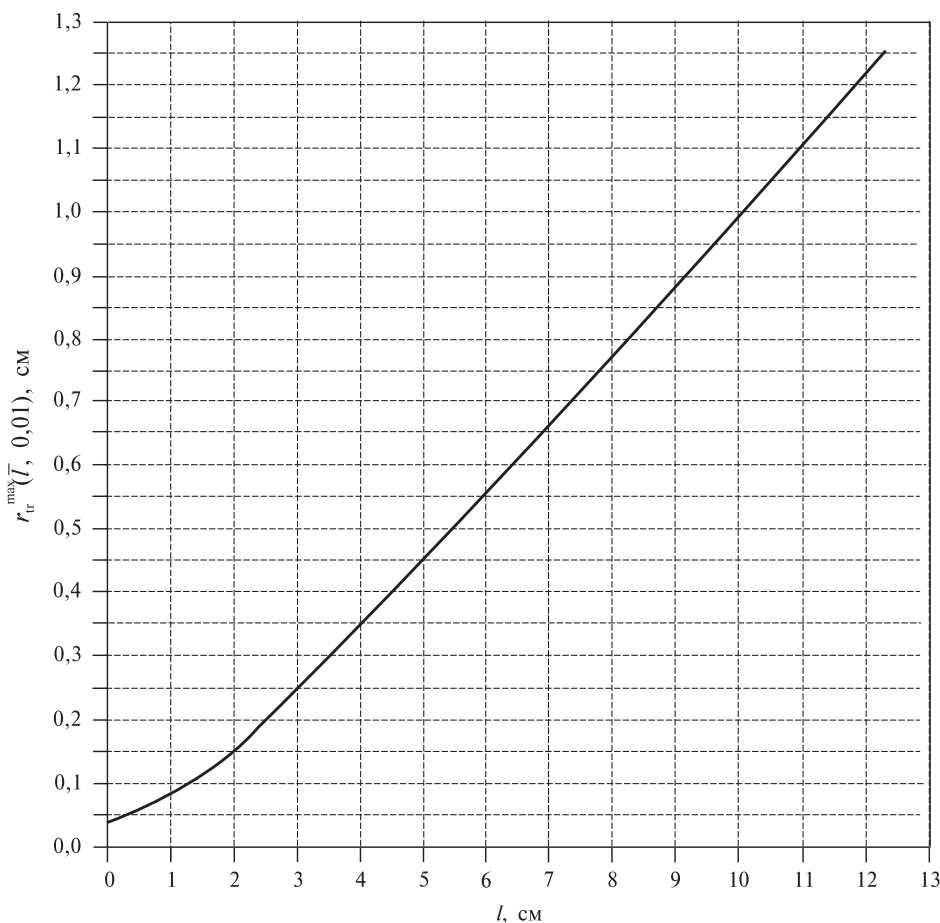


Рис. 6. Зависимость $r_{tr}^{\max}(\bar{l}, 0,01)$ от \bar{l} при $\bar{p}_0 = 80$ атм и $t_0 = 300$ °C

выше, равна $C_{\text{нон}}(\bar{l}) = \alpha_{\text{нон}}^0 \rho(0, \bar{l})$, где $\alpha_{\text{нон}}^0$ — начальная мольная доля нон-сольвента. По предположению, распределения температуры и плотности CO_2 в рабочем интервале расстояний l не зависят от концентрации нон-сольвента, поэтому при заданных \bar{p}_0 и \bar{T}_0 единственными варьируемыми в эксперименте параметрами будут начальная мольная доля нон-сольвента $\alpha_{\text{нон}}^0$ и расстояние \bar{l} . В этом случае имеется две возможности определения точки перехода l_0 . Первая: фиксируется начальная концентрация нон-сольвента $\alpha_{\text{нон}}^0$ и на расположенную на расстоянии \bar{l} от сопла мишень напыляется субстрат струи. Затем визуально с помощью электронного микроскопа определяется композиционный состав субстрата (клубки или глобулы). При необходимости расстояние \bar{l} меняется вплоть до нахождения двух соседних точек, в одной из которых \bar{l}_c наблюдаются в основном клубки, а в другой l_g — глобулы. Точка перехода лежит в интервале $\bar{l}_c < l_0 < l_g$. Вторая: фиксируется расстояние \bar{l} , а меняется $\alpha_{\text{нон}}^0$ вплоть до визуализации в точке \bar{l} момента перехода. В первом случае, если в некоторой точке мы наблюдаем клубки, то точка перехода будет лежать на более далеком расстоянии, где температура и концентрация нон-сольвента ниже, и наоборот. Во втором случае, если на некотором расстоянии от среза сопла наблюдаются клубки, то следует снижать начальную мольную долю нон-сольвента до визуальной фиксации в этой точке глобул, а если наблюдаются глобулы, то ее следует повышать до появления клубков. Если определить точку перехода «клубок — глобула» при данных начальных условиях (\bar{p}_0, \bar{T}_0) не удастся, то следует менять начальные условия и повторять описанные процедуры снова.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье на основе модели ван-дер-ваальсова газа [1] разработана стратегия эксперимента по определению параметров перехода «клубок — глобула» в импульсных струях реального газа (сверхкритического CO_2). Газодинамическая часть модели представлена автотомельным решением задачи о нестационарном расширении сферически-симметричного облака [1]. Обе модели не являются точными, но качественно верно описывают характерные черты рассматриваемого явления, и разработанная схема построения стратегии эксперимента может быть использована и в других случаях, более точно описывающих струи сверхкритического CO_2 , например, квазистационарные струи с более точными термическими уравнениями состояния.

На основе термодинамической части модели выбираются оптимальные начальные условия эксперимента (давление и температура), удовлетворяющие основным допущениям модели — постоянству изохорной теплоемкости и условию изэнтропического расширения струи.

Газодинамическая часть модели используется для разработки дизайна, обеспечивающего адекватное описание эксперимента предложенной моделью, — определения размеров основных элементов экспериментальной установки (диаметры сопла и мишени для напыления, допустимые интервалы рабочих расстояний «срез сопла — мишень») и допустимых значений параметров установки (время действия сопла).

Наряду с этим газодинамическая часть модели позволяет установить также варьируемые параметры эксперимента (либо начальная мольная доля нон-сольвента при фиксированном положении мишени для напыления, либо положение мишени при фиксированном значении начальной мольной доли) и прогнозировать варианты их возможного изменения.

Для других сверхкритических флюидов схема расчета требует использования соответствующих калорического и термического уравнений состояния.

Часть работы, посвященная методике эксперимента, выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-33-00017-П. Газодинамическая часть работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-08-00576-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев А.В., Татаренко К.А. СКФ-ТП. 2016. Т. 11. № 1. С. 59.
2. Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 3. С. 66.
3. Татаренко К.А., Лазарев А.В. СКФ-ТП. 2015. Т. 10. № 4. С. 4.
4. Tom J.W., Debenedetti P.G. J. of Aerosol Sci. 1991. Vol. 22. № 5. P. 555.
5. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.D. Fluid Phase Equil. 1993. Vol. 82. P. 311.
6. Matsuyama K., Mishima K., Hayashi K.-I., Ishikawa H., Matsuyama H., Harada T. J. Appl. Polymer Sci. 2003. Vol. 89. P. 742.
7. Mishima K., Matsuyama K., Tanabe D., Yamauchi S., Young T.J., Johnston K.P. AIChE J. 2000. Vol. 46. No. 4. P. 857.
8. Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. УФН. 1979. Т. 127. Вып. 3. С. 353.
9. Sun L., Kiselev S.B., Ely J.F. Fluid Phase Equil. 2006. Vol. 233. P. 204.
10. Abdulagatov I.M., Polikhronidi N.G., Batoryova R.G. J. Chem. Thermodynamics. 1994. Vol. 26. P. 1031.
11. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. УФН. 2012. Т. 182. № 11. С. 1137.
12. Николаев П.Н. Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43.
13. Николаев П.Н. Вестник Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3.
14. Семенченко В.К. Chem. Eng. 1966. Vol. 10. No. 4. P. 471.
15. Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A. J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. № 3. P. 1341.
16. Gomes-Nieto M., Thodos G. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1978. Vol. 17. № 1. P. 45.
17. National Institute of Standards and Technology. USA. NIST Chemistry WebBook.
18. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. С. 64.
19. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокси углерода. М.: Атомиздат, 1965. С. 106.

GASDYNAMIC MODEL OF EXPANSION OF THE PULSE JET OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. THE STRATEGY OF EXPERIMENT

A.V. Lazarev, P.A. Tatarenko, K.A. Tatarenko

Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

On the basis of gasdynamic model of impulse jet expansion of a van der Waals gas a strategy experiment on determination of parameters of the transition «coil —globule» of polymer chain in supercritical carbon dioxide was developed. In view of the CO₂ behavior in the near-critical region and isentropic process conditions of expansion correspond to the model was determined. Experimental design (geometry and dimensions of the basic elements of the installation, the duration of the impulse valve) was developed. Possible variants of the experiment and its data processing were discussed.

Key words: van der Waals gas, near-critical region, pulse supersonic jet, isentropic expansion, gasdynamic model of the expansion.