

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ МЕДИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Т.Р. Билалов — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ». ORCID: 0000-0001-6970-4717. Эл. почта: t.bilalov@yandex.ru (для переписки)

А.Д. Державина — ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ». Эл. почта: a.d.sabirova@yandex.ru

©2025 г. Поступила в редакцию 28.12.2024 г. Прошла рецензирование 25.01.2025 г. Принята к публикации 25.01.2025 г.

Определена растворимость ряда солей меди (карбоната, ацетата, бензоата и тиоцианата) в среде сверхкритического диоксида углерода при 308—328 К и 10—30 МПа. Полученные результаты описаны с применением уравнения состояния Пенга—Робинсона и правила смешения Мухопадхьяи Рао. Полученные результаты необходимы для разработки технологических подходов к проведению процесса импрегнации полимерных материалов и создания композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: соли меди, сверхкритический флюид, сверхкритический диоксид углерода, бензоат меди, ацетат меди, карбонат меди, тиоцианат меди, полимерные композиционные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Для развития авиационной промышленности необходимы материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками, такими как прочность, легкость и устойчивость к экстремальным условиям. На сегодняшний день основными задачами в авиастроении являются снижение эксплуатационных расходов и массы, а также продление срока службы элементов конструкций летательных аппаратов (ЛА) [1]. Правильный выбор материалов является решающим фактором при проектировании ЛА. Исследователи по всему миру работают над оптимизацией свойств материалов с целью улучшения механических свойств, снижения массы, повышения коррозионной стойкости и устойчивости к повреждениям и, как следствие, улучшением показателей топливной эффективности, дальности полета и полезной нагрузки ЛА [2].

В настоящее время в авиастроении имеется устойчивая тенденция на замену традиционных материалов, в первую очередь металлов, на полимерные композиционные материалы (ПКМ), спрос на которые быстро растет [3]. ПКМ представляют собой искусственно созданные неоднородные сплошные материалы, состоящие из двух или более компонентов с сохранением индивидуальности каждого. В большинстве случаев компоненты можно разделить на матрицу, или связующее (например, смолы различных видов) — компонент, обладающий непрерывностью по всему объему, и включенные в нее армирующие элементы (наполнитель — углеродные волокна, стеклянные волокна, базальтовые волокна) [4]. Возможности ПКМ чрезвычайно широки благодаря разнообразию используемых полимеров и наполнителей, смесей

композитов на их основе и методов их получения и дальнейшей модификации [5].

ПКМ обладают рядом важных для авиастроения преимуществ: высокая удельная прочность, способность к управлению конструкцией, образование изделий практически любой геометрии, легкость сочетания с разными материалами. При их широком использовании создаются и уже выпускаются серийно новые образцы авиационной техники. Применение композиционных материалов предпочтительно при разработке некоторых военных и коммерческих самолетов, а также беспилотных ЛА [6].

Однако есть и слабые стороны ПКМ, применяемых в авиастроении: например, низкие ударопрочность и электропроводность и др. Для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик проводится модифицирование, позволяющее улучшить их прочность, упругость, электрические свойства, повысить стойкость к биодеструкции, понизить стоимость самих материалов и их переработки. Перспективной является обработка полимеров с целью их модифицирования с применением сверхкритических (СК) флюидных технологий [7], например импрегнация в СК-флюиде, хорошо изученная и широко используемая в исследовательской и промышленной практике [8].

Применение метода СК-импрегнации для улучшения функциональных свойств полимерных материалов, в том числе для материалов с улучшенными трибологическими и водоотталкивающими свойствами, а также антимикробных упаковочных пленок, рассмотрено в обзоре [9].

Повысить эксплуатационные свойства изделий из ПКМ можно за счет использования биоцидных наполнителей. Такими свойствами обладают, например, наночастицы меди, серебра, кадмия и их оксидов. В данной работе предлагается введение в ПКМ различных солей меди, как более дешевым, но, вместе с тем, не менее эффективным аналогом препаратов, содержащих серебро.

Введение металлов в полимеры и материалы на их основе обычно выполняется в несколько этапов. Металлоорганические комплексы сначала растворяют в СК-СО₂, затем происходит насыщение полимера полученным раствором, после чего металлы восстанавливают в потоке водорода [8]. Таким способом были получены образцы фторполимеров [10], мембран [11] и полиэтилена высокого давления [12], пропитанных соединениями европия и палладия. Палладий также наносили на мезопористый кремнезем SBA-15 при 17 МПа и 80 °С в течение 8 ч в соответствии с процедурой, описанной в работе [13]. В среде СК-СО₂ были получены композиты, содержащие соединения платины [14] и металлизированные никелем [15, 16]. Композитный материал, обладающий выраженными антибактериальными свойствами, был получен пропиткой поликарбоната растворенным в этаноле нитратом серебра в среде СК-СО₂ [17, 18]. Также пропиткой соединениями серебра, растворенными в СК-СО₂, получены волокна кевлара [19], полиэфирные пленки [20] и полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы [21] для биомедицинского применения.

Анализ влияния растворимости соединения-предшественника в СК-СО₂ на возможность модифицирования ПКМ был проведен ранее в работе [22] на примере ацетилацетонана меди. Установлено, что, несмотря на принципиальную осуществимость импрегнации в среде СК-флюида с целью придания ПКМ биоцидных и электропроводящих свойств, необходимо дополнительно изучение растворимости соединений меди в СК-СО₂ в интересующих нас интервалах термодинамических параметров. Проведенное в работе [22]

сравнение значений растворимости ацетилацетоната меди с литературными данными показало корректность результатов, получаемых на разработанной нами установке. Эти данные легли в основу разрабатываемого нами процесса модифицирования ПКМ, а также определило направления дальнейших исследований с целью повышения его эффективности.

Для определения методики импрегнации важным является этап растворения исследуемого вещества в СК-флюиде, например в СК-СО₂. Во-первых, необходимо определить, какие соединения меди имеют достаточно высокую растворимость в СК-СО₂. Во-вторых, необходимо определить зависимость растворимости от температуры и давления флюида. В работе [23] экспериментально показано наличие явления так называемого кроссовера растворимости, при котором с ростом давления происходит изменение знака ее производной по температуре. Для исследованных в данной работе веществ при давлениях выше первой и ниже второй кроссоверной точки наблюдается снижение растворимости исследуемого вещества во флюиде с ростом температуры. Знание положения второй точки кроссовера, а также разницы в растворимости на изотермах позволит определить, в каких случаях импрегнацию ПКМ можно проводить за счет выпадения соединений меди из их растворов в СК-СО₂ путем резкого сброса давления при высоких начальных значениях P и T (выше точки кроссовера), а в каких — путем повышения температуры при низких начальных значениях P и T (ниже точки кроссовера). В обоих случаях снижение растворяющей способности СК-СО₂, должно приводить к выделению растворенных соединений из раствора.

В работе изучена растворимость солей меди — карбоната, ацетата, бензоата и тиоцианата — в сверхкритическом диоксиде углерода в интервале температур 308—328 К при давлениях 10—30 МПа. Полученные результаты позволяют определить термодинамические параметры СК-СО₂, необходимые для определения метода пропитки ПКМ изученными соединениями меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использованы следующие соли меди (поставщик — «ООО Химкрафт», г. Калининград):

1. Карбонат меди(II) основной $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (квалификация ч.д.а.);
2. Ацетат меди(II) моногидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч.д.а.);
3. Бензоат меди(II) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (квалификация х.ч.);
4. Тиоцианат меди(I) CuSCN (квалификация х.ч.).

Диоксид углерода с чистотой 99,0 % приобретен у компании Техгазсервис (Россия).

Ранее в работе [22] нами была отработана методика изучения растворимости соединений меди на примере ацетилацетоната — одного из немногих соединений, содержащих медь, для которого в литературе имеются данные по растворимости в СК-СО₂. Исследование растворимости выбранных соединений меди проводили на экспериментальной установке циркуляционного типа, созданной на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы, представленной на рис. 1.

В установке реализован динамический режим исследования растворимости при температурах до 100 °С и давлениях до 40 МПа. В экстракционную ячейку

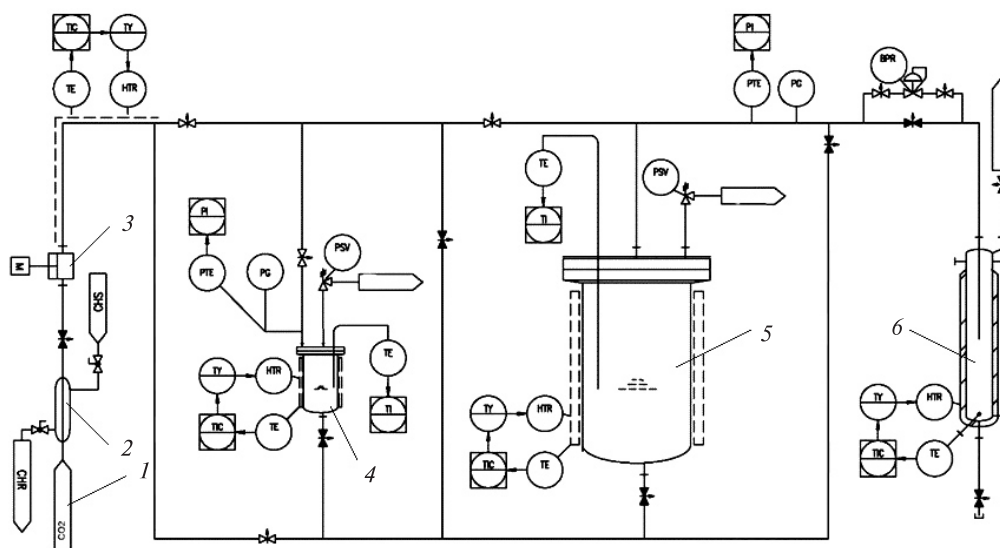


Рис. 1. Схема экспериментальной установки циркуляционного типа:

1 — баллон с CO_2 ; 2 — холодильник-конденсатор; 3 — жидкостной насос; 4 — нагреватель; 5 — ячейка с растворимым веществом; 6 — сепаратор

(5) объемом 0,1 л помещается навеска исследуемого вещества. CO_2 из баллона (1) проходит через холодильник-конденсатор (2), где охлаждается до температуры $+0,5^\circ\text{C}$, переходит в жидкое состояние и насосом (3) (максимальная производительность по жидкости 30 мл/мин) подается в нагреватель (4), где нагревается до заданной температуры, достигает СК-состояния и поступает в ячейку (5), содержащую исследуемое вещество. СК- CO_2 растворяет часть вещества, после чего смесь поступает в сепаратор (6). В сепараторе, из-за перепада давления, растворенное вещество осаждается на дне, а газообразный диоксид углерода выводится через выпускное отверстие в верхней части сепаратора в атмосферу.

После прохождения через систему достаточного количества CO_2 ячейка (5) перекрывается впускным и выпускным вентилями, и CO_2 выводится в атмосферу. Концентрацию растворенного вещества рассчитывают по разнице между его начальной и конечной массами и количеству СК- CO_2 , участвовавшего в процессе.

Контроль давления в системе осуществляют с помощью датчика, погрешность которого составляет 0,5 % от полной шкалы. Полученные данные передаются управляющему устройству, регулирующему работу насоса (3). Давление поддерживают с предельным отклонением от заданной величины $\pm 0,025$ МПа. Расход CO_2 регулируют насосом и измеряют кориолисовым массовым расходомером (максимальный измеряемый расход 2 г/мин, погрешность измерения/регулирования 0,25 % от полной шкалы). Температуру в системе поддерживают с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. При варьировании температуры и давления диапазон массовых расходов СК- CO_2 остается неизменным. Для основных измерений он был выбран таким, чтобы концентрация растворенного вещества оставалась постоянной.

Эксперименты по определению растворимости проводили при 308–328 К и давлениях 10–30 МПа.

Полученные ранее в работе [22] на описанной выше установке данные по растворимости $\text{Cu}(\text{асас})_2$ показали хорошее согласие с экспериментальными данными, имеющимися в литературе: расхождение не превысило 7%. Это позволило нам использовать данную методику для исследования растворимости других солей меди — карбоната, ацетата, бензоата и тиоцианата.

Методика расчета

Для описания растворимости солей меди в СК- CO_2 была использована модель, предложенная в работе [24] и позволяющая описывать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидных средах. Максимальную неопределенность результатов описания рассчитывали в соответствии с ГОСТ 34100-2017 [25, 26].

Согласно этой модели, максимальная мольная доля вещества в сверхкритическом флюидном растворителе (растворимость) описывается выражением:

$$y = \frac{P_v^i}{P\Phi_i} \exp\left[\frac{v_i}{RT(P - P_v^i)}\right], \quad (1)$$

или

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{P_v^i}{P}\right) - \ln(\Phi) + \frac{P_v^i}{RT}, \quad (2)$$

где y — концентрация (мольная доля) вещества в насыщенном растворе; P_v — давление насыщенных паров растворяемого вещества при температуре T ; P — давление в системе; Φ — коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде; v_i — приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества; R — универсальная газовая постоянная.

Коэффициент летучести растворяемого вещества во флюидной фазе может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе было использовано двухпараметрическое уравнение состояния Пенга—Робинсона, широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах «вещество— СК-флюид»:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{V^2 + 2b_iV - b_i^2}, \quad (3)$$

где

$$a_i(T) = \left\{1 + (0,37464 + 1,5422w_i - 0,26992 w_i^2)[1 - (T/T_{кр})^{0,5}]\right\}^2 \quad (4) \text{ Это так?}$$

a_i , b_i — константы уравнения Пенга—Робинсона для исследуемых веществ; $a_i(T)$ — поправка на температуру; w_i — фактор ацентричности вещества.

Это же уравнение может быть записано в кубической форме:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (5)$$

где z — коэффициент сжимаемости; $A = aP/(RT)^2$, $B = bP/RT$.

Величины a и b для смеси B определяют в соответствии с правилом смешения Мухопадхьяи и Рао [27]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}, \quad b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}, \quad b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}.$$

где y_i и y_j — мольные доли соответственно i - и j -го компонентов смеси в любой из равновесных фаз; m_{ij} — эмпирический коэффициент бинарного взаимодействия, учитывающий особенности парного взаимодействия разнородных молекул (определяется в рамках правила смешения Мухопадхьяи и Рао [27]).

Величина параметра m_{ij} может быть получена при фиксированной температуре путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных точек:

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i^{\text{расч}} - y_i^{\text{эксп}}}{y_i^{\text{эксп}}} \right)^2}, \quad (6)$$

где n — число экспериментальных точек на изотерме.

Окончательное выражение для коэффициента летучести растворяемого вещества согласно [24] выглядит следующим образом:

$$\ln(\Phi) = (z-1)B_i - \ln(z-B) - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} (A_1 + A_2 - B_1) \ln\left(\frac{z+2,414B}{z+0,414B}\right). \quad (7)$$

При описании растворимости исследуемых соединений в СК-СО₂ в качестве подгоночного параметра в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия использовали давление насыщенных паров $P_{\text{п}}$. Это позволило существенно повысить точность описания растворимости для случаев, когда экспериментальное значение давления насыщенных паров на исследуемой изотерме неизвестно. Целесообразность такого решения была обоснована ранее в работе [24].

При описании растворимости солей меди сложность заключается в определении параметров их критической точки. В рамках выбранного ранее подхода [28] параметры критической точки соединений определяют как сумму произведений соответствующих параметров в расчете на мольные доли компонентов соединения меди. Несмотря на отсутствие теоретического обоснования и имеющиеся очевидные возражения, в данном случае такой подход позволил получить качественное описание результатов эксперимента. В свою очередь параметры критической точки меди представлены в работе [29], а параметры критической точки входящих в состав солей анионов определяли по методу групповых вкладов Джобэка, представленного в работе [30] и являющегося более точной модификацией метода групповых вкладов Лидерсона. Полученные таким методом и использованные при описании растворимости значения параметров исследованных солей меди и их составляющих представлены в табл. 1; в табл. 2 приведены значения промежуточных величин — давления насыщенных паров $P_{\text{п}}$ и параметра бинарного взаимодействия m_{12} , полученных в расчетах.

Таблица 1

Параметры критической точки исследованных солей меди и их структурных составляющих

Карбонат меди(II)	Cu [28]	CO ₃ [29]	CuCO ₃
Молярная масса, г/моль	63,55	60,00	123,55
T _{кр} , К	6188,00	472,82	3234,59
P _{кр} , МПа	444,50	12,77	163,80
Ацетат меди(II)	Cu [28]	(CH ₃ COO) ₂ [29]	Cu(CH ₃ COO) ₂
Молярная масса, г/моль	63,55	118,10	181,65
T _{кр} , К	6188,00	472,82	4330,69
P _{кр} , МПа	444,50	12,77	163,80
Тиоцианат меди(I)	Cu [28]	SCN [29]	CuSCN
Молярная масса, г/моль	63,55	58,08	121,63
T _{кр} , К	6188,00	613,60	3248,02
P _{кр} , МПа	444,50	6,12	235,16

Таблица 2

Значения промежуточных параметров, используемых в описании растворимости солей меди в СК-CO₂

T, К	P _n , Па	*m ₁₂	Погрешность описания, %
Карбонат меди(II)			
308	0,2	2,32	6,8
318	0,81	2,38	5,4
328	0,79	2,08	5,7
Ацетат меди(II)			
308	9,74	2,70	5,2
318	16	2,59	6,4
328	21	2,37	4,9
Тиоцианат меди(I)			
308	0,22	2,94	8,3
318	0,57	2,71	5,3
328	1,29	2,51	6,2

*— Параметр бинарного взаимодействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по определению растворимости представлены на рис. 2—5 (дискретные точки). Характер изменения растворимости исследованных солей соответствует классическим представлениям о ее поведении. Для карбоната, ацетата и изоцианата меди в исследованном диапазоне переменных наблюдается кроссовер — смена знака производной от растворимости по температуре — в диапазоне давлений 10—15 МПа. Ниже этой точки растворимость снижается с ростом температуры при $P = \text{const}$, выше нее — возрастает. Исключение составляет бензоат меди, для которого во всем исследованном диапазоне давлений наблюдается снижение изобарной растворимости с ростом температуры. По-видимому, вторая точка кроссовера находится в области давлений, превосходящих возможности использованного нами оборудования.

Результаты описания растворимости карбоната, ацетата и тиоцианата меди также представлены на рис. 2—4 (сплошные линии). Приведенные данные

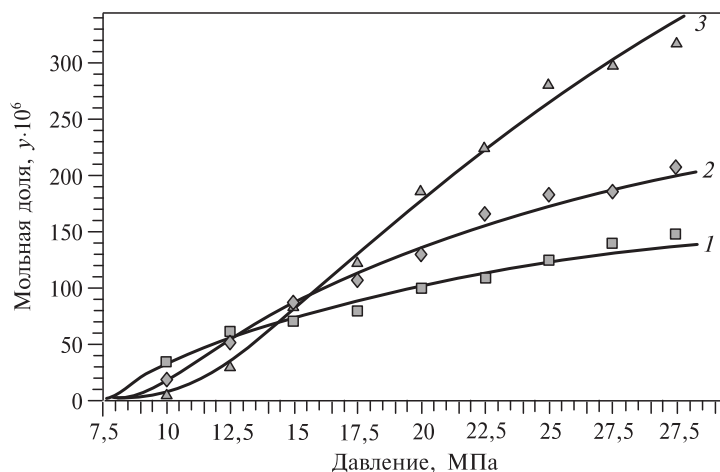


Рис. 2. Растворимость карбоната меди в СК-СО₂ при 308 К (1), 318 К (2) и 328 К (3); точки — эксперимент, сплошные линии — описание

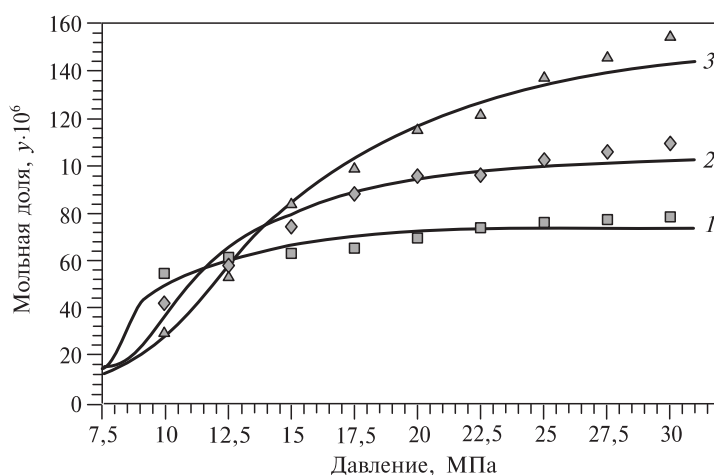


Рис. 3. Растворимость ацетата меди(II) в СК-СО₂ при 308 К (1), 318 К (2) и 328 К (3); точки — эксперимент, сплошные линии — описание

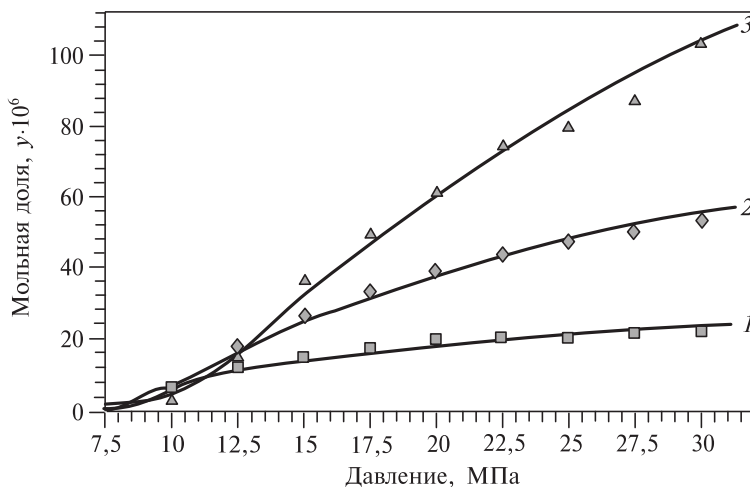


Рис. 4. Растворимость тиоцианата меди(I) в СК-СО₂ при 308 К (1), 318 К (2) и 328 К (3); точки — эксперимент, сплошные линии — описание

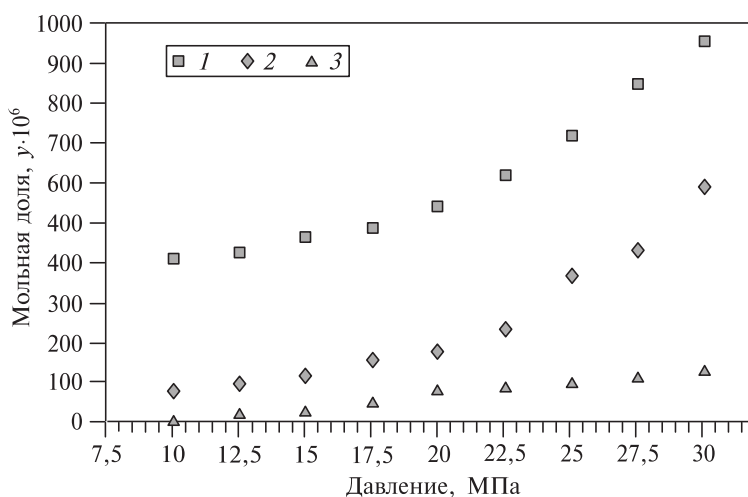


Рис. 5. Растворимость бензоата меди(II) в СК-СО₂ при 308 К (1), 318 К (2) и 328 К (3); точки — эксперимент

показывают, что максимальная неопределенность результатов описания F , рассчитанная по формуле (6), составила 9,12 %.

Полученные данные служат основой для разработки технологических подходов к проведению процесса импрегнации полимерных материалов, учитывающих условия равновесия между твердой солью меди и ее концентрацией в насыщенном растворе. Для всех изученных соединений при $P > 25$ МПа импрегнация полимерных материалов может осуществляться методом сброса давления, также как методом повышения температуры при $P < 15$ МПа — для карбоната, ацетата и бензоата меди. В случае изоцианата меди при давлениях ниже второй точки кроссовера растворимость соли слишком низка для введения существенных количеств меди в полимер методом импрегнации из раствора в СК-СО₂.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные по растворимости ряда солей меди в сверхкритическом диоксиде углерода в интервале температур от 308 К до 328 К и давлениях от 10 до 30 МПа.

Достигнутая точность описания, сопоставимая с неопределенностью полученных экспериментальных данных, позволяет интерполировать данные по растворимости внутри изученного диапазона термодинамических параметров СК-СО₂.

Полученные данные позволяют выбрать метод (с повышением температуры или сбросом давления) и определить условия для введения необходимого количества меди из среды СК-СО₂ в композиции на основе полимерных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации рег. № НИОКТР 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы. Справочник / под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Техника и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Люкин Б.А. Композитные материалы. Учебное пособие. Томск: Изд-во ТУСУР, 2014. 101 с.
4. Попов А.Ю., Госина К.К., Петров И.В., Макарова А.Е., Балова Д.Г., Пенелаяв А.В. // Омский научный вестник. 2015. № 3 (143). С. 42.
5. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E., Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D.I // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 129. P. 79.
6. Ilinykh I.A., Muratov D.S., Gorshkov N.V., Burmistrov I.N., Kuznetsov D.V., Yakovlev E.A. // Nanomechanics Science and Technology. 2014. Vol. 5. № 3. P. 223.
7. Михайлин Ю.А. // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 5. С. 2.
8. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. 2-е изд. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
9. Залепугин Д.Ю., Тилкунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 11 DOI: 10.34984/SCFTP.2019.14.3.002
10. Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A. // J. Luminescence. 2013. Vol. 134. P. 339.
11. Yoshio Iwai, Shun Ikemoto, Kosuke Haramaki, Ryuhei Hattori, Setsuko Yonezawa // J. Supercritical Fluids. 2014. Vol. 94. P. 48.
12. Bei-Zen Wu, GuanYu Chen, HwaKwang Yak, Weisheng Liao, KongHwa Chiu, Shie-Ming Peng // Chemosphere. 2016. Vol. 152. P. 345.
13. Ulusal F., Guzel B. // J. Supercritical Fluids. 2018. Vol. 133. P. 233.
14. Şanşım Bengisu Barım, Ayşe Bayrakçeken, Selmi Erim Bozbağ, Lichun Zhang, Rıza Kızılel, Aindow, Can Erkey // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Vol. 245. P. 94.
15. Tso-Fu Mark Chang, Cheng-Chuan Wang, Chia-Ying Yen, Shin-Hwa Chen, Chun-Yi Chen, Masato Sone // Microelectronic Engineering. 2016. Vol. 153. P. 1.
16. Mitsuo Sano, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hiromichi Kurosui, Tatsuo Sato, Masato Sone // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 302. P. 336.
17. Nils Mölders, Manfred Renner, Cornelia Errenst, Eckhard Weidner // J. Supercritical Fluids. 2018. Vol. 132. P. 83.

18. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Howdle S.M., Bayston R.P., Brown D., Winship P.D., Reid H.J., Arnold P. // J. Antimicrobial Chemotherapy. 2004. Vol. 54. P. 1019.
 19. Hongwei P., Ruicheng B., Qinsi Sh., Yufang G., Aijun Li, Zhiyong T. // Applied Surface Science. 2015. Vol. 359. P. 280.
 20. Nazem N., Taylor L.T., Rubira A.F. // J. Supercritical Fluids. 2002. Vol. 23. P. 43.
 21. Morley K.S., Webb P.B., Tokareva N.V., Krasnov A.P., Popov V.K., J. Zhang, Roberts C.J., Howdle S.M. // European Polymer J. 2007. Vol. 43. P. 307.
 22. Сабирова А.Д., Билалов Т.Р. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 1. С. 26. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.1.002
 23. ГОСТ 34100.1-2017. Неопределенность измерения. Часть 1. 2017.
 24. ГОСТ 34100.3-2017. Неопределенность измерения. Часть 3. 2017.
 25. Mukhopadhyay M., Rao G.V.R. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. Vol. 32. P. 922.
 26. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 40.
 27. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харламиди Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 34.
 28. Николаев О.С. Критическое состояние металлов. СПб.: Ленинград, 2006. 128 с.
 29. Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. N.-Y.: McGraw-Hill, 2001. 803 p.
-
-

SOLUBILITY OF COPPER SALTS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

T.R. Bilalov — A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University. ORCID: 0000-0001-6970-4717. E-mail: t.bilalov@yandex.ru (*for correspondens*)

A.D. Derzhavina — A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University. E-mail: a.d.sabirova@yandex.ru

The solubility of a series of copper salts (carbonate, acetate, benzoate and thiocyanate) in supercritical carbon dioxide at 308–328 K and 10–30 MPa was determined. The results were described using the Peng–Robinson equation of state and the Mukhopadhyay and Rao mixing rule. The results are necessary for developing technological approaches to the impregnation of polymeric materials and creating composite materials based on them.

Key words: supercritical fluid, supercritical carbon dioxide, copper salts, copper carbonate, copper acetate, copper thiocyanate, copper benzoate, polymer composite materials.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation reg. R&D No 123030600044-3, FZSU-2023-0004.

REFERENCES

1. Composite Materials: Handbook / Ed. V.V. Vasiliev, Yu.M. Tarnopolsky. Moscow: Mashinostroenie, 1990. 512 p.
2. Matthews F., Rollings R. Composite Materials: Technology and Process. Moscow: Tekhnosfera, 2004. 408 p.

3. *Lukshin B.A.* Composite Materials: A Tutorial. Tomsk: TUSUR Publishing House, 2014. 101 p.
4. *Popov A.Yu., Gosina K.K., Petrov I.V., Makarova A.E., Balova D.G., Pepelyaev A.V.* Classification, composition, advantages and disadvantages of composite materials // Omsk Scientific Bulletin. 2015. No 3 (143). P. 42.
5. *Burmistrov I., Gorshkov N., Ilyinykh I., Muratov D., Kolesnikov E., Anshin S., Mazov I., Issy J.-P., Kuznetsov D.* Improvement of carbon black-based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 129. P. 79.
6. *Ilyinykh I.A., Muratov D.S., Gorshkov N.V., Burmistrov I.N., Kuznetsov D.V., Yakovlev E.A.* Influence of MWCNT concentration on electrical conductivity of ethylene-1-octene composites // Nanomechanics Science and Technology. 2014. Vol. 5. No 3. P. 223.
7. *Mikhaylin Yu.A.* Conductive polymers and their applications // Chem. Industry Today. 2007. No 5. P. 2.
8. *Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I.* Sub- and Supercritical Fluids in Polymer Processing. 2nd ed. Kazan: FEN, 2007. 336 p.
9. *Zalepugin D.Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P.1067. DOI: 10.1134/S1990793120070179.
10. *Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A.* // J. Luminescence. 2013. Vol. 134. P. 339.
11. *Yoshio Iwai, Shun Ikemoto, Kosuke Haramaki, Ryuhei Hattori, Setsu-ko Yonezawa* // J. of Supercritical Fluids. 2014. Vol. 94. P. 48.
12. *Bei-Zen Wu, GuanYu Chen, HwaKwang Yak, Weisheng Liao, KongHwa Chiu, Shie-Ming Peng* // Chemosphere. 2016. Vol. 152. P. 345.
13. *Ulusal F., Guzel B.* // J. Supercritical Fluids. 2018. Vol. 133. P. 233.
14. *Şanşım Bengisu Barım, Ayşe Bayrakçeken, Selmi Erim Bozbağ, Lichun Zhang, Rıza Kızılel, Mark Aindow, Can Erkey* // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Vol. 245. P. 94.
15. *Tso-Fu Mark Chang, Cheng-Chuan Wang, Chia-Ying Yen, Shin-Hwa Chen, Chun-Yi Chen, Masato Sone* // Micro-electronic Engineering. 2016. Vol. 153. P. 1.
16. *Mitsuo Sano, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hiromichi Kurosu, Tatsuo Sato, Masato Sone* // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 302. P. 336.
17. *Nils Mölders, Manfred Renner, Cornelia Errenst, Eckhard Weidner* // J. Supercritical Fluids. 2018. Vol. 132. P. 83.
18. *Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Howdle S.M., Bayston R.P., Brown D., Winship P.D., Reid H.J., Arnold P.* // J. Antimicrobial Chemotherapy. 2004. Vol. 54. P. 1019.
19. *Hongwei Pang, Ruicheng Bai, Qinsi Shao, Yufang Gao, Aijun Li, Zhiyong Tang* // Applied Surface Science. 2015. Vol. 359. P. 280.
20. *Nazem N., Taylor L.T., Rubira A.F.* // J. Supercritical Fluids. 2002. Vol. 23. P. 43.
21. *Morley K.S., Webb P.B., Tokareva N.V., Krasnov A.P., Popov V.K., J. Zhang, Roberts C.J., Howdle S.M.* // European Polymer J. 2007. Vol. 43. P. 307.
22. *Sabirova, A.D., Bilalov, T.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 1318. DOI:10.1134/S1990793122080139.
23. GOST 34100.1-2017. Measurement Uncertainty. Part 1. 2017.
24. GOST 34100.3-2017. Measurement Uncertainty. Part 3. 2017.
25. *Mukhopadhyay M., Rao G.V.R.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. Vol. 32. P.922.
26. *Bilalov T.R., Gumerov F.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B . 2019. Vol. 13. P. 1290. DOI: 10.1134/S1990793119080025.
27. *Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Fedorov G.I., Sagdeev A.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. P. 1093. DOI: 10.1134/S1990793109070094.
28. *Nikolaev O.S.* Critical State of Metals. St. Petersburg: Leningrad, 2006. 128 p.
29. *Poling B.E.* The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 803 p.