

# 超临界二氧化碳/聚合物体系 扩散度的测量方法

钟 磊 吴宏武

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广东 广州 510640)

**摘要:** 基于国外先进技术的发展, 介绍了超临界二氧化碳/聚合物体系扩散度的各种测量方法。测量二元体系扩散度的方法包括测压法、测重法、光学观测法和光谱技术。测压法和测重法简单易用, 是最重要的 2 种测量方法, 但测压法难以测量高温高压体系, 测重法需要防止因气体泄漏引起的误差, 并需对结果进行浮力校正。光学观测法和光谱方法用于瞬态测量, 不对溶解度量化测量。三元体系的测量方法只需对二元体系方法进行适当修正, 目前使用的有经过修正的测重技术、利用紫外-可见吸收光谱法和傅里叶变换红外光谱技术等。另外, 三元体系方法还包括测量超临界空气条件下的添加剂的传递性质的卷薄膜方法和强制 Rayleigh 散射法。

**关键词:** 超临界二氧化碳; 聚合物; 扩散度; 测量方法

中图分类号: TQ021.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0096-04

## Measurement of diffusivity of supercritical carbon dioxide/polymer systems

ZHONG Lei, WU Hong-wu

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Barometric methods and gravimetric methods are main measurement ones for binary systems because of simplicity and easy operation. However, barometric methods are difficult to use at high pressures and temperatures. As gravimetric methods, the escape of gas during measurement will cause errors, and the results should be corrected by gas buoyancy. Optical observation and spectroscopic technique are suited to the transient measurement but not quantitative solubility measurement. The ternary system measurement follows the same procedures as the binary systems with slight modifications, such gravimetric measurement and spectroscopic technique as ultraviolet-visible (UV-vis) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Film roll method and forced Rayleigh scattering method are specifically used in determining transport properties of additives in a supercritical atmosphere.

**Key words:** supercritical carbon dioxide; polymer; diffusivity; measurement method

超临界二氧化碳在聚合物中溶解可以降低聚合物玻璃化温度, 使聚合物分子链获得更大的活动空间, 从而提高分子链的柔顺性, 导致聚合物内分子链段的构象调整与重新排布, 这样, 就改变了聚合物的物理特性<sup>[1-2]</sup>。在实际应用中, 超临界二氧化碳是许多聚合物良好的增塑剂。

超临界二氧化碳/聚合物体系中的扩散现象非常复杂, CO<sub>2</sub> 会对聚合物的性质产生许多重大的影响。要获得科学的超临界二氧化碳/聚合物体系的扩散度数据一般有 2 种方法, 一是从聚合物动力学方面利用理论进行推导, 二是直接进行测量。近年来, 越来越多的研究者对测量超临界二氧化碳/聚合物体系的扩散度进行了深入研究, 发展出了许多先

进有效的测量方法。

## 1 二元体系测量方法

CO<sub>2</sub>/聚合物二元体系是研究超临界二氧化碳/聚合物体系的扩散现象的基础, 而由二元体系研究得出的测量方法对多元体系的测量也有重要的借鉴意义, 因此, 对二元体系扩散度的测量一直以来都是研究者研究的重点。下面对于二元体系测量的各种方法进行逐一介绍。

### 1.1 测压(压降)法

测压法广泛应用于 CO<sub>2</sub> 和其他气体在熔融聚合物中的扩散度和溶解度的测量。测压法是将已知量的气体置于一个封闭系统中与一个限制在空腔中的

固体相接触促使扩散发生,过一段时间后对气相的压力情况进行监测,根据压降的数值来估计扩散度数值,并通过平衡能力获得平衡数值用来计算溶解度。测压法最显著的优点在于它所需的测试装备结构简单,价格便宜。图1为测压法测量系统。

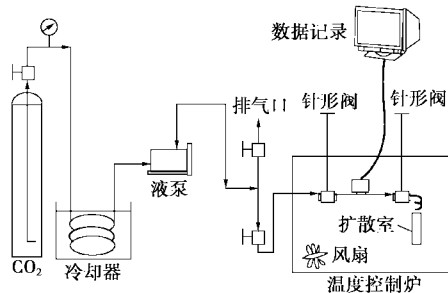


图1 测压法测量系统

Durrill和Griskey在461.5 K下对一系列气体/聚合物系统进行了测量<sup>[3-4]</sup>;Sato等测量了温度范围为313~323 K、最高压力为20 MPa的氮气和二氧化碳气体在聚苯乙烯、聚丙烯和高密度聚乙烯的溶解度和扩散度系数<sup>[5-6]</sup>。

测压法也存在缺陷,特别是很难在高温、高压条件下进行测量。一方面,在高温条件下,很难找到合适的压力传感器,传感器要求内部体积小而且有足够的精确度,而且如果温度过高,例如,在200℃下对聚苯乙烯进行测量,就必须考虑到聚合物的降解现象。不仅如此,该方法往往需要大量的试样(约

5 g)才可进行,熔融状态下所需测量时间太长。另一方面,在高压条件下测量会产生很大误差,在Durrill和Griskey的实验中发现,当测量压力在2 MPa以上时,就会由于误差过高而不能获得有意义的实验数值;Singh等对Durrill和Griskey的方法做了进一步的改进,实现在压力为11.7 MPa下得到合理的测量结果,但当压力达到11.7 MPa以上,仍出现了误差过大的问题<sup>[7]</sup>。

## 1.2 测重法

测重法也是测量CO<sub>2</sub>和其他气体在聚合物中的扩散度和溶解度的重要方法。早期的测重法是将聚合物试样放入事先经过排气处理的压力管中,不断加压注入所测气体,在此期间定期将制品取出压力管称重,直到试样重量不再变化为止,由这些数据可推导出扩散系数和平衡时的溶解度。该方法的缺陷也很明显,在实验过程中,尤其是在将试样取出的操作过程中,不可避免地会出现气体泄漏,从而造成测量误差,而且这种测量误差的大小与许多因素,例如,聚合物的性质、尺寸和形状以及气体的性质等都有关联,难以对其大小进行估计;另一方面,这种方法用于速度慢的扩散剂耗时太长,用于速度快的扩散剂又会使结果产生许多不确定性<sup>[8]</sup>。

许多研究者对测重法进行了重要的改进。有些研究者将电子天平直接放入压力管中进行测量,这样不仅有效地防止了取出测量情况下可能出现的泄

(上接第95页)

- [5] 杨维生,毛晓丽.[J].热固性树脂,1994,(2):15-24.
- [6] Kabushiki Kaisha Toshiba. Semiconductor device encapsulant[P]. US 5258426,1993-11-02.
- [7] AT&T Bell Laboratories. Method for encapsulating integrated circuit[P]. US 5275841,1994-01-04.
- [8] Toshiba Silicone Co Ltd. Process for producing an electronic part[P]. US 5019419,1991-05-28.
- [9] 东芝シリコン株式会社.接着性粘有するポリオルガノシロキサン組成物[P].JP特开昭60-101146,1985-06-05.
- [10] 幸松民.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [11] 袁强.[J].合成橡胶工业,1990,13(1):32.
- [12] 戴孟贤.[J].合成橡胶工业,1993,16(1):31.
- [13] Yu Liang, Liang Guangcai, Zhang Liping.[J]. China Synthetic Rubber Industry,2002,25(5):309.
- [14] 徐志君,范元蓉,唐颂超.[J].合成橡胶工业,2002,25(5):286-288.
- [15] Mark J E.[J]. Advances in Polymer Science,1982,44(1):33.
- [16] 宋晓慧.[J].特种橡胶制品,2002,21(6):19-21.
- [17] 葛建芳,卢凤纪.[J].绝缘材料,2002,(1):26-28.
- [18] 苏正涛,郑俊萍,潘大海,等.[J].特种橡胶制品,1995,16(2):11-14.
- [19] 谭必恩,赵华,潘慧铭.[J].中国胶粘剂,2001,10(4):1-4.
- [20] General Electric Company. Inhibitor for platinum catalyzed silicone rubber compositions[P]. US 4061609,1977-12-06.
- [21] General Electric Company. Silicone potting compositions comprising mixtures of organopolysiloxanes containing vinyl groups [P]. US 3436366,1969-04-01.
- [22] 黄伟,黄英,赵洪涛,等.[J].合成橡胶工业,2000,23(3):170-172.
- [23] Dow Corning Toray Silicone Co Ltd. Silicone rubber composition for application as electrical insulation[P]. US 6090879,2000-07-18.
- [24] 林修勇.[J].特种橡胶制品,2002,23(5):14-17.
- [25] 惠广全,张荣兴.[J].合成橡胶工业,1988,11(2):142.
- [26] 杜作栋.有机硅化学[M].北京:高等教育出版社,1990.106.
- [27] Dow Corning SA. Curable organopolysiloxane compositions [P]. US 4912188,1990-03-27.
- [28] 杨维生,周庆生.[J].精细石油化工,1995,(1):18-23.
- [29] 林满辉,刘东灿,黄素娟.[J].有机硅材料,2001,15(1):24-26.

漏,而且可以减少试样的用量以及测量所用的时间,但是这种方法要考虑电子天平有限的工作条件,只能在低于 125℃ 的条件下进行测量。Kamiya 等对测重法做了进一步的改进,可以实现对试样和天平的温度进行分别控制,从而可测量高温条件下的溶解度和扩散度,但是这种装置只可以用来测量正常密度条件下具有自然对流效应的  $\text{CO}_2$ <sup>[9]</sup>。

为了实现对超临界状态下的  $\text{CO}_2$  的扩散度进行研究,借助 Kleinrahm 和 Wagner 研制的磁力悬浮天平<sup>[10]</sup>, von Schnitzler 和 Eggers 研制出了新型的测量设备来对超临界二氧化碳在聚酯中的扩散现象进行了研究<sup>[11]</sup>。Sato 等利用类似的方法对超临界二氧化碳在聚苯乙烯和聚醋酸乙烯中的溶解度和扩散系数进行了研究,得到了良好的结果<sup>[12]</sup>,磁力悬浮天平在测量时与所测量的试样是隔离开的,试样依靠磁力作用浮在高压管中,而天平则处在常温常压的环境下,这种特点使它适合高温高压条件下的试样的测量,因为这时试样所处的环境对它没有影响。图 2 为 von Schnitzler 和 Eggers 使用的测试装置的示意图。

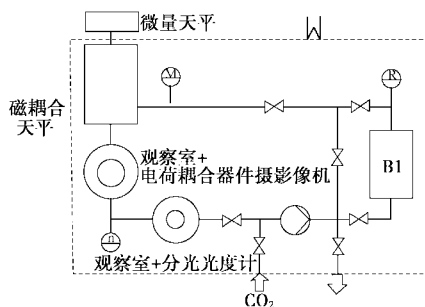


图 2 von Schnitzler 和 Eggers 使用的测试装置示意图

利用测重法需要考虑聚合物胀大现象的测量。测量聚合物由于注入  $\text{CO}_2$  而引起的胀大现象的基本方法是在聚合物的一维或多维方向上对聚合物试样尺寸进行测量。使用不同的试样预处理方式、试样准备方式(试样的尺寸)和测量方法(自由悬挂和将其平放在玻璃板上)都可以获得不同的胀大结果,最终对扩散度和溶解度的结果产生影响。Zhang 等在论文中就这些因素对测量结果的影响进行了广泛研究<sup>[13]</sup>。另外,测重法还需要精确的气象状态方程和一些对聚合物相的胀大的估计(或测量)来进行浮力校正,特别是在使用磁力悬浮天平进行测量时,这种校正显得更为必要。

在二元体系的测量中,除了以上提到的 2 种在扩散度和溶解度测量中都十分常用的方法之外,还

有一些可用来进行瞬态测量的方法,这些方法不对溶解度量化测量。

### 1.3 光学观测法

光学观测法利用电荷耦合器件(CCD)摄像机对高压条件下聚合物熔融的胀大现象进行光学记录,并将胀大程度与质量相关联获得扩散系数。

这种方法需要可将  $\text{CO}_2$  的扩散和聚合物的胀大控制在一维条件下的高压测试观察室。Royer 等对超临界二氧化碳在 3 种不同分子质量的聚二甲基硅氧烷的胀大现象进行了观察,深入讨论了系统的压力、温度、 $\text{CO}_2$  密度以及聚二甲基硅氧烷的分子质量对扩散度的影响<sup>[14]</sup>。Martinache 等对注入超临界二氧化碳后尼龙 11 的胀大现象进行了观察,发现胀大过程可以明显的分为 2 个阶段,第一阶段胀大速度快,符合 Fickian 法则,而第二阶段则较慢,逐渐达到平衡,他们利用第一阶段的胀大数据曲线的各点的斜率计算了超临界二氧化碳在尼龙-11 中的扩散度<sup>[15]</sup>。

该方法适用于对液态条件下的聚合物熔体的一维胀大的监测,不能用于固态聚合物的测量。

### 1.4 光谱技术

该技术通过对近红外区域瞬态吸收数据的测量,根据 Beer-Lambert 法决定相关的  $\text{CO}_2$  浓度。原先的光谱的技术存在缺陷,由于红外光既通过聚合物相又通过流体相,很难将聚合物中的注入混合物和溶解在流体中的混合物分离开来。

Kazarian 等设计的新观察室具有 2 个不同的入口,红外光可以平行通过 2 个红外窗口,一条用于测量超临界流体中的聚合物薄膜的光谱,另一条用来测量流体自身的光谱,防止了混淆情况的发生,他们对超临界二氧化碳在聚甲基丙烯酸甲酯中的扩散情况进行了测量和分析<sup>[16]</sup>。

## 2 三元体系测量方法

三元体系的测试技术只需对二元体系技术进行一些修正,目前使用的有经过修正的测重技术、利用紫外-可见吸收光谱法(UV-vis)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术等。

Berens 等利用修正的测重法对聚氯乙烯/ $\text{CO}_2$ /邻苯二甲酸二甲酯三元体系的扩散现象进行了研究,该方法与测量二元体系的方法的主要不同在于:测试时首先将  $\text{CO}_2$  和添加剂邻苯二甲酸二甲酯加高压注入压力管中,这样可以设想添加剂渗透进入聚氯乙烯的量比在正常压力下要大,然后打开压力管,

由于 CO<sub>2</sub> 从聚氯乙烯溢出的速度比添加剂要快得多,压力管这时处在 CO<sub>2</sub> 的压力条件下,高压下多余溶解的添加剂溢出,这时测样品质量就可得到添加剂的扩散度<sup>[17]</sup>。

West 等利用 UV-vis 光谱技术对聚甲基丙烯酸甲酯/CO<sub>2</sub>/偶氮染料三元体系的扩散情况进行了在线测量,发现染料在系统中的扩散度可以通过调节系统的压力进行调节<sup>[18]</sup>。Vicent 等利用 FTIR 光谱技术研究了聚甲基丙烯酸甲酯/CO<sub>2</sub>/重水三元体系的扩散现象,发现可通过调节 CO<sub>2</sub> 的密度调节重水在聚甲基丙烯酸甲酯中的扩散度,随着塑化程度和 CO<sub>2</sub> 吸收量的增加,重水的扩散度也逐渐提高<sup>[19]</sup>。

除了以上 3 种方法之外,还有一些方法主要用于决定在超临界空气条件下的添加剂的传递性质:

#### (1) 卷薄膜方法

卷薄膜法是“浓度-距离曲线”测试技术中的一种,主要用于测量水渗透系统中非离子染料在合成聚合物中的扩散系数。Sicardi 等将其应用到超临界渗透系统的测量中,他们对不同温度和不同压力下的 2 种分散染料在聚酯中的渗透进行了测量<sup>[20]</sup>。

该方法使用超临界二氧化碳染料对一个装有多层聚合物薄膜的滚筒进行渗透。薄膜渗透后展开后利用 UV-vis 光谱技术对每一层薄膜的染料浓度进行测定。根据浓度与距离之间的关系对染料的扩散度进行计算。

#### (2) 强制 Rayleigh 散射法

强制 Rayleigh 散射(FRS)无须对吸收数据进行缩减,可以直接确定聚合物基体中添加剂的扩散度。

Chapman 等利用 FRS 方法测量了偶氮苯/CO<sub>2</sub>/聚苯乙烯三元体系中偶氮苯的扩散度,他们通过监控偶氮苯的顺式和反式异构体的在一个“强制”浓度梯度下的松弛率来测量扩散度。这种方法只可对透明的聚合物进行观测,因为异构体的顺式和反式转变只可在光化学条件驱动下完成<sup>[21]</sup>。

### 3 结语

近年来,我国的研究者在超临界流体技术研究领域进行了广泛的研究,但是大部分的研究都集中在超临界二氧化碳在聚合物加工的应用方面,如对发泡、微孔注塑技术等的研究,而对超临界二氧化

碳/聚合物体系的基础理论研究相对来说较少,对超临界二氧化碳/聚合物体系扩散度测量的研究还不足。即使是国外的研究也还存在着许多有待解决的理论和 technical 问题,考虑到该领域研究对超临界技术的应用最终将产生重大的影响,研究者在理论和实践方面都还应进行更广泛和深入的研究。

#### 参考文献

- [1] Chiou J S, Barlow J W, Paul D R. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(6): 2633 - 2642.
- [2] Goel S K, Beckman E J. [J]. *Polymer*, 1993, 34(7): 1410 - 1417.
- [3] Durrill P L, Griskey R G. [J]. *Am Inst Chem Eng J*, 1966, 12: 1147.
- [4] Durrill P L, Griskey R G. [J]. *Am Inst Chem Eng J*, 1969, 15: 106.
- [5] Sato Y, Yurugi M, Fujiwara K, *et al.* [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1996, 125(1-2): 129 - 138.
- [6] Sato Y, Fujiwara K, Takikawa T, *et al.* [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 162(1-2): 261 - 276.
- [7] Singh B, Rizvi S S H, Harriott P. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(12): 4457 - 4463.
- [8] Wong B, Zhang Z, Handa Y P. [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1998, 36(12): 2025 - 2032.
- [9] Kamiya Y, Mizoguchi K, Terada K, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(2): 472 - 478.
- [10] Kleinrahm R, Wagner W. [J]. *J Chem Thermodyn*, 1986, 18: 739.
- [11] von Schnitzler J, Eggers R. [J]. *J Supercrit Fluids*, 1999, 16(1): 81 - 92.
- [12] Sato Y, Takikawa T, Takishima S, *et al.* [J]. *J Supercrit Fluids*, 2001, 19(2): 187 - 198.
- [13] Zhang Yi, Gangwani K K, Lemert R M. [J]. *J Supercrit Fluids*, 1997, 11(1-2): 115 - 134.
- [14] Royer J R, DeSimone J M, Khan S A. [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8965 - 8973.
- [15] Martinache J D, Royer J R, Siripurapu S, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(23): 5570 - 5577.
- [16] Kazarian S G, Vincent M F, Eckert C A. [J]. *Rev Sci Instrum*, 1996, 67(4): 1586 - 1589.
- [17] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46(2): 231 - 242.
- [18] West B L, Kazarian S G, Vincent M F, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 69(6): 911 - 919.
- [19] Vincent M F, Kazarian S G, Eckert C A. [J]. *AIChE J*, 1997, 43(7): 1838 - 1848.
- [20] Sicardi S, Manna L, Banchemo M. [J]. *J Supercrit Fluids*, 2000, 17(2): 187 - 194.
- [21] Chapman B R, Gochanour C R, Paudaitis M E. [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(17): 5635 - 5649. ■