

1003 - 7713/2000/05 - 0605 - 06

超临界二氧化碳中不同聚合物 吸附小分子的比较*

叶树集, 陈鸣才**

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

摘 要: 研究了超临界二氧化碳中聚氨酯, 乙烯醋酸乙烯共聚物和低密度聚乙烯等 3 种聚合物对几种小分子的吸附作用, 观测了吸附小分子后的聚合物的形态变化以及无水乙醇和乙酸乙酯在这 3 种聚合物中的解吸, 实验表明低密度聚乙烯吸附能力较差, 不适作吸附的基体材料, 而聚氨酯, 乙烯醋酸乙烯共聚物吸附小分子能力较强。小分子在聚合物中按时间的自然指数形式递减规律解吸, 解吸扩散系数数量级达 $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: 超临界二氧化碳; 聚合物; 吸附; 解吸

中图分类号: O647.31 文献标识码: A

1 前 言

超临界二氧化碳 ($\text{SC} - \text{CO}_2$) 具有许多优点, 它无毒、无味、不燃且化学惰性, 是一种受人们欢迎的介质, 近十多年来, 广泛用作萃取、化学反应等的介质, 也可利用它对高分子具有溶解、溶胀和渗透能力等来改性聚合物和制备新型功能材料^[1-3]。 $\text{SC} - \text{CO}_2$ 对聚合物具有很强的溶胀作用, 能够大幅度提高小分子在溶胀后的聚合物中的扩散速度和吸附作用^[3], 利用该原理将小分子吸附入聚合物中, 可制备缓释香料和药物、特殊共混物、聚合物金属催化剂和纳米材料等^[4]。然而不同聚合物吸附小分子的能力不同, 因此比较不同聚合物对小分子的吸附和解吸行为, 可为选择理想的聚合物吸附基体提供参考数据, 对发展 $\text{SC} - \text{CO}_2$ 溶胀技术具有理论和应用的价值, 具有一定的实际指导意义。

2 实验部分

2.1 实验试剂

二氧化碳 (CO_2): 纯度 99.9%, 经分子筛干燥; 聚氨酯 (PU): 德国 Bayer 产 Bagflex 50T; 乙烯醋酸乙烯共聚物 (EVA): 台湾产 EV101; 低密度聚乙烯 (LDPE): 燕山石化产 LDPE 1F7B; 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 分析纯, 广州化学试剂厂; 乙酸乙酯 (Ethyl acetate): 化学纯, 汕头塑料材料厂化工研究所; 苯甲醚 (Anisole): 化学纯, 上海试剂一厂; β -苯乙醇 (Benzyl carbinol): 化学纯, 上海化学试剂公司; 苯甲酸 (Benzoic acid): 化学纯, 广州新港化工厂; 麝香草酚 (Thymol): 化学纯, 上海徐一化学加工厂。

* 国家自然科学基金资助项目(29674035)。

** 通讯联系人, E-mail: mcchen@mail.gic.ac.cn

收稿日期: 1999-11-22; 修回日期: 2000-05-18。

2.2 实验仪器与装置

QLB-D 型平板硫化机 ;分度值 0.1 mg 的分析天平 ;体积为 0.1 L 的高压釜装置(见另文 [5])。

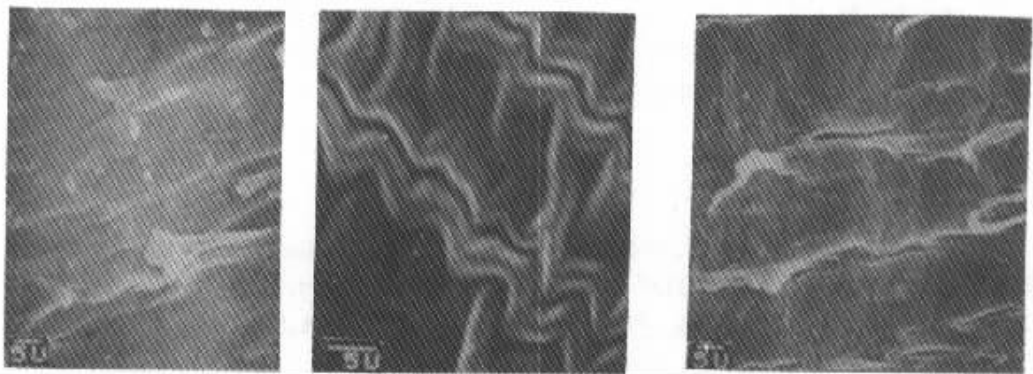
2.3 实验过程

在平板硫化机上模压成聚合物膜 :先将聚合物置于模具中在相应温度下预热软化 20 min ,其中 PU 为 170℃ ,EVA 为 80℃ ,LDPE 为 125℃ 然后在 15 MPa 下热压 10 min ,最后转至冷压机于 12 MPa 下冷却至室温。将其裁剪成 $4 \times 1 \text{ cm}^2$ 的条状并测量厚度。用无水乙醇清洗样品表面 ,晾干。称取一定质量的小分子 ,置于高压釜中 ,然后放入一玻璃网(体积约 2.5 mL) ,以免小分子与聚合物接触 ,再将称量好的 1.0 mm 厚的聚合物(体积约 0.4 mL)放在玻璃网上 ,其中 PU 重 0.490.50 g ,EVA 重 0.360.37 g ,LDPE 重 0.360.37 g。充入 6.0 MPa CO_2 在 20 min 内加热到预定温度 ,再次充入 CO_2 到预定压力。恒压吸附一定时间后 ,于一定时间内降压除去 CO_2 ,打开高压釜取出样品 ,用滤纸吸干聚合物表面小分子或用无水乙醇擦去聚合物表面小分子(对比实验表明 ,此时聚合物外表面吸附的小分子的量可忽略) ,在 2 min 内称量聚合物质量 ,并以此开始计时 ,记录聚合物质量随时间的变化。

3 结果与讨论

3.1 聚合物形态变化

聚合物吸附小分子后 ,形状基本保持不变 ,但 PU 和 EVA 吸附苯甲醚 ,苯甲酸 , β - 苯乙醇和麝香草酚后 ,尺寸增大 ,且增大程度与吸附小分子的数量有关 ,吸附小分子越多 ,尺寸增大也越多 ,从扫描电镜照片图 1 可观察到吸附小分子前后的聚合物截面形态 ,吸附小分子后的 PU 截面形状象“ 编织结构 ” ;“ 编织结构 ” 的“ 线 ” 间距随吸附小分子的数量增加而增大 ,如吸附麝香草酚照片(图 1b)。值得一提的是吸附苯甲醚后的 PU 和 EVA 随苯甲醚的解吸 ,尺寸慢慢变小 ,最后恢复原来尺寸。吸附 β - 苯乙醇后的 PU 变浅黄色 ,其它样品观察不出颜色的变化。



a. before adsorption

b. after adsorbing thymol (Uptake28%)

c. after adsorbing benzoic acid.(Uptake 5%)

图 1 PU 扫描电镜照片

Fig.1 The SEM results of PU

3.2 聚合物质量变化

聚合物在 $\text{SC} - \text{CO}_2$ 中溶胀 ,质量发生变化 ,该变化由以下两方面决定^[6] :一是吸附在聚合

物中的 CO_2 和其它小分子的量 ;二是被 CO_2 萃取的聚合物中的单体、低聚体、添加剂和增塑剂等等的量。前者使聚合物质量增加 ,后者则使聚合物质量减少。对于本实验而言 ,前者对实验前后 PU 质量变化起决定作用 ,它的作用大小通常随被吸附的小分子不同以及吸附条件而异。实验^[7]表明聚氨酯在吸附无水乙醇和乙酸乙酯等小分子时 ,其在 $\text{SC} - \text{CO}_2$ 中的溶解度小于 1.6% ,可见后者的影响较小。

表 12 为聚合物吸附小分子后的质量变化 ,表中数据为两次实验平均结果 ,两实验数据相差在 1% 以内 ,由表 1 可见 ,结晶性聚合物 LDPE 吸附小分子的能力较弱 ,因而不适合作为吸附小分子的基体材料。对无定型聚合物的 PU 和 EVA ,同一聚合物吸附不同小分子的能力不同 ,例如 PU 吸附乙醇的能力比吸附乙酸乙酯强 ,而 EVA 吸附乙醇的能力则比吸附乙酸乙酯弱。总体而言 ,PU 和 EVA 吸附麝香草酚、苯甲醚和 β - 苯乙醇的能力均比吸附乙醇、乙酸乙酯和苯甲酸强 ,不过 ,除吸附苯甲醚外 ,PU 的吸附能力比 EVA 略强。我们在研究聚氨酯吸附不同性质的小分子后发现^[7] ,聚合物吸附小分子的多少不仅与小分子和聚合物的相互作用有关 ,还与小分子在 $\text{SC} - \text{CO}_2$ 中的溶解度有关 ,通常聚氨酯更倾向于吸附强亲电性小分子或芳香族小分子 ,这可能是不同聚合物吸附小分子的量不同的原因。此外 ,三种聚合物吸附苯甲醚后的质量变化 ,均随压力增加而下降。值得注意的是 ,在 8.0 MPa、40℃ 下 ,LDPE 吸附苯甲醚 4 h 的结果达到 11.0% 之多 ,这对结晶性聚合物而言是罕见的 ,很可能由此方法可提高聚丙烯和尼龙 - 6 等结晶性聚合物的溶胀度 ,从而进行溶胀改性。

表 1 聚合物吸附小分子后的质量变化

Table 1 Weight changes of the polymers after adsorption with small molecules*

Small molecule	Amount of small molecule/g	Weight change%		
		PU	EVA	LDPE
CO_2	-	3.3	3.7	1.4
Alcohol	0.79	18.2	9.5	1.5
Ethyl acetate	0.90	15.7	14.8	3.2
Benzoic acid	0.50	9.9	11.5	3.0
Anisole	0.50	45.9	68.2	11.0
Benzyl carbinol	0.51	33.9	21.3	2.5
Thymol	0.40	64.4	52.7	4.3

Temperature = 40℃ , pressure = 8.0 MPa , absorption time = 4 h , decompression time = 1 h

表 2 聚合物吸附苯甲醚后的质量随压力的变化*

Table 2 Weight changes of the polymers after adsorbing anisole with pressure*

Polymer	Weight change%		
	8.0 MPa	10.0 MPa	12.0 MPa
PU	45.9	15.0	13.8
EVA	68.2	37.2	19.3
LDPE	11.0	8.2	4.3

Temperature = 40℃ , absorption time = 4 h , decompression time = 1 h , amount of Anisole = 0.50 g

3.3 小分子在聚合物中的解吸

图 25 是厚度为 1.0mm 的聚合物在 40℃、8.0 MPa 的 SC-CO₂ 中吸附 2 h 小分子取出后,并在温度 23±2℃,湿度 70%~75% 的无尘空间里观察其质量随时间的变化规律图。小分子在聚合物中按时间的自然指数形式递减规律解吸,并不是文献报道的按时间的平方根规律解吸^[3,8]。按式(1)拟合小分子在 PU 中的解吸规律,得到拟合常数 τ 。

$$W = W_0 + A \exp[-(t - t_0)/\tau] \quad (1)$$

式(1)中, W_0 为 $t=0$ 时刻的聚合物质量; W 为 t 时刻的聚合物质量; A 、 t_0 和 τ 为拟合常数。根据 Fickian 扩散定律可推导出扩散系数公式 $D = L^2 / (\pi^2 \times \tau)$ ^[9], L 为聚合物厚度,由此可计算小分子在聚合物中的解吸扩散系数,结果如表 3 所示。由表 3、图 3 和图 5 看出,同一小分子在不同聚合物中的解吸速率不同,解吸速率除了与聚合物有关外,还与小分子在聚合物中的浓度有关,浓度大,解吸要慢些。对于吸附条件相同,吸附的小分子数量相近的 PU 和 EVA 而言,乙醇和乙酸乙酯在 EVA 中的解吸均比在 PU 中要快,例如,在 40℃、8.0 MPa 下,PU 和 EVA 吸附乙酸乙酯的量基本相等,约为 15.0%,但乙酸乙酯在 EVA 中经过 10 h 后可解吸 95%,而在 PU 中则需 25 h。

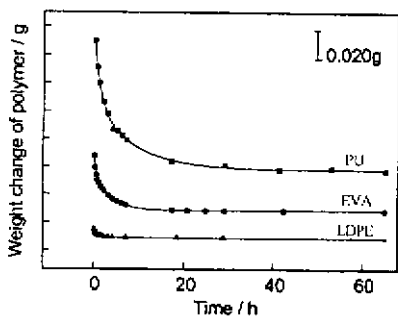


图 2 吸附无水乙醇后的聚合物质量变化

Fig.2 Weight change of 1.0 mm thick polymers after adsorbing alcohol in SC-CO₂

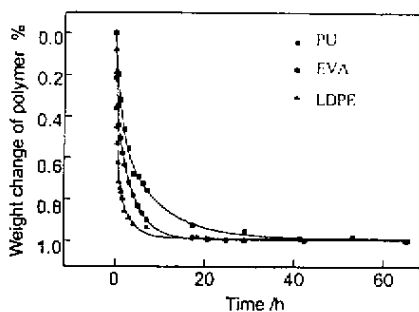


图 3 无水乙醇在聚合物中的解吸

Fig.3 Desorption of alcohol in 1.0 mm thick polymers after adsorption

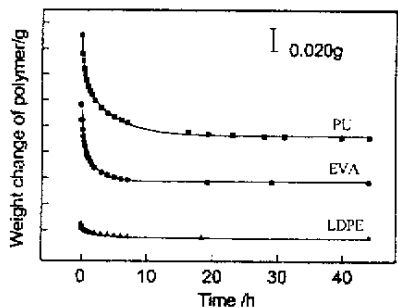


图 4 吸附乙酸乙酯后的聚合物质量变化

Fig.4 Weight change of 1.0 mm thick polymers after adsorbing ethyl acetate in SC-CO₂

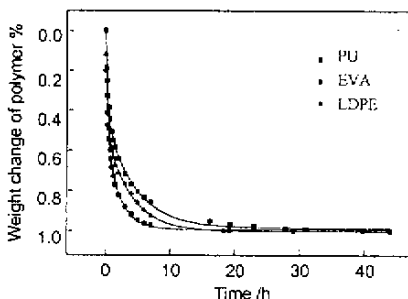


图 5 乙酸乙酯在聚合物中的解吸

Fig.5 Desorption of ethyl acetate in 1.0 mm thick polymers after adsorption

表 3 小分子在聚合物中的解吸扩散系数
Table 3 Diffusion coefficient for small molecules in polymers*

Small molecule	Amount of small molecule/g	Diffusion coefficient/ $\times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
		PU	EVA	LDPE
CO ₂	-	2.80	7.05 ^a	2.44 ^b
Alcohol	0.79	0.70	1.25	5.30
EthylAcetate	0.90	1.35	3.44	2.72

* Temperature = 40°C , pressure = 8.0 MPa , adsorption time = 4 h , decompression time = 1 h ,
a. thickness of polymer = 1.15mm , b. thickness of polymer = 1.1mm.

4 结 论

超临界二氧化碳中聚氨酯, 乙烯醋酸乙烯共聚物和低密度聚乙烯等 3 种聚合物可吸附无水乙醇, 乙酸乙酯, 苯甲醚等小分子, 但低密度聚乙烯吸附小分子的能力较差, 不适作吸附的基体材料, 而聚氨酯、乙烯醋酸乙烯共聚物吸附小分子能力较强。小分子在聚合物中按时间的自然指数形式递减规律解吸, 解吸扩散系数数量级达 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

参 考 文 献

- [1] Brennecke J F , Eckert C A. *AICHE J.* , 1989 , **35** : 1409
- [2] Savage P E , Gopalan S , Mizan T I , *et al.* . *AICHE J.* , 1995 , **41** : 1723
- [3] Berens A R , Huvard G S , Korsmeyer R W , *et al.* . *J. Appl. Polym. Sci.* , 1992 , **46** : 231
- [4] Ye Shuj(叶树集) , Chen Mingca(陈鸣才) , Huang Yuhu(黄玉惠) , *et al.* . *Chinese Chemical World(化学世界)* , 1999 , **8** : 339
- [5] Hu Hongqi(胡红旗) , Chen Mingca(陈鸣才) , Li Jing(李 静) , *et al.* . *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* , 1998 , **6** : 740
- [6] Fleming G K , Koros W J. *Macromolecules* , 1986 , **19** : 2285
- [7] Ye Shuj(叶树集) , Chen Mingca(陈鸣才) , Hu Hongqi(胡红旗) , *et al.* . *Acta Physico - Chimica Sinica(物理化学学报)* , 2000 , **16** : 345
- [8] Shieh Y T , Su J H , Manivannan G , *et al.* . *J. Appl. Polym. Sci.* , 1996 , **59** : 695 .
- [9] Ye Shuj(叶树集) , Chen Mingca(陈鸣才) , Jiang Ming(姜 明) , *et al.* . *Chin. J. Chem Phys.(化学物理学报)* , 2000 , **13** : 145

Adsorption of Small Molecule into Polymers in Supercritical Carbon Dioxide *

Ye Shuji , Chen Mingcai* *

(*Guangzhou Institute of Chemistry , Chinese Academy of Science , Guangzhou 510650*)

Abstract A study was undertaken in supercritical carbon dioxide to investigate the adsorption of several kinds of small molecules into three kinds of polymers , i. e. , polyurethane , ethylene - vinyl acetate copolymer and low - density polyethylene. Change in appearance of the polymers was observed. The weight changes of these polymers after adsorption were monitored by a simple gravimetric method. The result indicated that LDPE had a low adsorption of small molecules while PU and EVA had a good adsorption of small molecules. The weight change of polymers after treatment in mass with time showed a dependence on the logarithm of time and the diffusion coefficient was about 10^{-7} cm²/ s.

Key words Supercritical carbon dioxide , Polymers , Adsorption , Desorption

* Project supported by Natural Science Foundation of China(29674035).

* * To whom correspondence should be addressed.