

# 二氧化碳从它溶胀后的聚合物中的解吸\*

叶树集 陈鸣才\*\* 姜明<sup>a</sup> 伏义路<sup>a</sup>

(中科院广州化学研究所 广州 510650)

(a. 中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

**摘要:** 研究了经过 40 °C, 8.0 ~ 14.0 MPa 的超临界二氧化碳溶胀后的 6 种聚合物 LDPE, PP, PA6, EVA, PS 和 PU 中的 CO<sub>2</sub> 解吸情况, 模拟了聚合物中 CO<sub>2</sub> 的解吸规律, 即以时间的自然指数递减规律, 并根据 Fick 扩散定理从理论上推导出 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的解吸方程, 由解吸方程计算解吸扩散系数, 结果表明 CO<sub>2</sub> 的解吸扩散系数数量级达 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s, 解吸扩散系数与 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的浓度和温度以及解吸前聚合物在超临界二氧化碳中的压力有关。

**关键词:** 超临界二氧化碳; 解吸; 解吸方程; 扩散系数

**中图分类号:** O647.31

**文献标识码:** A

## 1 前言

超临界 CO<sub>2</sub> (SC-CO<sub>2</sub>) 具有无毒、不燃、化学惰性、无溶剂残留、价廉易得、可循环使用等优点, 使它成为受欢迎的绿色介质。它对高分子聚合物具有溶解、溶胀和渗透的能力, 因此 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的吸附和解吸行为备受关注<sup>[1-3]</sup>。通常小分子在玻璃态聚合物中的吸附和解吸规律符合 Fickian 或 Case II 机理<sup>[1-3]</sup>, 按 Fickian 机理的吸附和解吸初期与时间的平方根 ( $t^{1/2}$ ) 成线性关系, 按 Case II 机理的吸附和解吸与时间 ( $t$ ) 成线性关系。Berens 等研究了 CO<sub>2</sub> 在经过它处理 (温度 25 °C, 压力小于 6.53 MPa, 迅速降压) 后的聚合物 (厚度 0.1 ~ 1 mm) 中的解吸规律<sup>[3]</sup>, 发现 CO<sub>2</sub> 的解吸符合 Fickian 机理。在前人工作的基础上我们研究了一系列高聚物在 SC-CO<sub>2</sub> 介质中的溶胀行为以及溶胀后的聚合物中的 CO<sub>2</sub> 解吸规律, 获得一些有意义的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂

二氧化碳: 纯度 99.9%, 经分子筛净化; 低密度聚乙烯 (LDPE): 燕山石化产 LDPE 1F7B; 聚丙烯 (PP): 美国 FORMOSA PLASTICS 公司产; 尼龙 6 (PA6): 广州天宇石化产; 乙烯醋酸乙酯共聚物 (EVA): 台湾产 EV101; 聚苯乙烯 (PS): 燕山石化产 PS666D; 聚氨酯 (PU): 德国 Bayer 产 Bagflex 50T; 乙醇: 化学纯。

### 2.2 实验过程

先分别将 6 种聚合物 LDPE, PP, PA6, EVA, PS, PU 在 QLB-D 型平板硫化机上压成 1 mm

\* 国家自然科学基金资助项目 (29674035)。

\*\* 通讯联系人, Email: mochen@mail.gic.ac.cn

收稿日期: 1999-01-21; 修回日期: 1999-09-06。

左右的聚合物膜,再将聚合物膜裁剪成  $4 \times 1 \text{ cm}$  的条状,使其具有相同的表面积。用乙醇清洗聚合物表面,晾干,将聚合物膜置于高压釜(装置见另文<sup>[6]</sup>)中,充入不同压力的  $\text{CO}_2$ ,在  $40^\circ\text{C}$  条件下溶胀聚合物 2h,降压除去  $\text{CO}_2$ (降压时间为 1h),打开高压釜取出样品,在 2min 内称量样品重量,并以此开始计时,在温度为  $23 \sim 26^\circ\text{C}$ ,湿度  $65\% \sim 70\%$  的无尘房间中称量样品重量随时间的变化。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{SC-CO}_2$ 处理后的聚合物的重量变化

$\text{SC-CO}_2$  溶胀后的聚合物的重量的减少,即为聚合物释放  $\text{CO}_2$  的量,因此聚合物重量变化规律,即为  $\text{CO}_2$  的解吸规律,我们分别用函数 F1:  $Y = Y_0 + A \exp\{- (t - t_0) / \tau\}$  和 F2:  $Y = Y_0 + A(t - t_0)^{1/2}$  (其中  $Y_0, A, t_0, \tau$  均为待定系数)对这种变化进行拟合,结果发现,聚合物的重量变化与时间的平方根( $t^{1/2}$ )不呈线性关系,而是与 Shieh 等的结论<sup>[7]</sup>一致,即以时间的自然指数形式递减,如图 1 所示。

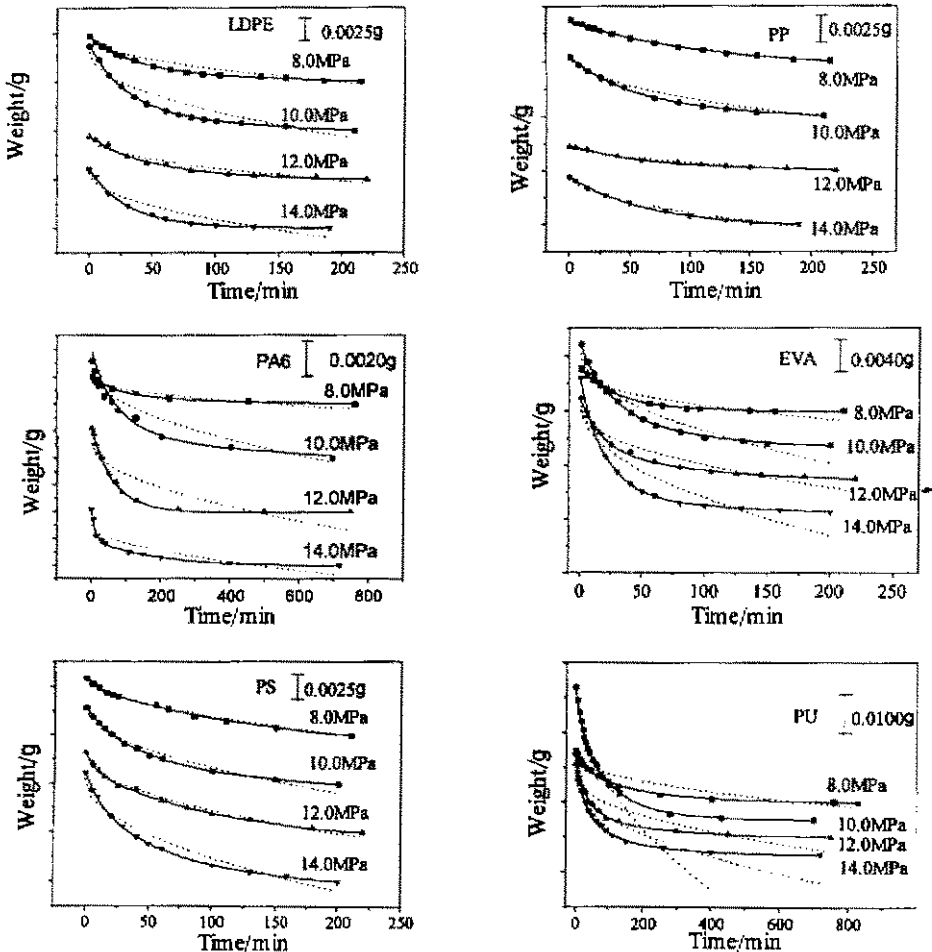


图 1  $\text{SC-CO}_2$  溶胀后的 6 种聚合物的重量随时间的变化 (点, 实验数据, — F1 拟合, - - F2 拟合)

Fig. 1 Weight Change of 6 polymers after treatment vs. time (points, observed data, — Fitted with F1, - - Fitted with F2)

### 3.2 聚合物中 CO<sub>2</sub> 的解吸方程的推导

由于样品厚度比它的长度和宽度小得多, 因此我们可以根据 Fick 扩散定理用一维拉普拉斯方程(1)描述聚合物中 CO<sub>2</sub> 的解吸行为, 机理如图 2 所示。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1)$$

方程(1)中,  $c$  为聚合物中 CO<sub>2</sub> 浓度;  $x$  为与聚合物中心的线性距离;  $D$  为扩散系数;  $t$  为时间。根据解吸过程, 可以给出如下边界条件:

$$c - c_{\infty} = 0, \text{ 当 } x = \pm L/2 \text{ 时, } t \in (0, \infty) \quad (2)$$

$$\partial c / \partial x = 0, \text{ 当 } x = 0 \text{ 时, } t \in (0, \infty) \quad (3)$$

$$c = c_0 \quad \text{当 } t = 0 \text{ 时, } -L/2 \leq x \leq L/2 \quad (4)$$

$$c \rightarrow c_{\infty}, \text{ 当 } t \rightarrow \infty \text{ 时, } -L/2 \leq x \leq L/2 \quad (5)$$

其中,  $L$  为样品厚度;  $c_0$  为聚合物中的 CO<sub>2</sub> 在解吸前浓度;  $c_{\infty}$  为聚合物中 CO<sub>2</sub> 解吸完全后的浓度。CO<sub>2</sub> 从聚合物解吸出来后, 直接进入空气中, 并近似认为空气中 CO<sub>2</sub> 浓度为 0, 因此可以认为  $c_{\infty}$  约等于 0。结合边界条件(2)~(5), 并近似认为  $D$  为常数, 解方程(1)得:

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4(-1)^n}{(2n+1)\pi} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp \frac{-tD(2n+1)^2\pi^2}{L^2} \quad (6)$$

根据聚合 CO<sub>2</sub> 物中的浓度, 可以求出某一时刻 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的重量  $W$ :

$$W = \frac{V}{L} \int_{-L/2}^{L/2} c dx - c_0 V \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp \frac{-tD(2n+1)^2\pi^2}{L^2} \quad (7)$$

式中,  $V$  为样品的体积。由于  $\exp \frac{-tD\pi^2}{L^2} \gg \exp \frac{-tD(2n+1)^2\pi^2}{L^2} / (2n+1)^2$  ( $n \geq 1$ ), 因此

式(7)近似为:

$$W = \frac{8c_0V}{\pi^2} \exp \frac{-tD\pi^2}{L^2} \quad (8)$$

然而, Paul 等认为聚合物中的 CO<sub>2</sub> 在解吸初期的质量分数为<sup>[1]</sup>:

$$w_{\text{CO}_2} \% = 1 - \frac{4}{L} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \times 100 \quad (9)$$

### 3.3 CO<sub>2</sub> 扩散系数的计算

由式(8)和聚合物的重量变化, 可按式(10)计算出 CO<sub>2</sub> 在不同条件处理的聚合物中的扩散系数, 如表 1 所示, 数量级与 Paul 等计算结果<sup>[1]</sup> 相同。通常 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的扩散系数与浓度和温度有关, 从表 1 看还与 CO<sub>2</sub> 解吸前聚合物的处理压力有关。

$$D = \frac{L^2}{\pi^2 \tau} \quad (10)$$

式中,  $\tau$  为实验拟合常数。

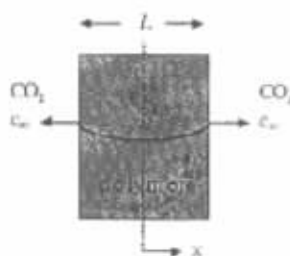


图 2 聚合物中 CO<sub>2</sub> 解吸流程图  
Fig. 2 Schematic of CO<sub>2</sub> desorption through polymer

表 1 按式 (10) 计算出的  $\text{CO}_2$  在聚合物中的扩散系数\*Table 1 Diffusion coefficient for  $\text{CO}_2$  in polymer calculated with formula(10)\*

Polymer	Thickness/mm	$D (\times 10^7 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1})$			
		8.0 MPa	10.0 MPa	12.0 MPa	14.0 MPa
LDPE	1.1	2.44	3.91	3.29	3.57
PP	1.1	2.02	3.23	2.72	2.95
PA6	1.0	1.31	1.37	2.62	6.13
EVA	1.15	7.05	6.35	6.93	9.28
PU	1.0	2.80	2.76	2.63	3.31

\* Polymer was treated with SC- $\text{CO}_2$  at 40 °C for 2 h.

## 4 结 论

SC- $\text{CO}_2$  能溶胀 LDPE、PP、PA6、EVA、PS 和 PU, 并能改变它们的物理、热学、表面和机械等性能;  $\text{CO}_2$  在它溶胀后的聚合物中的解吸过程符合 Shieh 等报道的按自然指数形式递减规律<sup>[7]</sup>; 研究结果还表明扩散系数除了与  $\text{CO}_2$  在聚合物中的浓度和温度有关外, 还与解吸前聚合物在 SC- $\text{CO}_2$  中的压力有关。

## 参 考 文 献

- [1] Chiou J S, Barlow J W, Paul D R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**: 2633
- [2] Berens A R, Huvard G S. in *Supercritical Fluid Science and Technology*, ACS Symposium Series 406, Johnston K P, Penninger J M L, Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1989, Chap. 14
- [3] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **46**: 231
- [4] Jr Alfrey T, Gurnee E F, Lloyd W G. *J. Polym. Sci. Part C*, 1966, **12**: 249
- [5] Kwei T K, Wang T T, Zupko H M. *Macromolecules*, 1972, **5**: 645
- [6] Hu Hongqi, Chen Mingcai, Li Jing, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 1998, **6**: 740
- [7] Shieh Y T, Su J H, Manivannan G, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**: 695

## Desorption of Carbon Dioxide in Supercritical CO<sub>2</sub>–Swollen Polymers\*

Ye Shuji    Chen Mingcai\*\*

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Jiang Ming    Fu Yilu

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** A study was undertaken to investigate the desorption of CO<sub>2</sub> in the six polymers, namely, LDPE, PP, PA6, EVA, PS and PU. The six polymers were treated in supercritical CO<sub>2</sub>. The temperature of supercritical CO<sub>2</sub> was 40 °C, pressure was from 8.0 to 14.0 MPa. The weight change of polymers after treatment was fitted with two functions. One function was  $Y = Y_0 + A \exp\{-(t-t_0)/\tau\}$ , the other was  $Y = Y_0 + A (t-t_0)^{1/2}$ . The result indicated that the weight change of polymers after treatment in mass with time showed a dependence on the logarithm of time. The desorption equation of CO<sub>2</sub> in polymers was given in accordance with Fickian diffusion law. The diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> was calculated with the desorption equation. The result suggested that the diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> was about  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s and it depended on the amount of CO<sub>2</sub> in polymer, temperature and the treated pressure.

**Keywords** Supercritical carbon dioxide, Desorption, Desorption equation, Diffusion coefficient

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

\*\* To whom correspondence should be addressed.