文章编号：1000-5773(2006)03-0243-06

压缩 CO_2 中聚合物玻璃化转变温度的实验研究*

李志义，孟庭宇，刘学武，王 轶，胡大鹏

（大连理工大学流体与粉体工程研究设计所，辽宁大连 116012）

摘要：玻璃化转变温度(T_g)是聚合物重要的特性参数，压缩 CO_2 环境中聚合物的玻璃化转变温度的测定，更是超临界流体技术在聚合物科学领域中成功应用的前提条件。根据蠕变柔量实验原理，自建一套测定高压环境下玻璃化转变温度的实验装置。利用该装置对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在大气中及压缩 CO_2 环境中的 T_g 进行了测定。设定实验的平衡吸附温度为室温，平衡吸附压力范围分别为：PET，0～3.5 MPa；PS，0～11.0 MPa；PVC，0～9.0 MPa；PMMA，0～4.5 MPa。在大气中测定的结果与文献中的结果相吻合，表明所设计的实验方法及实验装置是可靠并有效的，可用于高压环境下聚合物的玻璃化转变温度的测定。从压缩 CO_2 中的聚合物 T_g 测定结果可以看出，CO_2 对聚合物具有较明显的溶胀、增塑作用，可显著降低聚合物的 T_g。

关键词：玻璃化转变温度；CO_2；蠕变柔量；聚合物

中图分类号：O521.3；O63 **文献标识码**：A

1 引 言

CO_2 对聚合物具有很强的溶胀、增塑作用，可显著降低聚合物的玻璃化转变温度(T_g)，利用该特点可以开发出许多与聚合物相关的先进工艺过程[1]，如材料改性、聚合物分级、小分子渗透、聚合物系脱挥、超临界流体染色和微孔材料的制备等。为了使超临界流体技术在聚合物科学领域中得到成功的应用，测定压缩 CO_2 环境中聚合物的 T_g 是至关重要的前提条件。然而，到目前为止，关于压缩 CO_2 中聚合物玻璃化转变的研究报道却很少。

常规的测定玻璃化转变温度的方法很多，如热膨胀法[2]、热分析法[3-4]、核磁共振法[5]、反相色谱法[6]和热机械性能法[7-8]等。而这些常规的测试方法及实验设备在高压环境下的应用大大受限，因此本工作根据蠕变柔量实验[8]原理，设计并建立了一套适合高压环境下 T_g 测定的实验装置。以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为模型材料，对其在大气和压缩 CO_2 环境中的 T_g 进行测定。

2 材料与方法

2.1 实验材料

CO_2：纯度 99.9%，大连理工大学化工学院提供。PET：LS-1，辽阳石油化学纤维工业公司塑料厂生产。PS：PS-FN 085-06，购自兰州化学工业公司。PVC：WS-800，上海氯碱总厂生产。PMMA：购自

* **收稿日期**：2005-07-25；**修回日期**：2006-02-27

基金项目：国家自然科学基金(20277004)

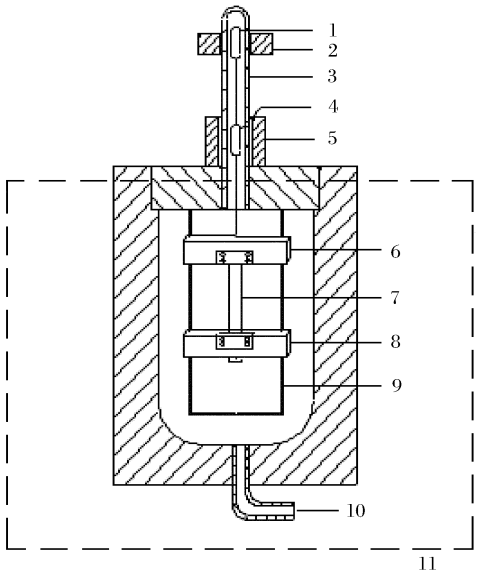
作者简介：李志义(1959—)，男，教授，博士生导师，主要从事超临界流体过程及特殊流动过程研究. E-mail：lizy@dlut.edu.cn

通讯作者：刘学武(1974—)，男，讲师，博士，主要从事超临界流体、粉体研究工作. Email：liu_xuewu@21cn.com

南通丽阳化学有限公司。

2.2 实验装置与仪器

实验装置(见图 1)主要包括:(1) G44-40 型隔膜式压缩机(图中未示出);(2) 高压平衡釜(设计压力 40 MPa,设计温度 200 ℃,釜内容积 500 mL);(3) GA30 型位移传感器;(4) 恒温油浴;(5) 应变架等。



1. Iron core 2; 2. Permanent magnet; 3. Steel tube; 4. Iron core 1; 5. Differential transformer core; 6. Fixed strain rack; 7. Sample; 8. Mobile strain rack; 9. Strain rack guide-bar; 10. CO_2 inlet port; 11. Oil bath

图 1 高压蠕变测试装置示意图

Fig. 1 Scheme diagram of testing device for creep compliance under high-pressure

2.3 实验方法及过程

发生玻璃化转变时,蠕变柔量(即为单位应力下,试样的应变随时间的变化量)存在较大的变化,因此可以跟踪蠕变柔量随温度的变化,来得到玻璃化转变的温度值。本装置采用了差动变压器,作为位移传感器,来测量试样的应变量。

整个实验过程主要由装样充气、平衡吸附、升温蠕变及泄压 4 部分组成。具体的实验过程为:(1) 将每种材料薄片根据实验要求制成不同尺寸;(2) 固定试样于应变架上,放入高压平衡釜,并将永久磁铁置于钢管之外,使试样处于不受拉力状态;(3) 利用压缩机向平衡釜内充入 CO_2 气体,同时对油浴进行加热;(4) 保持恒温、恒压并静置一段时间(PET,12 h;PS,9 h;PVC,9 h;PMMA,6 h),在此过程中完成 CO_2 在聚合物上的平衡吸附;(5) 升温,并在一定的温度下保持恒温,然后移去永久磁铁,使试样受到拉力,开始蠕变,记录规定时间内(一般为 50～200 s)试样的蠕变量;然后放回永久磁铁,继续升温,进行下一个温度点的蠕变量测量。(6) 最后,泄压,整理实验数据。

3 结果与讨论

3.1 溶胀的校正

在平衡吸附过程(实验过程(4))中,由于试样吸附了一定量的 CO_2,试样的体积将产生膨胀(称为溶胀),因而蠕变实验时测得的应变必然包含因溶胀而产生的应变部分,因此应对此予以校正。

因为在升温、测蠕变量过程中,所用的时间较短(相对平衡吸附过程),在这个过程中聚合物吸附 CO_2 的量很少(可以忽略),所以试样不会再发生明显的溶胀。因此本工作将试样在第一个温度点开始蠕变后、前 5 s 内产生的应变视为由溶胀产生,予以校正。在不同的平衡吸附压力条件下,每种聚合物在初始温度时溶胀校正前后试样应变的对比,如图 2～图 5 所示。可以看出,由溶胀所引起的应变是非常显著的,远远大于试样在拉应力作用下产生的应变,应予以校正。

3.2 聚合物 T_g 的求取

实验测量的温度点是间断的,而 T_g 需要由蠕变柔量-温度曲线求取,因此需对实验得到的蠕变柔量与温度之间的关系进行曲线拟合,再对拟合得到的曲线方程进行数值微分,求得曲线的拐点,即为试样的玻璃化转变点,对应的温度为试样的 T_g。

本工作中所采用的拟合基函数为正交三角函数系列:$\{1,\sin(\omega x),\cos(\omega x),\sin(2\omega x),\cos(2\omega x),\cdots,\sin(n\omega x),\cos(n\omega x)\}$,所得到的曲线方程的基本形式为

$$j = a_0 + a_1\sin(\omega x) + a_2\cos(\omega x) + a_3\sin(2\omega x) + \cdots + a_{2n-1}\sin(n\omega x) + a_{2n}\cos(n\omega x) \quad (1)$$

式中:j 代表蠕变柔量;x 代表温度;a 代表基函数的系数。

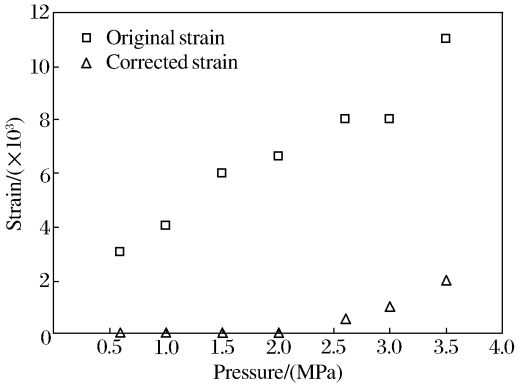


图 2　PET 在初始温度时溶胀校正前后应变对比

Fig. 2　Comparison of strain of dilation correction for PET at initial temperature

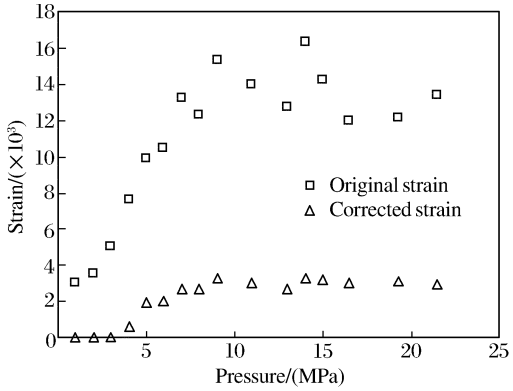


图 3　PS 在初始温度时溶胀校正前后应变对比

Fig. 3　Comparison of strain of dilation correction for PS at initial temperature

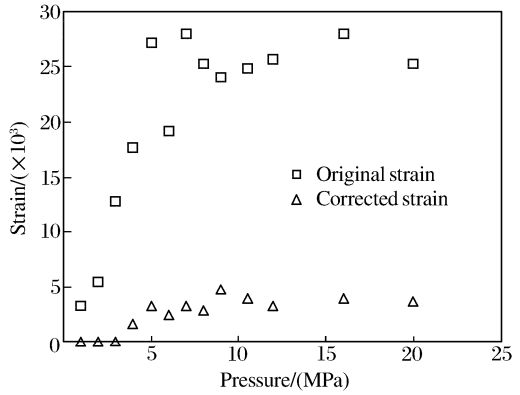


图 4　PVC 在初始温度时溶胀校正前后应变对比

Fig. 4　Comparison of strain of dilation correction for PVC at initial temperature

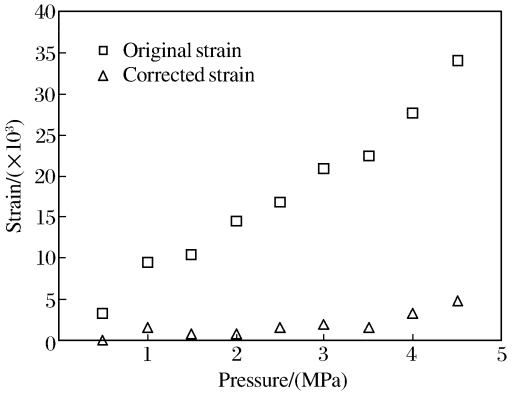


图 5　PMMA 在初始温度时溶胀校正前后应变对比

Fig. 5　Comparison of train of dilation correction for PMMA at initial temperature

求取 T_g 的方法如下:

(1) 定义温度和蠕变柔量数组 x_n、j_n;(2) 定义回归系数数组 a;(3) 根据超定线性方程组(2)求解系数 a;(4) 得到拟合方程;(5) 对拟合得到的方程进行数值微分,求取拐点。

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ j_4 \\ \cdots \\ j_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1,\sin(\omega x_1),\cos(\omega x_1),\sin(2\omega x_1),\cos(2\omega x_1),\cdots,\sin(m\omega x_1),\cos(m\omega x_1) \\ 1,\sin(\omega x_2),\cos(\omega x_2),\sin(2\omega x_2),\cos(2\omega x_2),\cdots,\sin(m\omega x_2),\cos(m\omega x_2) \\ 1,\sin(\omega x_3),\cos(\omega x_3),\sin(2\omega x_3),\cos(2\omega x_3),\cdots,\sin(m\omega x_3),\cos(m\omega x_3) \\ 1,\sin(\omega x_4),\cos(\omega x_4),\sin(2\omega x_4),\cos(2\omega x_4),\cdots,\sin(m\omega x_4),\cos(m\omega x_4) \\ \cdots \\ 1,\sin(\omega x_n),\cos(\omega x_n),\sin(2\omega x_n),\cos(2\omega x_n),\cdots,\sin(m\omega x_n),\cos(m\omega x_n) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_{2m} \\ a_{2m+1} \end{bmatrix} \quad (2)$$

下面分别示出 PET、PS、PVC 和 PMMA 每种材料在一定条件下,蠕变柔量随温度变化情况的一个图作为示例(见图 6～图 9)。空心符号为实测数据点,曲线为实验数据经插值拟合得到,实心点为曲线经过数值微分求得的拐点,即为玻璃化转变点,对应的温度值即为 T_g。

表 1 和表 2 列出了所有通过实验测得的 T_g。从表中可以看出:随着平衡吸附压力的升高,即 CO_2 含量的增加,聚合物的 T_g 显著降低。对于 PET,当压力升至 3.5 MPa 时,T_g 由 81 ℃降至 21 ℃;继续升高压力,已观测不到试样的玻璃化转变。本工作测得的 PET 在大气环境中的 T_g 为 81 ℃,稍高于文献[9-10]中报道的 74 ℃和 80 ℃,这是由 PET 的结晶度差异所致,文献[9]中 PET 是经过液氮淬火处理的 ,而本工作中所用的PET是未经淬火的,因此其结晶度要高于前者。对于PS,在大气环境中测得的

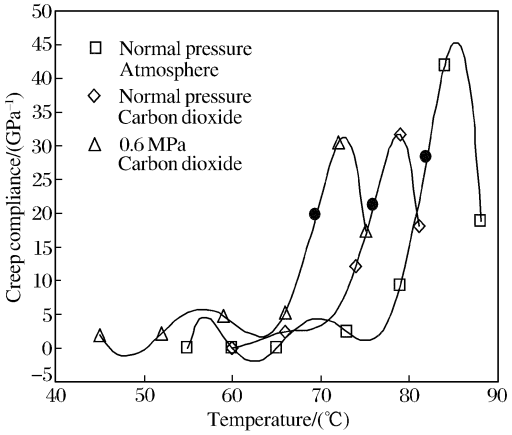


图 6 PET 的 50 s 蠕变柔量-温度曲线

Fig. 6 Creep compliance curves of PET vs. temperature in 50 s

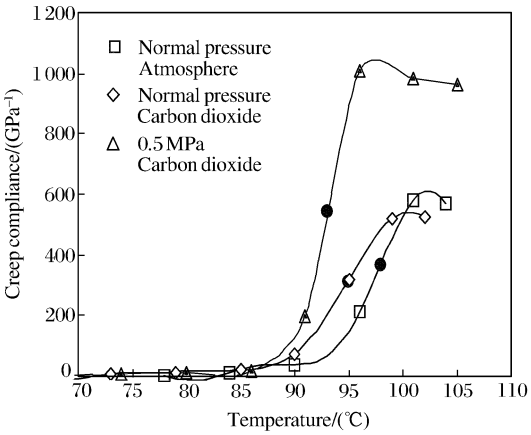


图 7 PS 的 100 s 蠕变柔量-温度曲线

Fig. 7 Creep compliance curves of PS vs. temperature in 100 s

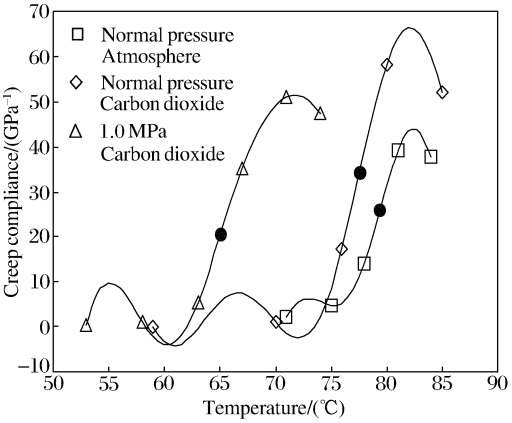


图 8 PVC 的 150 s 蠕变柔量-温度曲线

Fig. 8 Creep compliance curves of PVC vs. temperature in 150 s

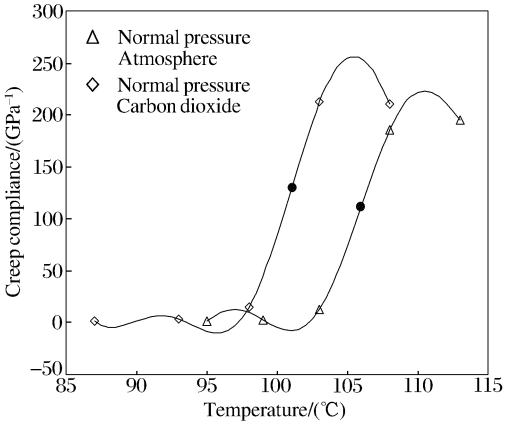


图 9 PMMA 的 50 s 蠕变柔量-温度曲线

Fig. 9 Creep compliance curves of PMMA vs. temperature in 50 s

表 1 PET 和 PS 在不同条件下的玻璃化转变温度

Table 1 The glass transition temperature of PET and PS in different conditions

Material	Medium	Pressure/(MPa)	T_g/(℃)	Material	Medium	Pressure/(MPa)	T_g/(℃)
PET	Atmosphere	0.0	81	PS	Atmosphere	0.0	98
PET	CO_2	0.0	76	PS	CO_2	0.0	95
PET	CO_2	0.6	69	PS	CO_2	0.5	93
PET	CO_2	1.0	66	PS	CO_2	2.0	83
PET	CO_2	1.5	56	PS	CO_2	3.0	74
PET	CO_2	2.0	48	PS	CO_2	4.0	62
PET	CO_2	2.6	37	PS	CO_2	5.0	50
PET	CO_2	3.0	28	PS	CO_2	6.0	46
PET	CO_2	3.5	21	PS	CO_2	7.0	37
—	—	—	—	PS	CO_2	8.0	40
—	—	—	—	PS	CO_2	9.0	32
—	—	—	—	PS	CO_2	11.0	32

T_g 为98 ℃,与手册[10]中查得 100 ℃吻合较好;当平衡吸附压力升至 9.0 MPa 时,T_g 已由 98 ℃降至 32 ℃;而继续升高压力,T_g 基本上保持不变或略有升高,这可能是因为静压的作用使得 T_g 有所升高。对于 PVC,在大气环境中测得的 T_g 为 82 ℃,与手册[10]中查得 81 ℃吻合较好;当压力升至 6.0 MPa 时,T_g 已由 82 ℃降至 24 ℃;继续升高压力,T_g 基本上保持不变或略有升高,这也可能是因为静压的作用使得 T_g 有所升高。对于 PMMA,在大气环境中测得的 T_g 为 106 ℃,与手册[10]中查得 105 ℃吻合较好;当压力升至 4.5 MPa 时,T_g 由 106 ℃降至 22 ℃;继续升高压力直至 20 MPa,仍观测不到玻璃化转变现象,说明此时 T_g 已低于室温。

表 2　PVC 和 PMMA 在不同条件下的玻璃化转变温度

Table 2　The glass transition temperature of PVC and PMMA in different conditions

Material	Medium	Pressure/(MPa)	T_g/(℃)	Material	Medium	Pressure/(MPa)	T_g/(℃)
PVC	Atmosphere	0.0	82	PMMA	Atmosphere	0.0	106
PVC	CO_2	0.0	76	PMMA	CO_2	0.0	101
PVC	CO_2	1.0	69	PMMA	CO_2	0.5	90
PVC	CO_2	2.0	57	PMMA	CO_2	1.0	71
PVC	CO_2	3.0	44	PMMA	CO_2	1.5	61
PVC	CO_2	4.0	38	PMMA	CO_2	2.0	52
PVC	CO_2	5.0	29	PMMA	CO_2	2.5	45
PVC	CO_2	6.0	24	PMMA	CO_2	3.0	39
PVC	CO_2	7.0	28	PMMA	CO_2	3.5	32
PVC	CO_2	8.0	26	PMMA	CO_2	4.0	28
PVC	CO_2	9.0	29	PMMA	CO_2	4.5	22

4　结　论

以结晶型材料 PET,非晶型材料 PS、PVC、PMMA 为模型材料,分别测定了它们在大气和压缩 CO_2 两种介质中的 T_g。实验测得在大气中 PS、PVC、PMMA 的 T_g 均与文献报道的 T_g 吻合较好,而 PET 的 T_g 偏高,主要是因本工作中 PET 试样的结晶度较高所致。可见,所设计的蠕变柔量实验是测量玻璃化转变温度一种可靠而有效的方法,可用于高压环境下 T_g 的测定。通过对在压缩 CO_2 环境下聚合物的玻璃化转变温度的测定,充分表明 CO_2 对聚合物具有很强的增塑作用,随着平衡吸附压力的提高,即 CO_2 含量的增加,聚合物 T_g 显著降低。

References:

[1] Wang Y, Li Zh Y, Hu D P, et al. Plasticization of Polymers by Supercritical CO_2 and Its Application [J]. J Chem Indus Eng, 2004, 25(3): 23-26. (in Chinese)
王　轶,李志义,胡大鹏,等. 超临界二氧化碳对聚合物的增塑作用及应用 [J]. 化学工业与工程技术,2004,25(3):23-26.

[2] Wang Zh Zh, Wang G Z, Liu L B, et al. Determining Glass Transition Temperature of High Polymers-Expansion Method [J]. Macromolecule Bulletin, 1959, 3(6): 374-375. (in Chinese)
江之桢,王光祖,刘鲁滨,等. 高分子物玻璃化转变温度的测定——膨胀法 [J]. 高分子通讯,1959,3(6):374-375.

[3] Zhao L M. DSC and Pulse NMR in Studying Food Glass and Its Glass Transition Temperature [J]. Food Sci Tech, 2001(1): 14-16. (in Chinese)
赵黎明. DSC 和脉冲 NMR 研究食品的玻璃化和玻璃化转变温度 [J]. 食品科技,2001(1):14-16.

[4] Chiou J S, Barlow J W, Paul D R. Plasticization of Glassy Polymers by CO_2 [J]. J Appl Polym Sci, 1985, 30(6): 2633-2642.

[5] Roger A A. Platicization of Poly(Dimethyl Siloxane) by High-Pressure Gases as Studied by NMR Relaxation [J]. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1974, 12(11): 2281-2290.

[6] Department of Macromolecular Science of Fudan University, Institute of Macromolecular Science of Fudan University. Macromolecular Experimental Technology (2nd ed) [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1986: 162-165. (in Chinese)
复旦大学高分子材料系, 高分子科学研究所. 高分子实验技术(第 2 版) [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1986: 162-165.

[7] Wang W V, Kramer E J. Effects of High Pressure CO_2 on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Polystyrene [J]. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1982, 20(8): 1371-1384.

[8] Condo P D, Johnston K P. In Situ Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymers with Compressed Fluid Diluents [J]. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1994, 32(3): 523-533.

[9] Zhong Z K, Zheng S X, Mi Y L. High-Pressure DSC Study of Thermal Transitions of a Poly(Ethylene Terephthalate)/Carbon Dioxide System [J]. Polymer, 1999, 40(13): 3829-3834.

[10] Huang R. Plastics Engineering Handbook (Part 1) [M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 105-316. (in Chinese)
黄 锐. 塑料工程手册(上册) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 105-316.

Experimental Research on Glass Transition Temperature of Polymers in Compressed CO_2

LI Zhi-Yi, MENG Ting-Yu, LIU Xue-Wu, WANG Yi, HU Da-Peng

(*R & D Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian* 116012, *China*)

Abstract: Glass transition temperature (T_g) is an important characteristic parameter of polymers. The investigation of polymers' T_g in compressed CO_2 is especially necessary for the application of supercritical fluids technique in polymer science. In this paper, based on creep compliance experimental principle, an apparatus for testing T_g of polymers in high pressure environment is established. Glass transition temperature of PET, PS, PVC and PMMA in atmosphere and in compressed CO_2 has been tested. In the experiment processes, the equilibrium adsorption temperature is room temperature, and the equilibrium adsorption pressure ranges are as following: 0～3.5 MPa for PET, 0～11.0 MPa for PS, 0～9.0 MPa for PVC and 0～4.5 MPa for PMMA. The T_g obtained in atmosphere using this apparatus agree well with those in literature. This proves that the experimental method and the apparatus developed in this work are reliable and valid, so they can be applied to determine T_g of polymers at high pressure. From the results of T_g of polymers in compressed CO_2, we can conclude that CO_2 has distinct swelling and plasticizing effects on polymers, so that CO_2 can make T_g of polymers decrease largely.

Key words: glass transition temperature; CO_2; creep compliance; polymer