

研究简报 ·

## 超临界 CO<sub>2</sub> 及共溶剂作用下聚碳酸酯的结晶和熔融行为

廖霞 李刚 孙兴华 何嘉松<sup>\* \*</sup>

(中国科学院化学研究所 分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

**摘要** 采用差示扫描量热法(DSC)研究了在超临界 CO<sub>2</sub> 以及超临界 CO<sub>2</sub> + 乙醇作用下温度和压力对聚碳酸酯的结晶和熔融行为的影响. 结果表明超临界 CO<sub>2</sub> 能使聚碳酸酯(PC)在其玻璃化转变温度下结晶. CO<sub>2</sub> 是非极性流体, 加入共溶剂能增加超临界流体的极性, 提高流体的溶解能力. 与纯 CO<sub>2</sub> 条件比较, 少量共溶剂的加入使 PC 的结晶更加完善, 并能使其在更低的温度和压力条件下结晶.

**关键词** 超临界 CO<sub>2</sub>, 结晶, 聚碳酸酯, 共溶剂

## Effect of Supercritical CO<sub>2</sub> and Cosolvent on the Crystallization and Melting Behavior of Bisphenol-A Polycarbonate

LIAO, Xia LI, Gang SUN, Xing-Hua HE, Jia-Song<sup>\*</sup>

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The influences of temperature and pressure on the melting behavior of PC treated by supercritical CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH have been studied by differential scanning calorimetry (DSC). Supercritical CO<sub>2</sub> depresses the crystallization temperature of PC and induces crystallization below the glass transition temperature. CO<sub>2</sub> has no dipole moment and only a small quadrupole moment and, therefore, is essentially a nonpolar fluid. The addition of a small amount of a polar cosolvent is equivalent to giving the mixed fluid an overall small dipole moment. Similar annealing condition in the presence of supercritical CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH leads to more stable crystals. The addition of a small amount of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH as a cosolvent can induce crystallization at much lower temperature and pressure. In addition to its own plasticizing effect, supercritical CO<sub>2</sub> acting as a carrier which delivers the polar component uniformly into the polymer matrix.

**Key words** supercritical CO<sub>2</sub>, crystallization, polycarbonate, cosolvent

超临界流体是指处在其临界温度和临界压力以上的流体. 超临界流体的密度与液体相近, 具有很强的溶剂强度; 其粘度与气体接近, 自扩散系数为液体的 10 ~ 100 倍, 具有良好的流动及传递性能; 并且其溶剂强度可随温度和压力在较大范围调节. 因此超临界流体作用下聚合物的结晶行为已非一般意义上的压力下、压力气体中或常压溶剂作用下的过程. CO<sub>2</sub> 由于其临界温度和临界压力低 ( $T_c = 31.1$  °C,  $p_c = 7.38$  MPa)、无毒、不可燃和有高纯工业产品等特点, 因而是超临界流体技术中最常用的溶剂. 近年来聚合物在超临界

CO<sub>2</sub> 作用下的结晶行为受到越来越多的关注<sup>[1~6]</sup>. 但是由于流体静压力的影响, 在高压下超临界 CO<sub>2</sub> 的溶解度达到极限. CO<sub>2</sub> 没有偶极矩, 是非极性流体, 加入少量的共溶剂能增加超临界流体的极性, 提高流体的溶解能力. 共溶剂对聚合反应的影响已有了较深入的研究<sup>[7]</sup>, 然而至今只有 Handa 等研究了甲基聚醚醚酮<sup>[2]</sup>和叔丁基聚醚醚酮<sup>[5]</sup>在超临界 CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和超临界 CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH 流体中的结晶行为.

本文研究了聚碳酸酯(PC)这种在常压热处理条件下结晶非常缓慢(在 190 °C 下其结晶诱导期为 170 h<sup>[8]</sup>)的聚合物

\* E-mail: hejs@sklep.icas.ac.cn; Fax: 010-62559373

Received December 18, 2002; revised March 31, 2003; accepted June 5, 2003.

国家自然科学基金(No. 20274056)资助项目.

在超临界  $\text{CO}_2$  下的结晶行为,并研究了共溶剂——乙醇的加入对聚碳酸酯结晶行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PC为美国 GE 公司 LEXAN154 产品,  $M_w = 34700$ ,  $M_w/M_n = 3.79$ ;  $\text{CO}_2$  气体的纯度为 99.9%;乙醇为分析纯.

### 1.2 样品制备

将 PC 粒料在 80 °C、真空条件下干燥 24 h,采用美国 Custom Scientific 公司的 CS-183 微型注塑机在 300 °C 注塑成厚 1.6 mm 的平片样品. 样品自然降至室温, DSC 结果表明样品为无定形,其玻璃化转变温度为 149 °C.

### 1.3 超临界流体处理

将 PC 样品放入预热的高压釜内,放入盛有乙醇的容器,先用小流量的  $\text{CO}_2$  吹洗高压釜 3 min 以除去釜内空气,然后用高压泵注入  $\text{CO}_2$  使釜内压力达到实验设定压力. 恒温恒压 6 h 后取出样品. 根据混合物临界参数方程<sup>[9]</sup>计算得到  $\text{CO}_2 + 6 \text{ mol } \%$  乙醇流体的超临界温度约为 52 °C,超临界压力为 8.3 MPa,所有的实验均在其临界温度和压力以上进行.

### 1.4 测试与表征

DSC 分析采用 Perkin-Elmer DSC-7C 型热分析仪在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率进行扫描.

广角 X 射线衍射 (WAXD) 采用日本理学 Rigaku D/max 2400 型 X 射线衍射仪扫描,测试条件:Cu K 辐射,后单色器,管电压 40 kV,管电流 120 mA,扫描速率为 10 (°)/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对超临界 $\text{CO}_2$ 及共溶剂作用下 PC 结晶行为的影响

处理过程中,聚合物吸收  $\text{CO}_2$  后自由体积增大,玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 降低,原始的刚性链重排. 从图 1 可以看出,在 100 °C, 20 MPa 下处理 6 h 的样品 DSC 曲线上出现了两个熔融峰,随处理温度的升高,熔融峰向高温移动,且低温熔融峰变小,高温熔融峰增大,表明随处理温度升高结晶进一步完善. 当温度升高到晶体在  $\text{CO}_2$  中的熔融温度时,聚合物不能结晶. 160 °C 处理的样品 DSC 曲线上没有出现熔融峰,样品没有结晶. 超临界  $\text{CO}_2$  作用下聚合物熔点的降低可以认为是样品在  $\text{CO}_2$  中的表面自由能较常压下增大的缘故<sup>[3]</sup>.

超临界  $\text{CO}_2$  由于其高的扩散速率可以迅速地穿透并均匀分布在无定形聚合物中. 加入共溶剂后, $\text{CO}_2$  除了其自身的塑化作用外,还将极性组分均匀地负载和输送到聚合物基体中. 从图 2 可知,共溶剂的加入没有改变 PC 的晶体结构. PC 不溶于乙醇,将在乙醇中浸泡 96 h 的 PC 样品干燥后进行 DSC 扫描,结果表明样品仍是无定形的. 因此乙醇不能诱导 PC 结晶. 但在超临界状态下乙醇的加入可以显著降低 PC 的结晶温度. 从图 3 可以看出,60 °C 处理的样品在 177 °C 出现

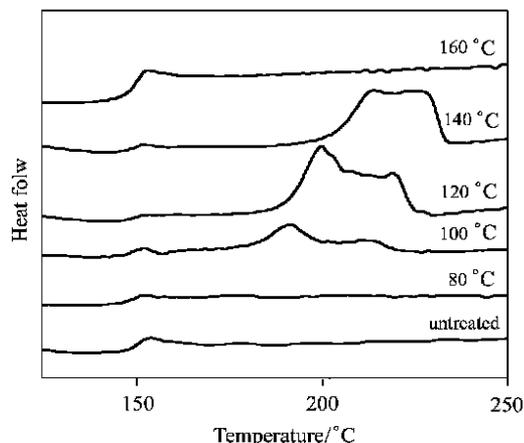


图 1 PC 经不同温度、20 MPa 超临界  $\text{CO}_2$  处理 6 h 后的 DSC 曲线  
Figure 1 Melting behavior of PC treated by supercritical  $\text{CO}_2$  at 20 MPa for 6 h at the temperature indicated

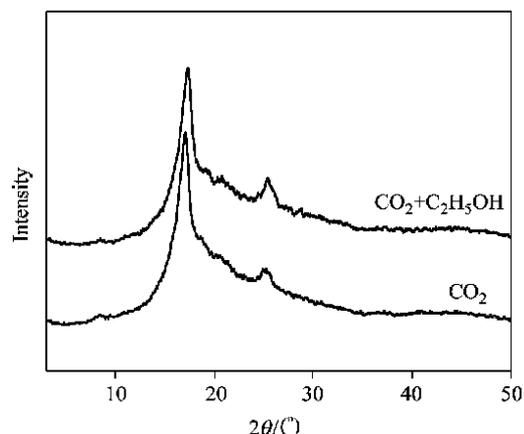


图 2 在 20 MPa, 120 °C 下分别经超临界  $\text{CO}_2$  和超临界  $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (6%) 处理 6 h 后样品的 X 射线衍射图

Figure 2 X-ray diffraction patterns of PC treated by supercritical  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (6%) at 20 MPa and 120 °C for 6 h, respectively

一个小熔融峰. 在较低温度下共溶剂的加入能有效地促进小晶体的形成. 随着温度的升高小晶体熔融,熔融峰变窄,低温熔融峰减小高温熔融峰增大并向高温移动. 140 °C, 20 MPa 下处理 6 h 的样品其低温峰熔融温度 ( $T_{m1}$ ) 为 223.0 °C, 高温峰熔融温度 ( $T_{m2}$ ) 为 235.4 °C. 与纯  $\text{CO}_2$  流体下 140 °C, 20 MPa 下处理 6 h 的样品的  $T_{m1}$  (213.9 °C) 和  $T_{m2}$  (227.2 °C) 相比,晶体在更高温度下熔融,表明加入共溶剂有利于形成更完善的晶体. 与纯  $\text{CO}_2$  流体相同,在 160 °C 下处理的样品没有结晶.

### 2.2 压力对超临界 $\text{CO}_2$ 及共溶剂作用下 PC 结晶行为的影响

随压力升高  $\text{CO}_2$  的密度增大,聚合物吸收  $\text{CO}_2$  的体积分数增加,链段的活动性提高,因此  $T_g$  降低程度增大. 当  $T_g$  降至实验温度以下,链段开始运动产生结晶. 从图 4 可以看出, 12 MPa, 120 °C 处理 6 h 的样品没有结晶,而 16 MPa 下处理的样品 DSC 曲线上出现了两个熔融峰,并随压力的升高低

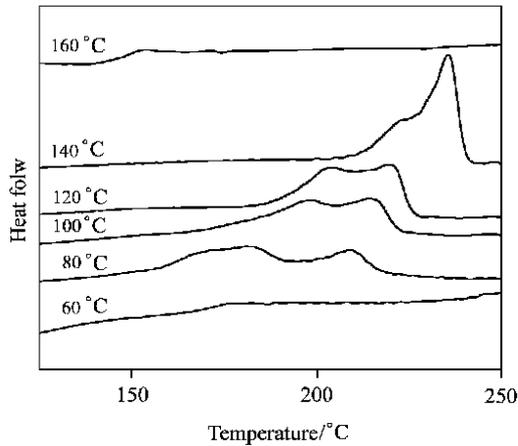


图3 PC 经不同温度 20 MPa 超临界 CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(6%) 处理 6 h 后的 DSC 曲线

Figure 3 Melting behavior of PC treated by supercritical CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(6%) at 20 MPa for 6 h at the temperature indicated

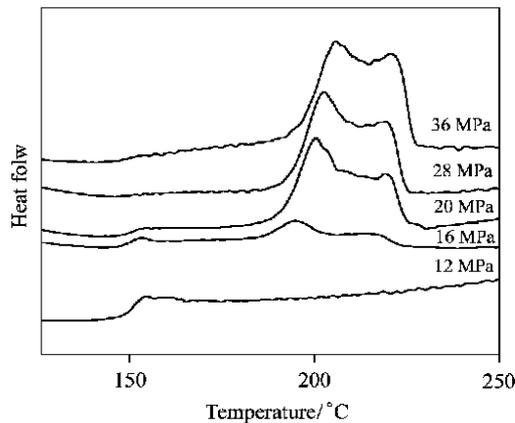


图4 PC 经 120 °C 不同压力超临界 CO<sub>2</sub> 处理 6 h 后的 DSC 曲线

Figure 4 Melting behavior of PC treated by supercritical CO<sub>2</sub> at 120 °C for 6 h at the pressures indicated

温熔融峰向高温移动而高温熔融峰的位置基本不变. 这表明随压力升高, 与低温熔融峰相对应的晶体变得更完善而与高温熔融峰相对应的晶体大小基本不变. 共溶剂的加入能显著提高链段的运动能力. 从图 5 可以看出, 加入乙醇后 12 MPa, 120 °C 处理 6 h 的样品出现了很宽的熔融峰. 随着压力升高, 熔融峰变窄, 高温熔融峰增大. 120 °C, 36 MPa 下处理 6 h 的样品其  $T_{m1}$  为 218.3 °C,  $T_{m2}$  为 227.6 °C. 与纯 CO<sub>2</sub> 流体同样条件下处理的样品其  $T_{m1}$  (205.1 °C) 和  $T_{m2}$  (221.4 °C) 相比, 晶体在更高温度下熔融. 与纯 CO<sub>2</sub> 流体不同, 加入共溶剂后两个熔融峰均向高温移动. 这表明共溶剂的加入能克服高压下流体本身静压力的影响, 使链段充分运动形成更完善的晶体.

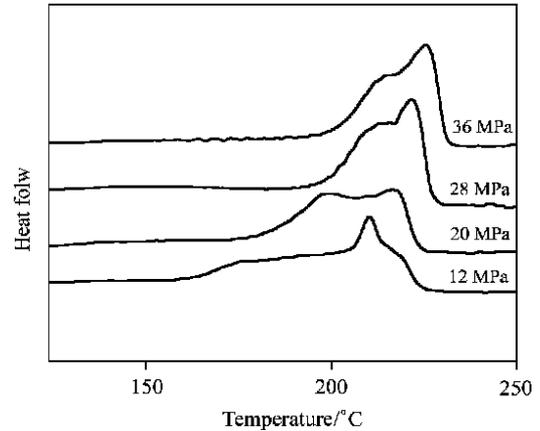


图5 PC 经 120 °C 不同压力超临界 CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(6%) 处理 6 h 后的 DSC 曲线

Figure 5 Melting behavior of PC treated by supercritical CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(6%) at 120 °C for 6 h at the pressures indicated

### 3 结论

(1) 超临界 CO<sub>2</sub> 能显著降低 PC 的结晶温度, 使其在  $T_g$  以下结晶.

(2) 随处理温度和压力的升高, 晶体结构更完善.

(3) CO<sub>2</sub> 没有极性, 共溶剂的加入使 CO<sub>2</sub> 在聚合物中的溶解度增大, 提高了链段的运动能力. 在相同处理条件下, 加入共溶剂有利于形成更完善的晶体.

### References

- Lambert, S. M.; Paulaitis, M. E. *J. Supercrit. Fluids* **1991**, *4*, 15.
- Handa, Y. P.; Roovers, J.; Wang, F. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5511.
- Zhang, Z.; Handa, Y. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8505.
- Kishimoto, Y.; Ishii, R. *Polymer* **2000**, *41*, 3483.
- Handa, Y. P.; Zhang, Z.; Roovers, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2001**, *39*, 1505.
- Kazarian, S. G.; Brantley, N. H.; Eckert, C. A. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *43*, 3691.
- Xu, Q.; Han, B. X.; Yan, H. K. *Polymer* **2001**, *42*, 1369.
- Turska, E.; Przygocki, W.; Masłowski, M. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1968**, *16*, 3373.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd edn., McGraw-Hill, New York, **1977**, Chapter 5.7.