

傅里叶变换红外光谱技术在超临界 CO₂ 作用 聚合物体系中的应用

时静雅 武培怡*

(聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 超临界 CO₂ (scCO₂) 作为一种物理化学性质优良、具有高扩散速率及优良溶解性能的溶剂,在科学研究及工业生产中广受青睐。将 scCO₂ 应用于聚合物体系中,CO₂ 与聚合物间特殊的相互作用有利于 CO₂ 分子在聚合物中的吸附与扩散。同时通过 CO₂ 的吸附及其对聚合物的溶胀和塑化作用,聚合物所处微观化学环境以及整体结构性质会发生一定的变化。由于傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术能够有效地考察化学环境变化对分子结构造成的影响,这一表征技术在超临界 CO₂ 作用体系中广为应用。本文主要选取了近年来利用 FTIR 技术考察 scCO₂ 作用于聚合物体系的一些实例,从 CO₂-聚合物相互作用机理,scCO₂ 对聚合物或生物大分子的加工过程的影响两方面,阐述了红外光谱技术在 scCO₂ 作用体系中的应用以及前景。

关键词 傅里叶变换红外光谱技术 超临界 CO₂ 溶剂诱导结晶 CO₂-聚合物相互作用

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)05-1023-11

Application of FTIR Spectroscopy in Polymeric Systems under Supercritical CO₂ Processing

Shi Jingya Wu Peiyi*

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Supercritical carbon dioxide (scCO₂) is recognized as an outstanding solvent in polymer processing and scientific investigation, arising from its remarkable intrinsic traits such as high diffusivity and excellent solubility. Once applied into polymer processing, the interactions between CO₂ and polymers may assist the sorption and diffusion of CO₂ in polymer chains, which may perturb the chemical environment of the molecular structure with the penetrating of CO₂ molecules, and can be probed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Besides, scCO₂ may improve the mechanical properties of the material, ascribing to the CO₂ sorption, the CO₂-induced plasticization and the swelling of polymers. FTIR spectroscopy is also proved to be an effective tool in investigating on the structure information, especially of proteins or semicrystalline polymers. In this review, some researches in this field are discussed, in order to illuminate the handling of FTIR in studying the interaction between scCO₂ and polymers and revealing the rearrangements of polymer chain at molecular level. Then the promising application of this method in scCO₂ induced polymeric materials systems is clarified and prospected.

Key words Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy; supercritical CO₂; solvent induced crystallization; interaction between CO₂ and polymers

收稿: 2008 年 6 月, 收修改稿: 2008 年 8 月

*通讯联系人 e-mail: peiyiwu@fudan.edu.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Study of the interaction between CO₂ and polymers by FTIR
 - 2.1 On the Lewis acid-base interaction
 - 2.2 On the hydrogen bonding in scCO₂
- 3 Study of the polymer processing in scCO₂ by FTIR
 - 3.1 On the sorption of CO₂ in polymers by ATR-IR
 - 3.2 On the scCO₂ induced crystallization of semicrystall polymers
 - 3.3 On the conformational change of proteins in scCO₂
- 4 Conclusion

1 引言

自 1869 年 Andrews^[1] 首次发现临界点现象至今,超临界流体历经近 150 年的发展,在聚合物合成、萃取工业、溶剂化显色、均相异相反应等领域中发挥了重要作用。其接近气体的扩散速度和类似液体的密度,作为溶剂时无需改变组成,临界点附近微小的温度或者压力变化即可引发其密度的变化等性质,促使超临界流体在诸多领域中展示出良好的应用前景。

常见的超临界流体中,超临界 CO₂ (scCO₂) 作为一种相对有机溶剂无毒无污染的溶剂,大量存在于自然界中,在工业上广受青睐。其作为溶剂时能够实现循环利用,相对减弱了 CO₂ 排放对温室气体效应的负面影响。另一方面,CO₂ 的临界条件为 $T_c = 31.1$, $P_c = 7.4\text{MPa}$ ^[2],适于工业上安全操作。由于制氨、制氢、乙醇工业以及燃烧化石原料的发电过程中会产生大量 CO₂ 副产物,确保了 scCO₂ 的来源及综合利用,使其成为一种价格低廉并适用于大规模合成工业的优质溶剂。

在聚合物的成型与加工过程中,超临界 CO₂ 具有极大的应用潜力。由于超临界流体特殊的物理化学性质,该领域中最先的研究出现于对 scCO₂ 在分离、萃取以及分馏等过程中的应用研究;此后部分学者考察了 scCO₂ 作为有机溶剂的取代物应用于聚合物的合成过程的可能性,由于 scCO₂ 对聚合物的溶胀作用,使其获得应用于聚合物发泡工业的潜能;而对于聚合物的塑化作用,提供了利用 scCO₂ 改变聚合物玻璃化转变温度并进一步应用于聚合物加工工

业的基础。

与此同时,随着红外光谱仪器的逐步演化及其附带计算软件的不断升级,红外光谱技术在聚合物领域中的应用得到进一步的发展。作为表征分子结构的一种有效手段,红外光谱与分子的结构密切相关,主要用以研究分子中以化学键连接的原子之间的振动光谱和分子的转动光谱。由于分子内和分子间相互作用,有机官能团的特征频率会由于官能团所处的化学环境不同而发生微细变化,这为研究分子内、分子间相互作用创造了条件。相对其他实验技术而言,红外光谱技术能够提供一短暂时间区域内样品的信息,并可体现一段时间域中样品在外扰作用下的变化过程,结果精确而且应用广泛。

在超临界 CO₂ 作用聚合物体系中,由于 CO₂ 与聚合物分子间的相互作用,聚合物中部分结构以及其所在化学环境受到一定扰动,红外谱图也相应发生变化,诸多研究小组应用利用红外光谱技术,尤其是傅里叶变换红外光谱技术研究 scCO₂ 对聚合物体系的作用^[3-6],本文就红外光谱技术在超临界 CO₂ 作用聚合物体系中的一些典型应用进行介绍。

2 scCO₂ 和聚合物相互作用的研究

2.1 scCO₂ 和聚合物 Lewis 酸碱相互作用的研究

CO₂ 在聚合物中的扩散过程,可以降低聚合物分子的黏度,促使聚合物合成在较低的温度下进行,并且扩大其在聚合物中的作用区域,因此超临界流体的溶解性能以及对聚合物的吸附过程是影响聚合物合成加工等过程的重要因素。除了温度和压力能够影响 CO₂ 在聚合物中的溶解性能外,scCO₂ 和聚合物的相互作用对这一过程也具有重要影响。

关于超临界 CO₂ 与聚合物的作用机理,学术界一直存在着各种争论。由于红外光谱技术能够有效地探测这类分子间相互作用,谱图中峰形、谱带位移以及谱带吸收强度的变化都能反映分子所处化学环境受到的外扰影响,一些研究小组利用红外光谱法研究 CO₂-聚合物之间的交互作用,从而为超临界流体在聚合物加工工业中的应用和研究奠定了一定的理论基础。

早前的研究者认为 CO₂ 在某些溶剂中的溶解性能与其充当电子受体或供体的能力有很大的联系,Zerda 等利用拉曼光谱观测到 CO₂ 和聚合物主链上的官能团之间存在弱静电相互作用^[7]。随后一些课题组利用傅里叶变换红外光谱技术考察了 CO₂

与聚合物的相互作用。其中 Fried 等^[8]通过对醋酸纤维素(CA)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在 CO₂ 中的高压 FTIR 研究,发现高压 CO₂ 中 CA 及 PMMA 中 C 原子的伸缩振动会向高波数处发生微小的迁移,认为 CO₂ 和 C 原子的偶极相互作用造成了谱带的迁移;Kazarian 小组^[9]利用 CO₂ 在 660cm⁻¹ 附近弯曲振动谱带的变化,验证了 CO₂ 和聚合物的分子间的相互作用,并揭示 CO₂ 与聚合物主链上供电官能团如 PMMA 主链上的羰基之间具有 Lewis 酸碱相互作用。根据 Kazarian 的研究结果,红外谱图中 CO₂ 的弯曲振动峰对于体系中 Lewis 酸碱相互作用较为敏感。含羰基的聚合物体系中,这一振动谱带往往会发生分裂,而谱带的半峰宽可用于 CO₂ 溶解性能的粗略估测。目前, Lewis 酸碱相互作用理论已为大部分研究工作者所接受:CO₂ 中的 C 原子由于其周围电子云密度低于电负性较高的 O 原子而呈现电正性,从而使 CO₂ 表现出 Lewis 酸的性质,作为电子受体在水、醇类、酮类、胺类和氨基化合物等 Lewis 碱中同具有电负性的基团形成电子供-配相互作用形式^[10]。

在这些工作的基础上, Nalawade 等^[11]利用傅里叶变换红外光谱技术考察了不同结构聚合物和 CO₂ 之间的作用关系。他们对比了丙氧基聚酯(P120)、乙氧基聚酯(P130)、聚乙二醇(PEG)以及聚苯醚(PPO)在高压 CO₂ 中红外谱图的变化,发现随 CO₂ 压力的升高一些特征振动向高波数处发生细微偏移,表明 CO₂ 和聚合物间相互作用的存在。

如图 1 和图 2 所示,对 P120 和 P130 的谱图进行比较发现, C=O 基团在 P120 中的变化略微大于 P130。尽管 P120 中 位上甲基的存在削弱了 CO₂ 的 Lewis 酸碱相互作用,然而考虑到分子量的差异可以引起聚合物中的自由体积差异,从而进一步影响聚合物的黏度。在示例中,由于 P130 的分子量

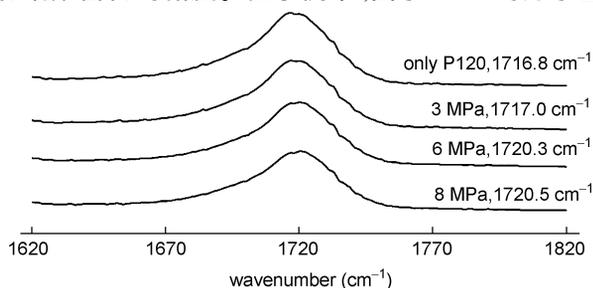


图 1 313.15K 时 P120 中 C=O 键伸缩振动谱图^[11]

Fig. 1 The spectra of stretching vibrations of C=O group in P120 at 313.15 K^[11]

大于 P120,因而黏度更大、自由体积变小,CO₂ 和聚合物间相互作用减弱。

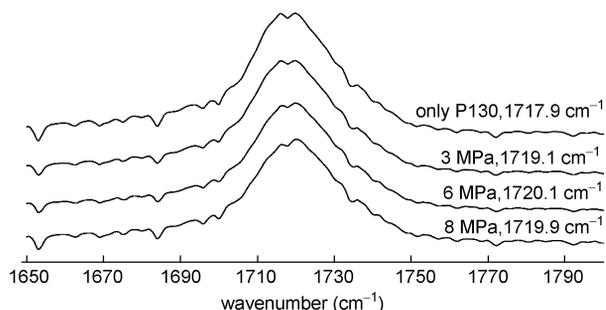


图 2 313.15K 时 P130 中 C=O 键伸缩振动谱图^[11]

Fig. 2 The spectra of the stretching vibrations of C=O group in P130 at 313.15 K^[11]

根据 660cm⁻¹ 处谱带迁移程度可认定各聚合物与 CO₂ 作用的强弱程度为: PEG PPO >> P120 P130。这一实验结果表明聚合物侧基的种类对于 CO₂ 的溶解性能具有一定的影响。Beckman 等^[12]研究发现带有乙烯基官能团的聚合物和 CO₂ 间有相对较强的相互作用。

2.2 FTIR 技术对 scCO₂ 溶剂中氢键作用的研究

超临界 CO₂ 作为一种非极性溶剂,是大部分非极性分子及一些低分子量极性分子的良溶剂,但对于大分子量分子来说,CO₂ 在常温常压下往往是一种不良溶剂。通常情况下少量极性分子的加入可以改善极性物质的移动速率,同时添加物并不影响超临界流体高扩散系数、低黏度的优点。工业上往往通过一定量极性小分子的加入,对超临界流体进行改性。经极性试剂改性后的超临界流体在分离萃取中具有重要作用,超临界流体中简单醇类的相行为得到了广泛研究。

另一方面,由于溶剂与溶质间的相互作用能够影响其在振动光谱中的频率及强度,FTIR 作为一种敏感度精度较高的技术手段,在近来一段时间内被广泛用于超临界流体环境中氢键作用的研究^[13,14]。早在 20 世纪 90 年代初,研究者利用红外技术对超临界流体密度对甲醇和三乙胺、全氟三丁基醇与二甲基醚之间氢键作用^[15,16],超临界 CO₂ 中安息香酸在氢键作用下呈环状二聚体的过程^[17]以及分子内或分子外氢键对超临界 CO₂ 中非离子表面活性剂和醇类的积聚行为进行了研究^[18]。现有证据表明,在诸多类型的氢键中,仅有两类具有特殊的稳定性:线形的二聚体以及环状的四聚体。

Smith 等^[19]利用傅里叶变换红外光谱技术研究

了超临界 CO_2 中甲醇的氢键。研究结果表明由于 CO_2 与甲醇间弱的相互作用,当甲醇浓度到达一定数值时出现氢键,这将使得平衡向形成醇单体的方向移动。IR 谱图同时揭示了醇单体与 CO_2 间一种特殊相互作用的存在,可能存在于某种弱的醇络合物与一小部分 CO_2 分子之间,为进一步解释设想中 CO_2 -甲醇混合物的剩余摩尔热焓提供了线索。Wu 等^[20]考察了超临界甲醇中的氢键作用,通过红外谱图中 OH 伸缩振动强度和频率的变化,认为超临界状态下甲醇中的氢键被打破,温度和压力对于氢键的存在有显著影响。Tominaga 等^[21]在研究 CO_2 溶解性能与固体聚合物电解质导电率的过程中,通过 FTIR 发现充当 Lewis 酸的 CO_2 分子对 PMEO 的吸附过程会减弱初始状态下 $\text{C}=\text{O}$ 与 OH 的氢键作用,并增强侧链的柔顺性。

由于 OH 基团在红外中的振动对于分子间相互作用较为敏感,Tassaing 等^[22]利用中红外吸收光谱检测溶解于超临界 CO_2 中乙二醇(简称 EG),1,4-丁二醇(简称 BD)的振动形式,分析并验证了这两种二醇与 CO_2 的分子间相互作用。

图 3(A)所示为 60 °C,压力在 11—30MPa 间变化得到的 EG 在 scCO_2 中 OD 伸缩振动区域的谱图。11MPa 下,峰强度较弱,这是由于溶质在这一压力下未能完全溶解。任意压强下,红外谱图在图示范围内表现为带有两重峰的包峰。曲线拟合得到中心位于 2704cm^{-1} 和 2678cm^{-1} 的两重峰,随压力的升高,谱带发生红移。他们将这两处峰分别归属于 O_a-D_a 和 O_b-D_b 伸缩振动。前者由于分子内氢键的存在,较后者出现频率略高。 $2500-2650\text{cm}^{-1}$ 范围内无吸收谱带,说明氢键未发生聚集,从而说明 EG 分子以单体形式存在于溶剂中,仅同周围的 CO_2 分子发生相互作用。为了验证这一相互作用的谱学特征,他们还做了相同条件下超临界氩气中的谱图如图 3(B)所示。

从以上两张谱图的比较可以看出:随着压力的增加,倾向于形成更加稳定的异构体。溶剂分子间的碰撞几率增加,从而导致谱图简化成为中心位于 2718cm^{-1} 处的宽峰,以及 2685cm^{-1} 处的侧峰。对比 scAr 和 scCO_2 中的谱图,发现 O_a-D_a 氢键的谱带从 2718cm^{-1} 处移向 2704cm^{-1} 处,利用分峰处理后,发现在 scCO_2 与 O_b-D_b 氢键相关的谱带发生迁移和变窄。从 2685cm^{-1} 到 2678cm^{-1} 的红移,峰宽从 44 个波数变到 35 个波数。因此两个谱带中心位置间

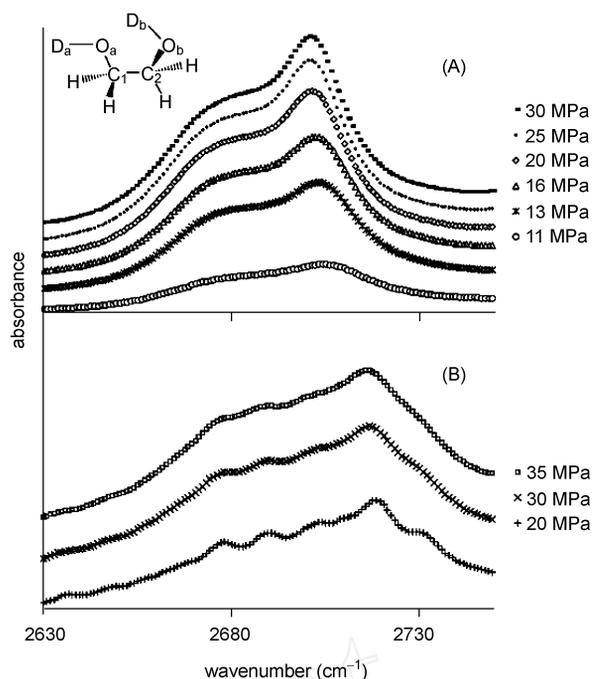


图 3 60 °C 不同压力超临界流体环境下 EG 中 OD 伸缩振动的红外谱图: (A) scCO_2 ; (B) scAr ^[22]

Fig. 3 IR spectra of OD stretching modes of EG at different pressures and constant temperature (60 °C): (A) in scCO_2 and (B) in scAr ^[22]

距离从 33 个波数降至 26 个。通过这一结论可以讨论 CO_2 与氢键作用的特性。

利用同样的方法考察 BD 在超临界 CO_2 中的行为,得到图 4。谱图中也存在两个吸收峰,其中 2696cm^{-1} 处为 O_a-D_a 羟基峰,而 2581cm^{-1} 的峰归属于受到两个醇分子分子间氢键影响的 O_b-D_b 羟基峰。当压力由 16MPa 升至 30MPa,谱带发生红移。同样将 BD 在 scCO_2 中的行为与在 scXe (密度同 scCO_2) 中的行为进行比较,发现 CO_2 中两峰间的距离变宽,从而说明 CO_2 对不同二醇的氢键均有影响。

3 利用 FTIR 技术对 scCO_2 作用环境中聚合物加工过程的研究

scCO_2 在聚合物的加工和成型过程中的应用受到研究工作者的广泛关注。由于 CO_2 和聚合物间各种相互作用的存在,通过 scCO_2 对聚合物的吸附效应及其所致的聚合物溶胀效应和塑化过程,能够降低聚合物的玻璃态转变温度,增加聚合物链段的移动速率并增大分子链间的自由体积。因此了解 CO_2 吸附及聚合物溶胀的数据,进而理解聚合物

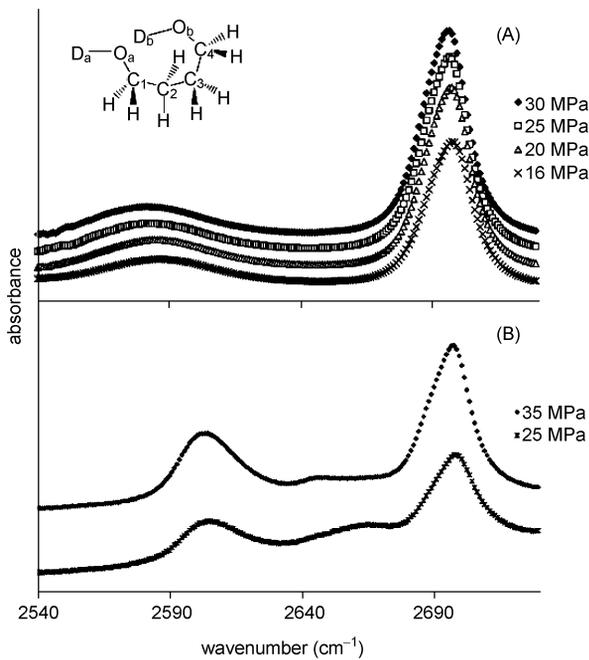


图 4 60 不同压力超临界流体环境下 BD 中 OD 伸缩振动的红外谱图: (A) scCO₂; (B) scXe^[22]

Fig. 4 IR spectra of OD stretching modes of BD at different pressures and constant temperature (50 °C): (A) in scCO₂ and (B) in scXe^[22]

CO₂ 体系的相平衡过程,讨论在 scCO₂ 中聚合物的相应变化过程,对聚合物的工业生产过程中 scCO₂ 的应用具有重要的指导意义。

3.1 scCO₂ 的吸附作用及对聚合物的溶胀效应的 ATR-IR 研究方法

自 Kazarian 利用 FTIR 和衰减全反射红外光谱 (ATR-IR) 考察包括 PMMA 在内一系列聚合物与 CO₂ 特殊的分子间相互作用之后^[19], Rajendran 等^[23] 通过对聚合物溶胀过程的光学测量以及双密度法,考察了 PMMA 的吸附过程。Shieh 和 Liu^[24,25] 利用重量分析与 FTIR 光谱技术相结合分别讨论了 32 °C 压力至 350bar 下的吸附过程以及 CO₂/聚合物相互作用。

此后, Kazarian 等^[26] 利用原位近红外光谱考察了 CO₂ 的吸附效应以及 PEG 的溶胀效应。在 25 °C 环境中一系列压力变化下,考察 CO₂ 和 PEG 组合频与倍频吸收强度的变化:其中 4 950cm⁻¹ 谱带为 CO₂ 的组合频 (ν₁ + 2ν₂ + ν₃), 4 850cm⁻¹ 为 PEG 的吸收峰,分别用以研究 CO₂ 的吸附以及液态聚合物的溶胀。通过对相应吸收率的积分计算,换算出 CO₂ 的质量浓度,以及由于溶胀效应导致的聚合物密度的变化,从而衡量 scCO₂ 在液态聚合物中的吸附溶胀

效应。这一工作表明利用原位 FTIR 能够提供 CO₂ 吸附过程以及聚合物溶胀的直接测量,这一方法的优点在于能够将 CO₂ 同体系中其他组分分开,并且可以检测体系中存在的杂质。

较传统的 FTIR 而言,ATR-IR 无需透过样品,而是依靠样品表面全反射信号获取样品表层的结构信息,从而能够应用于聚合物表层中特殊结构的表征。一方面,ATR-IR 光谱技术可用来测量小分子在聚合物中的扩散和吸附过程,通过聚合物谱带吸收峰强度的变化获得聚合物溶胀效应的一手数据。另一方面,ATR-IR 技术可用于对聚合物与溶剂间的相互作用在分子尺度上的研究,尤其可用于聚合物与吸附在聚合物表面气体的表征过程。

建立于这一理论基础上, Kazarian 等^[27] 提出了利用 ATR-IR 技术同时考察 scCO₂ 吸附及聚合物溶胀效应的新方法。图 5 所示为文献中给出的 ATR-IR 测试方法示意图。

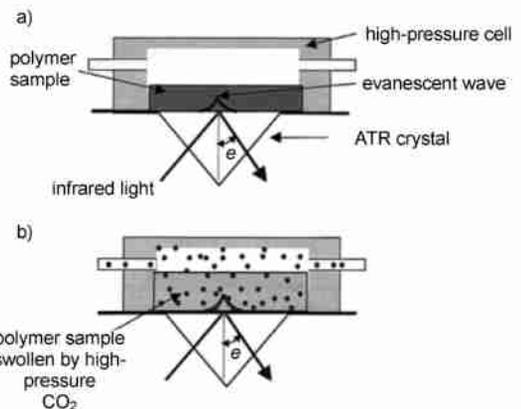


图 5 ATR-IR 技术对聚合物的测试机理:(a)加入 CO₂ 之前;(b)暴露在 CO₂ 中^[27]

Fig. 5 Schematic view of the polymer on the ATR-IR crystal: (a) before and (b) during exposure to CO₂^[27]

他们首先通过 ATR-IR 光谱仪获得二甲基硅氧烷聚合物 (PDMS) 在 23 °C 不同 CO₂ 压力下达到平衡时的红外谱图,实验观察发现除了吸附于 PDMS 上 CO₂ 的 ν₂, ν₃ 振动谱带吸收强度增强外,其余峰强一致减弱。随后以 2 335cm⁻¹ 处 CO₂ 的 ν₃ 振动以及 1 259cm⁻¹ 处 PDMS 的 (CH₃) 振动吸收峰强度的变化(如图 6)为参考,利用 Beer-Lambert 定律计算出 CO₂ 的质量浓度并从 (CH₃) 的吸收强度推算出 PDMS 中自由体积的变化以及溶胀效应。通过对 PDMS/CO₂ 体系的考察,将所得结果与文献数据进行对比从而验证了利用原位光谱法考察吸附溶胀效应

的可行性。

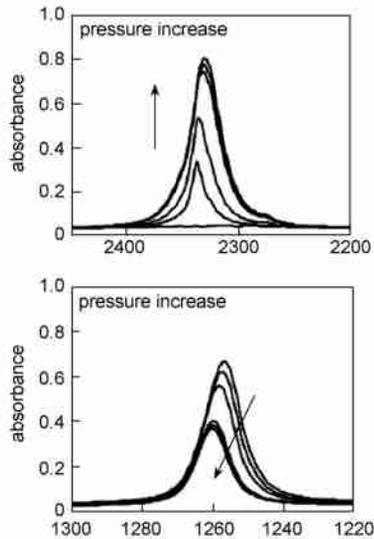


图 6 23 不同 CO_2 压力下 PDMS 的 ATR-IR 谱图 (CO_2 的 ν_3 振动出现在 2335cm^{-1} 处, PDMS 的 (CH_3) 振动出现在 1259cm^{-1} 处)^[27]

Fig. 6 ATR-IR spectra of PDMS at ca. 23 °C subjected to CO_2 pressures up to 11 MPa (the ν_3 band of CO_2 absorbs at 2335cm^{-1} and the (CH_3) band of PDMS absorbs at 1259cm^{-1})^[27]

此后很多研究小组针对不同的聚合物,利用这一方法开展了一系列的研究工作。由于重量分析法是考察聚合物吸附溶胀效应的重要手段之一, Kazarian 等^[28]通过讨论一些具有生物相容性的聚合物中 CO_2 吸附过程进一步比较了重量分析法与原位光谱法。质量分析法在实验上便于操作,而光谱学方法通过对分子间相互作用的考察能够获得更为精确的结果。Sadowski 等^[29]利用高压 ATR-IR 方法对聚苯乙烯/苯乙烯/ CO_2 三元体系的相平衡数据进行了测算。Elabd 等^[30]对 FTIR-ATR 法在聚合物体系中研究分子扩散行为的应用进行了归纳和总结。由于 FTIR-ATR 通过溶剂与聚合物基团振动能量和所吸收光的波长不同,能够区别出两者的相应信息,同时可以借助于一些吸收扩散经验模型的计算,利用吸收谱带的位移进行聚合物和溶剂相互作用的定量计算。

3.2 scCO_2 对聚合物结晶行为的影响

DeSimone^[31]对超临界 CO_2 流体中聚合物的系列行为尤其是聚合物的合成进行了归纳;Cooper 等^[32]和 Tomasko 等^[33]分别对 scCO_2 中聚合物的合成和加工进行了总结;此后, Nalawade 等^[34]在其综述中着重

讨论了 scCO_2 在聚合物熔融加工过程中的应用。

通过 scCO_2 的吸附过程,其对聚合物有溶胀和塑化作用。 CO_2 在聚合物中的扩散能够有效地调控聚合物的自由体积,从而影响聚合物链段的迁移性能,改变聚合物的玻璃态转变温度。 scCO_2 另一卓越优点在于 scCO_2 能够通过卸压迅速变为气体从底物中释放出来,同时利用 CO_2 的密度的变化可调控这一过程^[35,36],最终实现对聚合物的结晶行为的调控。目前已经报道的可用超临界 CO_2 诱导结晶的聚合物有 PET、PP、PC、sPS 以及 PVDF 与 PMMA 的共混合物等。

对于利用超临界流体技术合成聚合物的过程而言,FTIR 可用于产物的表征,这是 FTIR 在这一领域中最基本的的应用方式。而对于多晶型或半晶聚合物而言,不同的晶型结构具有不同的振动能量,因而在红外谱图中呈现出不同的特征峰。常压下从聚合物样品膜片的红外谱图中可以获得聚合物链在晶区或无定形区域内的排列形式,从而使得利用红外光谱技术讨论聚合物的晶型结构成为一种便利而可行的实验方案。一段时间以来,很多工作小组利用红外光谱技术考察了超临界或者高压 CO_2 环境中聚合物的结晶行为。

Handa 等^[37]研究了高压 CO_2 对聚苯乙烯 (sPS) 相转变和多晶性的影响。他们发现在高压 CO_2 中, sPS 会经历仅在溶剂中出现的由平面中间相到 β 型, β 型到 α 型以及 α 型到 β 型的相转变过程。同时发现与常压环境相比,在高压 CO_2 中玻璃态 sPS 能够在较低的温度下转变为平面中间相和 β 型结晶,到 β 型的转变温度也有所降低。尽管这一工作中 CO_2 尚未到达超临界状态,但仍为之后的研究工作奠定了一些基础。

此后, Asai 等^[38]综合 WAXD、DSC、FTIR 等技术手段,考察了聚 2,6-萘二甲酸乙二酯纤维 (PEN) 经超临界 CO_2 处理后的高规整结构,研究了 scCO_2 对聚合物结晶形态的影响。Kazarian 等^[41]利用 ATR-FTIR 技术考察了聚对苯二甲酸乙二醇 (简称 PET) 在 scCO_2 处理前后的构象变化。通过 PET 样品中无定形区域存在的两种类型乙二醇构象,在红外光谱中分别对应于不同特征谱带吸收强度的变化,考察了 scCO_2 处理过程中 PET 晶形结构发生的变化。此外还有一些研究小组结合 FTIR 等多种分析手段考察了 scCO_2 对共混聚合物中聚合物构象变化的影响^[39]。

在这些研究的基础上,何嘉松等利用包括 FTIR 在内的多种分析测试手段对聚苯乙烯 (sPS) 在 scCO₂ 中的结晶行为进行了一系列的考察,包括超临界 CO₂ 诱导 sPS 结晶过程中,处理时间、处理温度对其结晶形态的影响^[40],晶型在 scCO₂ 中的晶型转变过程^[41],晶型到晶型的转变过程^[42]以及无规聚苯乙烯和 scCO₂ 对间规聚苯乙烯构象的竞争效应^[5]。作为一种多形态聚合物,sPS 在其结晶区内可能存在有, , , 四种结晶形态。在不同的处理过程和外界条件下可以得到不同类型的最终产物。其中具有螺旋构象的晶型往往可以通过对玻璃态 sPS 溶剂诱导结晶过程获得。

利用 FTIR 考察 scCO₂ 环境中处理时间对 sPS 相转变过程的影响得到 35, 12MPa 时的谱图 (图 7)^[40]。

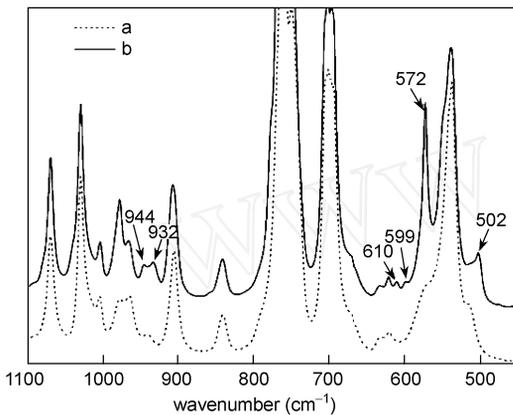


图 7 sPS 样品的 FTIR 谱图:(a) 无定形样品;(b) 经 scCO₂ 处理 5h 后^[40]

Fig.7 FTIR patterns of sPS samples of (a) amorphous and (b) treated in supercritical CO₂ (35 and 12MPa) for 5h^[40]

以玻璃态 sPS 的谱图作为参照可以发现,在 502、572、599、610、932、944cm⁻¹ 等处均出现了新峰或是峰强度的显著增加。其中 502cm⁻¹ 和 572cm⁻¹ 处的峰归属于螺旋状中间相或具有螺旋构象的结晶形态;599、610cm⁻¹ 以及 932、944cm⁻¹ 处的峰表明聚合物链由无定形相重排形成具有螺旋构象的晶型。

利用 572cm⁻¹ 处谱带强度变化结合作为对比的 1 028cm⁻¹ 处谱带变化得到图 8。从图中的强度的变化趋势来看,随着超临界 CO₂ 环境温度的增加,sPS 从无定形到晶型的变化速率也随之增快,同时 80 时能够最终得到结晶度最高的产品。说明通过增高超临界 CO₂ 的温度能够显著增快 sPS 从无定形到晶型的结晶过程。

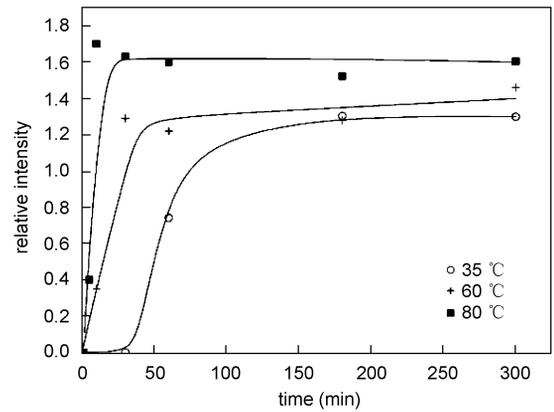


图 8 12MPa 不同温度 scCO₂ 中 572cm⁻¹ 谱带相对吸收强度随处理时间的变化曲线^[40]

Fig.8 Relative intensity of the 572cm⁻¹ band as a function of time in 12MPa of scCO₂ at various temperatures^[40]

而后利用 FTIR 考察处理温度对相转变过程的影响,分析 12MPa 不同温度的处理过程结果可以得到 590—620cm⁻¹ 区域谱图,如图 9 所示。谱图上这一区域内特征峰的峰形和强度与溶剂分子的极性,以及 sPS 与溶剂间的相互作用强度有关^[43]。其中,40—120 温度范围内,归属于晶型的 599cm⁻¹ 和 610cm⁻¹ 处的谱带强度变化表明了超临界 CO₂ 对 sPS 有溶剂诱导结晶作用。

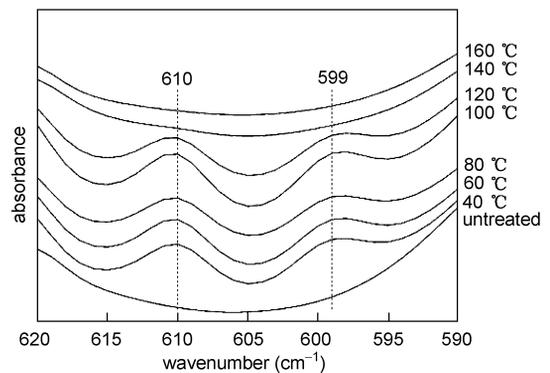


图 9 sPS 样品经 12MPa 不同温度 scCO₂ 处理 5h 后的 FTIR 谱图^[40]

Fig.9 FTIR patterns of sPS sample treated at various temperatures with 12MPa CO₂ for 5h^[40]

如图 10 所示,在 40—120 范围内,932cm⁻¹ 和 944cm⁻¹ 处存在一对归属于晶型的双峰。120 时,852 和 1 222cm⁻¹ 处出现了归属于晶型的弱峰,暗示晶型的产生,此时 sPS 中同时存在有和两种晶型。当温度继续升高至 140 和 160 时,852 和 1 222cm⁻¹ 处峰强度显著增加,同时 907cm⁻¹ 的谱

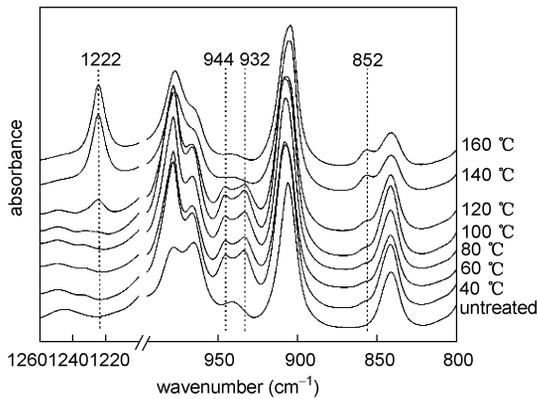


图 10 sPS 样品经 12MPa 不同温度 scCO_2 处理 5h 后的 FTIR 谱图^[40]

Fig. 10 FTIR patterns of sPS samples treated with 12MPa of CO_2 at various temperatures for 5h^[40]

带迁移到 902cm^{-1} 处,这些谱学信息表明利用超临界 CO_2 处理 sPS,当温度更高时,则无定形区域中逐渐形成了晶型。而在通常条件下,晶型会在190时转变为晶型,超临界流体的存在,可以降低这一转变温度。

此后,何嘉松等^[44]在最近的研究工作中又利用 FTIR 光谱技术考察了超临界 CO_2 环境中等规聚丙烯(sPP)的晶型转变过程,并着重讨论了 form 型 sPP 在超临界条件下的相对稳定性。常见的间规聚丙烯晶型有 4 种,form 和 form 型呈现 $s(2/1)2$ 螺旋构象,其中 form 型最为稳定。通常情况下,热力学条件,压力变化以及溶剂环境都会影响 sPP 的结晶行为。

经 WAXD 及 FTIR 验证,样品为 form 型,并含有部分反式平面中间相。将 sPP 样品在 12MPa 超临界 CO_2 中冷结晶 7h 后,得到如下红外谱图(图 11)。

从图 9 中可以看出,在超临界 CO_2 环境中,35 时表征反式平面中间相的 $831, 963$ 和 1132cm^{-1} 等强度逐渐减弱,而表征螺旋构象的 $810, 843, 868, 977$ 和 1005cm^{-1} 处谱带强度逐渐增加。对比常压实验,发现 35 下其晶型未发生显著变化,从而说明超临界流体能够影响聚合物的结晶行为,通过 scCO_2 的使用,能够在较短时间内调控聚合物的晶型。

在这一部分的研究中,FTIR 往往结合 DSC, WXR 等实验手段用来考察超临界流体环境中聚合物各体系晶型结构的变化。这一方法还可用于聚合物结晶动力学研究,通过考察特征谱带吸收强度随作用时间的变化,获得研究结晶动力学的一手数据。FTIR 技术是一种讨论晶型变化的重要手段。

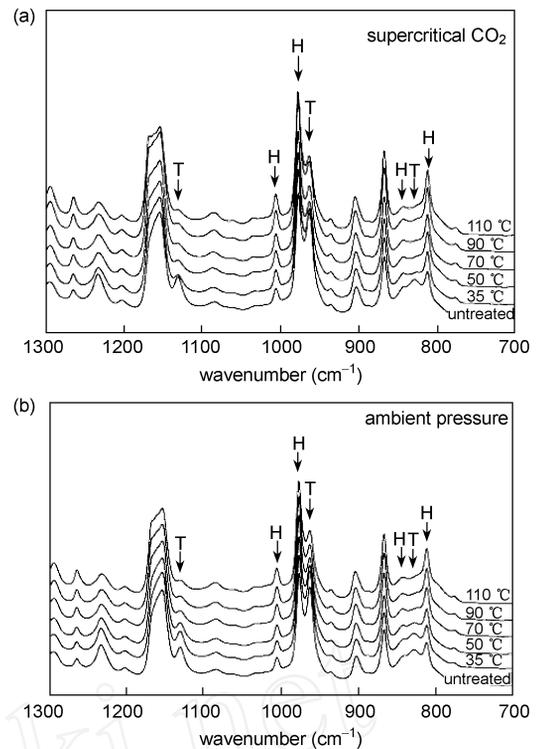


图 11 原始样品经 12MPa 超临界 CO_2 处理后的 FTIR 谱图:(a) 常压下;(b) 经不同温度 scCO_2 处理 7h(图中 H 标志样品的螺旋构象,T 表示反式平面中间相)^[44]

Fig. 11 FTIR spectra of the original sample treated in supercritical CO_2 of 12MPa (a) and atmospheric pressure (b) for 7h at the temperatures indicated, where the arrows indicate the helical conformation (H) and the trans-planar phase (T)^[44]

3.3 scCO_2 环境中蛋白质构象变化的谱学研究

除了在聚合物领域的应用,超临界流体技术在蛋白质及生物分子的科学研究及工业制造中也占有一席之地,包括基于这一技术对某些含有蛋白质共聚物微球制备过程中的喷雾萃取体系^[45],利用 scCO_2 的分散增强作用制造重组细胞的免疫血球蛋白粉末^[46]或进行质粒 DNA 的操作,谋求基因治疗的进一步发展^[47]。

由于超临界流体在药物合成工业中的良好前景,研究超临界或者高压 CO_2 对蛋白质或酶的二级结构的影响具有重要意义。这些性质能够帮助理解当 scCO_2 应用于灭菌工艺中,基于微生物失活的分子机理^[48]。与此同时,傅里叶变换红外光谱技术广泛应用于合成多肽及蛋白质二级结构的研究之中。

Kazarian 等^[9]曾报道在装备 ZnSe 窗片的高压光学室中,当压力高于 7.5MPa,温度介于 25—40 时,利用 2—4mm 的路径长无法获得 scCO_2 中的

透射 FTIR 谱图。Striolo 等^[49] 提出一个实验上可行的方案,利用 1mm 左右的路径长,考察了白蛋白和溶解酵素在 40 多种压力高压 CO₂ 中的透射 FTIR 谱图。

该研究中,他们首先考察了在无 CO₂ 环境中升高压力,得到两种蛋白质红外谱图变化如图 12 所示。可以看出在 1 000—4 000cm⁻¹ 范围内,压力无明显变化。间接说明在这一区域内,加入 CO₂ 所得到的进一步结果是超临界 CO₂ 与蛋白质分子间相互作用的表观显示。

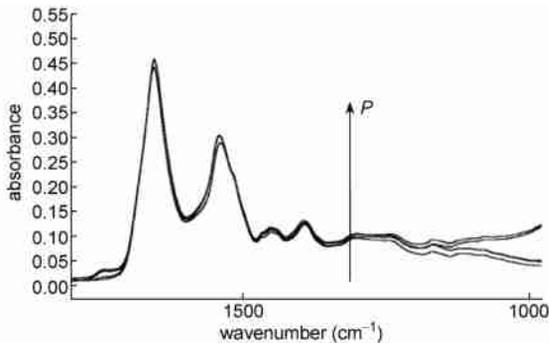


图 12 白蛋白在不同压力 N₂ 环境(无 CO₂, 2, 5, 9, 10 和 12MPa) 中的 FTIR 谱图^[49]

Fig. 12 FTIR spectra recorded for albumin film under N₂ atmosphere at various pressures (no CO₂ atmosphere, 2, 5, 9, 10, and 12MPa)^[49]

对这一体系红外谱图的剖析可以分成 3 个区段进行:1 685—1 650cm⁻¹ 内是氨基化合物的特征峰,氨基化合物的特征峰则主要出现在 1 632—1 530cm⁻¹ 区域;2 966—2 860cm⁻¹ 间四个峰归属于氨基酸中酰胺键官能团的 (N—H) 振动;而 3 302cm⁻¹ 处的峰由 (OH) 振动引发。

图 13 所示为溶解酵素在不同 CO₂ 压力(无 CO₂, 2, 5, 9, 10, 12MPa) 下的红外谱图变化。图中可以看出,压力高于 8MPa 时,CO₂ 与蛋白质膜片间发生显著的相互作用,导致红外谱图中峰强度的变化。他们认为在这一中间转变压力之下,CO₂ 与蛋白质间主要为弱相互作用,但压力升高到一定程度后,发生化学作用,从而引发聚合物二级结构的变化。这一特定的压力可能取决于蛋白质自身的性质以及实验条件的设置。

仔细分析这一区域内的红外谱图,1 000—1 500cm⁻¹ 区域内出现峰强度的变化,这些峰主要归属于 (C—O) 和 (C—OH) 的对称及不对称振动。1 656cm⁻¹ 处胺类化合物的特征峰随 CO₂ 压力的增

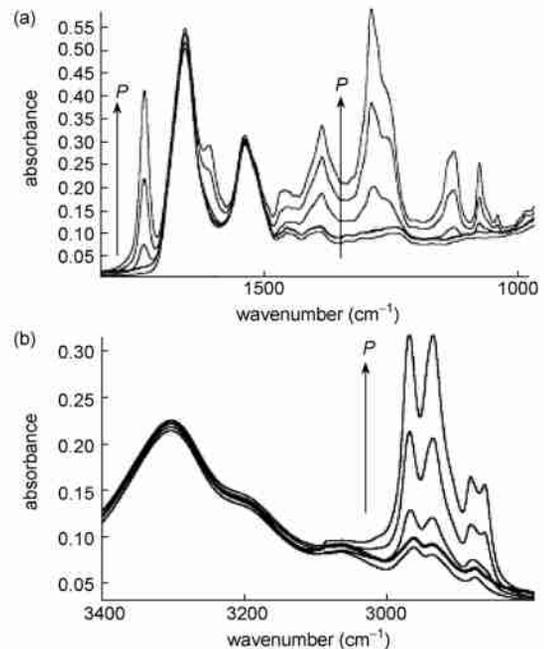


图 13 溶解酵素样品膜片在不同 CO₂ 压力下的 FTIR 谱图,沿图示箭头方向分别为无 CO₂, 2, 5, 9, 20, 12MPa。(a) 1 000—1 800cm⁻¹; (b) 2 800—3 400cm⁻¹^[49]

Fig. 13 FTIR spectra recorded for a film of lysozyme at various CO₂ pressures. From bottom to top, different lines are for no CO₂ atmosphere, 2, 5, 9, 10, and 12MPa, respectively. (a) For wavenumber between 1 000 and 1 800cm⁻¹; (b) for wavenumber between 2 800 and 3 400cm⁻¹^[49]

强而变宽,并且由于 CO₂ 与蛋白质链中酰胺键官能团的相互作用,1 604cm⁻¹ 处出现了新的侧峰。2 966—2 860cm⁻¹ 区域发现类似变化。由于 CO₂ 与氨基酸形成过程中残留胺基的相互作用,随着 CO₂ 压力的升高,一些谱带的强度显著增强。同时,1 735cm⁻¹ 处出现了表征胺类化合物或脂类 (C=O) 振动的峰,由于 CO₂ 与氨基酸侧链上的羟基发生相互作用而产生羰基,羰基峰强度逐步增强。

综上所述,scCO₂ 能够影响蛋白质分子的二级结构,同时,CO₂ 会与氨基酸中残留的羟基或氨基发生交互作用,从而引发中红外区域内部分峰强度发生变化。

另一方面,由于蛋白质的生物活性与其二级结构显著相关,因此 scCO₂ 能够影响蛋白质的活性。

图 14 为 scCO₂ 处理前后蛋白质膜片谱图的比较,注意到两张谱图的差异主要出现在 2 900cm⁻¹ 附近,而表征胺类化合物的 1 656cm⁻¹ 和 1 541cm⁻¹ 附近无明显变化,说明经历 scCO₂ 的处理过程,蛋白质仍

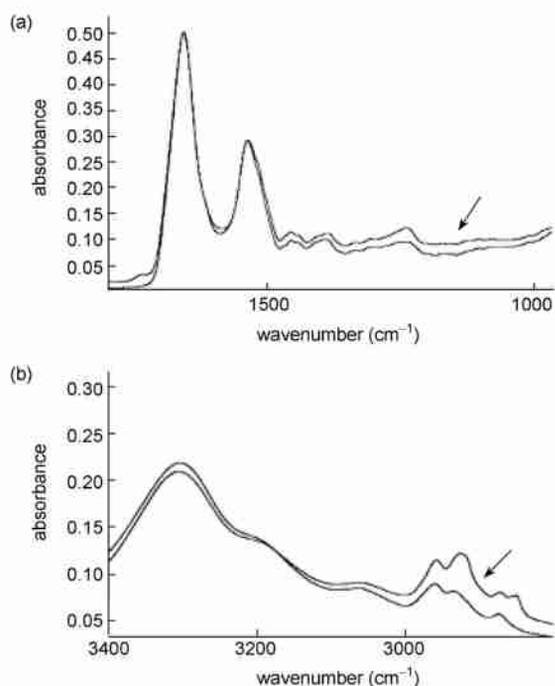


图 14 实验前后 N_2 环境中测得溶解酵素的 FTIR 谱图, 图中箭头所指为实验后得到的谱图: (a) $1\ 000\text{--}1\ 800\text{cm}^{-1}$; (b) $2\ 800\text{--}3\ 400\text{cm}^{-1}$ [49]

Fig. 14 FTIR spectra for lysozyme under N_2 atmosphere before and after an experiment. (a) For $1\ 000\text{--}1\ 800\text{cm}^{-1}$ wavenumber; (b) for $2\ 800\text{--}3\ 400\text{cm}^{-1}$ wavenumber. The region in between, not shown for clarity, does not show any difference in the two spectra. The arrow indicates the spectrum recorded after the experiment [49]

会基本恢复到最初的二级结构。然而 $1\ 737\text{cm}^{-1}$ 处部分谱带在实验前后保持不变, 表示 CO_2 与蛋白质作用过程中形成的一些羰基能够较为稳定地存在于体系之中。这一结果表明大部分经历 $scCO_2$ 处理的生物酶及激素, 在处理过程后仍能保持生物活性, 因此利用超临界流体技术制造生物药物的过程是十分可行的。同时, 在 $scCO_2$ 处理过程中, 一些二级蛋白质结构会发生大范围的变化, 从而暂时影响蛋白质的活性。这为研究 $scCO_2$ 在灭菌工艺中引发微生物失活的应用提供了新的思路。

4 结语

除了聚合物体系以外, 超临界 CO_2 还可应用于化学化工、石油冶炼以及医学制药等行业中一些无机物或小分子的加工处理和研究过程。相应傅里叶变换红外光谱技术也广泛渗透于各种 $scCO_2$ 作用体系的考察与研究之中。

在 $scCO_2$ 作用聚合物体系中, 一方面通过与聚合物间特殊的相互作用, 超临界流体的引入能够极大地改善聚合物的性质。然而 $scCO_2$ 与聚合物相互作用的机理尚未获得定论, 具体聚合物的性质变化尚未得到确凿的数据, 需要采用先进的表征手段进行进一步的考察与研究; 另一方面, 超临界流体技术在聚合物加工过程的工业应用中也有待进一步的发展和完善。随着这一技术在聚合物规模化处理中应用的拓展, 要求研究者更为了解和掌握超临界流体对聚合物体系的作用过程, 并借助于先进手段对实际工艺操作实现自动化控制。在这一背景之下, FTIR 技术作为一种操作简便, 可实现在线观测、实时跟踪的技术手段, 将受到这一领域中研究工作者越来越多的关注与青睐。当然, 尽管红外技术被广泛应用于这一类问题的研究过程中, 仍然表现出一定的局限性: 一方面由于硬件限制, 红外测试对所考察的样品的形态有一定的要求; 另一方面对复杂聚合物而言, 其红外谱图尚未获得透彻的剖析, 由于影响基团振动的因素复杂, 增加了解析图谱获取结果的难度, 需要利用一些数学方法对吸收强度较大的峰或是重叠峰进行分析, 造成估测结果的不确定性。同时对于超临界流体体系而言, 红外光谱仪的样品室需要采用特殊的构造以及材料以承受高压条件, 这就增加了实验的操作的复杂性和专业性。

在未来一段时间内, 通过对这一技术自身的改良与完善, FTIR 将在超临界流体作用聚合物体系的研究领域内, 发挥其高度敏感、测量迅速的优势。利用 FTIR 技术跟踪考察体系中某些对外扰作用相对敏感的基团振动, 从而获得体系在外扰下内部相互作用以及其所引发的表现效应的相关信息。将这一技术同其他先进表征手段连用, 将帮助研究工作者在这一领域中开展更为精致的工作。该技术将渗透于超临界流体技术的发展方向中, 作为一种高效的辅助表征手段, 展现出良好的应用前景和发展趋势, 为超临界流体技术的发展做出贡献。

参考文献

- [1] Andrews T. Philos. Trans., 1869, 159: 575—590
- [2] Sun Y P. Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses, Properties, and Applications. New York Baker & Taylor Book, 2002
- [3] Fleming O S, Chan KL A, Kazarian S G. Vibrational Spectroscopy, 2004, 35: 3—7
- [4] Kazarian S G, Brantley N H, Eckert C A. Vibrational Spectroscopy, 1999, 19: 277—283

- [5] Ma W M, Yu J, He J S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2007, 45: 1755—1764
- [6] Tassaing T, Oparin R, Danten Y, et al. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 33: 85—92
- [7] Zerda T W, Song X, Jonas J. *Applied Spectroscopy*, 1986, 40: 1194—1199
- [8] Fried J R, Li W. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 41: 1123—1131
- [9] Kazarian S G, Vincent M F, Bright F V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 1729—1736
- [10] Raveendran P, Wallen S L. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 12590—12599
- [11] Nalawade S P, Picchioni F, Marsman J H, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 36: 236—244
- [12] Sarbu T, Styranc T J, Beckman E J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 4678—4683
- [13] Lalanne P, Andanson J M, Soetens J C, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108: 3902—3909
- [14] Sokolova M, Barlow S J, Bondarenko G V, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 3882—3885
- [15] Gupta R B, Combes J R, Johnston K P. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97: 707—715
- [16] Kazarian S G, Gupta R B, Clarke M J, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115: 11099—11109
- [17] Tsugane H, Yagi Y, Inomata H, et al. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1992, 25: 351—353
- [18] Yee G G, Fulton J L, Smith R D. *Langmuir*, 1992, 8: 377—384
- [19] Fulton J L, Yee G G, Smith R D. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113: 8327—8334
- [20] Wu X J, Chen Y Y, Yamaguchi T. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007, 246: 187—191
- [21] Tomimaga Y, Asai S, Sumita M. *Macromolecules*, 2007, 40: 3348—3354
- [22] Renault B, Cloutet E, Tassaing T, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 4181—4187
- [23] Rajendran A, Bonavoglia B, Forrer N, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 2549—2560
- [24] Shieh Y T, Liu K H. *Journal of Polymer Research-Taiwan*, 2002, 9: 107—113
- [25] Shieh Y T, Liu K H. *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 25: 261—268
- [26] Guadagno T, Kazarian S G. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 13995—13999
- [27] Flichy N M B, Kazarian S G, Lawrence C J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 754—759
- [28] Duarte A R C, Anderson L E, Kazarian S G, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 36: 160—165
- [29] G6rner M, Sadowski G. *Macromolecular Symposia*, 2007, 259: 236—242
- [30] Elabd Y A, Baschetti M G, Barbari T A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, 41: 2794—2807
- [31] Kendall J L, Canelas D A, DeSimone J M, et al. *Chemical Reviews*, 1999, 99: 543—563
- [32] Cooper A I. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 207—234
- [33] Tomasko D L, Li H, Liu D, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42: 6431—6456
- [34] Nalawade S P, Picchioni F, Janssen L P B M. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31: 19—43
- [35] Chiou J S, Barlow J W, Paul D R. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30: 2633—2642
- [36] Wang W C V, Kramer E J, Sachse W H. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1982, 20: 1371—1384
- [37] Handa Y P, Zhang Z Y, Wong B. *Macromolecules*, 1997, 30: 8499—8504
- [38] Asai S, Shimada Y, Tomimaga Y, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 6544—6550
- [39] Shieh Y T, Liu K H. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42: 2479—2489
- [40] Ma W M, Yu J, He J S. *Macromolecules*, 2004, 37: 6912—6917
- [41] Ma W M, Yu J, He J S. *Macromolecules*, 2005, 38: 4755—4760
- [42] Liao X, He J S, Yu H. *Polymer*, 2005, 46: 5789—5796
- [43] Yoshioka A, Tashiro K. *Macromolecules*, 2003, 36: 3001—3003
- [44] Ma W M, Yu J A, He J S, et al. *Polymer*, 2007, 48: 1741—1748
- [45] Elvassore N, Bertucco A, Caliceti P. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2001, 90: 1628—1636
- [46] Nesta D P, Elliott J S, Warr J P. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, 67: 457—464
- [47] Tservistas M, Levy M S, Lo-Yim M Y A, et al. *Biotechnology and Bioengineering*, 2001, 72: 12—18
- [48] Spilimbergo S, Elvassore N, Bertucco A. *Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 22: 55—63
- [49] Striolo A, Favaro A, Elvassore N, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 27: 283—295