

研究论文

反相气相色谱法测定小分子溶剂
在聚乙烯粒子中的无限稀释扩散系数

严小伟, 单奕彬, 王靖岱, 阳永荣

(化学工程联合国家重点实验室(浙江大学), 浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 基于经典线性非平衡色谱过程的矩分析理论, 用反相气相色谱法测定了 323.15~358.15 K 温度范围内二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷 3 种不同相对分子量的同系物小分子及正己烷在聚乙烯粒子中的无限稀释扩散系数。采用聚合物粒子直接填充的色谱柱, 考察了温度、同系物小分子分子量及聚乙烯结晶度对扩散系数的影响。实验结果表明, 对同一种小分子溶剂/聚乙烯体系, 扩散系数均随温度升高而增大。不同相对分子量的同系物小分子在同一种聚乙烯中扩散系数随分子量增加而减小, 聚乙烯结晶度增加也会导致扩散系数减小。采用文献中所报道的 Krevelen 扩散系数预测模型的计算值与实验测量值较为吻合, 表明本文所采用的以聚合物粒子直接填充色谱柱的反相气相色谱扩散分析具有一定的可靠性。

关键词: 无限稀释扩散系数; 小分子溶剂; 聚乙烯粒子; 反相气相色谱

中图分类号: O 643.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-1917-09

Measurement of infinite dilution diffusion coefficients of small molecule solvents in nascent polyethylene particles by inverse gas chromatography

YAN Xiaowei, SHAN Yibin, WANG Jingdai, YANG Yongrong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Based on the classical theory of linear and non-equilibrium chromatography process, the infinite dilution diffusion coefficients of dichloromethane, tri-chloromethane, tetra-chloromethane and *n*-hexane in nascent polyethylene particles were measured in the temperature range from 323.15 K to 358.15 K with inverse gas chromatography (IGC). Polyethylene particles, as obtained from the polymerization reactor, were directly used to prepare packed columns without any change of the polymer morphology. The effects of diffusion temperature, molecular weight of different solvents and polyethylene crystallinity on diffusivity were investigated. It was shown by the IGC results that the diffusion coefficients increased with rising temperature for a particular polymer/solvent system, while decreased with increasing molecular weight of diffusing solvent for homologue solvents, such as dichloromethane, tri-chloromethane and tetra-chloromethane. The crystallinity of semicrystalline polyethylene also affected the diffusion coefficients significantly in the way that higher crystallinity corresponded to lower diffusion coefficients for both dichloromethane and *n*-hexane. The measured diffusion coefficients were compared with model predicted values and good agreement was found, indicating the reported IGC method in this work had good reliability.

2006-10-08 收到初稿, 2007-05-25 收到修改稿。

联系人: 王靖岱。第一作者: 严小伟 (1981—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20406017)。

Received date: 2006-10-08.

Corresponding author: WANG Jingdai. E-mail: wangjd@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20406017).

Key words: infinite dilution diffusion coefficient; small molecule solvent; polyethylene particle; inverse gas chromatography

引 言

随着聚合物材料研究和应用的日益广泛,小分子物质在聚合物中扩散的研究显示出重要的理论和现实意义,而小分子物质在聚合物中的扩散系数是衡量其在聚合物中扩散性能的最直接的物理量。通常所用的扩散系数测定方法,如本体平衡吸附/脱附法,不仅测定时间长,而且对于溶剂小分子以极低量存在于聚合物中的无限稀释扩散系数测量误差大^[1]。因此,文献报道的关于聚合物无限稀释扩散系数的数据相对较少。而这一扩散系数对于聚烯烃粒子的后段脱挥过程具有重要的意义,因为在此过程中溶剂和单体小分子以较低或极低量存在。反相气相色谱法是一种测定溶剂小分子在聚合物中无限稀释扩散系数的有效方法,具有简便、迅速、测定准确性高的特点^[2]。基于 van Deemter 模型^[3]和 Romdhane-Danner 模型^[4]的数据分析,用填充柱就可以有效地测定溶剂无限稀释扩散系数。

利用填充柱反相气相色谱法(PCIGC)测定无限稀释扩散系数时,色谱柱通常由以下方法制备得到^[5-9]:将聚合物溶解于合适的溶剂(通常是二甲苯),然后通过缓慢蒸发作用将聚合物涂布到担体(如玻璃微珠)上作为色谱柱的填充物进行填充。这种方法的一大缺点就是聚合物膜难以涂布均匀,降低了测定的准确性。同时聚合物在溶解/涂层过程中形态发生很大变化,对于需要研究小分子在聚合物原生态颗粒中扩散过程(如聚合物脱挥)显然缺乏应用价值,因此在本文的研究中尝试用原生态的聚乙烯颗粒经筛分后直接作为填充物制备色谱柱并进行反相气相色谱测定。这一做法的理论基础是经典线性非平衡色谱过程的数学模型以及微量分析方法的运用^[10]。Sliepcevich 等^[11-12]以此模型为基础,用聚乙烯、聚丙烯颗粒直接填充的色谱柱以反相气相色谱法测定了乙烯、丙烯单体的无限稀释扩散系数和溶解度。在他们所采用的理论模型中,考虑了小分子在聚合物颗粒中的外扩散、内扩散以及本体扩散,所测得的扩散系数和溶解度与理论预测值吻合较好。文献中测定小分子溶剂在聚合物颗粒中无限稀释扩散系数的研究尚未见报道。本文采用文献[10]所报道的线性非平衡色谱过程模型,对

溶剂小分子在聚合物粒子中的特征扩散时间进行深入分析,测定了 323.15~358.15 K 温度范围内二氯甲烷、三氯甲烷及四氯甲烷 3 种不同分子量的同系物有机溶剂及正己烷在高密度及线形低密度聚乙烯粒子中的无限稀释扩散系数,对不同溶剂所得扩散系数结果进行了分析,并与扩散模型预测值进行了比较。

1 实验部分

1.1 实验材料

高密度聚乙烯粉料,中石化齐鲁股份公司提供,熔融指数(MI) $0.96 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ (GB/T 3682),密度 $966 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (GB/T 1033)。线形低密度聚乙烯粉料,中石化天津股份公司提供,熔融指数(MI) $0.2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ (ASTM D1238),密度 $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ASTM D792)。二氯甲烷($>99.5\%$, A. R.)由杭州双林化学试剂有限公司提供,三氯甲烷($>99.0\%$, A. R.)及正己烷($>99\%$, A. R.)购自中国国药集团化学试剂有限公司,四氯甲烷($>99.5\%$, A. R.)由上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 色谱柱的制备

色谱柱为不锈钢材料($\phi 3 \text{ mm}$),直接用原生态聚乙烯颗粒填充。不锈钢柱在碱液中浸泡、抽洗、烘干后,一端用玻璃棉堵住,接至真空泵上,振荡下在另一端进行填充。填充完成后在 70°C 下真空老化 5 h。本文制备了用 5 种不同粒径($600\sim 710 \mu\text{m}$ 、 $450\sim 600 \mu\text{m}$ 、 $220\sim 450 \mu\text{m}$ 、 $180\sim 220 \mu\text{m}$ 、 $135\sim 180 \mu\text{m}$)的聚乙烯粒子制备色谱柱,柱子长度 L 、填充物的质量 M_p 、表观孔隙率 ϵ^* 、粒径 d_p 等相关参数列于表 1。

表 1 色谱填充柱物性值

Table 1 Characteristics of packed columns

Column	L/cm	M_p/g	ϵ^*	$d_p/\mu\text{m}$
A	200	3.26	0.62	600—710
B	200	4.05	0.53	450—600
C	116	1.30	0.63	220—450
D	200	4.97	0.43	180—220
E	100	2.22	0.49	135—180

1.3 仪器及操作

本实验主要仪器为安捷伦 1490 气相色谱仪 (安捷伦科技上海分析仪器有限公司), 检测器为氢火焰检测器 (FID), 配备有个人工作站进行数据分析。在恒定温度、一定载气流速下, 用 $10\ \mu\text{l}$ 的微量进样器抽取 $0.6\ \mu\text{l}$ 的小分子溶剂, 然后在空气中抽至 $6\ \mu\text{l}$ 刻度处, 进样。按照载气流量从小到大依次进样, 每一流量重复进样 3 次。载气流速由皂沫流量计进行测定。

1.4 聚乙烯粒子孔隙率的测定

色谱柱的表观孔隙率 $\epsilon^* = \epsilon + (1 - \epsilon)\epsilon_p$, 包括外部孔隙率 (ϵ) 和聚合物粒子内部孔隙率 (ϵ_p)。表 1 中给出的表观孔隙率 ϵ^* 由以式 (1) 计算得到

$$\epsilon^* = 1 - \frac{M_p}{\rho_p V_c} \quad (1)$$

式中 V_c 为色谱柱体积。由于压汞法测量聚乙烯粒子内部孔隙率时较高操作压力会改变粒子形态从而导致测得的内部孔隙率 ϵ_p 大大减小^[12], 本文采用文献 [12] 中所报道的溶剂浸取-称重法测定 ϵ_p , 5 种不同粒径的聚乙烯粒子的孔隙率列于表 2。

表 2 不同粒径聚乙烯粒子的内部孔隙率
和相应填充柱的外部孔隙率

Table 2 Porosities of polyethylene particles

Column	ϵ_p	ϵ
A	0.13	0.56
B	0.14	0.57
C	0.16	0.56
D	0.16	0.44
E	0.12	0.42

2 理论模型及数据处理

2.1 理论模型

根据经典线性非平衡色谱过程的矩分析理论^[10], 如图 1 所示的色谱过程, 假定单个聚合物粒子 (二次单元, macroparticle) 由更小的粒子单元 (一次单元, microparticle) 组成, 且一次和二次粒子单元均可作为球形粒子处理; 一次粒子单元为聚合物连续体, 忽略其内部孔隙率, 二次单元具有内部孔隙率 ϵ_p ; 色谱过程为线性恒压过程, 则可定义色谱峰的停留时间 $\bar{t}$ 和方差 σ^2 为

$$\bar{t}_{\text{exp}} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{exp}}^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \frac{\mu_1^2}{\mu_0^2} \quad (3)$$

其中, μ_i 为色谱峰 $C(t)$ 的 i 阶矩

$$\mu_i = \int_0^\infty C(t) t^i dt \quad (4)$$

色谱出峰的停留时间和方差与聚合物/溶剂体系的物理化学特性以及操作条件有关, 停留时间为

$$\bar{t} = \frac{L}{v} \left(1 + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} K \right) \quad (5)$$

其中, v 是孔隙载气线速度; K 是容量比, 定义为 $K = \epsilon_p + (1 - \epsilon_p) K_c$, K_c 为探针分子在聚合物相和载气相的分配系数; L/v 可以近似用空气峰的停留时间 t_a 来代替。因此, 通过对 $\bar{t}$ 和 t_a 的回归, 可以得到 K , 并可进一步计算得到 K_c 。

方差为

$$\sigma^2 = \frac{2LD_L}{v^3} \left(1 + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} K \right)^2 + \frac{2L}{v} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} K^2 t_m \quad (6)$$

其中, D_L 是轴向扩散系数, t_m 表示溶剂小分子的特征扩散时间。用停留时间 $\bar{t}$ 和方差 σ^2 两个参数可以表示色谱柱的理论塔板高度 HETP

$$\text{HETP} = \frac{\sigma^2 L}{\bar{t}^2} = \frac{2D_L}{v} + \frac{2(1 - \epsilon)\epsilon}{[\epsilon + (1 - \epsilon)K]^2} K^2 t_m v \quad (7)$$

其中, $D_L = \tau D_m + \lambda v d_p$, 因此有

$$\text{HETP} = 2\lambda d_p + \frac{2\tau D_m}{v} + \frac{2(1 - \epsilon)\epsilon}{[\epsilon + (1 - \epsilon)K]^2} K^2 t_m v \quad (8)$$

在载气速度足够大的情况下, HETP 与 v 成正比, 因此对它们进行线性回归可以得到特征扩散时间 t_m , 对于具有双粒子单元的多孔颗粒结构, t_m 定义为^[10]

$$t_m = t_f + t_p + t_c = \frac{d_p}{6k_f} + \frac{d_p^2}{60D_p} + \frac{d_c^2}{60D_c} \frac{K - \epsilon_p}{K^2} \quad (9)$$

式中 t_f 、 t_p 、 t_c 三项分别表示探针分子的边界层扩散 (外扩散) 特征时间、在聚乙烯粒子内孔道扩散 (内扩散) 特征时间以及在聚合物本体扩散特征时间。 d_p 表示聚合物粒子的平均粒径, d_c 表示组成聚合物粒子一次单元的粒径, k_f 表示边界层的传质

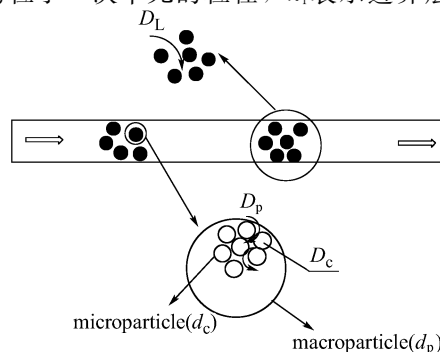


图 1 发生在以聚合物粒子填充色谱柱中的扩散示意图

Fig. 1 Diffusion in chromatographic column packed with polymer particles

系数, 而 D_p 和 D_c 分别是内孔道和聚合物本体中的扩散系数。

2.2 压降校正及色谱柱的选定

上述理论模型假定色谱过程为恒压过程。Pazdernik 等^[13]给出了较低压降下的校正因子

$$f = \frac{2}{3} \frac{(\gamma + 1)^{3/2} - 1}{\gamma}$$

$$\gamma = \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1 \quad (10)$$

利用式 (10) 对色谱过程模型进行校正得到 HETP 表达式为

$$\text{HETP} = \frac{2D_i}{v} \frac{1}{f} + \frac{2(1-\epsilon)\epsilon v}{[\epsilon + (1-\epsilon)K]^2} \times$$

$$K^2 \left[\frac{d_p}{6k_f} + \frac{d_p^2}{60D_p} + \frac{d_c^2}{60D_c} \frac{K - \epsilon_p}{K^2} \right] \frac{1}{f} \quad (11)$$

式 (11) 适用于 $\gamma < 0.5$ 的情形。对本文中所制备的 5 种不同类型的色谱柱以 CH_2Cl_2 作为探针分子在温度为 323.15 K 时测定了色谱柱两端压降, 结果表明 D 柱和 E 柱压降均超出了 $\gamma < 0.5$ 的允许范围。进一步考虑到采用粒径小的聚合物粒子有利于消除内扩散的影响, 因此本文采用 C 柱测定溶剂小分子在聚合物本体中的扩散系数。

2.3 扩散特征时间分析

Wakao 等^[14]对 t_i 进行了估算, 发现在较高载气流速下 t_i 低于 t_m 至少 2 个数量级, 所以可以对边界层扩散进行忽略。而溶剂分子在聚合物颗粒内孔道中扩散系数 D_p 可以由 $D_p = D_{m0} \epsilon_p / \tau$ 进行估算, 其中 τ 为曲折因子, 通常取值为 2~7; D_{m0} 为分子扩散系数, 可从文献 [2] 查得。利用计算得到的 D_p 可以估算 t_p , 表 3 列出了 C 柱中 t_p 和 t_m 的结果比较。

表 3 C 柱中特征扩散时间(t_m)和聚合物粒子内孔道特征扩散时间(t_p)的对比

Table 3 Comparison between t_m and t_p in column C

Solvent	$D_p \times 10^7 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	t_m / s	$t_p \times 10^3 / \text{s}$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	1.94—2.14	0.46—1.05	8.74—9.65
CHCl_3	2.12—2.40	0.62—0.86	7.79—8.82
CCl_4	1.82—2.04	0.53—0.85	9.17—10.3

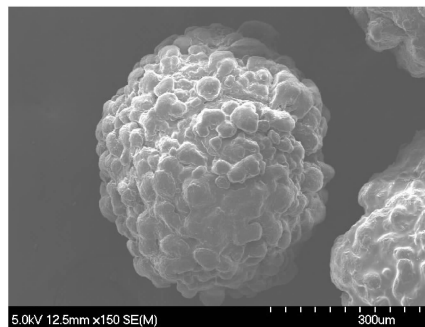
Note: Column temperature, 323.15—343.15 K; $\tau=7$.

从表 3 可以看出 t_p 比 t_m 至少小 2 个数量级, 所以内部孔道中的扩散可以忽略。因此, 在选用适当粒径的聚合物粒子作为填充物时, 小分子溶剂在聚合物颗粒本体中的扩散为整个扩散过程的控制步骤, 可以简化得到溶剂小分子在聚合物本体中无限稀释扩散系数表达式为

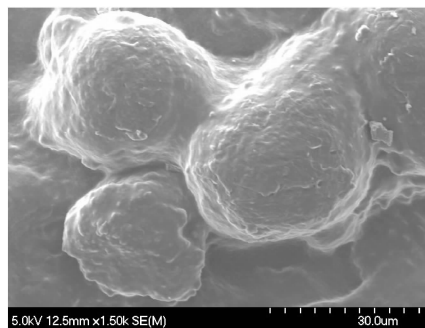
$$D_c = \frac{d_c^2}{60t_m} \frac{K - \epsilon_p}{K^2} \quad (12)$$

2.4 d_c 的确定

Sliepcevich 等^[12]将 d_c 近似等于 d_p 进行计算, 而聚合物本体中扩散时间 t_c 对应于小分子溶剂在组成聚合物颗粒的更小的粒子单元中的扩散^[10], 且该粒子单元可视作聚合物的连续体。因此用 d_p 近似 d_c 会造成实测扩散系数偏高。 d_c 应结合所研究聚合物粒子的具体形态来确定。图 2 给出了所用聚乙烯粒子的典型扫描电镜图, 可以看到单个聚乙烯颗粒是由更小的类球形粒子单元组成, 在这些类球形粒子单元中聚合物呈连续分布, 这一粒子形态同前述理论模型的假设基本相符。聚合物大颗粒及组成大颗粒的小粒子可分别对应于理论模型中的二次单元和一次单元, d_c 应为聚合物颗粒一次单元的直径。由于实验情况下聚合物颗粒一次单元具有一定的粒径分布, 且聚合过程中颗粒生长受到多种因素的影响, 电镜中所观察到的一次单元并非传统意义上的聚合物“初级粒子”。作为对聚合物颗粒直接填充色谱柱法的初步探讨, 本文采取大量观察取平均值的方法来确定一次单元的粒径, 即 d_c 值。由此确定的高密度聚乙烯和低密度聚乙烯一次单元的平均粒径分别为 40 μm 和 70 μm 。



(a)



(b)

图 2 聚乙烯颗粒的扫描电镜图

Fig. 2 SEM photographs of polyethylene particle

3 结果与讨论

3.1 色谱过程线性条件的验证

本文中数据处理采用的理论模型以线性色谱过程为前提假设。通常当溶质浓度（即小分子溶剂浓度）很低时，满足这一假设条件。为验证色谱过程的线性，对所制备的填充色谱柱在保持色谱温度、载体流速等色谱条件一定的情况下，逐渐增大溶剂的脉冲进样量，考察溶剂在柱子中的保留时间 $\bar{t}$ 和方差 σ^2 随进样量的变化，图 3 给出了 CH_2Cl_2 在 C 柱中保留时间 $\bar{t}$ 和方差 σ^2 的变化图。可以看出， $\bar{t}$ 和 σ^2 基本不随进样量而变化，根据 Levan 等^[15]的结论，色谱过程可视为线性过程，对于其他溶剂也有相同的结论。

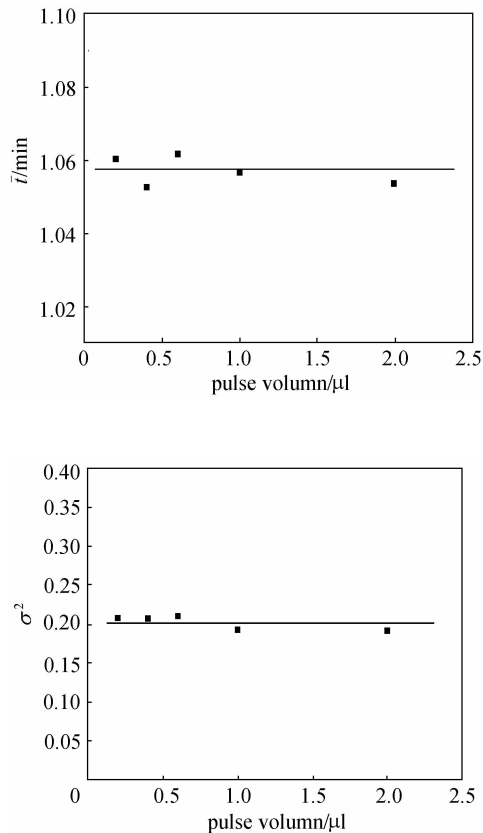


图 3 C 柱停留时间和方差随进样量的变化

Fig. 3 Retention time ($\bar{t}$) and peak variance (σ^2) as function of injected pulse volume (Column C; solvent, CH_2Cl_2 ; $T=323.15\text{ K}$)

3.2 不同溶剂无限稀释扩散系数的测定结果及分析

图 4 给出了不同小分子溶剂/聚合物体系在 C 柱中理论塔板高度 $\text{HETP}(H)$ 与 v 的关系。可以

看出两者具有较好的线性关系。运用本文式 (2)~式 (12) 的计算，可以得到溶剂在聚乙烯中的无限稀释扩散系数，与模型参数一起列于表 4。

总结表 4 中的数据，有以下结论：(1) 对同一聚合物/小分子溶剂体系，扩散系数随着温度的升高而增大；(2) 具有不同分子量的同系物小分子在同一种聚乙烯中扩散时，分子量越大，则扩散系数越小；(3) 对同种溶剂小分子，在 HDPE 中的扩散系数较 LLDPE 小。结论 (1)、(2) 与文献中用涂膜法测定小分子溶剂在聚乙烯薄膜中无限稀释扩散系数的结果^[5-7]基本相符，结论 (3) 与乙烯单体在不同结晶度的聚乙烯粒子中扩散系数结果^[11]相似。具体可以分别解释为：温度升高，分子运动加剧，克服彼此间束缚的能力增强；同系物中，相对分子量增加，可能导致分子体积增大，因而扩散系数减小；聚乙烯的结晶度低可导致其含有更多的自由体积供小分子扩散，从而扩散系数增加。另一方面，本文所测得溶剂无限稀释扩散系数略高于涂膜法的测定结果^[6]（低密度聚乙烯，文献 [6] 中 CH_2Cl_2 在 323.15 K 时的扩散系数约为 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ）。正如本文引言中所述，聚乙烯原生颗粒的形态与其经过溶解再涂布之后的形态有很大不同。聚乙烯在溶解涂膜的过程中片晶的形貌以及非晶区的性质都会发生变化，小分子在聚乙烯中的扩散与这两者都有密切的关系，相应扩散系数会发生变化。

3.3 扩散系数的理论预测值与实测值比较

van Krevelen^[16]曾提出一个适用于小分子溶剂在结晶性聚合物无定形部分扩散系数的预测公式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (13)$$

其中，

$$\frac{E_D}{R} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{N_2}}\right)^2 1000 p \pm 600 \quad (14)$$

$$p = 7.5 - 2.5 \times 10^{-4} (298 - T_g)^2 \quad (15)$$

$$\lg D_0 = \frac{E_D}{R} \times 10^{-3} - 4 \pm 0.4 \quad (16)$$

当溶剂浓度极低时，有

$$D_c = D(1 - \phi_c) \quad (17)$$

其中， ϕ_c 为聚合物结晶区的体积分数，可通过 $\rho_p = \rho_c \phi_c + \rho_a (1 - \phi_c)$ 计算得到，其中的 ρ_a 和 ρ_c 分别为完全非晶聚合物和完全结晶聚合物的密度，可由文献 [17] 获得。通过以上预测关联式所计算得到的各小分子溶剂 $333.15\text{ K}/348.15\text{ K}$ 时在聚乙烯中

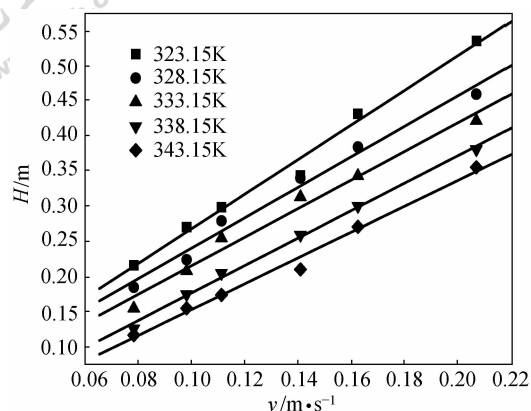
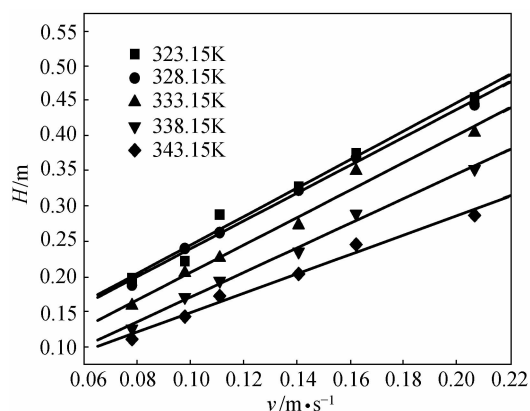
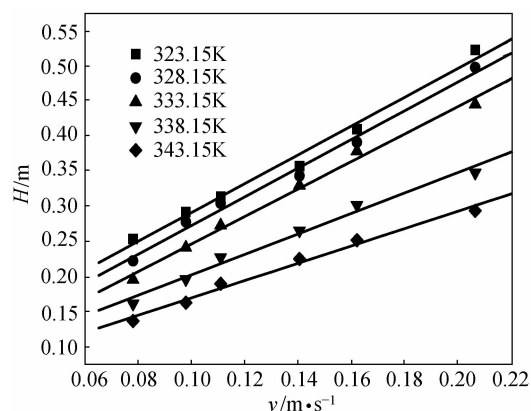
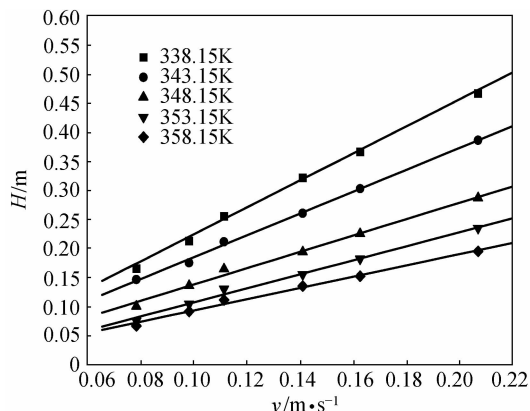
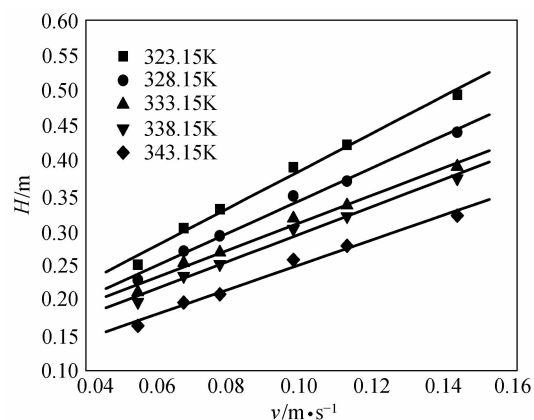
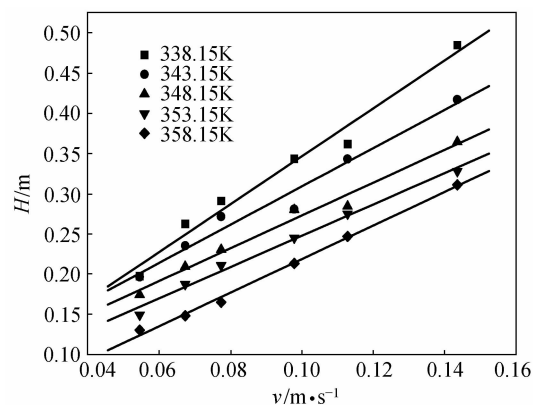
(a) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HDPE}$ (b) $\text{CHCl}_3/\text{HDPE}$ (c) CCl_4/HDPE (d) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{HDPE}$ (e) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{LLDPE}$ (f) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{LLDPE}$

图 4 不同体系中理论塔板高度与载气气速的关联

Fig. 4 Correlation of corrected HETP (H) with velocity of carrier gas (v)

的扩散系数与实验值列于表 5 中。由于关联式 (14) 和式 (16) 均带有误差项, 模型预测值表示为扩散系数可能取值范围。预测模型的计算值与实验值较为吻合, 表明本文所采用的反相气相色谱模

型具有一定的可靠性。但对于 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{HDPE}$ (LLDPE) 体系, 实验数据与模型预测值还有一定程度的偏高。结合本文所得卤代烃溶剂扩散系数与其在聚乙烯膜中扩散系数^[6]的比较, 本文所采用的

表 4 不同聚乙烯粒子/有机溶剂体系中特征扩散时间以及相应聚合物本体扩散系数

Table 4 Summary of characteristic diffusion time and calculated diffusion coefficients for polyethylene-solvents system

Polymer/solvent system	T/K	K	t_m/s	$D_c \times 10^{12}/m^2 \cdot s^{-1}$
HDPE/CH ₂ Cl ₂	323.15	11.2	1.20	1.95
	328.15	9.66	1.09	2.48
	333.15	10.2	1.01	2.54
	338.15	9.15	1.00	2.87
	343.15	9.12	0.940	3.06
HDPE/CHCl ₃	323.15	34.6	0.858	0.894
	328.15	26.5	0.858	1.17
	333.15	22.9	0.858	1.35
	338.15	18.9	0.786	1.78
	343.15	18.1	0.622	2.35
HDPE/CCl ₄	323.15	44.7	0.853	0.697
	328.15	44.0	0.850	0.711
	333.15	42.4	0.816	0.768
	338.15	31.2	0.620	1.37
	343.15	28.1	0.529	1.78
HDPE/ <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	338.15	19.3	1.05	1.31
	343.15	17.2	0.856	1.79
	348.15	14.7	0.656	2.74
	353.15	13.5	0.571	3.42
	358.15	12.9	0.462	4.42
LLDPE/CH ₂ Cl ₂	323.15	8.30	2.17	4.46
	328.15	7.38	1.93	5.63
	333.15	6.16	1.68	7.72
	338.15	5.43	1.72	8.51
	343.15	5.07	1.59	9.86
LLDPE/ <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	338.15	13.8	2.28	2.57
	343.15	12.5	1.84	3.52
	348.15	10.5	1.61	4.78
	353.15	10.4	1.54	5.04
	358.15	9.42	1.67	5.12

Note: uncertainties of diffusion coefficients are lower than 10%.

表 5 温度为 333.15 K 时不同聚乙烯粒子/有机溶剂体系中实验测得扩散系数与模型计算值比较

Table 5 Comparison between measured and predicted values of diffusion coefficients at 333.15 K/ $m^2 \cdot s^{-1}$

Item	HDPE				LLDPE	
	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	CH ₂ Cl ₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄
(E_D/R) values	(8375—9575)	(10855—12055)	(13462—14662)	(15005—16205)	(8375—9575)	(15005—16205)
calculated by Eq. (14)	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$
predicted values by Krevelen model	(1.28—8.09) $\times 10^{-12}$	(0.224—1.41) $\times 10^{-12}$	(0.0844—0.532) $\times 10^{-12}$	(0.200—1.25) $\times 10^{-12}$	(2.90—18.3) $\times 10^{-12}$	(0.436—2.75) $\times 10^{-12}$
measured values by IGC in this work	2.54×10^{-12}	1.35×10^{-12}	0.768×10^{-12}	2.74×10^{-12}	7.72×10^{-12}	4.78×10^{-12}

Note: for *n*-C₆H₁₄/HDPE and *n*-C₆H₁₄/LLDPE systems, diffusion coefficients were compared at 348.15 K.

实验方法还存在以下局限性：（1）对 d_c 值的确定不够精确，会导致最终计算所得扩散系数值有一定程度的偏差；（2）对沸点较高的溶剂，如 *n*-C₆H₁₄，由于柱温较高，可能导致聚合物粒子的形态发生改变，理论模型的适用性降低，使得测得

的扩散系数存在较大偏差。

4 结 论

本文根据经典线性非平衡色谱过程理论以及矩量分析方法，以原生态聚乙烯粒子直接填充制备色

谱柱, 首先分析了色谱过程中小分子溶剂在聚乙烯粒子中的特征扩散时间, 得到溶剂小分子在聚合物本体中的扩散为整个扩散过程的控制步骤的结论, 在此基础上测定了无限稀释状态下二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷以及正己烷 4 种溶剂小分子在聚合物基体内的扩散系数。考察了测试温度、同系物小分子溶剂的相对分子量以及聚合物的结晶度对扩散系数的影响, 并将扩散系数的实验值与文献值以及扩散模型预测值进行了比较分析。实验结果表明无限稀释扩散系数随温度的升高而增加, 同系物小分子的分子量增加会导致其在聚合物基体中的扩散系数降低, 并且对同一种小分子溶剂, 聚合物的结晶度增加也会导致扩散系数降低。扩散系数的实验测定值与 Krevelen 模型预测值吻合较好。

本文的工作拓展了小分子溶剂在原生态聚合物粒子内扩散行为的研究, 具有一定的现实意义。但对于本体扩散系数 D_c 所对应的扩散路径 d_c 的确定, 需要有更准确的计算方法。文献中曾报道过聚烯烃粒子初级颗粒尺寸的估算经验式^[18] 以及对于聚合物粒子中更小颗粒单元的电镜分析^[18-20], 用这些方法所估算得到的聚乙烯初级粒子直径在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 左右, 用此值所计算得到的扩散系数在 $10^{-18} \sim 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级, 大大低于文献报道值和理论估算值, 甚至超过了反相气相色谱法本身的测量极限。本文的研究结果表明, 小分子在聚合物本体中扩散特征时间的计算不能以初级粒子的直径为尺度, 而只能取高于初级粒子的颗粒单元。这些颗粒单元由初级粒子所构成, 但初级粒子之间并没有明显的界限, 即形成聚合物的连续体。Martin 等^[21] 也指出在实际聚合过程中相邻初级粒子由于聚合物的熔融和软化作用会发生团聚, 从而形成尺寸介于宏观大颗粒和初级粒子之间的粒子单元, 导致单体的传质尺度会发生 $2 \sim 3$ 个数量级的变化。但由于聚合过程本身的复杂性, 对此二次粒子单元的尺寸进行定量计算仍有待于进一步研究, 以提高方法的准确性。

符 号 说 明

- D_c ——聚合物本体中的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_{m0} ——气相扩散系数/分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_p ——内孔道的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 d_c ——组成聚合物大粒子的次级粒子的粒径, m
 d_p ——聚合物粒子的平均粒径, m

- E_D ——扩散活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
HETP——理论塔板高度, m
 K ——探针分子的容量比
 K_c ——聚合物-溶液界面吸附分配系数
 k_f ——边界层的传质系数
 L ——色谱柱的长度, m
 N ——理论塔板数
 R ——理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T ——绝对温度, K
 $\bar{t}$ ——色谱峰的停留时间, s
 t_c ——探针分子在聚合物本体扩散特征时间, s
 t_i ——探针分子的边界层扩散 (外扩散) 特征时间, s
 t_m ——探针分子的特征扩散时间, s
 t_p ——探针分子在聚乙烯粒子内孔道扩散 (内扩散) 特征时间, s
 $\Delta t_{1/2}$ ——半峰宽, min
 V_c ——色谱柱体积, m^3
 v ——载气速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 ϵ ——外部孔隙率
 ϵ^* ——表观孔隙率
 ϵ_p ——内部孔隙率
 μ_i ——色谱峰 $C(t)$ 的 i 阶矩
 ρ, ρ_p ——聚合物的真实密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 ρ_n ——完全非结晶聚合物的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 ρ_c ——完全结晶聚合物的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 σ^2 ——色谱峰的方差
 τ ——填充物的曲率因子
 ϕ_c ——聚合物结晶区的体积分数

References

- [1] Xie Jianjun (谢建军), Pan Qinmin (潘勤敏), Pan Zuren (潘祖仁). Determination of diffusion coefficients of small molecule substances in polymer system. *China Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 1996, **19** (4): 240-243
- [2] Karaiskakis G, Gavril D. Determination of diffusion coefficients by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1037**: 147-189
- [3] van Deemter J J, Zuiderweg F J, Klinkenberg A. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, 1956, **5** (1): 271-289
- [4] Hadj-Romdhane H, Danner R P. Polymer-solvent diffusion and equilibrium parameters by inverse gas-liquid chromatography. *AIChE J.*, 1993, **39** (4): 625-635
- [5] Jiang W H, Liu H, Hu H J, Han S J. Infinite dilution

- diffusion coefficients of *n*-hexane, *n*-heptane and *n*-octane in polyisobutylene by inverse gas chromatographic measurements. *European Polymer Journal*, 2001, **37**: 1705-1712
- [6] Jiang Wenhua (蒋文华), Liu Hua (刘华), Han Shijun (韩世钧). The measurement of solute diffusion coefficient in polymers at infinite dilution. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, **15** (17): 668-672
- [7] Zhao C W, Li J D, Jiang Z, Chen C X. Measurement of the infinite dilution diffusion coefficients of small molecule solvents in silicone rubber by inverse gas chromatography. *European Polymer Journal*, 2006, **42**: 615-624
- [8] Etxabarren C, Iriarte M, Etxeberria A, Uriarte C, Iruin J J. Determination of the diffusion coefficients of organic solvents in polyepichlorohydrin; a comparative study of inverse gas chromatography and sorption methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**: 2216-2223
- [9] Zen C, Li J, Wang D, Chen T, Zhao C, Chen C. Infinite dilute activity and diffusion coefficients in polymers by inverse gas chromatography. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2006, **51**: 93-98
- [10] Ruthven D M, Ching C B. Modeling of chromatographic processes//Preparative and Production Scale Chromatography. Ganetsos G, Barker P E, Eds. Marcel Dekker: New York, 1992
- [11] Storti G, Sliepcevich A, Morbidelli M, Martin C, Schweich D, McKenna T. Measurement of diffusion coefficients and solubilities in polyolefins using a chromatographic technique: preliminary results//Second European Congress of Chemical Engineering. Montpellier, 1999
- [12] Sliepcevich A, Storti G, Morbidelli M. Measurement of diffusivity and solubility of olefins in polypropylene by gas chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78**: 464-473
- [13] Pazdernik O, Schneider P. Peak moments for gas chromatographic columns with a pressure drop. *J. Chromatography*, 1981, **207**: 181-183
- [14] Wakao N, Funazkri T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, 1978, **33** (10): 1375-1384
- [15] Levan M D, Carta G, Yon C M. Adsorption and ion exchange//Chemical Engineers' Handbook. Perry R H, Green D W, Eds. New York: McGraw-Hill, 1997
- [16] van Krevelen D W. Properties of Polymers. New York: Elsevier, 1990
- [17] Bergmann K. Study of the molecular motions of polyethylene by line-shape analysis of broad-line proton NMR spectra. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1978, **16**: 1611-1634
- [18] Kakugo M, Sadatoshi H, Yokoyama M, Kojima K. Transmission electron microscopic observation of nascent polypropylene particles using a new staining method. *Macromolecules*, 1989, **22**: 547-551
- [19] Graff R J L, Kortleve G, Vonk C G. On the seize of the primary particles in Ziegler catalysts. *Polymer Letters*, 1970, **8**: 735-739
- [20] Kakugo M, Sadatoshi H, Sakai J, Yokoyama M. Growth of polypropylene particles in heterogeneous Ziegler-Natta polymerization. *Macromolecules*, 1989, **22**: 3172-3177
- [21] Martin C, McKenna T F. Particle morphology and transport phenomena in olefin polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **87**: 89-99