

超临界二氧化碳在分子合成及加工领域的应用

曹现福^{1,2}, 陈鸣才^{1*}, 陈德宏^{1,2}, 王长安^{1,2}, 许 凯¹

(1 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:重点概述了近年来超临界二氧化碳作为环境友好介质在分子合成与加工方面研究的新进展, 具体介绍了在超临界二氧化碳中丙烯酸的合成及疏水改性方面所做的工作, 并在此基础上, 展望超临界二氧化碳作为分子合成介质的前景。

关键词:超临界二氧化碳; 分子; 合成; 加工

自 1978 年联邦德国建成从咖啡豆脱除咖啡因的超临界二氧化碳萃取工业化装置以来, 人们开始广泛研究超临界流体技术, 特别是随着科技发展, 化学工业、涂料、油漆、泡沫塑料、机械、微电子等行业使用的挥发性有机溶剂所带来的大气污染、水源污染、臭氧层空洞等环境问题日益凸现, 越来越多国家和政府, 尤其是科学工作者开始将目光投向一些性能优良且环境友好的超临界流体的研究和应用上。

将超临界二氧化碳技术应用于分子领域, 自上世纪 70 年代就已开始, 而在 1992 年, Desimone 在超临界二氧化碳中合成了分子量达 27 万的聚 1, 1-二全氟代辛基丙烯酸酯(PFOA)。此后, 人们开始在超临界二氧化碳中进行分子合成反应, 先后利用溶液聚合、分散聚合、沉淀聚合以及乳液聚合的方法, 在超临界二氧化碳中合成出 PFOA、PMMA、PFOA/PMMA 共聚物、聚丙烯酸、聚异丁烯、聚丙烯酰胺等分子聚合物, 探讨了自由基聚合、离子聚合及配位聚合的机理和反应的可能性, 并在利用超临界二氧化碳对聚合物进行加工改性、降解和循环利用^[1], 超临界状态下纤维织物印染^[2]等方面取得了一定的进展。本文主要阐述超临界二氧化碳在分子合成和加工改性方面的应用, 并介绍超临界 CO₂ 在分子领域的研究现状和进展。

1 超临界二氧化碳

超临界流体是温度和压力均在临界温度和临界压力之上的流体。常见的超临界流体中, 由于二氧化碳的化学性质稳定、无毒性、无腐蚀性、不易燃、不爆炸、临界状态易实现 (31.1℃, 7.39MPa)、能溶解或溶胀许多小分子和聚合物, 被广泛用作作为各种化学反应、变化过程的溶剂尤其是用于分子的合成和加工改性等方面, 例如一些特殊性能的共聚物、微细气凝胶粒子的制备等。

超临界二氧化碳在分子中的应用主要利用了其较强的溶解和渗透能力, 用于聚合物的合成和改性, 但是, 由于其自身的一些缺点, 如除高含氟非晶态和有机硅氧烷聚合物外, 其它聚合物在超临界二氧化碳中只能溶胀, 不溶解, 无法进行溶液聚合, 只能进行沉淀聚合及乳液聚合, 得不到较高分子量的聚合物, 使得近年来超临界二氧化碳中聚合物合成反应的研究相对少一些, 而在聚合反应机理、聚合物的相态行为、尤其是利用其对分子的加工和改性上的研究比较多。在此方面已有一些综述介绍。

需要说明的是, 由于二氧化碳与环己烷的溶解参数 δ (约为 8) 相近, 有些人据此以环己烷的溶解性能代替超临界二氧化碳的, 这是值得商讨的。两者能溶解一些相同的单体和聚合物, 但是, 应该看到, 超临界二氧化碳还有其自身的一些特点。首先, 其溶解能力可以调节, 尤其是在小分子的溶解过程中, 压力及温度的调节可导致溶质溶解度的变化, 这是环己烷作为溶剂所没有的, 如高含氟类分子的合成, 传统只

基金项目:国家自然科学基金 (20474067);

作者简介:曹现福 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超临界二氧化碳中的聚丙烯酸共聚改性及疏水缔合特性;

* 通讯联系人, Tel.: 020-85231381

能以有毒的氯氟烃作溶剂,而换用超临界二氧化碳作溶剂可以达到很好的效果;再者,两者均为非极性分子,但超临界二氧化碳可以同时溶解极性相差很大的两种或多种小分子,也就是既可以溶解非极性分子,又可以溶解一些极性较大的分子,如丙烯酸,而环己烷只能溶解一些极性较小的分子和非极性分子。可见,超临界二氧化碳作为溶剂,在某些方面与环己烷类似,但是,在很多方面又有其自身的特点,不能等闲视之。

2 超临界二氧化碳用于聚合物的合成

超临界二氧化碳具有类似液体的密度和类似气体的低粘度,既能较好溶解单体分子,又能较迅速地传质和移走反应热,有效的控制反应速度,同时二氧化碳分子具有化学惰性,一般不会因溶剂导致副反应,且小分子单体的溶解度可调节,所得产物易纯化,故可作为聚合反应的介质。

由于阳离子聚合反应迅速,自动加速严重,常在 0°C 附近反应,而二氧化碳的超临界温度在 31°C 以上,限制了超临界二氧化碳中的阳离子聚合反应。但是,由于超临界二氧化碳的介电常数可以通过调节压力和温度改变,从而可以影响聚合活性中心离子的紧密性,进而影响聚合反应的速率,实现可控活性聚合,也是较吸引人的课题。

由于二氧化碳具有弱 Lewis 酸性,能与阴离子反应,可导致阴离子聚合反应活性中心的转移,使反应终止,故阴离子聚合反应一般要在本体中进行^[3]。二氧化碳上的氧原子可以优先与配位聚合的活性中心配位,使反应终止,故配位聚合也不易在超临界二氧化碳中进行。

但是,由于二氧化碳化学惰性,不会导致链转移反应,故自由基聚合反应可以在超临界二氧化碳中进行。而且,选用不含氧的烃类溶剂,也可以实现超临界状态下的阴离子聚合和配位聚合反应。

目前,在超临界二氧化碳中的聚合反应报道较多的主要是一些含有乙烯基的单体化合物,例如丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、丙烯酰胺等,因为这些小分子易发生自由基聚合,聚合反应活性较高,能得到较高分子量的聚合物,而且可以选择较易溶于超临界二氧化碳中的引发剂,如丙烯酸,在一定压力和温度下的超临界二氧化碳中可以聚合得到分子量较高的聚丙烯酸。

以超临界二氧化碳为反应介质和溶胀试剂,通过自由基聚合反应接枝甲基丙烯酸甲酯到全同聚丙烯薄膜上,得到表面性质改变的材料^[4],聚乙烯与 *N*-环己基马来酰亚胺及苯乙烯接枝共聚,获得热稳定性更好,杨氏模量和拉伸强度都增加的薄膜^[5];在 30 MPa 、 65°C 的二氧化碳中,以二甲基硅氧烷聚合物为基体的偶氮引发剂引发,反应得到单分散性比较好的聚甲基丙烯酸甲酯亚微粒子^[6]。

用超临界二氧化碳作溶胀剂和单体及引发剂的载体,可以辅助合成聚丙烯酸/尼龙 6 和聚苯乙烯/尼龙 6 的混合物,得到具有较尼龙 6 更好的热稳定性的聚合物^[7];陈鸣才组^[8~11]在超临界二氧化碳中进行丙烯酸及疏水改性丙烯酸体系的聚合,制备出多种含氟或含硅的 pH 敏感材料;Okubo 等^[12,13]在 30 MPa 、 65°C 超临界二氧化碳中沉淀聚合得到聚丙烯腈、聚二乙烯基联苯。

Beuermann 等^[14]尝试了在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、 $30\sim 35\text{ MPa}$ 的二氧化碳中进行苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯的自由基三元均相共聚反应,探讨了影响分子量及其分布的因素。

Galia 等^[15]利用聚硅氧烷为分散剂,在超临界二氧化碳中进行热引发的甲基丙烯酸甲酯与 *N,N*-二甲基丙烯酰胺自由基分散共聚;Cooper 等^[16]则通过非均相聚合在超临界二氧化碳中合成了高度交联的聚二乙烯基苯微粒。

Bergeot 等^[17]尝试了以超临界二氧化碳为单体溶剂的阴离子开环聚合反应制备-己内酯,认为只要催化剂合适,超临界二氧化碳中的阴离子聚合也能发生;Fbrice 等^[18]研究发现以二丁基二甲氧基锡作催化剂,可以使-己内酯开环配位聚合,可得到分子量较大的聚合物,但是二氧化碳会影响反应速率。

2.1 超临界二氧化碳用于丙烯酸的聚合

传统的聚丙烯酸树脂是由丙烯酸单体在水中溶液聚合,在烃类溶剂中进行悬浮和乳液聚合,或在卤代烃及芳烃中进行沉淀聚合得到的。由于水溶液聚合产物中含有大量的水,若需干燥的聚合物固体,就得耗费大量的能源烘干,致使生产成本大大上升。若在有机溶剂中进行聚合,则有机溶剂等不可避

免地会对环境及聚合产物带来污染,尤其是当丙烯酸类聚合物用于食品及药品和电子产品时,就更不能忽视。

如果改在超临界二氧化碳中进行丙烯酸的聚合,就可以克服上述一些缺点。首先,以超临界二氧化碳为反应溶剂,反应结束后得到的就是干燥的聚合物粉末(如图 1 所示),无需额外的干燥过程,后处理简单,可以降低烘干的成本;再者,二氧化碳不污染环境,更不会对人体造成危害。

研究发现:随单体浓度增大,聚合产物分子量增大,在较高压力下聚合产物分子量有所下降,反应体系的压力随时间先下降,然后上升,最后趋于平缓,如图 2 所示:

在该反应体系中加入水溶性硅油,可起到分子量调节剂的作用^[19]。随着硅油的加入,产物分子量降低,不同浓度的水溶性硅油对聚丙烯酸分子形态的影响不同,硅油含量越大,聚丙烯酸分子粒径越小,分子分布越均匀。

2.2 超临界 CO₂ 中丙烯酸含氟酯疏水改性聚丙烯酸的合成

在超临界二氧化碳中进行丙烯酸与丙烯酸-1,1-二氢全氟辛酯(FOA, 结构如图 3 所示)的共聚反应,对丙烯酸进行疏水改性,发现反应时间比在一般溶剂中的聚合大大缩短,且产物的后处理也简单。同时发现共聚物水溶液粘度随 pH 值变化先上升后下降,在 pH=5.0 出现峰值,较起始粘度增大几百倍,粘度随 FOA 含量的增加而单调上升,证明有分子间缔合作用存在。

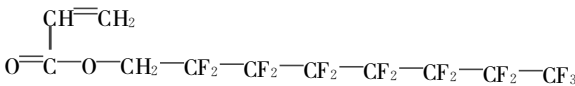


图 3 FOA 的结构式
Figure 3 Structure of FOA

2.3 超临界 CO₂ 中聚丙烯酸酯疏水改性聚丙烯酸的合成

利用含有烃类或其含氟衍生物官能团的丙烯酸酯与丙烯酸在超临界二氧化碳中共聚,得到疏水缔合的丙烯酸共聚物。研究发现,在酸性条件下,该共聚物的缔合度很大。水溶液中含氟类酯改性的聚合物疏水性要大于烃类改性的,但是,在 2%(W/W)的溶液中,十八酯改性的聚合物粘度要显著高于含氟的。

利用含氟单体对丙烯酸进行疏水改性,单体的利用率偏低,而且价格昂贵,如用长链的丙烯酸酯改性则可以解决这个问题。

3 超临界二氧化碳用于聚合物的改性

超临界二氧化碳用于聚合物的加工和改性主要利用其对聚合物的渗透作用及其对小分子较强的溶解能力,使聚合物溶胀,辅助小分子单体或改性剂较容易的渗透到聚合物体中,使聚合物的性能得到改

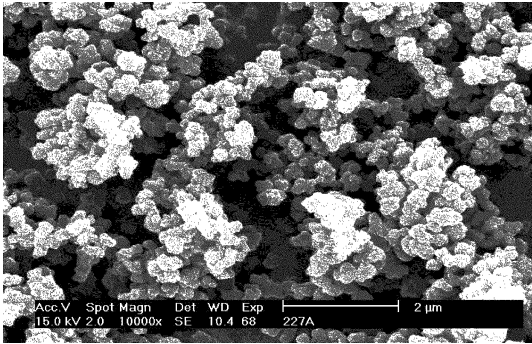


图 1 聚丙烯酸疏水改性共聚物的扫描电镜相片^[19]
Figure 1 SEM photograph of hydrophobic associating poly(acrylic acid)

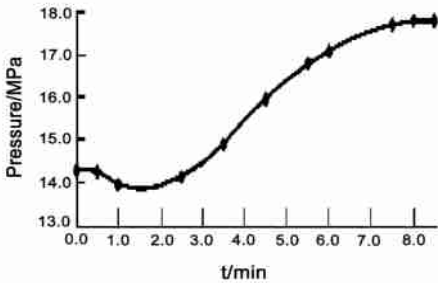


图 2 丙烯酸聚合反应压力随时间的变化曲线
Figure 2 Curve of polymerization press and time of acrylic acid

善,或者引发小分子之间、小分子与高分子聚合物之间的反应,得到性能改变的聚合物共混物、接枝共聚物、包含有配位金属/非金属离子的聚合物材料等。

叶树集等^[20,21]研究了 SCCO_2 中聚氨酯对小分子的吸附作用及其影响因素,发现聚氨酯易于吸附亲电性试剂和多数芳香族小分子,通常比蒸发速率大的小分子在聚氨酯中解吸也很快。

溶胀聚合,指利用超临界二氧化碳的助渗透作用,使聚合活性单体及引发剂渗透到聚合物基体中,然后引发聚合,得到聚合物共混材料的过程,如以 308.15 K 超临界二氧化碳作溶剂和溶胀剂,使甲基丙烯酸酯先溶解于超临界二氧化碳,渗入 i -pp 中,然后引发聚合,可得到改性共混聚合物^[22]; Muth^[23]发现在超临界二氧化碳中,利用甲基丙烯酸单体和引发剂随二氧化碳渗透至聚合物体中,引发聚合,可得到聚甲基丙烯酸的含量由表及里线性递减的梯度材料。

Bushy 等^[24]利用超临界二氧化碳助渗透使一系列甲基丙烯酸酯渗透至高分子量的聚乙烯基体内,原位引发聚合,得到超高分子量的高分子共混物。在超临界二氧化碳中,利用其助渗透作用,使丙烯酸单体及引发剂渗透到多孔聚丙烯膜内部,引发接枝共聚,得到的 pH 敏感的聚合物薄膜,接枝程度还可以容易的通过改变压力或温度而改变^[25]。

聚合物表面一般是疏水的,这使的聚合物的应用受到了一定的限制,如静电积累、不易染色、粘合性差等等,其表面改性主要是利用超临界二氧化碳的溶解能力和对聚合物的渗透能力,辅助表面改性剂渗透至聚合物的表面以内,得到表面亲水性的改变的材料。如利用溶解有金属有机物的超临界二氧化碳溶胀聚合物,使金属有机物穿透聚合物的表面后在聚合物体内降解,金属离子与聚合物反应,可得到表面亲水性提高的材料^[26]。

以超临界二氧化碳为反应介质和溶胀试剂,通过自由基聚合反应接枝甲基丙烯酸甲酯到全同聚丙烯薄膜上,得到表面性质改善的材料^[4]。经过超临界二氧化碳处理,聚合物表面将趋于平滑^[23]。

4 超临界二氧化碳用于聚合物的加工

超临界二氧化碳用于聚合物的加工主要是利用其对溶液中聚合物及其溶剂的溶解溶胀能力以及易减压除去的优点对聚合物进行加工处理,使其性能改进,如将聚丙烯腈的二甲基甲酰胺溶液喷入到超临界二氧化碳中,可得到聚丙烯腈中空的纤维和高度定向的微纤;将聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯混合物薄膜在超临界二氧化碳中退火处理,得到热稳定性更好的混合物^[27];超临界二氧化碳处理丙烯酸/丙烯腈共聚物,吸水性能得到提高^[28]。

4.1 超临界二氧化碳作溶剂

高分子量的聚二甲基硅氧烷和聚乳酸纤维利用静电力纺丝,如以超临界二氧化碳为溶剂,可以降低聚合物的粘度,使纺丝过程得以在不溶的本体聚合物中发生^[29];利用超临界二氧化碳作溶剂可以合成酚/糠醛胶体微球^[30]、制备 PET 粉末^[31]等。

超临界二氧化碳可作含硅和含氟聚合物的溶剂。含氟聚合物常用作民用基础设施(楼房、桥梁、博物馆、等等)的保护膜,超临界二氧化碳作含氟聚合物的溶剂,可以消除以前使用的剧毒溶剂对环境的污染^[32]。

利用超临界二氧化碳作碘溶剂,辅助碘渗透到聚合物体内,可以大幅度提高聚合物的导电能力^[33]。

近来利用超临界二氧化碳作抗溶剂来制备一些超细粒子、纳米粒子的研究颇多。Mawson 等向超临界二氧化碳喷撒聚碳酸酯和聚 SAN 混合物溶液,由于传质速度快,在混合物分相前就沉淀停留在亚稳状态,形成由具有单独的玻璃化转变温度的微珠到相分离的微纤过渡的一系列的聚合物材料;Matsuyama 等^[34]利用超临界二氧化碳作为相分离剂制备聚苯乙烯微孔薄膜;Wang^[35]报道了一种利用超临界二氧化碳为抗溶剂,以纳米粒子为晶核的异相结晶过程,为纳米粒子封装的新方法,Mishima^[36]利用 RESS 对蛋白质的微封装;RESS-N(非溶剂超临界溶液快速膨胀)制备包含药物的高分子微胶囊,如包含乙酰水杨酸、对乙酰苯胺等也有报道^[37]。

Reverchon 和 Cardea^[38]还在不同的温度、压力和聚合物浓度下,以丙酮作溶剂,超临界二氧化碳作抗

溶剂辅助合成了醋酸酯纤维素膜。

4.2 超临界二氧化碳作发泡剂

由于超临界二氧化碳对聚合物的渗透和溶胀能力,可作为发泡剂,代替当前污染环境的有机溶剂用于聚合物多孔材料、气凝胶的制备,如以超临界二氧化碳作为发泡剂,在微孔中成核结晶并生长;以超临界二氧化碳为发泡剂,可以合成多孔、高度交联的聚甲基丙烯酸酯,超临界二氧化碳的压力可调的性质,可以有效地调节孔的大小及材料的表面积^[39];利用超临界二氧化碳作发泡剂用于塑料泡沫的制备,已经有一些专利报道。

此外,二氧化碳本身就具有增塑剂的作用,在溶胀聚合物的过程中,同时降低了玻璃化转变温度;二氧化碳与高分子相互作用,可引发高分子的结晶,利用超临界二氧化碳作为聚合物结晶引发剂,固相聚合双酚 A/碳酸酯^[40];由于超临界二氧化碳的密度在很小的压力变化范围内就有很大的变化,导致其增塑能力的变化,从而可以对聚电解质的离子导电能力进行调节,获得压力响应电导性^[41];Tominaga 等^[42]利用超临界二氧化碳处理 PEO-LiCF₃SO₃ 络合物,提高非晶相高分子链的活动能力及其离子导电性能提高。

5 作为共聚反应的原料

早在 1981 年 Rokicki 就已经利用二氧化碳作为聚合反应的原料制备出聚碳酸酯;Bhanage^[43]研究超临界下二氧化碳与环氧化合物的聚合反应;韩布兴组^[44]研究了催化剂对环氧丙烷、二氧化碳和甲醇共聚的影响。

6 其它方面的研究进展

超临界二氧化碳中的聚合物的单相态、多相态行为^[45~47]的研究;研究发现 PS/CO₂、PP/CO₂、PS/PP 间的表面张力随着超临界二氧化碳压力的增加而迅速降低,当压力达到一定值时,变化趋于平缓^[48]。

Fortini 等^[49]报道了一种超临界中聚合反应的反应热的有效测定方法;Shenoy 等^[50]利用一种线性可变的差动式换能器(linear variable differential transducer),研究了超临界二氧化碳中聚偏二氟乙烯及其六氟丙烯共聚物的熔化行为。

Shieh 等^[51]研究了利用超临界二氧化碳从 PVC 抽提出邻苯二甲酸酯类增塑剂的过程,讨论了增塑剂的分子量、温度与抽提速率等因素之间的关系。

超临界 CO₂ 具有气体的低粘度、高扩散系数和液体的高密度,且化学惰性,无毒无腐蚀,临界状态容易实现,尤其在聚合物的渗透和溶胀方面的优良的性质,使之在聚合物的合成、改性中得到广泛应用,是一种性能优良、环境友好的聚合反应溶剂,其基础理论的深入研究和应用技术的不断开发为实现“绿色化学”带来了光明。但是,回顾以前的研究可发现,在超临界二氧化碳离子聚合和配位聚合方面的研究尚嫌太少,在对超临界二氧化碳的相态行为、表面活性剂及乳液聚合研究的基础上,开展离子聚合和配位聚合的研究将是比较有意义的课题。

参考文献:

- [1] Ogawa K, Hirose. JP 82157, 2003.
- [2] Montero G, Hinks D, Hooker J. J Supercrit Fluid, 2003, 26, (1): 47.
- [3] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2001. 235.
- [4] Liu Z M, Song L P, Dai X H, et al. Polymer, 2002, 43, (4): 1183.
- [5] Sun D H, Wang B, He J, et al. Polymer, 2004, 45, (11): 3805.
- [6] Okubo M, Fujii S, Maenaka H, et al. J Colloid Polym Sci, 2002, 280(2): 183.
- [7] Xu Q, Chang Y N, He J L, et al. Polymer, 2003, 44(18): 5449.
- [8] Hu H Q, Chen M C, Cheng R S. Polymer, 2003, 44(2): 341.
- [9] Hu H Q, He J L, Chen M C. Polymer, 2002, 43, 6357.
- [10] 张斌, 陈鸣才, 刘伟区. 精细化工. 2004, 21(3): 224.
- [11] 何涛, 胡红旗, 陈鸣才, 等. 高分子学报, 2004, (2): 228.

- [12] Okubo M, Fujii S, Maenaka H, et al. *Colloid Polym Sci*, 2003, 281 (10); 964.
- [13] Okubo M, Fujii S, Maenaka H, et al. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280 (12); 1084.
- [14] Beuermann S, Buback M, Gademmann M, et al. *Macromol Symp*, 2004, 206 (1); 229.
- [15] Galia A, Muratore A, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42; 448.
- [16] Cooper A I, Hems W P, Holmes A B. *Macromolecules*, 1999, 32; 2156.
- [17] Bergeot V, Tassaing T, Besnard M, et al. *J Supercrit Fluid*, 2004, 28 (2-3); 249.
- [18] Fbrice S, Olivier H, Robert J. *Macromolecule*, 2001, 34 (4); 775.
- [19] 张秀菊, 陈鸣才, 黄玉惠, 等. *高分子材料科学与工程*, 2000, 6(5); 26.
- [20] 叶树集, 陈鸣才, 黄玉惠, 等. *物理化学学报*, 2000 16(2); 145.
- [21] 叶树集, 陈鸣才, 胡红旗, 等. *物理化学学报*, 2000, 16(4); 345.
- [22] Zhou H, Fang J, Yang J C, et al. *J Supercrit Fluid*, 2003, 26(2); 137.
- [23] Muth O, Hirth T, Vogel H. *J Supercrit Fluid*, 2000, 17(1); 65.
- [24] Busby A J, Zhang J X, Naylor A, et al. *Mater Chem*, 2003, 13 (11); 2838.
- [25] Wang Y, Liu Z M, Han B X, et al. *Polymer*, 2004, 45(3); 855.
- [26] Awaguchi T. *JP* 2994, 2003.
- [27] Dong Z X, Liu Z M, Han B X, et al. *J Supercrit Fluid*, 2004, 31(1); 67.
- [28] Ma L, Zhang L, Yang J C, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86 (9); 2272.
- [29] Levit N, Tepper G. *J Supercrit Fluid*, 2004, 31(3); 329.
- [30] Lee K N, Lee H J, Kim J H. *J Supercrit Fluid*, 2000, 17 (1); 73.
- [31] Li D, Liu Z M, Yang G Y, et al. *Polymer*, 2000, 41 (15); 5707.
- [32] Hénon F E, Camaiti M, Burke A L C, et al. *J Supercrit Fluid*, 1999, 15(2); 173.
- [33] Abbett K F, Teja A S, Kowalik J. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90 (14); 3876.
- [34] Matsuyama H, Yano H, Maki T, et al. *J Membrane Sci*, 2001, 194(2); 157.
- [35] Wang Y L, Dave R N, Pfeffer R. *J Supercrit Fluid*, 2004, 28 (1); 85.
- [36] Mishima K, Matsuyama K, Tanabe D, et al. *AIChE Journal*, 2000, 46 (4); 857.
- [37] Matsuyama K, Mishima K, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89 (3); 742.
- [38] Reverchon E, Cardea S. *J Membrane Sci*, 2004, 240(1-2); 187.
- [39] Hebb A K, Senoo K, Bhat R, et al. *Chem Mater*, 2003, 15; 2061.
- [40] Gross S M, Flowers D, Roberts G, et al. *Macromolecules*, 1999, 32; 3167.
- [41] Kwak G H, Tominaga Y, Asai S, et al. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(14-16); 1991.
- [42] Tominaga Y, Izumi Y, Kwak G H, et al. *Mater Lett*, 2002 (57); 777.
- [43] Bhanage B M, Fujita S I, Ikushima Y, et al. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 219 (1-2); 259.
- [44] 常雁红, 韩布兴, 姜涛, 等. 第四届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 2002; 117.
- [45] Li D, Han B X, Liu Z M, et al. *Polymer*, 2001, 42 (6); 2331.
- [46] Lalanne P, Rey S, Cansell F, et al. *J Supercrit Fluid*, 2001, 19 (2); 199.
- [47] Domingo C, Vega A, Fanovich M A, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90 (13); 3652.
- [48] Li H B, Lee L J, Tomasko D L. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43; 509.
- [49] Fortini S, Lavanchy F, Nising P. *Macromol Symp*, 2004, 206 (1); 79.
- [50] Shenoy S L, Fujiwara T, et al. *Macromol Symp*, 2003, 201 (1); 171.
- [51] Shieh Y T, Hsiao T T, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90 (14); 4032.

Advance in Polymerization and Polymer Processing in Surpercritical CO₂

CAO Xian-fu^{1,2}, CHEN Ming-cai¹, CHEN De-hong^{1,2}, WANG Chang-an^{1,2}, XU Kai¹

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, CAS, Guangzhou 510650, China;*

2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: Surpercritical CO₂ is an environmentally benign medium. In this paper, some recent work on the application of supercritical CO₂ in polymerization and polymer processing is introduced, including some of our results.

Key words: Surpercritical CO₂; Polymer; Polymerization; Processing