

DOI:10.7652/xjtuxb201411013

橡胶聚合物在碳氢溶剂中的膨胀特性

张倩, 何茂刚, 郑雄, 张颖

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了验证碳氢有机溶剂在橡胶中的运输机理及运输特性,并为后期研究吸热型碳氢燃料与橡胶的相容性做准备,用浸泡/称量法对硫磺硫化体系(分别填充快压出炭黑和 SiO_2)、过氧化物硫化体系和混合硫化体系的天然橡胶在有机溶剂中的膨胀现象进行了研究。膨胀达到平衡时,快压出炭黑填充的硫磺硫化体系具有最小的溶剂吸收量,过氧化物硫化体系具有最大的溶剂吸收量。分别研究了交联密度、溶剂分子和温度对有机溶剂在橡胶中扩散的影响规律,并从热力学角度进行了详细分析。结果表明:实验所用橡胶-溶剂系统中,扩散结果偏离了 Fick 模型,为无规则扩散,且扩散系数随溶剂摩尔体积、相对分子质量、分子链的长度增加而减小;交联密度增加时溶剂的扩散减少,橡胶吸收溶剂的量减小;对二甲苯和丙苯比实验所用的烷烃有机溶剂更易使橡胶膨胀;在实验温度范围内,温度升高时橡胶的吸收量增加。

关键词: 碳氢燃料;橡胶;扩散系数;运输机理;膨胀

中图分类号: TQ336;TK01 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)11-0075-06

Swelling Behavior of Rubber in the Hydrocarbon Liquids

ZHANG Qian, HE Maogang, ZHENG Xiong, ZHANG Ying

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The swelling behavior of natural rubber was investigated using the immersion and weighing technique to verify the transport mechanism and property of hydrocarbon solvent, which is ready for the study on the compatibility of endothermic hydrocarbon fuel and rubber. Natural rubber was vulcanized by sulfur vulcanization system which was filled with fast extruded furnace black and SiO_2 , peroxide curing system and a mixture consisting of sulfur and peroxide system. The sulfur vulcanization system filled with fast extruded furnace black showed the lowest solvent sorption and the peroxide curing system showed the highest. The influences of the cross-linking density, solvent molecule and temperature were studied, and the diffusion results were also analyzed using Fickian model. The results deviated from the Fickian model and the diffusion was anomalous in nature. Moreover, the diffusion coefficient increased when the molar volume, molecular weight and the length of molecular chain increased. Weight gain of the rubber and diffusion decreased with the crosslinking density increasing. It was found that p-xylene and propyl benzene could swell the rubber more easily than alkanes in the experiment. The diffusion and sorption of n-decane through sulfur vulcanization system filled with SiO_2 was studied in the temperature interval 18-60 °C. It was found that the solvent sorption increased with the temperature.

Keywords: hydrocarbon fuel; rubber; diffusion coefficient; transport mechanism; swelling

收稿日期: 2014-03-26。 作者简介: 张倩(1983—),女,博士生;何茂刚(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100201110008)。

网络出版时间: 2014-09-01

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140901.1009.003.html>

橡胶类聚合物具有优越特点,其作为密封材料在军事和民用运输设备中应用广泛。由于燃油的吸收和渗透作用,橡胶材料在与这些溶剂接触时物理尺寸和机械特性会发生改变,在某些情况下,其尺寸和性能的变化会造成密封失败。近年来,石油危机加剧,促进了合成燃料的进一步应用。由于合成燃料中不含芳香烃,从而降低了燃料对橡胶的膨胀作用,当应用于传统燃油发动机时会造成密封泄漏甚至密封失败,这推动了一些学者对碳氢燃料与橡胶材料的相容性进行研究^[1-3],但更多的研究集中在橡胶在碳氢溶剂中的膨胀现象^[4-6]。由此可见,研究吸热型碳氢燃料与橡胶类密封材料之间的相容性是碳氢燃料应用的重要参数,而理解有机溶剂在橡胶中的运输机理及特点对于提高橡胶的应用水平起着重要的作用。

有机溶剂在橡胶中的运输现象受橡胶的结构、填充物质的数量和类型、溶剂类型及相对分子质量、温度等的影响。Unnikrishnan 等对芳香烃在具有不同硫化方式的橡胶中的运输特性进行了研究,发现硫磺硫化的橡胶吸收溶剂的量最大,橡胶的膨胀程度随溶剂相对分子质量的增加而减小,且橡胶吸收溶液的量与相对分子质量呈线性关系^[7]。橡胶的膨胀程度取决于溶剂分子类型,随分子体积和相对分子质量的增加而减小^[8-10]。还有研究发现,温度可以活化扩散现象,温度升高时橡胶对溶剂的吸收量增加^[11-12]。然而,对溶剂在橡胶中的运输机理、橡胶的交联性质等对溶剂在橡胶中运输特性的影响文献中记载的并不一致。

为了验证和更好地理解碳氢有机溶剂在橡胶中的运输机理及运输特性,并为后期研究吸热型碳氢燃料与橡胶的相容性做准备,本文选取正己烷、正癸烷、正辛烷、正十二烷、对二甲苯、丙苯 6 种有机溶剂,研究橡胶的硫化方式、溶剂温度、溶剂类型及溶剂相对分子质量对溶剂在橡胶中扩散的影响。

1 实验部分

实验选用的溶剂均为分析级,且在使用前均用 0.22 μm 的有机专用滤膜进行了提纯。天然橡胶采用硫磺硫化(CV)、过氧化物硫化(DCP)、过氧化物和硫磺混合硫化(Mixed system)3 种硫化方式,所有样片均由中国化工西北橡胶塑料研究设计院提供。硫磺硫化方式分别采用 SiO_2 和快压出炭黑填充,过氧化物硫化和混合硫化均采用 SiO_2 填充,为了便于记录,将 SiO_2 和快压出炭黑填充的 CV 体系

的两种样片分别记做 CV1 和 CV2。样片的厚度用精度为 0.01 mm 的螺旋测微仪测定,样片质量用精度为 0.1 mg 的电子天平称量。

橡胶聚合物在碳氢溶剂中的膨胀特性实验采用浸泡/称量法进行。从 2 mm 厚的硫化橡胶板上切割直径为 1.5 cm 的圆形橡胶样片,实验前用螺旋测微仪在不同点测量橡胶样片厚度后取平均值,并用电子天平称量浸入溶剂前的样片质量。样片被浸入装有 25 mL 碳氢溶剂的实验瓶中,并将实验瓶放在精确控温的恒温箱中。每隔一定时间将样片从玻璃瓶中取出,用不掉毛的滤纸吸干橡胶样片上的有机溶剂,称量并测量其尺寸变化后迅速放回玻璃瓶,重复上述步骤直到达到膨胀平衡。

2 实验结果和讨论

2.1 交联特性的影响

为了便于比较实验结果,定义橡胶的溶剂吸收量用百分摩尔吸收量 Q_t 表示,其可以用 100 g 橡胶吸收溶剂的摩尔数来计算,如下式所示

$$Q_t = \frac{n_t}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: n_t 是时间 t 时橡胶吸收溶剂的摩尔量; m 为干橡胶样片的质量。实验结果用 Q_t 和 $t^{1/2}$ 关系图表示。

图 1 显示了 18 $^{\circ}\text{C}$ 时 3 种硫化方式下橡胶样片在正癸烷中的吸收曲线。从图中可以看出,3 种硫化方式的橡胶样片在达到 50% 吸收平衡前,橡胶的吸收量成线性增加,之后趋于水平,说明橡胶达到膨胀平衡,吸收溶剂的量按 DCP、Mixed、CV1、CV2 的次序依次减小。实验发现在正己烷、正辛烷、正十二烷中也有相似的吸收曲线和变化趋势,这里不再列出。从图中还可以发现,用 SiO_2 填充的橡胶样片对溶剂的吸收量比用快压出炭黑填充的橡胶样片多。这源于炭黑、 SiO_2 的表面化学性质和聚合物基体的性质,非极性炭黑和非极性的聚合物基体间的相互作用比极性的 SiO_2 与其的相互作用更强^[7,13]。

通过 3 种硫化方式形成的交联具有不同的交联性质,传统硫化无单硫键,只含有 20% 左右的双硫键— S_2 —和 80% 左右的多硫键— S_x —,过氧化物硫化只形成— C—C— —单键,混合硫化是传统和过氧化物硫化的结合,其形成的交联不但含有— C—C— —键,还含有双硫键和多硫键。多硫键具有易变性,— C—C— —键具有最高的键能,稳定性更好,为此推测吸收溶剂量最少的样片应是具有最稳定交联的 DCP 方式,吸收溶剂最多的样片为具有易变性交联

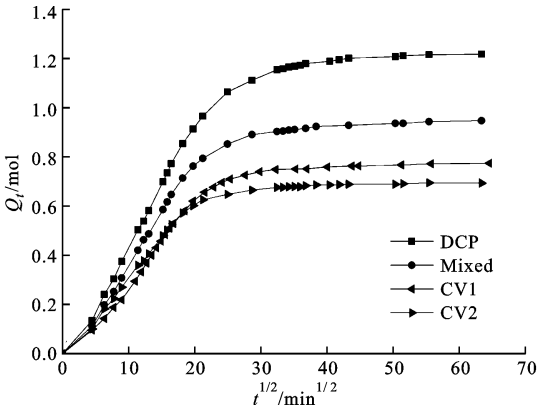


图 1 18 °C 时橡胶样片在正癸烷中的吸收曲线

的 CV 方式,并在实验研究中得到了验证^[7]。然而,这与本实验的结果相矛盾。从表 1 中可以看出,同种溶剂中 3 种硫化方式的橡胶样片吸收溶剂的量均是过氧化物硫化体系最多,混合硫化体系次之,传统硫化体系最小。从实验结果可以得出:在烷烃溶剂中,溶剂分子的运输过程和橡胶的平衡膨胀不是由橡胶的交联性质决定的,而主要依赖于交联密度。本文分析得出,交联密度越大时,单位体积内的交联键越多,交联网链伸缩时将受到更大的限制,溶剂分子进入链段时及其在橡胶基体内的运动受到的约束力越大,橡胶的膨胀度就越小,也就是说交联密度增加时溶剂分子在橡胶基体内的运动减少,从而橡胶吸收溶剂的量也会减少,这在文献[11]中也得到了证实。

表 1 18 °C 时橡胶样片在 4 种烷烃中的 Q_{∞}

溶剂	Q_{∞}/mol			
	DCP	Mixed	CV1	CV2
正己烷	1.566 7	1.387 8	1.141 4	0.994 6
正癸烷	1.218 0	0.947 4	0.774 4	0.693 5
正辛烷	1.366 8	1.025 7	0.957 2	0.733 1
正十二烷	0.871 5	0.654 3	0.586 6	0.494 9

注: Q_{∞} 为橡胶在膨胀平衡时的百分摩尔吸收量。

2.2 温度对溶剂分子运动的影响

为了进一步探索碳氢溶剂在不同硫化体系橡胶样片中的运输特性,本文还在 40、60 °C 时进行了实验。图 2、图 3 分别给出了正癸烷中 3 种硫化体系的橡胶样片的 Q_t 与 $t^{1/2}$ 的关系,显而易见,两种温度下具有相同趋势的吸收曲线和吸收关系。结合图 1~3 可以得出,不同温度下 3 种硫化体系的橡胶样片在正癸烷中的吸收曲线具有相同的变化趋势,这说明在本文研究的温度范围内溶剂运输过程遵循相同的机理。图 4 是 SiO_2 填充的 CV 橡胶样片在正

癸烷中的吸收曲线,可以看出在 3 种温度下曲线具有相同的变化趋势,且随着温度的升高,橡胶样片吸收溶剂量和吸收曲线的斜率增加,也验证了温度能够活化溶剂的吸收,这和文献[14]中得出的结论是一致的。

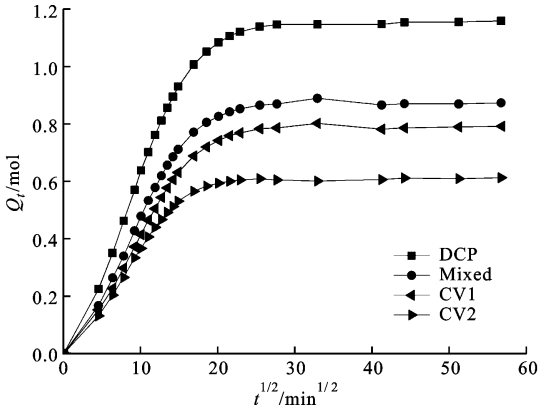


图 2 40 °C 时橡胶样片在正癸烷中的吸收曲线

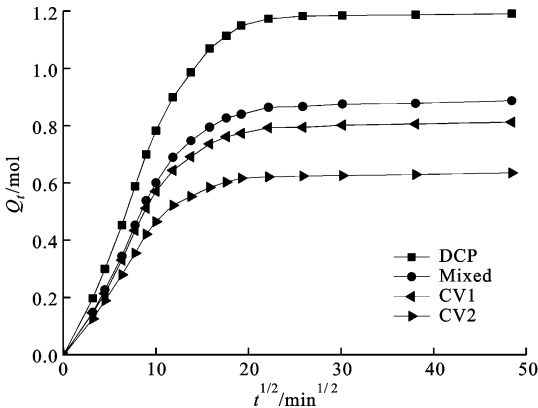


图 3 60 °C 时橡胶样片在正癸烷中的吸收曲线

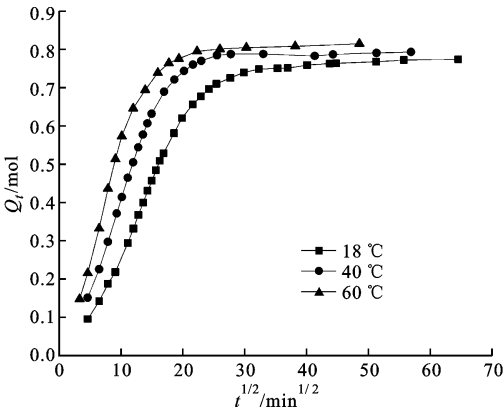


图 4 3 种温度下正癸烷中 CV1 橡胶样片的吸收曲线

2.3 分子类型及大小对膨胀的影响

图 5 给出了 18 °C 时 CV1 体系在不同溶剂中的吸收曲线。从图中可以看出,CV1 体系在芳香烃中的吸收量比在烷烃中大很多,说明芳香烃更易于使

橡胶膨胀,这也正是在一些合成燃料中添加适量某种芳香烃的原因。对于烷烃来说,显然在正己烷中橡胶吸收量最大,在正十二烷中吸收量最小,这在表 1 中可以更直观地看出;在达到 50%平衡前,吸收曲线的斜率和橡胶的膨胀速度按正己烷、正辛烷、正癸烷、正十二烷的次序依次减小。对于芳香烃来说,在对二甲苯中的吸收量比在丙苯中大。无论是在芳香烃还是在烷烃中,橡胶膨胀的变化趋势与溶剂的相对分子质量和摩尔体积是分不开的。实验中几种烷烃溶剂的相对分子质量、摩尔体积和分子链长度按正己烷、正辛烷、正癸烷、正十二烷的顺序增加,对二甲苯和丙苯同为苯的衍生物,但对二甲苯的相对分子质量、摩尔体积和分子链长度均小于丙苯,不难得出百分摩尔吸收量 Q 和橡胶的膨胀速度随溶剂相对分子质量、摩尔体积、溶剂分子链长度的增加而减小。

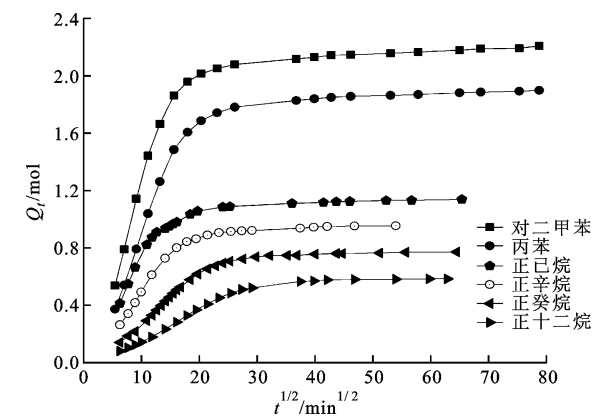


图 5 18 °C 时多种碳氢溶剂中 CV1 橡胶样片的吸收曲线

3 热力学分析

为了更好地研究溶剂的运输现象,本文将具体实验数据用于如下经验关系式^[7,14]

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt^n \tag{2}$$

式中: k 是常数,取决于聚合物的结构及聚合物与溶剂的相互作用; n 是扩散指数。从 n 的值可以看出扩散类型:当 $n=1/2$ 时,扩散服从 Fick 定律;当 $n=1$ 时,认为扩散遵循 non-Fickian;当 $1/2 < n < 1$ 时,扩散是无规则的。从图 1~5 可以看出,橡胶-溶剂系统在达到 50%平衡时,吸收曲线呈线性增加,利用实验数据通过回归分析可计算出不同橡胶-溶剂体系的 k 和 n 值,见表 2、表 3。在获得的所有 n 值中,均偏离了 0.5,暗含所有系统的扩散机理均不遵循 Fick 定律,而是无规则扩散,对于具有最小百分摩尔吸收量的 CV2 系统的 k 值最大,但具有最小 k 值的是 CV1 系统,而不是具有最大百分摩尔吸收量的 DCP 系统。从表 3 还可以看出,温度升高时 n 并没有显示出有规律的变化趋势,与文献[15]中记载的 n 随温度的升高而增加并不一致。 k 则和 n 不同,其随温度的升高而增加,表明橡胶-溶剂的相互作用也随着温度的升高而增加。表 4 还给出了 18 °C 时,在 CV1-烷烃系统和 CV1-芳香烃系统中 k 、 n 值的对比,与实验所用烷烃相比,丙苯-CV1 和对二甲苯-CV1 系统具有更大的 n 值,但 k 值不具有这样的趋势;丙苯-CV1 和对二甲苯-CV1 系统相比较时,对二甲苯-CV1 系统的 n 和 k 均大于丙苯-CV1 系统。

表 2 18 °C 时橡胶-烷烃系统的 n 、 k 值

溶剂	n				$k/10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-n}$			
	CV1	DCP	Mixed	CV2	CV1	DCP	Mixed	CV2
正己烷	0.632 7	0.624 0	0.633 1	0.631 5	3.508	3.783	3.879	4.329
正癸烷	0.627 8	0.621 8	0.671 1	0.601 9	2.803	2.799	2.196	3.699
正辛烷	0.655 5	0.643 5	0.649 9	0.599 4	1.678	1.751	1.822	2.686
正十二烷	0.653 6	0.641 8	0.670 1	0.670 9	1.262	1.321	1.106	1.651

表 3 不同温度时橡胶-正癸烷系统的 n 、 k 、 D 值

硫化体系	n			$k/10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-n}$			$D/10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
	18 °C	40 °C	60 °C	18 °C	40 °C	60 °C	18 °C	40 °C	60 °C
CV1	0.655 5	0.607 5	0.599 1	1.678	3.116	4.516	2.548	5.307	7.439
DCP	0.643 5	0.598 0	0.601 5	1.751	3.356	4.173	2.937	5.239	7.199
Mixed	0.649 9	0.613 9	0.611 5	1.822	3.126	4.123	2.840	4.646	7.253
CV2	0.599 4	0.591 2	0.568 0	2.686	3.744	5.439	3.095	5.513	8.462

表 4 18℃时 CV1-烷烃、CV1-芳香烃系统的 n 、 k 、 D 值

参数	对二甲苯	丙苯	正己烷	正癸烷	正辛烷	正十二烷
n	0.660 3	0.659 7	0.632 7	0.627 8	0.655 5	0.653 6
$k/10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-n}$	2.641	2.176	3.508	2.803	1.678	1.262
$D/10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6.740	4.722	6.453	4.753	2.548	1.711

利用实验数据,还可以通过下式^[14-16]得到溶剂分子通过橡胶的扩散系数

$$D=\pi\left(\frac{h\theta}{4Q_{\infty}}\right)^2\tag{3}$$

式中: h 是橡胶样片的原始厚度; θ 是吸收曲线达到 50%平衡前直线段的斜率。

表 3 还给出了 18、40、60℃时的 D 值,对于给定的正癸烷-橡胶系统, D 值随着温度的升高而增大,进一步验证了温度能够活化溶剂的扩散。由表 4 可以看出,对于同种类型溶剂而言, D 具有和溶剂吸收量相同的变化趋势,都随摩尔体积、相对分子质量、分子链长度的增大而减小,这与文献^[17]中记载的扩散系数和相对分子质量无关不一致,同时并没有发现扩散系数和分子类型之间比较明显的变化规律。

4 结 论

本文对不同硫化体系的天然橡胶样片在 6 种碳氢溶剂中的膨胀现象进行了实验研究。橡胶样片的溶剂吸收量按 DCP、Mixed、CV 的顺序减小,快压出炭黑填充的 CV 系统的溶剂吸收量比 SiO₂ 填充的 CV 系统小,同时溶剂吸收量随交联密度的增加而减少。在给定的硫化体系下,芳香烃比烷烃更易使橡胶膨胀,最大溶剂吸收量随溶剂相对分子质量、摩尔体积和分子链长度的增加而减小。利用实验数据计算了扩散系数 D 、扩散指数 n 和常数 k ,发现在 3 种不同硫化体系中,橡胶-溶剂系统均不遵循 Fick 定律,是无规律的扩散,扩散指数的变化与温度没有必然的联系,但橡胶-溶剂的相互作用随温度升高而增强,扩散系数随摩尔体积、相对分子质量、分子链长度的增加而减小。本文还通过实验验证了温度的活化作用。

参考文献:

[1] 古 玲,张香文,米镇涛. 橡胶材料对高密度喷气燃料化学安定性影响 [J]. 化学工业与工程, 2005, 22(3): 216-219.
GU Ling, ZHANG Xiangwen, MI Zhentao. Influence of rubber on chemical stability of high density jet fuel [J]. Chemical Industry and Engineering, 2005, 22

(3): 216-219.
[2] 李跟宝,周龙保,柳泉冰,等. 二甲醚发动机中燃料与橡胶密封件的相容性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 35(3): 317-320.
LI Gengbao, ZHOU Longbao, LIU Quanbing, et al. Investigation on compatibility of rubber sealing parts with fuel in dimethyl ether engine [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 35(3): 317-320.
[3] 张香文,董飞,周震寰,等. 高密度燃料 HDF-1 与橡胶的相容性研究 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 342-348.
ZHANG Xiangwen, DONG Fei, ZHOU Zhenhuan, et al. Study on compatibility of high density fuel HDF-1 with runners [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(4): 342-348.
[4] 柳华,陈凯,钱璟,等. 航空喷气燃料对油箱密封胶体积膨胀性能的影响 [J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(5): 491-494.
LIU Hua, CHEN Kai, QIAN Jing, et al. The impacts of aviation jet fuel on the volume swell of the fuel tank sealants [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2012, 41(5): 491-494.
[5] GRAHAM J L, STRIEBICH R C, MYERS K J, et al. Swelling of nitrile rubber by aromatics bended in a synthetic jet fuel [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(2): 759-765.
[6] DEWIT M J, CORPORAN E, GRAHAM J, et al. Effects of aromatic type and concentration in Fischer-Tropsch fuel on emissions production and material compatibility [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(2): 2411-2418.
[7] UNNIKRISHNAN G, THOMAS S. Diffusion and transport of aromatic hydrocarbons through natural rubber [J]. Polymer Volume, 1994, 25(35): 5504-5510.
[8] SALEEM M, ASFOUR A A, KEE D D, et al. Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films; effect of size and shape of the penetrant molecules [J]. J Appl Polym Sci, 1989, 37(3): 617-625.
[9] HAROGOPPAD S B, AMINABHAVI T M. Diffusion and organic liquids through polymer membranes;

- 5 neoprene, styrene-butadiene-rubber, ethylene-propylene-diene terpolymer and natural rubber versus hydrocarbons [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(9): 2598-2605.
- [10] SOMBATSOMPOP N. Investigation of swelling behavior of NR vulcanisates [J]. *Polym-Plast Technol Eng*, 1998, 7(1): 19-39.
- [11] MANIKATH J J, FRANCIS B, JACOB M, et al. Interaction of n-alkanes with crosslinked cis-1, 4-polybutadiene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001(2): 2404-2413.
- [12] UNNIKRISHNAN G, THOMAS S. Sorption and diffusion of aromatic hydrocarbons through filled natural rubber [J]. *Polymer Volume*, 1995, 13(37): 2687-2693.
- [13] SUJITH A, UNNIKRISHNAN G, RADHAKRISHNAN C K, et al. Interaction of silica and carbon black fillers with natural rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) matrix by swelling studies [J]. *Polym Compos*, 2007, 28(6): 705-712.
- [14] KHINNAVAR R S, AMINABHAVI T M. Diffusion and sorption of organic liquids Through polymer membranes: I polyurethane versus n-alkanes [J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(8): 2321-2328.
- [15] KHINNAVAR R S, AMINABHAVI T M. Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes: II neoprene, SBR, EPDM, NBR, and natural rubber versus n-alkanes [J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(8): 2329-2336.
- [16] SOMANI K P, PATE N K, KANSARA S S, et al. Effect of chain length of polyethylene glycol and crosslink density (NCO/OH) on properties of castor oil based polyurethane elastomers [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A Pure and Applied Chemistry*, 2006, 43(4/5): 797-811.
- [17] HAROGOPPAD S B, AMINABHAVI T M, BALUNDGI R H. Swelling characteristics of polymer membranes in the presence of aromatic hydrocarbon liquids [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(10): 1687-1694.

(编辑 荆树蓉)

(上接第74页)

- [8] DEVOTTA S, PENDYAL A. Thermodynamic screening of some HFCs and HFEs for high-temperature heat pumps as alternative to CFC114 [J]. *Int J Refrig*, 1994, 17(5): 338-342.
- [9] PAN L S, WANG H X, CHEN Q Y, et al. Theoretical and experimental study on several refrigerants of moderately high temperature heat pump [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(11): 1886-1893.
- [10] GAO Pan, ZHAO Li. Investigation on incomplete condensation of non-azeotropic working fluids in high temperature heat pumps [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(4): 1884-1893.
- [11] 王凯, 曹锋, 邢子文. 一种新型余热回收高温热泵机组的性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(10): 1309-1312.
- WANG Kai, CAO Feng, XING Ziwen. Development and experimental validation of high temperature heat pump for heat recovery [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(10): 1309-1312.
- [12] SARKAR J, BHATTACHARYYA S. Optimization of a transcritical CO₂ heat pump cycle for simultaneous cooling and heating applications [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2004, 27(8): 830-838.
- [13] 徐肖肖, 陈光明, 唐黎明, 等. 带喷射器的跨临界 CO₂ 热泵热水器系统的实验研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2009, 43(11): 51-55.
- XU Xiaoxiao, CHEN Guangming, TANG Liming, et al. Experiment on performance of transcritical CO₂ heat pump water heater system with ejector [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2009, 43(11): 51-55.
- [14] LEMMON E W, HUBER M L, MCLINDEN M O. NIST reference fluid thermodynamics and transport properties: REFPROP, NIST standard reference standard reference database23 [DB]. Version 7.1. Boulder, USA: National Institute of Standard and Technology, 2010.

(编辑 荆树蓉)