原位高压多光学观测系统的开发与应用

赵国群，张磊，王桂龙

（山东大学材料科学与工程学院，山东省济南市，250061)

摘要：聚合物/高压气体体系凝聚态演变是微纳孔聚合物成形产业中的关键科学问题，面临高压表征仪器匮乏和多尺度观测与环境变量精确控制等问题。本研究突破了样品温度快速小震荡动态调控、预紧式紧凑自密封样品池结构设计、耐高压强换热冷却装置设计与制造、跨多尺度同步观测技术等关键技术，研制出一种原位高压多光学观测系统。该系统集成普通光学、偏振光学、小角激光散射三种观测方法，可实现-56~400℃、0.1~40MPa 范围内样品温度和压力的精确调控，可在 0.1μm~1cm 尺度下原位观测和定量表征聚合物/高压气体体系的熔融、相分离、发泡、结晶等凝聚态结构及演变行为，为从理论上指导轻量化高性能微孔聚合物成型加工工艺提供了科学观测和表征手段。

关键词： 聚合物；高压气体；多光学；凝聚态

1 引言

1.1 背景与意义

1992 年，诺贝尔物理学奖获得者 P. de Gennes 首次提出软物质的概念[1, 2]。软物质主要包括聚合物、生物大分子、复杂流体等物质，这类物质的微观凝聚态结构是由分子间弱相互作用力主导的，对外界环境变化极为敏感，在高压、宽温域、复杂流体环境中的凝聚态结构的观测与表征面临极大挑战，其观测表征手段和仪器设备成为其共性与基础科学问题研究的瓶颈。

自软物质概念提出至今的 30 年中，软物质科学进入了极端环境下凝聚态物理研究的全新领域[3-5]。例如，在先进聚合物材料制备与加工方面，研究高温高压环境下聚合物物质的组织、性能及凝聚态结构，对于制备与成型轻量化、功能化、绿色化、高性能材料具有重要作用；在未来人类太空探索方面，研究生物大分子太空复杂压力、温度、大气环境中的凝聚态结构特征，对于理解生命起源和探究外星球宜居性具有重要科学意义[6-10]；在未来深海探索方面，认识和掌握海底石油、海底天然气、深海热液等复杂流体在高压海水环境中的凝聚态结构及演化规律，对于深海资源开发也具有重要价值[11-14]。软物质在高压复杂气体/液体中的多尺度凝聚态结构及其形态演变行为已成为科学前沿热点问题之一。

中国仪器仪表学会

聚合物是一种典型的软物质材料，微纳孔聚合物具有比强度高、吸能、减振、隔热等优异性能，可满足轻量化、功能化、高性能和绿色环保的迫切需求，被称为“21 世纪的新型材料”，在国民经济各领域具有广阔应用前景，例如航空航天用隔热保温材料[15-17]、国防军工领域轻量化吸波材料[18-21]、新能源汽车用轻量化聚合物构件[22, 23]、建筑用隔热泡沫材料[24]、物理吸附材料[25-28]、生物组织工程用多孔材料[29-31]等。超临界流体微孔发泡是一种以超临界 CO2 或氮气为发泡剂的先进发泡成型工艺，是一种制备轻量化、功能化、高性能微纳孔聚合物材料及构件的绿色环保技术，也是实现聚合物成形加工产业绿色低碳化发展的重要途径，对于推动我国“碳达峰、碳中和”发展战略的实施具有重要意义。

然而，超临界流体微孔发泡成型技术涉及高温高压环境下聚合物多尺度凝聚态演变、多相流多场强耦合、非线性非稳态成型等复杂物理过程，迫切需要研究聚合物/超临界流体混合体系的凝聚态结构演变规律，揭示多相流体系的凝聚态行为和分子自组装动力学机制，建立晶体及泡孔形核长大理论模型，为新型工艺技术和关键装备研发提供理论科学依据。其中，聚合物/超临界流体混合体系凝聚态演变原位观测和表征是研究上述科学问题的重要手段和方法。由于聚合物/超临界流体混合体系的演变过程十分复杂，其凝聚态原位观测和表征不仅涉及高压宽温域环境下快速精确控温控压、高清成像等技术难题，而且涉及纳米尺度分子链相互作用、微米尺度两相界面形态和晶体组装、宏观尺度传质传热和熔体流动等多尺度原位观测与分析难题，至今国内外仍没有满足上述高压宽温域多尺度原位表征的仪器设备。

研制聚合物/超临界流体混合体系原位表征测试仪器，观测和表征聚合物/超临界流体体系的熔融、相分离、形核长大、结晶等凝聚态演变行为，对于制备高性能微纳孔聚合物材料及开发成型加工技术具有重要的科学意义和工程应用价值，并有力推动我国高端材料光学表征仪器的快速发展和科技进步。

1.2 国内外研究现状

目前，国际上主要采用高压差示扫描量热仪[32-35]和高压傅里叶红外探测仪[36-38]，研究聚合物/超临界流体混合体系的凝聚态结构。但两者分别基于测量的热量和红外吸收变化，间接分析凝聚态结构，其中高压差示扫描量热仪无法消除高压流体相变对热量变化的影响，而高压傅里叶红外探测仪对化学组成的差异十分敏感，无法准确反映聚合物微观凝聚态结构的差异。与上述两种表征方法相比，基于光学探测的原位观测表征方法能够无接触、无损伤地直接分析探测样品，并实时获取样品的微观组织与结构信息，具有分辨率高、直观性强、抗环境条件波动等特点，能够更加真实地反映聚合物在超临界流体环境中的凝聚态结构演变规律，是最理想的高压原位表征手段。

中国仪器仪表学会

在高压光学表征方面，发达国家率先开展了大量探索性研究工作。1974 年，德国法兰克福大学 Fleischmann 等将一个商业化的高压釜改造成一种带有两个光学通孔的高压样品池，用于观测活化剂在高压化学反应中的体积变化[39]。1997 年，日本筑波大学 Takano 等构建了一种圆饼状的光学高压液体样品池，用于观测快速泄压后聚合物晶体的生长过程[40]。1998 年，美国德克萨斯大学 Zhou 等研制了一种带有双光谱激光视窗的高压样品池，用于生物物理和化学反应机理方面的研究[41]。2006 年，德国慕尼黑工业大学 Frey 等开发了一种高压样品池，并利用荧光显微镜，研究了高压环境中活体细胞的生命体特征[42]。上述研究工作为原位高压光学观测技术研究奠定了良好基础，但上述研究用到的样品池结构简单，不能对样品池内压力和温度进行调控，仅适用于室温下的高压观测实验。1996 年，日本国家材料与化学研究所 Maeda 等研发了一种带有加热和温度检测功能的可视化高压釜[43]，其温度最高可达 250℃，但由于缺少冷却功能，温度控制范围有限且控制精度不高。

在高压光学测试表征领域，我国科研人员也开展了原创性的探索研究工作。2014 年，西南石油大学公开了一种高温高压微观可视化地层渗流模拟实验装置[44]，该装置主要用于观测流体在岩心夹片中的流动过程，能够表征复杂油气藏开采过程中驱替过程的平面渗流特征，但该装置的样品池不具备冷却控制功能。2014 年，哈尔滨工程大学公开了一种带有四组十字形可视化窗口的可视化系统[45]，用于研究管束间狭窄空间内高温高压环境下的汽液两相流动行为，但该装置不具备压力控制功能。2016 年，北京科技大学公开了一种高温高压 CO2 驱超稠油的可视化微观实验装置[46]，该装置主要用于观察 CO2 驱替过程的油气变化。2015 年，青岛科技大学公开了一种集小角激光散射和显微光学于一体的原位流变在线测试系统[47]，通过在流变仪上增设可视化观测窗口，该系统主要用于原位观察和检测常规挤出剪切流动场下聚合物材料微观组织结构的演化，但由于该系统没有超临界流体注入与混合功能，所以无法用于聚合物/超临界流体混合体系的微观组织结构观测。

表 1 给出了国内外已有高压光学观测装置或仪器的关键技术指标。尽管多数仪器可以为样品建立高压环境，但压力稳定性较差，无法满足聚合物/超临界流体混合体系凝聚态结构演变的观测需要。同时，已公开仪器的样品池缺少冷却功能，样品池内温度可控范围均在室温以上，无法满足低温环境和快速降温条件下的原位观测要求。尤其是多数仪器仅集成了一种或两种有限的光学观测手段，其表征尺度范围有限，难以实现聚合物泡孔结构演变、晶体形核长大等跨尺度的表征测试。此外，已有仪器设备也不具备快速热响应功能，因此也无法用于研究聚合物在快速变温环境中的凝聚态结构演变过程。

中国仪器仪表学会

表 1　已有高压光学表征仪器的关键技术指标

来源	最高压力/MPa	温度范围/℃	控压精度/MPa	控温精度/℃	温度响应速率/℃/min	表征尺度
文献[39]	300	无数据	无数据	±0.1	无数据	μm~mm
文献[40]	1000	20~120	±1	±0.1	无数据	μm~mm
文献[41]	296.5	20	无数据	无数据	无数据	μm
文献[42]	300	20	±0.2	±0.1	无数据	μm~mm
文献[43]	300	20~250	±0.1	±0.1	无数据	μm~mm
文献[44]	100	20~200	无数据	无数据	无数据	μm~mm
文献[45]	4	20~250	无数据	无数据	无数据	μm~mm
文献[46]	30	20~250	无数据	无数据	无数据	μm~mm
文献[47]	无数据	20~300	无数据	±0.01	无数据	μm~mm

综上所述，掌握聚合物/超临界流体混合体系的凝聚态结构演变规律对于高性能微纳孔聚合物材料制备及加工具有重要指导作用，但目前国内外尚未研制出满足高压、宽温域、多尺度、原位表征的凝聚态结构演变观测仪器设备。

本研究针对该领域的迫切需求以及面临的关键科学技术难题，在山东大学自研自制仪器设备培育项目支持下，创新了四元预紧式自密封紧凑样品池，突破了池内压力和温度高精度高灵敏控制技术、临界乳光现象消除技术、样品微观形貌高清成像技术，研发了悬浮固定的高精度三轴可调式图像采集系统，研制出一种集成显微光学、偏振光学、小角激光散射于一体的聚合物/超临界流体混合体系凝聚态演变原位高压多光学观测系统，攻克高压宽温域环境下聚合物/超临界流体体系凝聚态演变过程原位观测和定量表征的难题，实现聚合物/超临界流体体系熔融、相分离、形核长大、结晶等凝聚态演变行为的原位观测和定量表征，为高性能微纳孔聚合物材料制备及其成型加工技术研究提供表征手段和理论支撑。

2 原位高压多光学观测系统的开发

本研究发明并研制了一种原位高压多光学原位观测系统[47, 48]，该系统是一种用于观测聚合物/超临界流体混合体系凝聚态结构演变的科研仪器，其核心功能是精确控制样品池内的温度、压力、环境气体/流体组成，主要观测手段包括普通光学显微、偏振光学显微和小角激光散射，仪器测试尺度范围覆盖亚微米级到毫米级多个尺度量级，原位观测和定量表征聚合物/超临界流体体系的熔融、相分离、形核长大、结晶等凝聚态演变行为，为高性能

中国仪器仪表学会

微纳孔聚合物材料制备及其成型加工技术研究提供理论支撑。所构建样品池的环境涉及多个物理场量的非线性强耦合相互作用，整套系统的设计和建造是一项复杂的系统性工程，涉及材料学、机械设计与制造、控制理论、光学、传热学、流体力学等多学科知识。所研制仪器针对混合体系所处的高温高压环境、凝聚态结构演变跨越多个尺度、温度/压力急剧变化与响应、多尺度原位观测分析等极端环境与技术挑战，仪器的研制面临如下多个关键设计要求和多个核心技术难题。

2.1 设计要求和技术难题

1）设计要求

（1）瞬态过程的原位观测

聚合物/气体体系在快速压力、温度变化时会发生剧烈的相变或相分离行为，泄压发泡过程中，气泡会在不到 1 秒的时间内发生形核、长大、畸变、合并、破裂等行为。这要求仪器能够在线全程监测该瞬态演变过程，设备的时间分辨率>1000 帧/s。

（2）高气压宽温域的精准调控

在工业生产中，聚合物/气体体系的压力可达 30MPa，某些聚合物的玻璃化转变点低于 0℃，且软物质对环境变量极为敏感，0.1MPa 或 1℃的波动可能会改变软物质的凝聚态结构。这要求仪器能够覆盖 0-35MPa，-30-250℃的环境变量范围，并能精准控温控压。

（3）跨多尺度的同步表征

聚合物在高压气体中可形成晶体结构可小到亚微米级，气泡在聚合物熔体中的形核过程属于微米级，大倍率泡孔和二维雪花晶体尺寸可达毫米级，而且毫米级泡孔和亚微米级晶体结构会同步耦合生长。这要求仪器能够进行跨尺度、同步观测。

2）技术难题

（1）目标体温度快速小震荡动态调控技术

软物质对温度极其敏感，温度变化历史会直接影响最终的凝聚态形貌与结构，为实现高精度可重复的凝聚态演变测试及表征，需要建立体温度快速小震荡动态调控技术，但在传统温度控制方法中，控制变量的快速变化会导致较大的变量震荡，而较小的变量震荡则不得不牺牲变量变化速率，所以，如何同时实现温度的快速调控与小震荡平稳是一项关键技术难题。

（2）耐压强换热可视化样品池设计与制造

为观测高压环境中的样品微观结构，需要设计和制造可视化样品池，这就对样品池的光路传输、承压结构和换热效率提出了很高的要求。然而承受高压需要大样品池壁厚，而提高换热效率需要小样品池壁厚，如何在保证样品池具有高可透光性的前提下，同时实现样品池

中国仪器仪表学会

的耐高压和强换热是第二项关键技术难题，传统设计原则和制造方法无法满足仪器样品池的设计要求。

（3）快速温/压变化中临界乳光现象的消除

在密封的样品池内，温度和压力的变化会引起池内流体的波动或相变，尤其是在温度和压力接近样品池内气体介质的临界点时，会发生临界乳光现象，导致透射光产生强烈散射，无法进入光路采集装置和成像设备，进而出现黑屏现象，故无法观测到压力和温度变化时池内样品的微观结构演变过程。如何消除临界乳光现象是仪器研制中的第三项关键技术难题。

2.2 仪器整体设计方案

本研究按照“从头设计，统筹兼顾”的设计思想，打破现有光学表征仪器的结构框架，以样品池为首要核心，重新为其配置光路系统；按照“功能完整-安全稳定-控制精确-操作方便-外观美观”的设计变量优先级，依序完成仪器各组件的设计、选配、组装和封装；按照“集成化-小型化-通用化”阶段式设计策略和步骤进行研制，首先进行仪器基本功能研发和集成，然后进行系统结构优化和技术指标提升，并采用模块化设计方案，便于推广应用和维护保养，最后研制出达到指标要求、通用性良好的仪器设备。

所研制的原位高压多光学原位观测仪器总体结构如图 1 所示。整个系统结构以高温高压样品池为核心组件，匹配加热控制模块、冷却液循环控制模块、高压多相流控制模块。样品池结构主要由高压釜体、光学窗口、垫片、密封圈和釜体密封盖组成。加热控制模块主要由控制器、热电偶、加热棒和信号线缆组成，其中加热棒和热电偶安装在高压釜体上。冷却液循环模块主要由制冷机、冷却液输送泵、冷却座套、冷却液回流箱、冷却液回收泵、压缩空气源、电磁阀、单向阀、冷却管路等组成，其中冷却座套固定在高压釜体的外侧。高压多相流控制模块主要由柱塞泵、阀门、压力传感器、压力控制器、钢管等组成，其中钢管末端通过转接头与高压釜体内部联通。仪器的光路系统以气浮光学平台为基准，围绕样品池构建普通光学显微、偏振光显微、小角激光散射三种光路。普通显微光路主要由 LED 光源、光学放大镜头和 CMOS 相机等组成。偏振光显微光路主要由点光源、起偏器、补色片、检偏器、放大镜头和 COMS 相机等组成。小角激光散射光路由 He-Ne 激光光源、渐变中性密度滤光片、起偏器、扩束镜、单波长介质膜反射镜、检偏器、透射式硬质投影屏、相机等组成。

中国仪器仪表学会

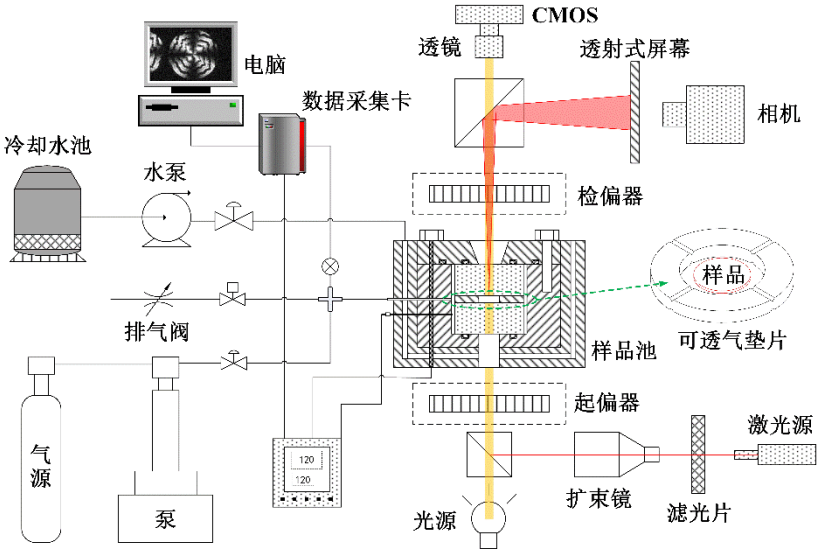

图 1　原位高压多光学观测系统原理图

为实现原位多尺度同步表征，本研究发明并构建了一种高精度三轴可调式图像采集系统的悬浮固定装置，采用涂覆了单波长介电膜的 45°选择性滤光镜，实现光路的精准聚集和有序分散以及各光路的独立采集，通过设计适用于多光路系统的多通道同步数据采集模块，开发系统专用的图像处理软件及视频剪辑软件，通过计算机同步采集四种光路成像元件的实时数据，生成被测对象在不同尺度下微观结构演变过程的原位观测图像。

2.3 仪器的关键技术

1）宽温域自适应温度快速调控技术

针对传统控制策略难以同时实现温度的快速升降与小震荡维稳的技术难题，本研究提出一种由加热模块、冷却模块、温度监测与控制模块组成的样品池温度控制系统及方法，创新一种双模拟量 PLC 耦合控制技术，开发一种参数自整定的模糊 PID 算法，根据温度传感器反馈的温度信号，实时调控加热元件的输出功率和冷却液流量，达到耦合控制加热和冷却过程的目的，以减小快速加热和快速冷过程中样品池温度的过冲和震荡。图 2 给出了原位高压多光学观测仪器的温度控制系统的结构示意图。

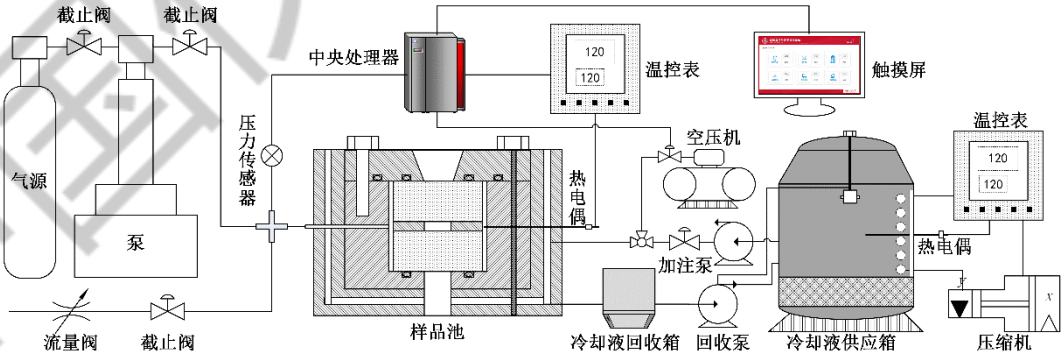

图 2　原位高压多光学观测仪器的温度控制系统

中国仪器仪表学会

在加热控制模块中，双模拟量 PLC 耦合控制系统的加热控制模块可独立控制各组加热元件，根据温度传感器反馈的实时温度数据，独立调整各组加热元件的输出功率，进而实现样品池内升温速率和温度的精确调控。在冷却控制模块中，样品池池体内部设有随形冷却通路。池体内的冷却液通路与截止阀、液体加注泵、冷却液源、冷却液回流瓶、液体回收泵和冷却液管路相连；通过三通阀门将空气压缩机连接到冷却液管路上，利用压缩空气排除管内残余冷却液；液体泵加注的作用是将冷却液泵入池体内的冷却液通路，液体回收泵的作用是将冷却液回流瓶泵入冷却液源。

样品池内设有加热单元、冷却单元、温度监测单元和压力监测单元。其中，加热单元由数组具有高能量密度的电加热元件组成，每组加热元件的输出功率可独立控制；冷却单元由两组随形冷却通道组成，通道壁与样品池内壁之间的距离保持一致，以实现高效均匀冷却，同时通道壁面还设有扰流结构，以增强冷却液的对流换热效果；温度监测单元采用一种探头直径仅为 50μm 的极细铠装 J 型热电偶，其温度响应时间仅为 50ms，以准确捕捉快速加热和冷却过程中样品池内温度的细微变化；压力监测单元由高压力响应速率传感器和耐高温变送器组成，配合毫秒级高频数据采集模块，能够准确监测快速泄压过程中样品池内压力变化。

2）耐高压强换热可视化样品池设计与制造

采用三维拓扑优化设计技术，对冷却液通道结构与布局进行优化设计，创新设计一种具有高通量和大比表面积的三维随形冷却液通道，增大换热面积和缩短传热路径，以显著增强样品池的热响应速率和改善温度分布的均匀性，并采用激光选区熔化技术 3D 打印样品池的池体结构。

根据设计要求，利用 UG NX 系列三维造型软件设计三维模型。主要设计内容是外观结构，冷却管路结构、管路进出口、管路截面形状及其管路的三维空间布局。图 3 给出了基于机加工和 3D 打印技术设计的样品池三维结构图。如图所示，采用传统机加工方式制造的冷却座外观繁琐，接头众多，密封困难。这是因为机加工工艺的限制和通孔的需要，传统冷却座的制备过程中会有很多多余的孔洞产生，这不但使得其外部接口复杂化，密封困难且需要加之多余的防漏部件。采用 3D 打印技术制造的新型冷却座的外观简洁、接头很少，密封性能好，在保证冷却效果的要求下，外观进一步得到美化。

中国仪器仪表学会

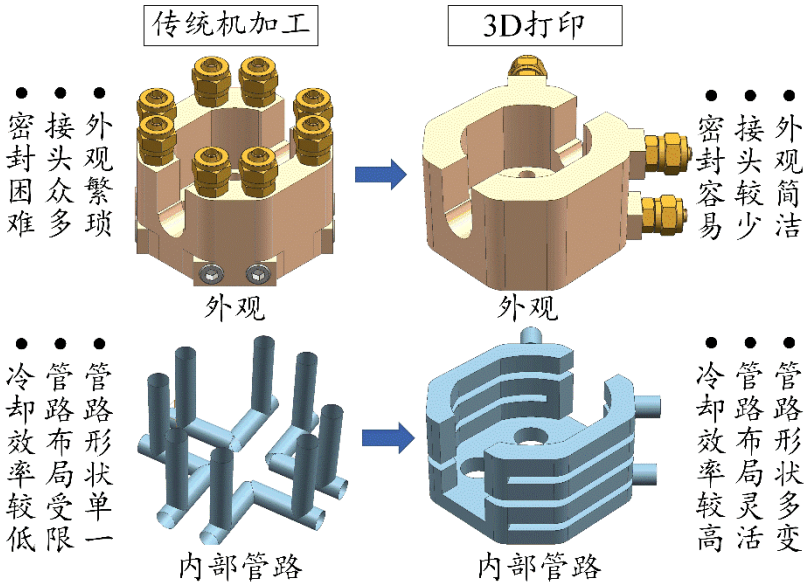

图 3　传统机加工冷却座与 3D 打印冷却座的外观结构与内部管路结构

相比于传统加工冷却座，3D 打印随形管路铝合金冷却座可以显著提高模具的冷却效率，减少冷却时间，缩短冷却周期；能够显著提高模具型腔表面的温度分布均匀性，减小注塑等成形件的应力和翘曲变形趋向，从而改善制品品质。这是因为随形冷却管路水道形状随冷却座外形的变化而变化，能有效解决传统冷却水道与模具型腔表面距离不一致的问题。

图 3 对比了传统机加工冷却座与 3D 打印冷却座的内部管路结构布局。如图所示，由于 3D 打印技术的工艺技术特点，新型冷却座的内部管路设计和布局可以不受限制，管路形状灵活多变，可以根据设计要求灵活调整管路布局。而采用传统机加工方式制造的冷却座冷却管路形状单一，布局受限，形状适应性较差。

考虑到冷却座的成型材料为铝合金，以及冷却座的表面精度要求，采用激光选区熔化技术(Selective Laser Melting, SLM)来实现铝合金随形冷却座的制造。激光选区熔化技术的主要技术特征是粉末床，具有尺寸精度高、表面质量好、成形件合金组织致密、晶粒细小、性能优异等特点。成型设备为德玛吉公司 LASERTEC 30 SLM 增材制造机，原材料粉末选用 Al Si10Mg 合金粉。

3）预紧式紧凑自密封样品池结构设计

针对聚合物/超临界流体混合体系凝聚态演变多光学原位观测仪器对高压样品池的宽温域、耐高温、耐高压、高透光、快速热响应等技术要求，本研究创新提出了一种预紧式紧凑自密封样品池结构的设计方法，其具体技术方案如下：

传统可视化样品池的通光窗口通常采用螺栓固定在池体上，在这种结构的样品池内存在很大自由空间，在注入或排出高压流体时，池内流体会发生剧烈震荡和临界相变，从而产生

中国仪器仪表学会

临界乳光现象，造成光线波动和散射，进而使图像出现模糊、漂移和黑屏等问题，严重影响原位可视化观测的效果。为克服此问题，本研究发明了一种由可透气垫片、透光窗口、耐高温 PTFE 密封圈和池体组成的预紧式承压结构设计方案，如图 4 所示。该结构可将样品池内流体层厚度缩小至 1mm 以内，同时将流体的流动通道限制在狭小空间内，从而避免池内流体剧烈震荡，最终消除临界乳光现象，实现原位观测系统的高清稳定成像。

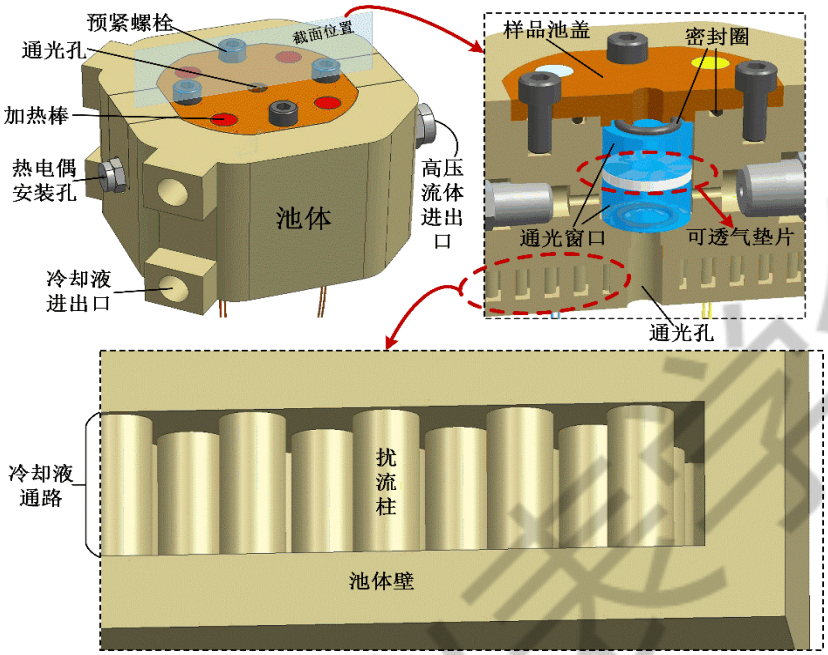

图 4　预紧式紧凑自密封样品池内部结构

本研究将上述可透气垫片设计成一种具有多道径向 V 形槽的圆环片，如图 5 所示，兼具压力传导、多相流体穿梭和样品空间支撑三种功能；透光窗口采用 JGS2 级近紫外高透光率高纯石英制造；密封圈采用耐高温聚四氟乙烯材质，具有超大弹性应变和高温抗蠕变能力，以满足样品池对高温高压密封的要求；池体采用高温高强轻质合金材料，并采用增材制造技术进行加工制造，池体中心设有阶梯孔，用于安装样品池的透光窗口、可透气垫片和密封组件，样品池底部设有供散射光束传输的锥形通光孔。

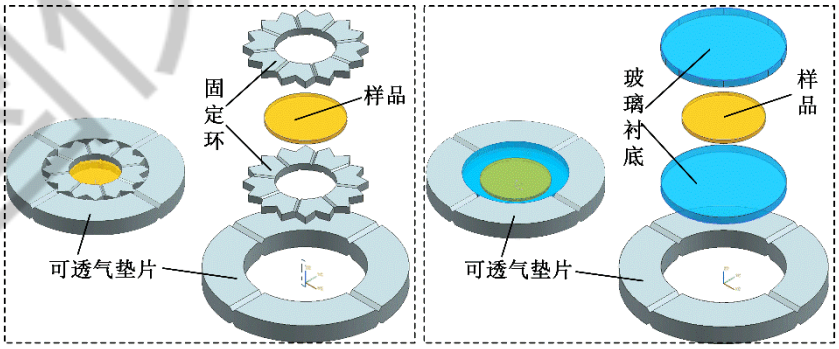

图 5　可透气垫片及样品封装结构示意图

中国仪器仪表学会

本研究设计的样品池设有三道次密封结构，在样品池盖与第一金刚石窗口配合面上设有第一道密封圈，防止池内高压流体从样品池盖上的通光孔流出；在样品池盖和池体配合面上设有第二道密封圈，防止池内高压流体从样品池盖与池体之间的界面流出；在池体与第二金刚石窗口配合面上设有第三道密封圈，防止池内高压流体从池体底部的通光孔流出。

4）跨多尺度同步观测技术

为实现横跨纳米级到毫米级的多尺度表征，本研究发明了显微光学、偏振光学和小角激光散射三种光学联用架构，其光路结构及原理如图 6 所示。

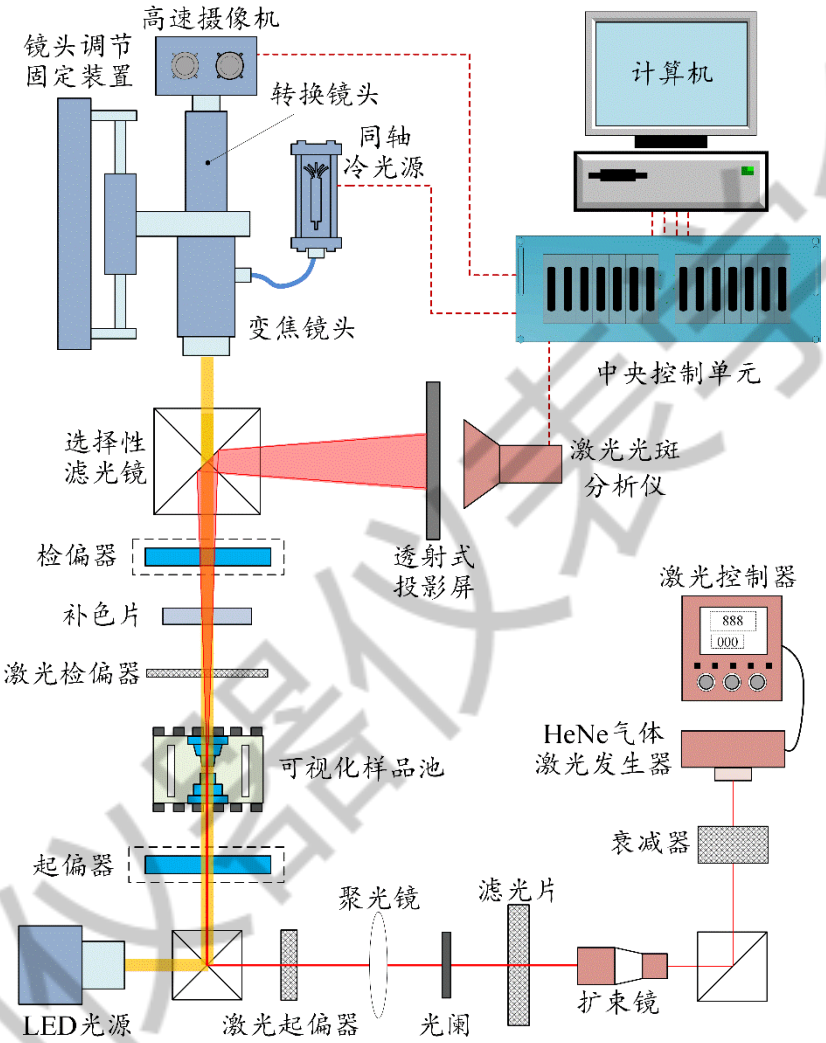

图 6　仪器的光路系统结构示意图

如图 6 所示，显微观测系统的光学成像系统由 LED 光源、起偏器、检偏器、变焦镜头和高速摄像机依次排列构成；光源设置在样品池下方，变焦镜头放置在样品池的上方；光线从样品池穿过，变焦镜头接收透射出的光线。起偏器和检偏器为选装组件，当进行普通光学观察时，不需要安装这两个光学组件，而进行偏光显微观察时，则需要安装这两个光学组件。

中国仪器仪表学会

采用高亮度 LED 光源和高速高清 CMOS 图像采集装置，以提高图像清晰度和图像数据采集速度。

小角激光散射系统的光路系统由激光控制器、激光发生器、可调衰减器、扩束镜头、滤光片、光阑、聚光镜、激光起偏器、激光检偏器、透射式投影屏、激光光斑分析仪依次排列构成。其中，激光光源可采用氦氖气体激光光源，其输出功率大于 0.5mV，激光波长 632.8nm。采用渐变中性密度滤光片和可调节衰减器，以实现激光强度的无级调控。采用扩束镜头调节光束直径，以满足不同尺寸样品的观测需要。采用激光光斑分析仪，以实现激光光斑的量化分析。激光光源发出的光线经可调衰减器进行强度调节后，进入扩束镜头，光束经扩束镜头调节后，再透过滤光片、光阑、聚光镜、起偏器，进入样品池，透过样品池的光线由检偏器投影在透射式投影屏上。最后，图像采集装置对投影屏上的图像进行数据采集和处理。

为实现原位多尺度同步表征，本研究发明了一种高精度三轴可调式图像采集系统的悬浮固定装置，采用涂覆了单波长介电膜的 45°选择性滤光镜，实现光路的精准聚集、有序分散和各光路独立采集，通过设计适用于多光路系统的多通道同步数据采集模块，开发系统专用的图像处理软件及视频剪辑软件，利用计算机同步采集四种光路成像元件的实时数据，生成被测对象在不同尺度下微观结构演变过程的原位观测图像。

在样品池加热的过程中，其附近空气会产生强烈热对流，导致光线发生折射和散射，造成图像晃动或图像漂移。为解决此问题，本研究提出一种基于错位双螺旋鼓风技术的气流控制方法，利用强制稳定气流主动调控样品池通光孔附近的空气流动状态，减小因温度变化导致的空气对流波动，以避免空气不稳定流动对光学成像的影响。

2.4 仪器完成情况及主要参数

本研究发明的仪器设备整体先后经历原理机验证、样机构建和样机优化升级三个研制阶段，样品池经历了四次较大结构性改造，本研究按照“功能完整-安全稳定-控制精确-操作方便-外观美观”的五级设计变量优先级，最终完成了产品级仪器各组件的设计、选配、组装和封装。仪器的外观设计方案从六个初稿方案中选出，结合仪器特点，最终定稿设计方案采用面向操作者的设计风格，结构紧凑，操作方便。配色干净简洁，融入了山东大学元素，充分体系仪器的原创性和自主可控。仪器整体形象如图 7 所示。

中国仪器仪表学会

图 7　自主研制的原位高压多光学观测仪器

国家仪器仪表元器件质量检验检测中心对本研究发明的聚合物/超临界流体体系凝聚态原位高压多光学观测仪器进行了严格检测，并出具了检测报告（检测报告编号：20229132）。仪器的主要参数指标在表 2 中列出。

表 2　原位高压多光学观测仪器的主要参数指标

项目名称	参数指标
外形尺寸(长×宽×高)	2602×1094×1726 mm^3
占地面积	2.85 m^2
额定功率	450 W
电源	220 V 50/60 HZ
电流	2.2 A
观测尺度范围	0.1 μm-1 cm
样品池可调温度范围	-56~400 ℃
温度控制精度	±0.1 ℃
样品池可调压力范围	0.1~40MPa
压力控制精度	±0.02MPa
工业相机空间分辨率	2560×2048
高速相机（选）时间分辨率	1 us
光学放大倍数	转接镜头：5×、2×； 远心变焦镜头：7×、4.5×(同轴光)； 物镜：0.5×、2×

中国仪器仪表学会

冷却液箱体容积	5 L
冷却液回收箱体容积	10 L
He-Ne 激光波长	632 nm

3 原位高压多光学观测系统的应用

利用自主研制的原位高压多光学观测系统，本研究观测到了聚合物在高压 CO_2 环境中的晶体形核、长大、结构特征演变等过程，为研究聚合物晶体生长行为和形态结构提供了一种新的原位观测表征手段。图 8 是利用自主研制的光学观测仪器获得的聚乳酸在不同 CO_2 压力下晶体的光学图像[50]。从显微光学图像看出，随 CO_2 压力升高，晶体尺寸逐渐增大，晶体数量逐渐减少。从偏振光学图像看出，压力为 0.1MPa 时，未出现偏振光斑，说明聚合物未发生结晶，当压力升高至 0.5MPa 以上时，出现偏振光斑，且随 CO_2 压力升高，光斑从点状逐渐变成黑十字交叉状，呈现典型的聚合物球晶偏振光学特征，这说明聚合物发生了结晶，且晶体尺寸逐渐增大。从小角激光散射图像看出，0.1MPa 压力下未发生散射现象，说明未发生结晶；当压力升高至 0.5MPa 以上时，激光散射光斑的图像呈现四叶瓣形状，说明聚合物发生了结晶，双折射特征表明晶体是球晶；当压力由 0.5MPa 逐渐升至 2.5MPa 时，四叶瓣光斑尺寸逐渐减小，这也说明球晶尺寸逐渐增大。

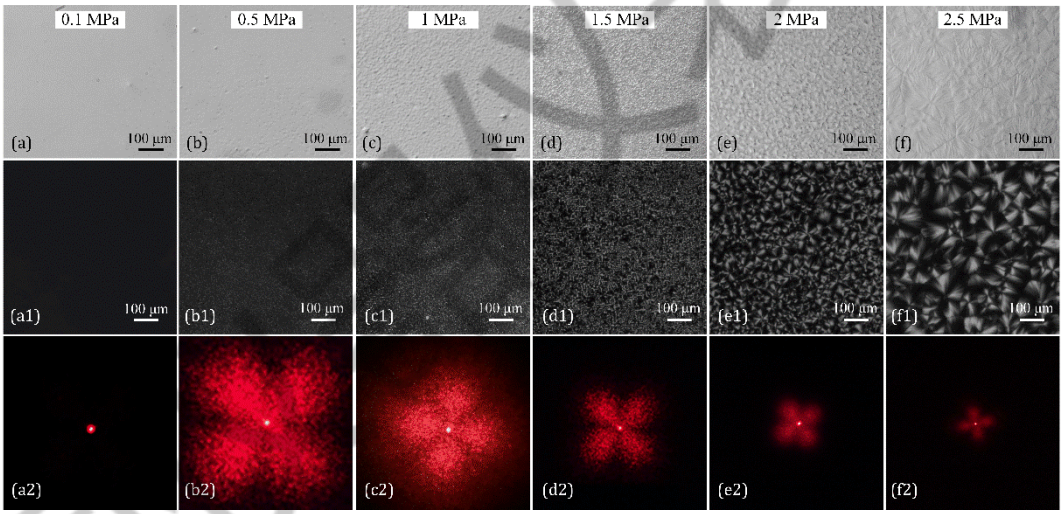

图 8　聚乳酸在不同 CO2 压力下结晶显微光学(a-f)，偏振光学(a1-f1)和小角激光散射(a2-f2)图像

利用自主研制的原位高压多光学观测仪器，本团队观测到雪花晶形成初期的形貌演化过程，提出了一种由菱形单晶演变成雪花状树枝晶的晶体生长模式[51]，如图 9 所示。同时，自主研制的原位高压多光学观测仪器还具有在线变压结晶实验和原位观测功能，利用这种独特的功能，研究发现聚合物在高压流体环境中具有“熵致结晶”效应，聚合物在低于玻璃化转变温度下结晶时，随 CO_2 压力升高，晶体生长速率和树枝晶分支密度均先减小后增大，如

图 10 所示，这说明 CO_2 在低温高压条件下，能够促进聚合物晶体的二次形核[52]。

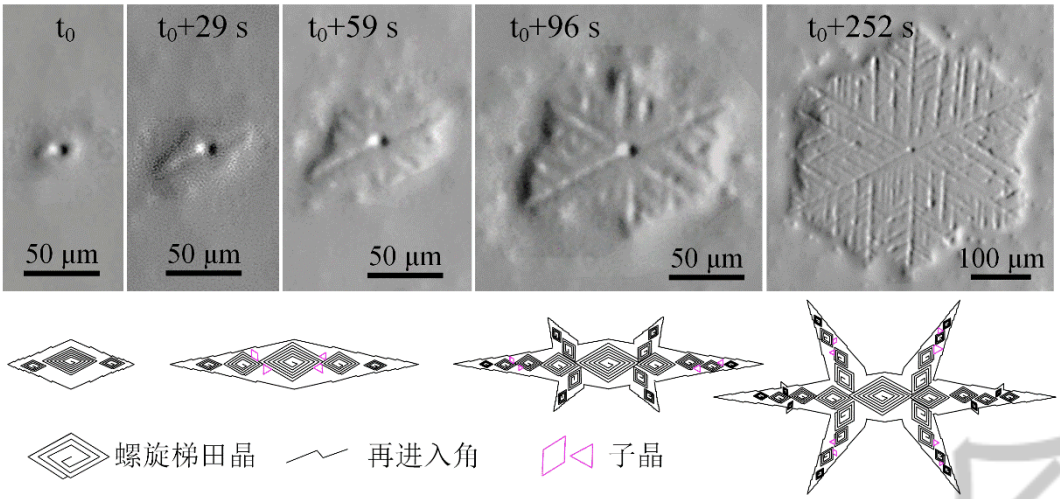

图 9　聚乳酸雪花晶生长过程及提出的生长模式

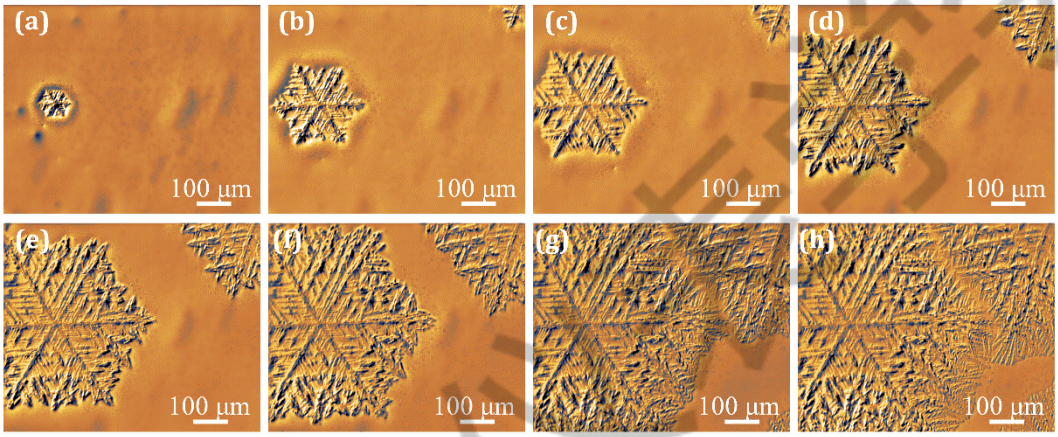

图 10　在线升压过程中中聚乳酸雪花晶生长过程

基于自主研制的原位高压多光学观测系统，模拟研究了釜压发泡成形中的温度、压力变化过程，研究二氧化碳溶解扩散过程对聚合物基体中结晶状态的影响，及其对后续发泡结构影响机理。研究发现在聚乳酸的二氧化碳熔融过程中，结晶聚乳酸内部在高压二氧化碳作用下形成结晶区和非结晶区，这两种区域发泡后的泡孔形貌差距明显，其中结晶区可以形成更加致密细小的泡孔结构，如图 11 所示。据此本研究发明了预等温釜压发泡工艺，将聚乳酸最大发泡倍率有 18 倍提升到 45 倍。

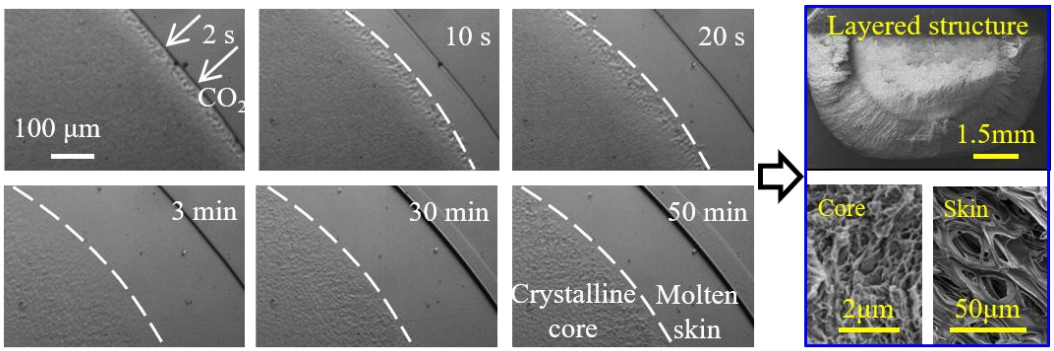

图 11　预结晶聚乳酸在 137ºC 2500psi CO2 环境下的熔融行为及其对发泡的影响

利用自主研制的原位高压多光学观测仪器，研究了聚甲基丙烯酸甲酯/高压流体混合体系微孔发泡过程中泡孔的形核长大过程，如图 12 所示。根据图中不同时刻下获得的泡孔形貌，计算得到了泡孔形核密度、长大速率、形态结构参数等重要数据，这对于研究泡孔形核机制，建立泡孔长大模型，理解泡孔结构演变规律具有重要的科学价值。

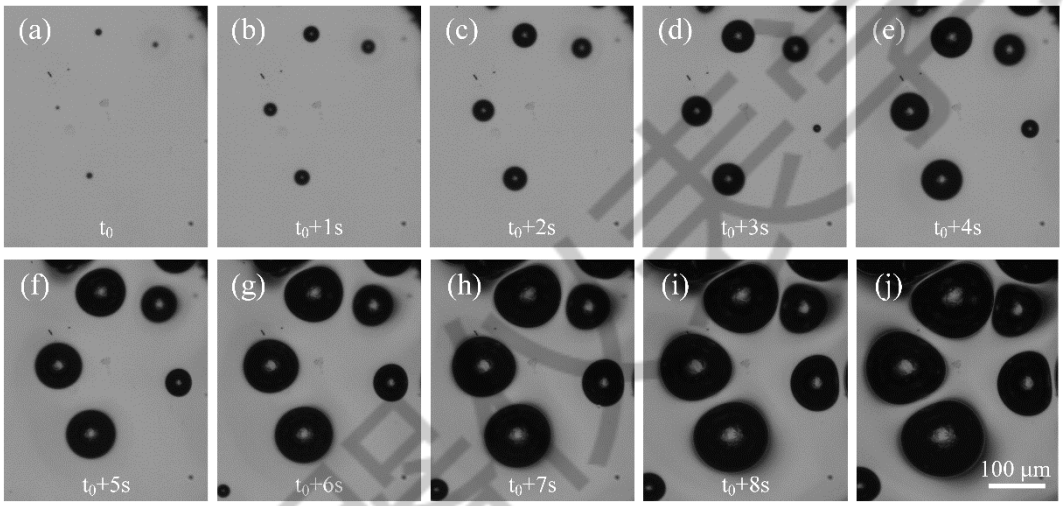

图 12　微孔发泡过程中泡孔的生长过程

利用自主研制的原位高压多光学观测仪器，本团队还观测到高压流体环境下聚合物形成的一些特殊凝聚态结构。图 13a 为玻纤增强聚乳酸在高压 CO_2 环境中生成的依附玻璃纤维生长的球晶；图 13b 为聚乳酸纳米薄膜在高压 CO_2 环境中生成的树枝晶；图 13c 为热压成型的聚乳酸膜在高压 CO_2 环境中生成的由放射状片晶组成的海藻状球晶；图 13d 为低分子量聚乳酸在高压 CO_2 环境中生成的环带状球晶；图 13e 和图 13f 分别为低分子量聚乳酸纳米薄膜在低压 CO_2 环境中生成的左旋树枝晶和在高压 CO_2 环境中生成的雪花状晶体。这些特殊结构对于理解和研究聚合物在高压流体环境中的凝聚态结构演变具有重要意义。

中国仪器仪表学会

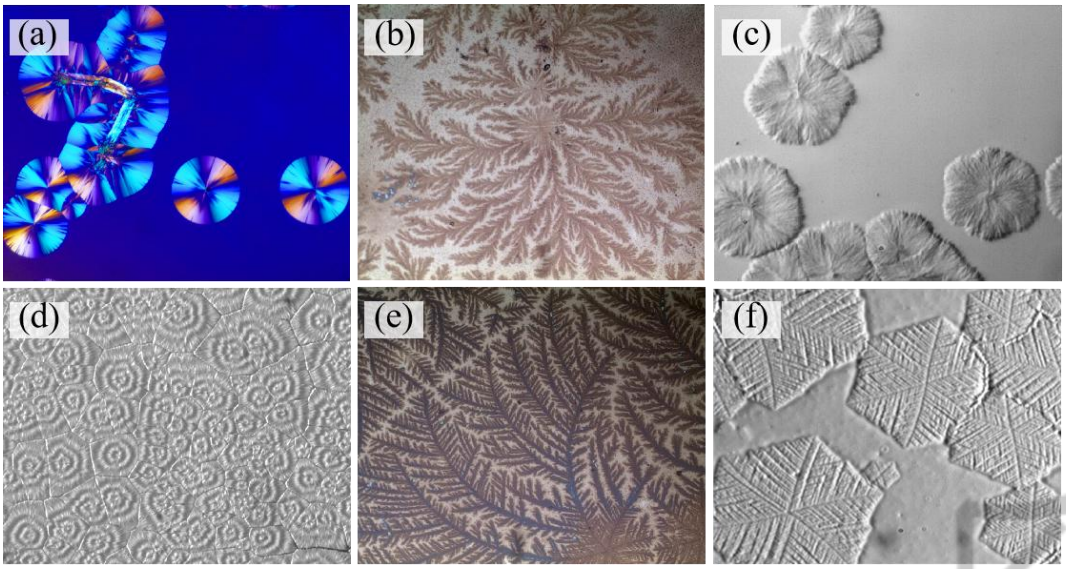

图 13　聚乳酸/高压 CO2 混合体系在不同条件下形成的凝聚态结构：（a）球晶，（b）树枝晶，（c）海藻状球晶，（d）环带球晶，（e）左旋树枝晶，（f）雪花晶

该仪器设备已为 10 余项国家与省部级项目的研究提供了测试和表征服务，为 10 余家单位的研究人员观测和表征了相关结果，为 30 余名研究生的课题研究提供了测试实验条件。基于仪器的观测结果和揭示的机理，本团队相继建立了形核理论模型和晶体生长模型，开发了多种微孔发泡成形工艺，指导了微孔发泡成型技术创新，研发的轻量化聚合物微孔发泡成型技术已获广泛应用，在科学研究和人才培养方面发挥了重要作用。

4 总结

为解决高压软物质凝聚态研究领域中缺乏表征仪器的关键瓶颈问题，本研究瞄准国家重大发展战略，针对我国在光学表征仪器落后局面，基于前期在快速热循环控制技术、复杂形状铝合金构件制造技术和增材制造技术方面的技术积累，展开了技术攻关和系统性集成创新，解决了温度快速动态调控技术、耐压强换热结构设计与制造、快速温/压变化条件下高清成像技术等核心技术难题，发明并研制了一种原位高压多光学观测系统及表征方法，实现了样品池温度和压力的精准调控、软物质凝聚态结构的高时间分辨瞬态原位观测和跨多尺度同步观测和表征。该仪器克服了国外高压表征仪器的在高压软物质凝聚态研究方面的技术缺陷和不足，为实现我国高端光学表征仪器的换道超车和反向卡脖子提供了路径。

该系统集成了显微光学、偏振光学、小角激光散射三种光学观测手段，并发明了一种预紧式紧凑自密封高压可视化样品池结构，建立了可视化高压样品池内温度的自动调控技术，实现了在-56℃~400℃、0.1MPa~40MPa 的范围内样品池温度和压力的精确调控，其控制精度分别达±0.2℃和±0.05MPa，能够在 0.1μm~1cm 尺度范围内原位观测和定量表征聚合物/高压流

体体系的晶体形核、生长及其形貌演变等，并能实时观测气泡的形核、长大、变形和溃灭等相形态演变过程，为调控微发泡成型过程中塑件内部晶体和泡孔结构及其演变过程提供了研究手段和理论指导。

围绕原位高压多光学观测系统的自主研制工作，本研究已获 2 项美国发明专利，获授权中国发明专利 2 项，获授权中国实用新型专利 2 项，发表 SCI 论文 20 余篇。围绕微孔发泡新技术、新工艺、新装备获授权中国发明专利 40 余项，发表 SCI 论文 80 余篇。以该仪器及其观测结果为主要创新点之一的“轻量化高性能构件微孔发泡成型关键技术与装备开发及应用”技术成果获 2022 年山东省技术发明一等奖、山东省信息技术产业 60 年标志性成果。

参考文献：

[1]De Gennes P. G. Soft matter[J]. Science, 1992, 256(5056): 495-497.

[2]De Gennes P. G. Soft matter (Nobel lecture)[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1992, 31(7): 842-845.

[3]Deguchi S., Tsujii K. Supercritical water: a fascinating medium for soft matter[J]. Soft Matter. 2007, 3(7): 797-803.

[4]Gariya N., Kumar P. A review on soft materials utilized for the manufacturing of soft robots[J]. Materials Today: Proceedings, 2021,46: 11177-111781.

[5]Adami C., Brown G. E. Matter under extreme conditions[J]. Physics reports. 1993, 234(1): 1-71.

[6]Flasar F. M., Samuelson R. E., Conrath B. J. Titan's atmosphere: temperature and dynamics[J]. Nature, 292, 693–698 (1981).

[7]Norman L. H. Is there life on Titan[J]? Astronomy & Geophysics, 2011, 52(1): 1.39-1.42.

[8]Voosen P. NASA to fly drone on Titan[J]. Science, 2019, 365(6448), 15-15.

[9]Stofan E. R., Elachi C., Lunine J. I., et al. The lakes of Titan[J]. Nature, 2007, 445(7123): 61-64.

[10]Mastrogiuseppe M., Poggiali V., Hayes A. G., et al. Deep and methane-rich lakes on Titan[J]. Nature Astronomy, 2019, 3(6): 535-542.

[11]Dick G. J. The microbiomes of deep-sea hydrothermal vents: distributed globally, shaped locally[J]. Nature Reviews Microbiology, 2019, 17(5): 271-283.

中国仪器仪表学会

[12]Zhang X., Li L., Du Z., et al. Discovery of supercritical carbon dioxide in a hydrothermal system[J]. Science Bulletin, 2020, 65(11): 958-964.

[13]Silva J. L., Oliveira A. C., Vieira T. C. R. G., et al. High-pressure chemical biology and biotechnology[J]. Chemical reviews, 2014, 114(14): 7239-7267.

[14]Shrestha U. R., Bhowmik D., Copley J. R., et al. Effects of pressure on the dynamics of an oligomeric protein from deep-sea hyperthermophile[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(45): 13886-13891.

[15]Wang G., Wang C., Zhao J., et al. Modelling of thermal transport through a nanocellular polymer foam: Toward the generation of a new superinsulating material[J]. Nanoscale, 2017, 9(18): 5996-6009.

[16]Forest P C., Chaumont P., Cassagnau B., et al. Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO2 foaming[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 41: 122-145.

[17]Zhao B., Zhao C., Wang C., et al. Poly (vinylidene fluoride) foams: a promising low-k dielectric and heat-insulating material[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(12): 3065-3073.

[18]Zou F., Chen J., Liao X., et al. Efficient electrical conductivity and electromagnetic interference shielding performance of double percolated polymer composite foams by phase coarsening in supercritical CO2[J]. Composites Science and Technology, 2021, 213: 108895.

[19]Park K. Y., Lee S. E., Kim C. G., et al. Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures[J]. Composites science and technology, 2006, 66(3-4): 576-584.

[20]Zhao B., Li X., Zeng S., et al. Highly compressible polymer composite foams with thermal heating-boosted electromagnetic wave absorption abilities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(45): 50793-50802.

[21]Jia X., Shen B., Zhang L., et al. Construction of compressible Polymer/MXene composite foams for high-performance absorption-dominated electromagnetic shielding with ultra-low reflectivity[J]. Carbon, 2021, 173: 932-940.

[22]Volpe V., Lanzillo S., Affinita G., et al. Lightweight high-performance polymer compos

中国仪器仪表学会

ite for automotive applications[J]. Polymers, 2019, 11(2): 326.

[23]Suh K. W., Park C. P., Maurer M. J., et al. Lightweight cellular plastics[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23): 1779-1789.

[24]Abu-Jdayil B., Mourad A., Hittini W., et al. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview[J]. Construction and Building Mater ials, 2019, 214: 709-735.

[25]Mi H., Jing X., Liu Y., et al. Highly durable superhydrophobic polymer foams fabricat ed by extrusion and supercritical CO2 foaming for selective oil absorption[J]. ACS ap plied materials & interfaces, 2019, 11(7): 7479-7487.

[26]Shi H., Shi D., Yin L., et al. Ultrasonication assisted preparation of carbonaceous nan oparticles modified polyurethane foam with good conductivity and high oil absorption properties[J]. Nanoscale, 2014, 6(22): 13748-13753.

[27]Wu F., Pickett K., Panchal A., et al. Superhydrophobic polyurethane foam coated with polysiloxane-modified clay nanotubes for efficient and recyclable oil absorption[J]. A CS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(28): 25445-25456.

[28]Wang X., Pan Y., Liu X., et al. Facile fabrication of superhydrophobic and eco-friendl y poly (lactic acid) foam for oil–water separation via skin peeling[J]. ACS applied m aterials & interfaces, 2019, 11(15): 14362-14367.

[29]White L., Hutter V., Tai H., et al. The effect of processing variables on morphological and mechanical properties of supercritical CO2 foamed scaffolds for tissue engineerin g[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8(1): 61-71.

[30]Wang X., Li W., Kumar V. A method for solvent-free fabrication of porous polymer u sing solid-state foaming and ultrasound for tissue engineering applications[J]. Biomater ials, 2006, 27(9): 1924-1929.

[31]Rezwan K., Chen Q. Z., Blaker J. J., et al. Biodegradable and bioactive porous polym er/ inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27 (18): 3413-3431.

[32]Pecchi M., Patuzzi F., Benedetti V., et al. Kinetic analysis of hydrothermal carbonizati on using high-pressure differential scanning calorimetry applied to biomass[J]. Applied Energy, 2020, 265: 114810.

中国仪器仪表学会

[33]Zhong Z., Zheng S., Mi Y. High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly (ethylene terephthalate)/carbon dioxide system[J]. Polymer, 1999, 40(13): 3829-3834.

[34]Kuska R., Milovanovic S., Frerich S., et al. Thermal analysis of polylactic acid under high CO2 pressure applied in supercritical impregnation and foaming process design[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 144: 71-80.

[35]Huang E., Liao X., Zhao C., et al. Effect of unexpected CO2's phase transition on the high-pressure differential scanning calorimetry performance of various polymers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1810-1818.

[36]Jaworek M. W., Ruggiero A., Graziano G., et al. On the extraordinary pressure stability of the Thermotoga maritima arginine binding protein and its folded fragments–a high-pressure FTIR spectroscopy study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(20): 11244-11248.

[37]Champeau M., Thomassin J. M., Jérôme C., et al. In situ investigation of supercritical CO2 assisted impregnation of drugs into a polymer by high pressure FTIR micro-spectroscopy[J]. Analyst, 2015, 140(3): 869-879.

[38]Dubois J., Grau E., Tassaing T., et al. On the CO2 sorption and swelling of elastomers by supercritical CO2 as studied by in situ high pressure FTIR microscopy[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 131: 150-156.

[39]Fleischmann F. K., Conze E. G., Kelm H., et al. High pressure cells for the study of optical properties of liquid systems[J]. Review of Scientific Instruments, 1974, 45(11): 1427-1429.

[40]Takano K. J., Wakatsuki M. Development of an optical liquid high pressure cell and its application to visual observation of pressure-driven crystal growth[J]. Journal of crystal growth, 1997, 171(3-4): 591-600.

[41]Zhou J. G., Ostrow A., Koulas S., et al. New instrument design of high pressure optical cell for biophysical and chemical research[J]. Review of scientific instruments, 1998, 69(11): 3958-3965.

[42]Frey B., Hartmann M., Herrmann M., et al. Microscopy under pressure-an optical chamber system for fluorescence microscopic analysis of living cells under high hydrostatic pressure[J]. Microscopy research and technique, 2006, 69(2): 65-72.

中国仪器仪表学会

[43]Maeda Y., Koizumi M. New high-pressure hot stage for optical microscopy[J]. Review of scientific instruments, 1996, 67(5): 2030-2031.

[44]刘建仪, 代建伟, 贾春生, 等. 高温高压微观可视化地层渗流模拟实验装置及方法[P]. 中国发明专利, ZL201410244772.X, 2014-06-04.

[45]孙宝芝, 郑陆松, 史建新, 等. 一种管束间狭窄空间内高温高压汽液两相流动可视化系统: ZL201410241897.7[P]. 2014-06-03

[46]朱维耀, 宋智勇, 韩宏彦, 等. 高温高压CO2驱超稠油可视化微观实验装置及方法: ZL201610831430.7[P]. 2016-09-19.

[47]胡海青, 孟君, 温时宝. 一种集散射、显微于一体的流变原位在线测试系统: ZL201510086324.6[P]. 2015-02-16.

[48]赵国群, 张磊, 王桂龙. Microscopic observation system with temperature-pressure-controllable sample cell and methods: US11060965B2[P]. 2021-7-13.

[49]赵国群, 张磊, 王桂龙. Small angle laser scatterometer with temperature-pressure-controllable sample cell and characterization method: US 11067505B2[P]. 2021-7-20.

[50]Zhang L., Zhao G. Q., Wang G. L. Investigation of the Influence of Pressurized CO2 on Crystal Growth of Poly (L-Lactic Acid) by using In-situ High-pressure Optical System[J]. Soft Matter, 2019, 15: 5714-5727.

[51]Zhang L., Zhao G. Q. Poly(L-Lactic Acid) Crystallization in Pressurized CO2: An in-situ Microscopic Study and a New Model for the Secondary Nucleation from Supercritical CO2[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(16): 9021-9034.

[52]Zhang L., Zhao G. Q., Wang G. L. Investigation on the Growth of Snowflake-shaped Poly(L-Lactic Acid) Crystal by in-situ high-pressure microscope[J]. Polymer, 2019, 177: 25-34.

中国仪器仪表学会