

反相气相色谱表征可溶性聚酰亚胺的表面性质*

刘 暘¹ 张倩茹¹ 张洪锋¹ 吴庸烈² 史宝利^{1**}

(¹东北林业大学理学院 哈尔滨 150040) (²中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 采用反相气相色谱技术,将正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷作为非极性分子探针,乙醚、丙酮、三氯甲烷作为极性分子探针在 50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 条件下测定了可溶性聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 的表面色散自由能与表面 Lewis 酸碱性质. HQDPA-DMMDA 在 50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 的表面色散自由能分别为 34.37、31.80、29.50 和 27.64 mJ/m²,自由能随温度的升高而线性降低.实验发现, HQDPA-DMMDA 为弱的 Lewis 两性聚合物材料,其 Lewis 酸常数 K_a 为 0.4115,碱常数 K_b 为 0.5812.

关键词 反相色谱,表面自由能,酸碱性质,聚酰亚胺

聚酰亚胺是近几十年来开发的一类性能优异的特种高分子材料,广泛用于航空航天、微电子、汽车、分离膜等领域^[1,2].由于聚合单体二元胺与二元酐的种类比较多,导致有上百种不同结构的聚酰亚胺.但在众多的聚酰亚胺材料中,可溶性聚酰亚胺的品种却非常少.由于可溶性聚酰亚胺可以用溶剂溶解的方法进行加工,所以可溶性聚酰亚胺备受研究者关注. HQDPA-DMMDA 是一种性能优良的可溶性聚酰亚胺,多年来作为高分子膜材料被用于压缩空气除湿、乙醇脱水、甲醇/甲基叔丁基醚等的分离^[3~5]. HQDPA-DMMDA 的一些高分子物理学参数,如分子量、分子量分布、玻璃化温度、自由体积分数、自由体积分布以及某些光学性质已经由何天白、丁孟贤、吴庸烈、史宝利等表征过了^[6~9],但其表面性质还很少被详细研究.

在表征聚合物材料性质的各类参数中,表面参数是一类非常重要的性质参数.这是因为表面性质与材料的吸附现象密切相关,而吸附现象对于解释高分子复合材料的力学行为、高分子膜的分离行为以及材料表界面有关的其他现象都是非常重要的.较常用的描述材料表面性质的参数是表面自由能(或表面张力),这类参数通常采用接触角或液滴分析等手段来测定.目前,采用广义的 Lewis 酸碱参数来描述材料表面性质的理论正逐渐受到重视,这是因为 Lewis 酸碱作用可以概括材料表面除色散作用之外的一切作用力(包括

氢键在内)^[10,11].在测定材料表面酸碱性质的各种方法中(如等电点、X-光电子能谱、荧光染料吸收法、反相气相色谱等),反相气相色谱技术是一种被广泛用来测定聚合物材料的手段.该技术对聚合物材料表征的可靠性已经得到了证实^[10].相对于其他常规表征方法(如接触角),反相气相色谱技术的突出优势在于该技术可以在一个宽广的温度范围内对材料的表面性质进行表征.

鉴于可溶性聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 的表面参数还没有测定过,本实验采用反相气相色谱技术在 50 ~ 80℃ 范围内测定该材料的表面性质参数,表面色散自由能及表面 Lewis 酸碱常数.

1 反相气相色谱测定表面性质的原理

与通常的气相色谱技术不同,反相气相色谱技术是将要表征的聚合物(通常涂在色谱担体上)作为固定相,将一系列已知性质的有机分子作为分子探针注入色谱柱,测量出探针分子在色谱柱内的保留时间,再由保留时间与探针分子的性质计算出聚合物的表面性质.

聚合物固定相吸附探针分子的自由能变由公式(1)计算出来^[12,13]:

$$-\Delta G_a = RT \ln(V_n) = 2N_A a (\gamma_s^d)^{0.5} (\gamma_l^d)^{0.5} + K' \quad (1)$$

这里的 ΔG_a 是吸附自由能变, R 是气体常数, T

* 2006-04-28 收稿,2006-07-06 修稿.东北林业大学引进人才创新项目和 973 项目(项目号 2003CB615704);** 通讯联系人, E-mail: shi_baoli@yahoo.com

是色谱柱温, V_n 是探针分子的相对保留体积, N_A 是 Avogadro 常数, a 是探针分子的表面积, γ_s^d 是聚合物固定相的表面自由能, γ_i^d 是探针分子的表面自由能, K' 是一个常数. 当采用一系列正烷烃作为探针分子时, 由于正烷烃分子表面只含有色散力成分, 所以聚合物固定相的色散表面自由能可以从公式(1)计算出来. 公式(1)中的探针分子的相对保留体积 V_n 由公式(2)进行计算:

$$V_n = (t_r - t_0)FCJ \tag{2}$$

这里 t_r 是探针分子的保留时间, t_0 是无作用探针分子的保留时间, F 是载气流速, C 是一个校正因子, 由下面的公式计算出来:

$$C = 1 - P_{H_2O}/P_0 \tag{3}$$

这里 P_{H_2O} 是室温下水的蒸汽压, P_0 是大气压强. 公式(2)中的 J 是对非理想气体进行校正的压缩因子, 表达式如下:

$$J = \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \tag{4}$$

方程(4)中的 P_i 与 P_o 分别是色谱柱的进口与出口压力. 当采用极性溶剂作为分子探针时, 聚合物吸附探针分子的自由能变将由两部分组成, 即色散部分的吸附自由能变与 Lewis 酸碱部分的吸附自由能变, 表达式如下^[11,12]:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^s \tag{5}$$

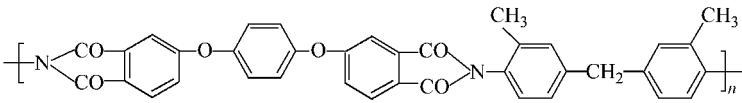


Fig. 1 Chemical structure of HQDPA-DMMDA

Table 1 Characteristics of the probe solvents

Probe	$a \times 10^{20}$ (m^2)	r_i^d (mJ/m^2)	$a(r_i^d)^{0.5} \times 10^{20}$ ($m^2 \cdot (mJ/m^2)^{0.5}$)	N_A^* (kJ/mol)	N_D (kJ/mol)
<i>n</i> -C ₆	51.5	18.4	221	—	—
<i>n</i> -C ₇	57.0	20.3	257	—	—
<i>n</i> -C ₈	63.0	21.3	291	—	—
<i>n</i> -C ₉	69.0	22.7	329	—	—
CHCl ₃	44.0	25.9	224	22.7	0.0
Acetone	42.5	16.5	173	10.5	71.4
Ethyl ether	47.0	15.0	182	5.88	80.6

2.2 色谱仪器及实验条件

实验用的色谱仪为 GC-900A 型气相色谱仪(中国科学院天乐精密科学仪器有限公司生产), 该仪器配有氢火焰离子检测器(FID), 色谱工作站为浙大 N2000. 采用高纯氮气为载气, 流速为 15.2 mL/min(由皂膜流量计标定), 气化室和 FID 的温

度为 130℃. 采用 1.0 μL 微量进样器进样, 进样量为 0.1 μL. 色谱柱为不锈钢柱(长 60 cm, 内径 2.56 mm, 外径 3.00 mm), 使用前先用丙酮清洗. 聚酰亚胺固定相的制备方法如下, 常温下将 0.2159 g 聚酰亚胺用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶解, 然后向溶液中加入 101 白色单体(80~100 目)1.8206 g. 在适当的温度下加热除去溶剂, 制备成固定相并装入色谱柱, 该色谱柱中聚酰亚胺的含量为 0.2009 g. 色谱柱使用前在 130℃ 下通载气老化处理约 8 h, 测试温度为 50、60、70 和 80℃.

$$\Delta G_a^s = \Delta H_a^s - T\Delta S_a^s \tag{6}$$

$$-\Delta H_a^s = K_a \times N_D + K_b \times N_A^* \tag{7}$$

公式(7)中的 N_D 和 N_A^* 分别是极性探针分子的给体数目和受体数目. 将 $-\Delta H_a^s/N_A^*$ 对 N_D/N_A^* 作图, 可以得到一条直线. 从直线的斜率可以求出 K_a , 从截距求出 K_b .

2 实验部分

2.1 原材料及试剂

可溶性聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 是由中国科学院长春应用化学研究所提供的, 图 1 是它的分子结构式. 正己烷(C₆)、正庚烷(C₇)、正辛烷(C₈)、正壬烷(C₉)为非极性探针分子, 乙醚、丙酮、三氯甲烷为极性探针分子. 本实验采用正戊烷(C₅)作为标定色谱死时间的探针分子, 探针分子的性质列于表 1 中. 以上试剂都为分析纯, 购于天津科密欧化学试剂开发中心.

度为 130℃. 采用 1.0 μL 微量进样器进样, 进样量为 0.1 μL.

色谱柱为不锈钢柱(长 60 cm, 内径 2.56 mm, 外径 3.00 mm), 使用前先用丙酮清洗. 聚酰亚胺固定相的制备方法如下, 常温下将 0.2159 g 聚酰亚胺用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶解, 然后向溶液中加入 101 白色单体(80~100 目)1.8206 g. 在适当的温度下加热除去溶剂, 制备成固定相并装入色谱柱, 该色谱柱中聚酰亚胺的含量为 0.2009 g. 色谱柱使用前在 130℃ 下通载气老化处理约 8 h, 测试温度为 50、60、70 和 80℃.

3 结果与讨论

3.1 HQDPA-DMMDA 的色散表面自由能

图 2 是所有探针分子的 $\ln V_n$ 对柱温倒数所作

的关系图.通过探针分子的保留体积 V_n ,就可以计算出聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 的表面性质.

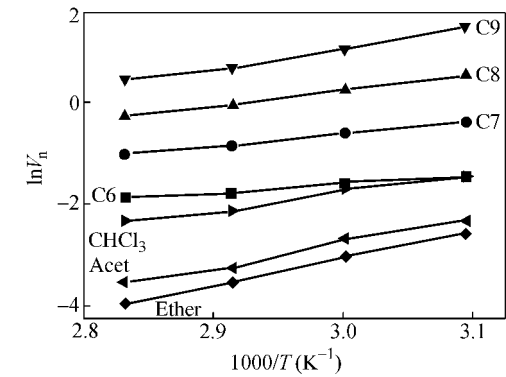


Fig. 2 Plot of $\ln V_n$ versus $1000/T$ for probes

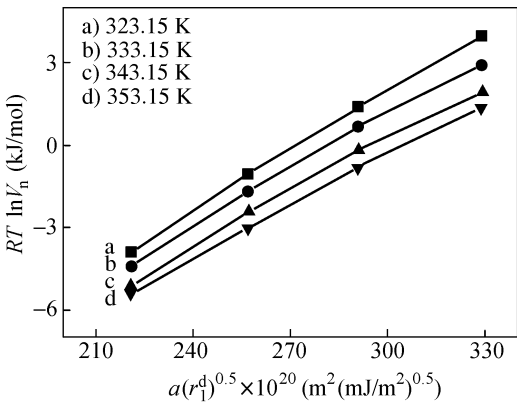


Fig. 3 Surface free energy of adsorption versus $a(r_1^d)^{0.5}$ for n -alkanes

根据公式 (1), 将不同温度下正烷烃的 $(RT\ln V_n)$ 对 $a(r_1^d)^{0.5}$ 作图,从直线的斜率可以计算出不同温度下 HQDPA-DMMDA 的色散表面自由能 γ_s^d .图 3 给出了正烷烃的数据图,表 2 列出了计算结果.可以看到,HQDPA-DMMDA 的表面自由能较低,大致与 PE 相当.图 4 是表面自由能与温度的关系图.可以看到,HQDPA-DMMDA 的表面自由能随温度的升高而线性降低,这符合通常的表面性质规律.

Table 2 Dispersive component of surface free energy γ_s^d (mJ/m²) of HQDPA-DMMDA

Temperature (K)	323.15	333.15	343.15	353.15
HQDPA-DMMDA	34.37	31.80	29.50	27.64
PE ^[14]	33.9			
Ppy ^[14]	37(321 K)			
PMMA ^[15]	40(321 K)			
PVC ^[15]	31(321 K)			

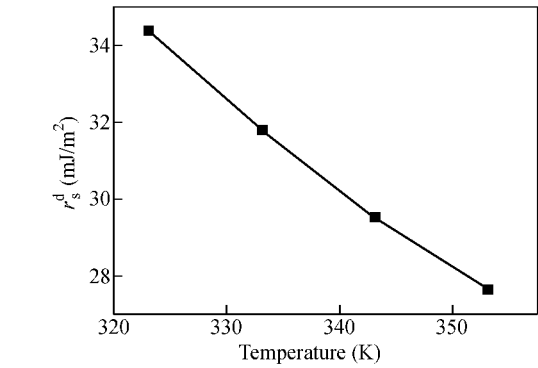


Fig. 4 Plot of dispersive component of surface free energy versus temperature of HQDPA-DMMDA

3.2 HQDPA-DMMDA 的表面 Lewis 酸碱性

首先计算 HQDPA-DMMDA 在各温度下由 Lewis 酸碱作用吸附极性探针分子的自由能变 ΔG_a^s .图 5 是 70℃时的计算示意图,其他温度下的结果与图 5 相似.表 3 列出了极性探针分子在不同温度下的 $-\Delta G_a^s$.

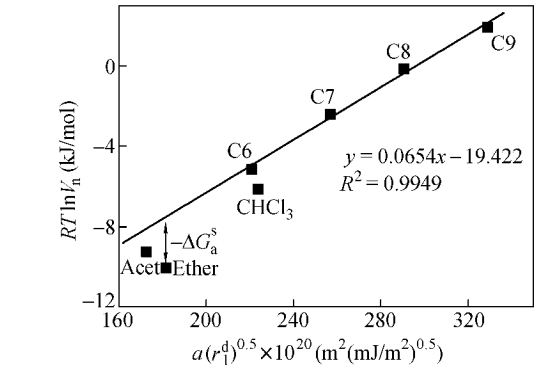


Fig. 5 Plot of $RT\ln V_n$ versus $a(r_1^d)^{0.5}$ for n -alkanes and polar probes at 343.15 K

Table 3 Free energy of adsorption $-\Delta G_a^s$ (kJ/mol) by Lewis acid-base interactions

Temperature (K)	323.15	333.15	343.15	353.15
Ether	- 0.239	- 1.483	- 2.582	- 3.726
Acetone	1.015	0.060	- 1.173	- 1.966
CHCl ₃	- 0.341	- 0.637	- 1.374	- 1.659

根据方程 (6),利用表 3 中的 $-\Delta G_a^s$ 计算出 Lewis 酸碱作用引起的吸附焓变 ΔH_a^s ,表 4 列出了计算结果.

Table 4 Enthalpy of adsorption ΔH_a^s (kJ/mol) by Lewis acid-base interactions

Probes	CHCl ₃	Acetone	Ethyl ether
ΔH_a^s	- 14.86	- 33.95	- 37.12

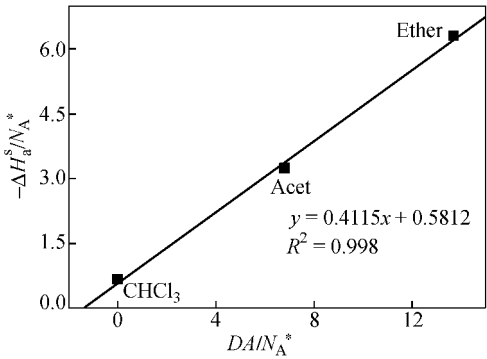


Fig. 6 Determination of K_a and K_b of surface Lewis acid-base for HQDPA-DMMDA

将 $-\Delta H_a^s/N_A^*$ 对 N_D/N_A^* 作图得到图 6, 可以看到, 数据的线性关系比较好. 从直线的斜率计算

出 HQDPA-DMMDA 的 Lewis 酸常数 K_a 为 0.4115, 碱常数 K_b 为 0.5812. 这说明聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 的 Lewis 酸碱强度大致相当, 但都比较弱, 总的看来 HQDPA-DMMDA 为弱的 Lewis 两性聚合物材料.

综上所述, 本实验采用反相气相色谱技术在 50、60、70 和 80℃ 条件下测定了可溶性聚酰亚胺 HQDPA-DMMDA 的表面色散自由能与表面 Lewis 酸碱性. 50、60、70 和 80℃ 的色散自由能分别为 34.37、31.80、29.50、27.64 mJ/m², 自由能随温度的升高而线性降低. 实验发现, HQDPA-DMMDA 为弱的 Lewis 两性聚合物材料, Lewis 酸常数 K_a 为 0.4115, 碱常数 K_b 为 0.5812.

REFERENCES

1 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). New Materials of Polyimides(聚酰亚胺新型材料). Beijing(北京): China Science Press(科学出版社), 1998. 1 ~ 50

2 Wang Lihua(王丽华), Zhao Zhiping(赵之平), Li Jiding(李继定), Chen Cuixian(陈翠仙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3) 496 ~ 499

3 Wu Yonglie(吴庸烈). Membr Sci & Technol(膜科学与技术), 2003, 23 6

4 Wu Y L, Peng X, Liu J Z, Kong Q Y, Shi B L, Tong M S. J Membr Sci, 2002, 196 179 ~ 183

5 Shi B L, Wu Y L, Liu J Z. Desalination, 2004, 161 59 ~ 66

6 Siddiq M, Hu H Z, Ding M X, Li B Z, Wu C. Macromolecules, 1996, 29 7426 ~ 7431

7 Li B Z, He T B, Ding M X, Hu H Z, Wu C. Polymer, 1998, 39 3193 ~ 3197

8 Li B Z, He T B, Ding M X. Polymer, 1999, 40 789 ~ 794

9 Shi B L, Feng C S, Wu Y L. J Appli Polym Sci, 2005, 95 871 ~ 879

10 Santos J M R C A, Guthrie J T. Materi Sci & Eng R, 2005, 50 79 ~ 107

11 Sun C H, John C B. Adv Colloid and Interface Sci, 2003, 105 151 ~ 175

12 Santos J M R C A, Guthrie J T. Materi Sci & Eng R, 2005, 50 79 ~ 107

13 Santos J M R C A, Fagelman K, Guthrie J T. J Chromatography A, 2002, 969 111 ~ 118

14 Richard A B, Krishna C P. Anal Chim Acta, 1998, 363 147 ~ 156

15 Mohamed M C, Marie L A, Christian P, Michel D, Stuart F L. Synth Metals, 1999, 104 51 ~ 59

SURFACE CHARACTERIZATION OF SOLUBLE POLYIMIDE BY
INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

LIU Yang¹, ZHANG Qianru¹, ZHANG Hongfeng¹, WU Yonglie², SHI Baoli¹

(¹ College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040) (² Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Inverse gas chromatography (IGC) is a new characterizing method for surface properties in polymer field. The main difference between GC and IGC is that the interested species is the polymer material acting as the stationary phase in IGC column. Probe solvents with known properties are injected in column. For the interactions between probe solvents and polymer stationary phase are different, the surface properties of polymer can be determined from the retention volume of probe solvents. In this work, surface properties of soluble polyimide HQDPA-DMMDA were quantitatively analyzed by the IGC method. Four *n*-alkanes (C₆, C₇, C₈ and C₉) were chosen as non-polar probes to characterize the dispersive component of free energy. Trichloromethane (CHCl₃), ethyl ether and acetone were chosen as polar probes to detect the Lewis acid-base parameters. It was found the dispersive component of free energy of HQDPA-DMMDA was 34.37 mJ/m², 31.80 mJ/m², 29.50 mJ/m² and 27.64 mJ/m² at 50°C, 60°C, 70°C and 80°C, respectively. The surface free energy decreased linearly with increasing temperature. The Lewis acidic number *K_a* of HQDPA-DMMDA was 0.4115, and basic number *K_b* was 0.5812. The result meant that HQDPA-DMMDA was a weak Lewis amphoteric polymer.

Key words Inverse gas chromatography, Surface free energy, Acid-base properties, Polyimide