

聚醚氨酯薄膜表面性质的 反相色谱法研究*

邓卓曹娟 吴念祖 黄祖琇
(北京大学化学系)

摘 要

本文报道了用反相色谱法研究多嵌段聚醚氨酯与几种低分子化合物的相互作用,测定了表征相互作用的热力学参数。结果表明,由 ESCA 证明表面软段富集的聚醚氨酯的反相色谱行为主要决定于富集层与探针分子的相互作用;苯及几种烷烃和聚醚氨酯的偏摩尔混合热和它的溶度参数与软段组分的溶度参数差值有关。

聚醚氨酯是性能优良的医用高分子材料之一。关于其表面组成和软段富集现象已有报道^[1,2]。本文报道聚醚氨酯和气相低分子化合物的相互作用、软段在表面的富集对这种相互作用的影响等。

实 验 部 分

1. 固定相和探针分子

(1) 多嵌段聚醚氨酯 (SPU): 合成方法等见文献 [3、4] (A-1905 号), 经两次溶解沉淀纯化; (2) 聚四亚甲基醚二醇 (PTMG): SPU 中的软段模拟物, 分子量为 1100, 熔点 23—25°C (未经分级); (3) 4, 4'-二(甲氧基甲酰胺基苯基)甲烷 (MMDI): SPU 中的硬段模拟物, 经纯化, 熔点 185—186°C; 探针分子: 乙醇、苯、正十二烷、正辛烷、正戊烷, 均为分析纯试剂, 蒸馏水。

2. 气相色谱仪、色谱条件和数据处理

SP-501 型气相色谱仪(山东滕县化工厂), 热导检测器, 氮作载气, 流速 10 毫升/分; 柱温 30—160°C; 液体探针分子进样量为 0.1—0.2 微升; 担体为玻璃珠(80—100 目, 上海试剂厂)、Chromosorb G (80—100 目, 美国); 色谱柱为 U-形不锈钢柱, $\phi 4 \times 600\text{m/m}$ 。

固定相的制备方法: 将 SPU、PTMG 和 MMDI 等分别溶于四氢呋喃中, 用蒸发法在担体上成膜后, 在 45°C 真空干燥 24 小时, 装柱后在 35°C 氮气流老化 24 小时。测定不同温度下各探针分子和空气的流出时间、载气流速, 按 (1) 式计算^[3]。

$$V_g = \frac{t_r - t_m}{W} \cdot \frac{273.2}{T_a} \cdot Q \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} i \quad (1)$$

* 1982 年 9 月 13 日收到。

式中 V_g 为每克固定液在 273.2°K, 探针分子为无限小量时的保留体积; t_r 和 t_m 分别为探针分子和空气的保留时间; Q 为室温系 T_s °K 时的载气出柱流速; P_0 为柱出口压力; P_{H_2O} 为 T_s °K 时的水蒸汽压力; i 为气体压力校正因子. 本实验因柱前后压差 < 0.2 大气压, 故 $i = 1$, W 为柱内固定液重量.

利用 $\ln V_g$ 对 $1/T$ 作图, 从直线斜率可按式 (2) 求得探针分子和固定相的混合热 $\Delta H^{[6]}$.

$$\ln V_g = - \frac{\Delta H}{RT} + C \quad (2)$$

式中 R 为气体常数; C 为常数.

当探针分子进样量趋于零, 可得体系的偏摩尔混合热 $\Delta \bar{H}_M^{[7]}$

$$\Delta \bar{H}_M = \Delta H + \Delta H_s \quad (3)$$

式中, ΔH_s 为探针分子的摩尔汽化热.

3. 电子能谱 (ESCA) 测定

仪器为英国 VG 公司 LAB5 型, X-射线激发源 ALK_α, 能量为 1486.6eV, 出射角为 90° 时有最大取样深度, 估计值为 50—100Å. SPU 膜为用 1% 的四氢呋喃溶液在镍盘上蒸发溶剂, 在 45°C 真空干燥 24 小时而成.

结果与讨论

1. SPU 薄膜的表面软段富集现象

SPU 由软段 (包括扩链剂) 和硬段组成. 各组分 (链段) 表面能不同的分相体系, 表面能最低的组分富集于表面上^[8]. 根据聚合物的表面能与等张比容的关系^[9], 计算了软、硬段的表面能, 分别为 33.06、38.21 尔格/厘米². 由此可知, 当 SPU 从溶液蒸发成膜时 PTMG 链段将富集于膜的表面层^[4]. 用 ESCA 测定代表硬段相对含量 N/O 比值随光电电子出射角 θ 的变化, 结果列于表 1. 从表 1 数值表明, 越接近薄膜的表面, N/O 比值越小, 说明硬段相对含量小. 在 50—100Å 处的 N/O 比值已接近于硬段/软段/扩链剂 = 2/1/1 (摩尔比) 的计算值 (0.182), 而 25—50Å 深度处的硬段相对含量只占均匀分布处的 71% 左右.

表 1 SPU 薄膜表面上 N/O 值与入射角 θ 的关系

X-射线入射角 θ (°)	$\sin \theta$	取样深度 Å	N/O 比
30	0.5	25—50	0.130
35	0.57	29—57	0.142
55	0.82	41—82	0.160
90	1.00	50—100	0.178
按组成计算值			0.182

我们以水和乙醇作探针分子, 分别用 SPU、MMDI 和 PTMG 作固定相, 皆以玻璃微粒作担体, 测定相应的 V_g 值, 如图 1 所示. 由图 1 求得表 2 数值.

koichi Ito 等^[11]在对聚苯乙烯-聚四亚甲基醚二醇嵌段共聚物-正十二烷体系的反相色谱研究时指出, 当聚苯乙烯链段在表面占较大的覆盖率时, $\ln V_g \sim 1/T$ 曲线在聚苯乙烯

的 T_g 附近有 Z 形拐折,但色谱柱热处理后,柱内固定相膜转为以 PTMG 为表面层主要组分时,聚苯乙烯 T_g 附近 Z 形线消失,为一直线,这是此温度内 PTMG-正十二烷体系的保留图。由表 2 可知,SPU-水、SPU-乙醇所得的数据与 PTMG-水、PTMG-乙醇体系相近,而与 MMDI-水、MMDI-乙醇体系的数据相差较大,将 Ito 等所得的 PTMG-正十二烷体系在本实验所用温度范围内的数据进行处理得 $\Delta H = -11.7$ 千卡/摩尔。SPU-正十二烷体系的 $\Delta H = -10.5$ 千卡/摩尔(见表 3),对 MMDI-正十二烷体系, $\Delta H = -2.4$ 千卡/摩尔(见图 2)。这说明 SPU 薄膜表面层分主要是 PTMG 链段。对 SPU 的动态力学性能研究指出,硬段区域在 70°C 左右有一相变点^[4]。但从图 1、3(除苯外),在该温度附近并未发现表征相转变的拐折,保留图呈一直线,说明 SPU 表层主要被 PTMG 覆盖着。

表 2 六个体系的 ΔH 和 ΔH_M^* 值

固定相 \ 探针分子	乙 醇		水	
	ΔH (千卡/摩尔)	ΔH_M^* (千卡/摩尔)	ΔH (千卡/摩尔)	ΔH_M^* (千卡/摩尔)
MMDI (0.89%) ^a	-4.62 ^c	5.21	-2.97	7.09
PTMG (0.44%)	-9.46	0.37	-6.85	3.21
SPU (0.55%)	-9.43	0.40	-6.62	3.44
汽化热 ^b (千卡/摩尔)	9.83(20—85°C)		10.06(50—100°C)	

注: a- 百分数为固定相之负载量; b- 数据自手册^[10],用克拉贝龙-克劳修斯公式处理而得,作图误差 ± 0.15 千卡/摩尔; c- 从重复性实验可得精确度约 2--5%。

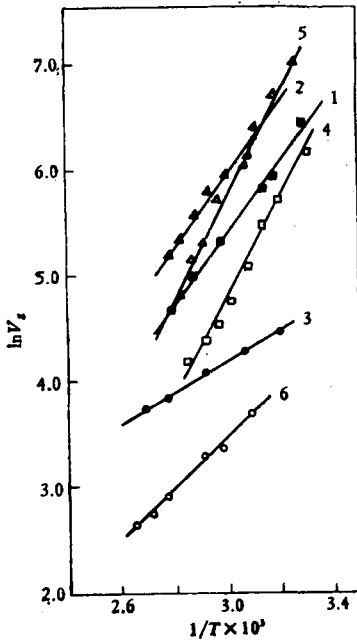


图 1 六个体系的色谱保留图

1,2,3-分别为水在 SPU、PTMG 和 MMDI 体系;
4,5,6-分别为乙醇在 SPU、PTMG 和 MMDI 体系。

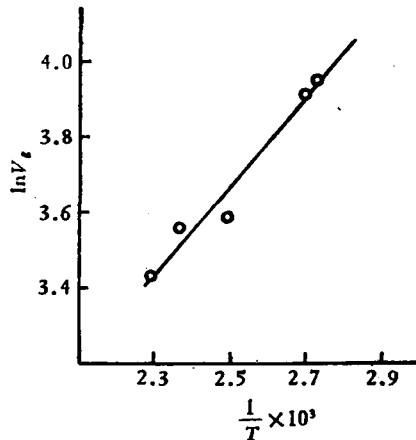


图 2 MMDI-正十二烷体系的色谱保留图

2. SPU 薄膜和气相有机物分子的相互作用

将 SPU 的四氢呋喃溶液(约 1%)在担体 Chromosorb G 上蒸发成膜,作固定相,以不同

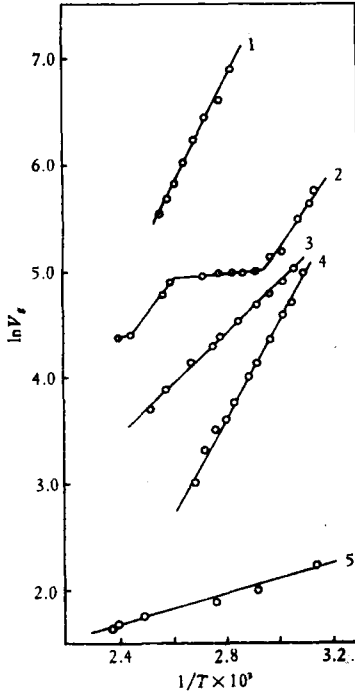


图 3 SPU-探针分子体系的保留图

1、2、3、4、5 分别为正十二烷、苯、正辛烷、乙醇和正戊烷。

不同溶解参数的乙醇、苯、正十二烷、辛烷和戊烷等作探针分子,得图 3,由此求得表 3 数值。Guillet 等^[7]认为,用偏摩尔混合热来表征探针分子与固定相的相互作用,更能反映它们之间的相溶性。由式(3)求得 $\Delta\bar{H}_M^\circ$ 也列于表 3。从表 3 可知,SPU-苯体系有最低的 $\Delta\bar{H}_M^\circ$ 值,SPU-乙醇体系次之。用块状的 SPU (0.02 克)在 35°C 的苯 (5 毫升)中浸泡 6 小时,明显地溶胀,且透明,放置 10 天后未进一步溶解。SPU 在同样条件下浸泡于乙醇中,10 天后只微溶胀不透明。表明苯和乙醇均不是 SPU 的溶剂。但是取同样量的 PTMG (分子量为 1100) 浸入同温度同体积的苯和乙醇中,前者二分钟内溶解完毕,后者十分钟后已全溶。PTMG 在三个烷烃中均不溶。从溶解参数值分析,也存在一定的规律性。例如非极性的苯、正十二烷、正辛烷和正戊烷,其溶解参数和 PTMG 的溶解参数 ($\delta_{PTMG} = 8.6$ (卡/厘米³)^{1/2},文献[9])的差值依次增加,所以 $\Delta\bar{H}_M^\circ$ 亦增大。虽然乙醇与 PTMG 的溶解参数相差较大,但二者能形成氢键,故相

溶性仍较好,且有较低的 $\Delta\bar{H}_M^\circ$ 值。硬段区域对探针分子相互作用的贡献较小,可能是由于其形成微晶区^[4]的缘故。

表 3 五种有机物分子与 SPU 膜相互作用的热力学数据 (40—160°)

参 数	乙 醇	苯	正十二烷	正辛烷	正戊烷
ΔH (千卡/摩尔)	-9.40	-7.16	-10.46	-4.73	-1.46
$\Delta\bar{H}_M^\circ$ (千卡/摩尔)	0.43	0.30	2.03	3.55	4.90
溶解参数 ^a (卡/厘米 ³) ^{1/2}	12.7	9.20	7.90	7.60	7.00
汽化热 ^b (千卡/摩尔)	9.83	7.46	12.49	8.28	6.36
	(20—80°)	(40—120°)	(48—120°)	(100—125°)	(36—125°)

注: a- 取自 Brandrup, J. et al., "Polymer Handbook", 2nd Ed. IV. 337;

b- 同表 2b.

此外,由于苯是 PTMG 的良溶剂,因此它能扩散穿透 PTMG 层而进入 SPU 膜内部,即使流动着的苯蒸汽也有一定深度的扩散(从图 3 可知)。由于苯向内扩散,所以当硬

段区域发生相转变时, SPU 对苯的保留体积明显增加, 出现 Z 形拐折. 乙醇虽能溶解 PTMG, 可能因溶解机构不同, 它在 SPU 膜内的扩散作用较弱, 在拐点以下各温度内, 其 V_g 值约为苯的 V_g 值的一半; 同时, 它也不可能探测到 SPU 膜内层的硬段的相转变现象.

致谢: 本文得到冯新德教授的热情指导; 孙燕慧、罗传秋等同志的帮助, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Paik Sung, C. S. and Hu, C. B., *J. Biomedical Mater. Res.*, 1979, 13, 161.
- [2] 张贤等, “功能高分子学术论文报告预印集”, 中国昆明, 1981, pp. 10—12.
- [3] 黄祖琇、冯新德, 科学通报, 1982, (12), 725.
- [4] 田楠等, “功能高分子学术论文报告预印集”中国昆明, 1981, pp. 4—9.
- [5] Galin, M., et al., *Polymer*, 1978, 19, 506.
- [6] Rabek, J. F., “Experimental Methods in polymer Chemistry”, Chapter 24, John Wiley, 1980.
- [7] Cuillet, J. E., et al., *Macromolecules*, 1978, 11, 228.
- [8] McGrath, J. E., et al., *Polymer Preprints*, 1979, 20—2, 528.
- [9] 范克雷维伦著, 许元泽等译, “聚合物的性质”科学出版社, 1981, 第七章.
- [10] Timmermans, J., “Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds”, 1965, II; Jordan, T. E., “Vapor Pressure of Organic Compounds”, 1954; “Handbook of Chemistry and Physics” 55th Edition, 1974—1975.
- [11] Koichi Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.* 1977, 15, 755.

THE STUDIES OF SURFACE PROPERTIES OF SEGMENTED POLYURETHANE BY IGC

Deng Zhuo, Cao Juan, Wu Nianzu and Huang Zuxiu
(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The inverse gas chromatography (IGC) was used to determine the heat of mixing of SPU with some organic compounds. The miscibility behavior of these systems and the surface properties of SPU was discussed based on this result. We also observed the phenomenon of soft segment enrichment on the surface of SPU film by IGC, and the results were compared with those obtained from the ESCA experiments.