

Li Suxian and Chang Jialin, Research Institute of Nanjing Chemical Industry Company

The methods determining dead-time, t_M , have been checked experimentally. Effects of stationary phase material used to determine the t_M , column temperature and carrier gas on t_M have also been observed. Effects of t_M from different conditions on Kovats retention indices of alcohols and esters have been compared. The effect of t_M on the I values of alcohols was negligible

in both PEG-20M and SE-30 columns, but in Chromosorb 101 column the I values of lower alcohols and esters varied with t_M in a limited range. The direct determination method is simple, fast and widely applicable. Further modification and development on calculating method are necessary. Different performances in determination of t_M on porous-polymer bead calls for further investigation.

有机溶剂-聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 体系热力学性质的研究

韦俊玲 李江永 韩庆平

(西北纺织学院, 西安)

聚酯是合成纤维中最重要的一类高分子材料。深入、定量地研究有机溶剂-聚酯体系的热力学性质及其作用规律, 对发展以溶剂为介质的染整加工工艺以及聚酯的改性、新品种的开发, 有着重要的现实意义。例如, 用二甲基甲酰胺处理 PET 纤维, 可使 PET 纤维具有真丝的光泽和风格, 并能显著改善其可染性。

用气相色谱法研究高聚物的热力学性质, 可以计算出溶剂-高聚物体系相互作用参数和其它热力学参量, 获得分子间相互作用的信息, 有助于了解溶剂-高聚物体系相互作用的规律⁽¹⁾。

本文用气相色谱法测定了三十四种有机溶剂与 PET 的 x_1 作用参数, 无限稀重量分数活度系数 $\left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty$ 和无限稀偏摩尔混合自由能 $\Delta\bar{G}_1^\infty$ 等热力学参量, 据此, 探讨了溶剂与 PET 相互作用的规律。

原理及实验

利用气相色谱测得溶剂在 PET 固定相中的比保留体积 (V_g), 依据下列各式即可计

算出 x_1 , $\ln\left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty$ 和 $\Delta\bar{G}_1^\infty$ 等热力学参量⁽²⁾。

$$x_1 = \ln\left(\frac{RTv_2}{P_1^0 V_g V_1}\right) - \frac{P_1^0}{RT}(B_{11} - V_1) - 1 \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty = \ln\left(\frac{RT}{P_1^0 V_g M_1}\right) - \frac{P_1^0}{RT}(B_{11} - V_1) \quad (2)$$

$$\Delta\bar{G}_1^\infty = RT \ln\left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty \quad (3)$$

V_1 —溶剂分子在 $T^\circ\text{K}$ 时摩尔体积, M_1 —溶剂分子的分子量, P_1^0 —溶剂在 $T^\circ\text{K}$ 的饱和蒸气压, v_2 —聚合物的比体积, B_{11} —溶剂的第二维里系数, R —气体常数。

本实验所用 PET 的粘均分子量 $\bar{M}_v = 20700$, 所有试剂均为分析纯或化学纯, 色谱测试在日本岛津 GC-R1A 气相色谱仪上进行, 氢气作载气, 热导池检测。

结果与讨论

在 170°C 下所测各溶剂的 x_1 , $\ln\left(\frac{a_1}{W_1}\right)^\infty$

各种溶剂的 $x_1, \ln \left(\frac{a_1}{W_1} \right)^\infty$ 和 $\Delta \bar{G}_1^\infty$ 值

序号	溶 剂	x_1	$\ln \left(\frac{a_1}{W_1} \right)^\infty$	$\Delta \bar{G}_1^\infty$ (KJ/mol)	序号	溶 剂	x_1	$\ln \left(\frac{a_1}{W_1} \right)^\infty$	$\Delta \bar{G}_1^\infty$ (KJ/mol)
1	正 己 烷	2.14	4.29	15.82	18	甲 苯	1.20	2.75	10.12
2	正 庚 烷	2.24	4.10	15.10	19	四 氢 呋 喃	0.90	2.43	8.95
3	正 辛 烷	2.29	4.10	15.10	20	环 己 酮	1.01	2.39	8.82
4	正 癸 烷	2.38	4.05	14.93	21	苯 乙 酮	1.00	2.33	8.58
5	十 一 烷	2.48	4.15	15.27	22	溴 乙 烷	0.94	2.20	8.12
6	十 六 烷	2.34	4.42	16.23	23	四 氯 乙 烯	1.38	2.32	8.54
7	甲 醇	1.02	2.75	10.12	24	三 氯 乙 烯	1.12	2.14	7.91
8	乙 醇	1.32	3.03	11.17	25	硝 基 甲 烷	1.31	2.63	9.0
9	丙 醇	1.32	2.99	11.00	26	1,2-二氯乙烷	1.02	2.15	7.91
10	丁 醇	1.50	2.96	10.92	27	氯 代 苯	1.06	2.35	8.66
11	戊 醇	1.37	2.99	11.00	28	丙 烯 腈	1.23	2.98	10.96
12	异 丙 醇	1.23	3.02	11.13	29	乙 腈	1.29	3.03	11.72
13	叔 丁 醇	1.54	3.16	11.63	30	二甲基甲酰胺	1.12	2.52	9.28
14	乙二醇单乙醚	1.20	2.72	9.99	31	γ -丁内酯	1.45	2.71	10.00
15	苯 甲 醇	1.00	2.41	8.87	32	呋 喃 甲 醇	1.10	2.33	8.58
16	二 恶 烷	0.80	2.10	7.74	33	硝 基 苯	1.05	2.14	7.86
17	乙 酸 正 丁 酯	1.15	2.71	9.99	34	丙 酸	1.23	2.54	9.37

和 $\Delta \bar{G}_1^\infty$ 值列于表 1。

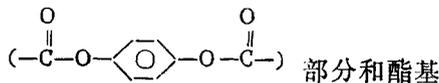
(一) 相互作用参数 x_1 的大小显示了溶剂与PET作用的强弱

由表 1, 对所测定的各种溶剂均可见 $\left(\frac{a_1}{W_1} \right)^\infty > 1$, $\Delta \bar{G}_1^\infty > 0$ 说明实验所测体系对理想体系均发生正偏差。根据 Flory-Huggins 溶液理论⁽³⁾, x_1 为正值时, x_1 的值越小, 表示溶剂与 PET 的相互作用越强。由表 1 可以看出, 烷烃类的 x_1 值最大, 醇类次之。而一些卤代化合物及硝基苯等的 x_1 较小, 说明烃类与 PET 的作用较弱, 卤代烃等的作用较强。这与 PET 在这些溶剂中的溶解情况是一致的。烃类不能使 PET 溶解或溶胀, 而一些卤代烃则能使 PET 溶解或溶胀。

(二) PET 结构中存在芳环和酯基两类残基导致 $\frac{1}{x_1} \sim \delta$ 图呈双峰分布

将各溶剂的 x_1 参数按 $\frac{1}{x_1}$ 对溶剂的总溶解度参数 δ 作图, 在 $\delta = 20.0$ 和 $\delta = 21.8$ 两处出现最大作用峰, 如图 1 所

示。上述结果表明, PET 结构单元中芳环



O=C(OCC)OC(=O)c1ccc(OCC)cc1 部分因它们的化学特性不同, 在与溶剂作用时, 每个残基将和各自溶解度参数相近的溶剂优先作用, 在 $\frac{1}{x_1} \sim \delta$ 图中出现双峰分布。

一般而言, 芳环的极性小于酯基, 所以

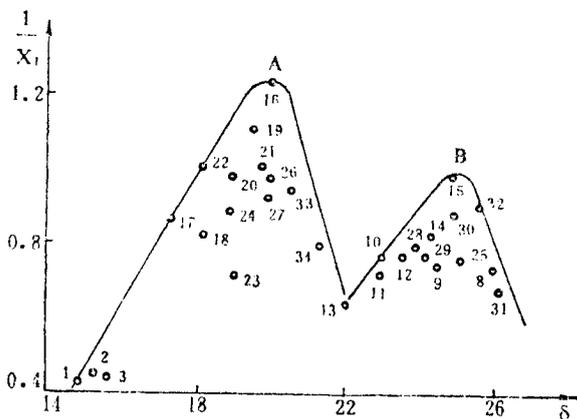


图 1 $\frac{1}{x_1} \sim \delta$ 关系曲线
(图中溶剂序号同表 1, 下同)

前者的溶解度参数应小于后者。结合 Weigmann 的碘置换反应^[4]，可以确定图 1 中 A 部分为芳环，B 部分为酯基，其溶解度参数分别是 $\delta_A = 20.0$, $\delta_B = 24.8$ 。

(三) 偶极力和氢键力是决定溶剂与 PET 相互作用强弱的主要因素 将各溶剂分别表示在 $\delta_p \sim \delta_h$ 、 $\delta_p \sim \delta_d$ 和 $\delta_h \sim \delta_d$ 的坐标系中， δ_p 、 δ_h 、 δ_d 分别为溶解度参数的偶极、氢键和分散分量，其值引自文献^[5]，其中苯甲醇、丙烯腈由“基因加合法”估算得到。根据文献^[4]，凡使 PET 发生明显溶胀的溶剂，其 $x_1 < 1.32$ ，故本文以 $x_1 < 1.32$ 作为划分强弱溶剂的标准。 $x_1 < 1.32$ 和 $x_1 \geq 1.32$ 的溶剂在图中分别以 \triangle 和 \blacktriangle 表示，结果如图 2—4 所示。

分析上述各图， $\delta_p \sim \delta_h$ 图 (图 2) 表现

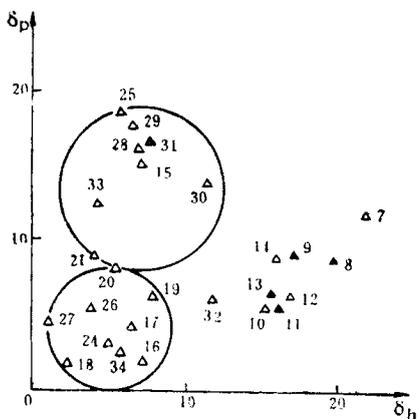


图 2 x_1 参数的 $\delta_p \sim \delta_h$ 图

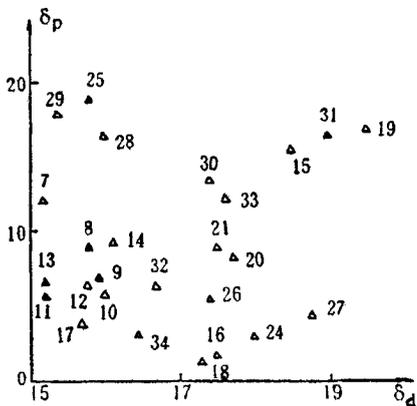


图 3 x_1 参数的 $\delta_p \sim \delta_d$ 图

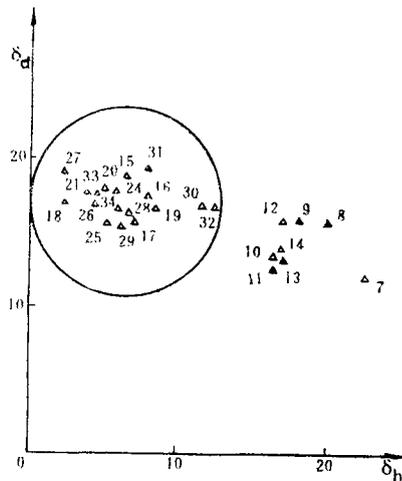


图 4 x_1 参数的 $\delta_d \sim \delta_h$ 图

出良好的规律性，强溶剂 ($x_1 < 1.32$) 分别落在两个圆内，圆心坐标为 $\delta_p = 4.0$, $\delta_h = 5.0$ 和 $\delta_p = 13.5$, $\delta_h = 7.0$ 。在 $\delta_p \sim \delta_d$ (图 3) 和 $\delta_h \sim \delta_d$ (图 4) 中，强溶剂的分布无规律性。由此可以认为，溶剂与 PET 之间偶极力、氢键力的匹配与否是决定二者相互作用强弱的主要因素，而与它们之间分散力是否匹配关系不大。溶剂与 PET 的偶极力、氢键力的大小越相近，相互作用愈强，反之则愈弱。

(四) 芳环残基和酯残基溶解度参数的确定 由 Hansen 发展的溶解度参数理论^[6]认为，高聚物在溶解度参数空间的代表点就是强作用溶剂代表点在该空间所形成球体的球心。据此由图 2 可以确定 PET 中芳香残基和酯残基的 δ_h , δ_p 分别为 5.0, 4.0 和 7.0, 13.5。再由公式： $\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$ 求得各自的 δ_d 为 19.0 和 19.6；综上所述，芳环残基的溶解度参数及各分量分别为： $\delta = 20.0$, $\delta_d = 19.0$, $\delta_p = 4.0$, $\delta_h = 5.0$ ；酯残基的溶解度参数及各分量分别为： $\delta = 21.8$, $\delta_d = 19.6$, $\delta_p = 13.5$, $\delta_h = 7.0$ 。

值得指出，分析图 1 与图 2 发现，图 1 A 部分所含溶剂与图 2 小圆内所含溶剂相对应，B 部分与大圆相对应；而图 1 与图 3、图 4 无此对应关系。这种对应关系的出现绝非偶然，它充分说明溶剂对 PET 的作

用存在着选择性, 两类溶剂将分别与 PET 中的芳基或酯基作用。也进一步说明在溶剂-PET 相互作用中, 偶极力和氢键力相匹配是决定其强弱的关键。

参 考 文 献

- (1) J. R. Conder, C. L. Yong, "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", John Wiley and Sons, Chichester, P.190, 1979.
- (2) G. Dipaola-Baranyi, J. E. Guillet, *Macromolecules*, 11, 228(1978).
- (3) 何曼君等编, 《高分子物理》, 复旦大学出版社, 上海, 92页, 1982.
- (4) B. H. Knox, H. D. Weigmann, M. G. Scott, *Text. Res. J.*, 45, 203(1975).

- (5) D. W. 范克雷维伦著, 许元泽等译, 《高聚物的性质, 性质的估算及其与化学结构的关系》, 科学出版社, 北京, 114页, 440页, 1981.
- (6) C. M. Hansen, *J. Paint. Technol.*, 39(1967).
(收稿日期: 1987年10月23日)

A Study of Thermodynamic Properties of Organic Solvent-PET (Polyethylene Terephthalate) Systems, Wei Junling, Li Jianyong and Han Qingping Northwest Institute of Textile Science and Technology, Xitan

Flory-huggins x_1 parametes, weight fraction activity coefficients (a_1/W_1)[∞] and partial molar free energies of mixing ($\Delta\bar{G}_1^m$) for a wide variety of solvents in PET at 170°C have been determined by gas chromatography. Based on these results, the thermodynamic properties of interaction between solvent and PET have been discussed.

惰化处理硅藻土载体的一种新方法

唐清林 吴采樱

(武汉大学化学系)

G. V. Filonenko⁽¹⁾认为最好的载体惰化方法是化学键合聚合层覆盖法。 D_4 (八甲基环四硅氧烷)是近年来报道较多的毛细管内壁脱活试剂^(2,4), 但未见其用于硅藻土载体的惰化处理。考虑到氧气气氛中 D_4 高温化学反应和高温下微量水可能催化硅氧烷聚合⁽³⁾, 本文提出了一种高温 D_4/O_2 惰化硅藻土表面的新方法。对比考察了经此法处理的白色硅藻土 101(101-AW- D_4/O_2)和商品 101-AW-DMCS的色谱性能和对高聚物固定相的涂渍效果, 用扫描电镜观察了惰化前后载体的表面状态, 用差热分析确定了惰化载体的热稳定性。提出了可能的惰化机理。

教研室提供, 经蒸馏纯化; 二氯甲烷、甲苯, 均用 5A 分子筛处理后蒸馏; 浓硝酸, A.R.级。

(二) 惰化方法

参照文献⁽⁵⁾用于硅烷化的装置作某些改进后用于 D_4 涂渍, 见图 1。10g经浓硝酸回流酸洗的白色硅藻土载体 101 置于干燥枪内, 在二甲苯沸点温度(144°C)下真空干燥

实 验 部 分

(一) 仪器和试剂

岛津 GC-7A 气相色谱仪; 索氏提取器; 白色硅藻土载体 101 (未经处理和 AW-DMCS 处理), 60—80 目, 上海试剂一厂; D_4 (八甲基环四硅氧烷) 由我系高分子化学

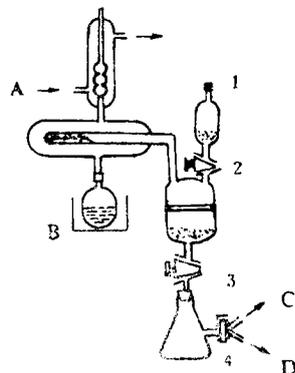


图 1 D_4 涂渍装置
A.冷却水, B.加热套, C.机械泵, D.水泵。