

反气相色谱（IGC）在纤维应用研究

纤维复合材料的质量和性能很大程度上取决于界面上不同组分的表面相互作用。这些相互作用都取决于材料表面上的能量分布状况，这通常由表面能表征。表面能传统的测定方法为润湿性（接触角）方法。该技术的主要问题是灵敏度有限，因此对于研究不同批次间差异等复杂研究的时候效果并不理想。另外接触角技术在平面上非常出色，但纤维复合材料的多孔结构和表面不均匀性对实验数据的准确性和有效性都提出了挑战。特别是接触角方法基于液 - 固相互作用，可能发生溶解而导致数据发生较大的偏离。

反相气相色谱（IGC）通常是用于表征材料的工具且由于其高灵敏度和可重复性，已成为一种好的替代方法。反气相色谱是研究表面能的另一种工具。IGC 基于固 - 气相互作用，将已知的吸附物（探针分子）吸附到未知的吸附剂固定相（固体样品）上。并且气体探针分子和材料表面分子之间的吸附能力被定量。它是一种用于表征任何形状样品的通用技术，只要样品可以填充在柱中并且可以发生分子相互作用。样品范围涉及颗粒，纤维和薄膜。该方法颠倒了分析色谱中发现的移动相和固定相之间的常规关系。

大多数 IGC 实验都是在脉冲模式下进行的。这种实验涉及将一定量的蒸气或气体探针分子注入惰性载气流动相中。探针分子通过载气输送到柱中的吸附剂，在理想情况下达到平衡状态。然后吸附的物质将被载气洗脱。通过常规色谱检测器将该洗脱检测为峰。保留时间可以从峰值最大值获得。

IGC-ID 研究测定纤维材料表面特性

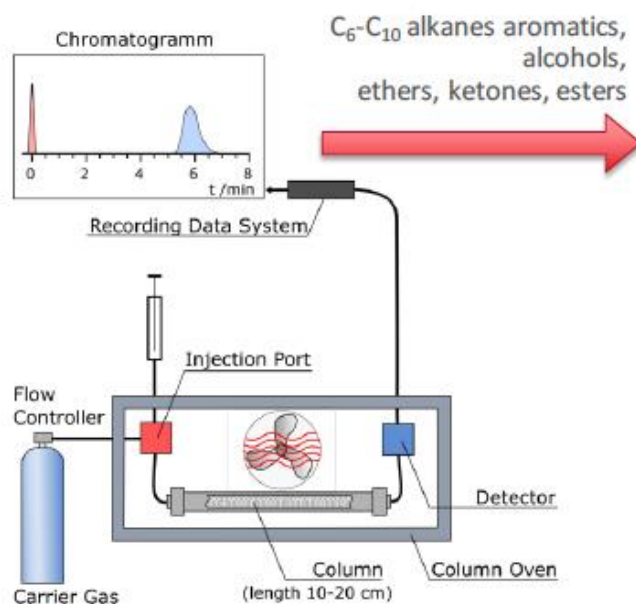
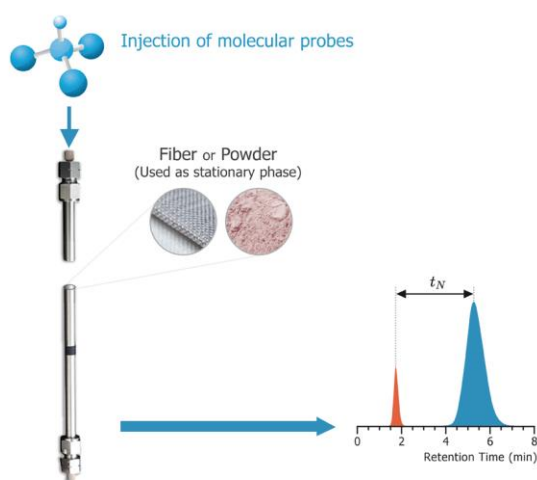
IGC-ID 测定

通过在无限稀释条件下的反相气相色谱法实现的 (IGC-ID)。分子探针以非常低的浓度注入填充的柱待研究的样品，即纤维样品（下图）。

Analytical chromatography



Inverse chromatography



因此，对于这些实验条件，可以假设仅发生探针 - 表面相互作用。即表面是固体来测量探针保留时间 t_N 。

然后处理探针保留时间 (t_N) 以测量：

- 每个注入探针的吸附自由焓变化 (ΔG_a)
- 表面能的色散成分 (γ_s^d)
- 表面粗糙度
- 表面酸碱特征。

采用反气相色谱无限稀释法测定比较了三个不同纤维样品的表面性质。

测定仪器：

采用法国 Adscientis NeuronIC 进行 IGC 测定。软件基于 Nucleus，数据处理基于 SoliD

● 实验条件：

样品预处理：清除表面吸附物

载气：氦气，流速：5ml/min，温度 30 度，持续 16 小时

IGC 探针类型：

直链烷烃：正戊烷 到 正壬烷（五碳烷烃到九碳烷烃）

支链烷烃：2,2,4 三甲基戊烷，2,2 二甲基己烷，环辛烷

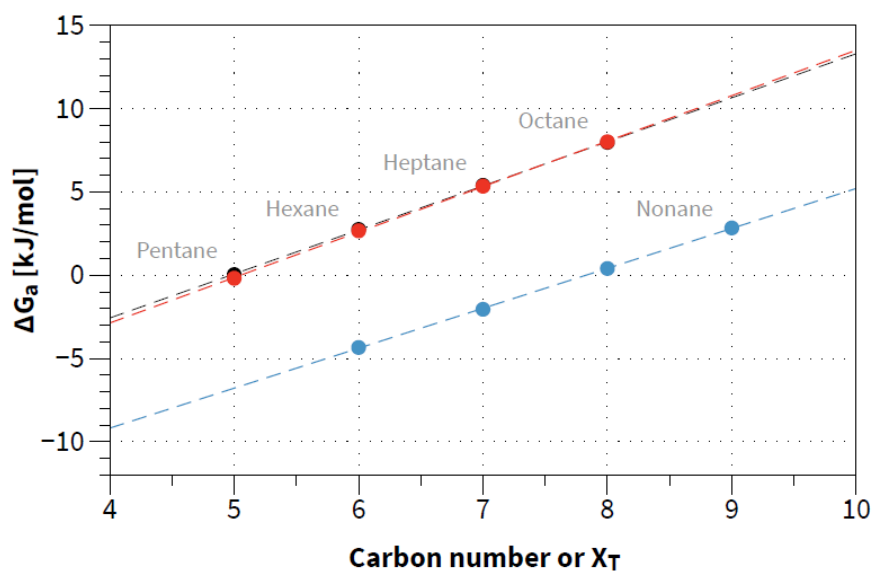
极性探针：氯仿，苯，乙酸乙酯，四氢呋喃，乙腈，丙酮，甲基乙酯

样品测定条件：

载气：氦气，流速：20ml/min（精准测定），温度：30 度

表面能

表面能 γ_s^d 值是根据从正构烷烃的 ΔG_a 与它们的碳原子数量相对应获得的直线的斜率确定的。下图绘制了不同纤维样品的正烷烃 ΔG_a 与碳原子数量的对比图。



n-alkane straight lines obtained at 30°C on the fibres samples.

Table 1 Results of the slope ($\Delta G_a(\text{CH}_2)$) of the n-alkane straight lines and of the corresponding γ_s^d determination at 30°C on fibres samples.

Code	$\Delta G_a(\text{CH}_2)$ [kJ/mol]	γ_s^d [mJ/m ²]	r^2
11	2.645 ± 0.022	38.3 ± 0.6	0.9999
12	2.731 ± 0.030	40.8 ± 0.9	0.9998
13	2.399 ± 0.025	31.5 ± 0.7	0.9998

材料表面的纳粗糙度 Nano-roughness

通过比较直链烷烃探针与支链烷烃和环烷烃探针的行为来得到纳粗糙度¹。

这种方法最初是为了检查计算表面能 (γ_s^d) 值是否遵守的所依据的主要假设。即分子尺度上的表面整洁度。随着时间的推移，基于众多观察结果，结果表明这种方法对于检测软物质的存在也是有效的。实际上，当绘制所有烷烃探针的 ΔG_a 值与其相应的 X_T 指数时（图 4），根据被调查材料的性质，可以观察到两种极端情况：

- 环烷烃和支链烷烃明显低于其相应的参考正构直链烷烃。
- 支链烷烃显著低于其相应的正烷烃直链，而环烷烃高于该参考值。

第一种情况对应于清洁的表面和纳米硬表面。第二种仅在柔软材料或有机涂覆的表面上遇到。并且对应于烷烃内的材料或层能够渗透（溶解效应，3D 相互作用）。

实验过程中注入三种分子探针：环辛烷，2,2-二甲基己烷和 2,2,4-三甲基戊烷（或异辛烷）。他们对应的值 X_T index, 分别是 8.32, 7.58 and 7.40

对于测定纤维样品，直链，支链和环烷烃的行为显示在图 4 中。

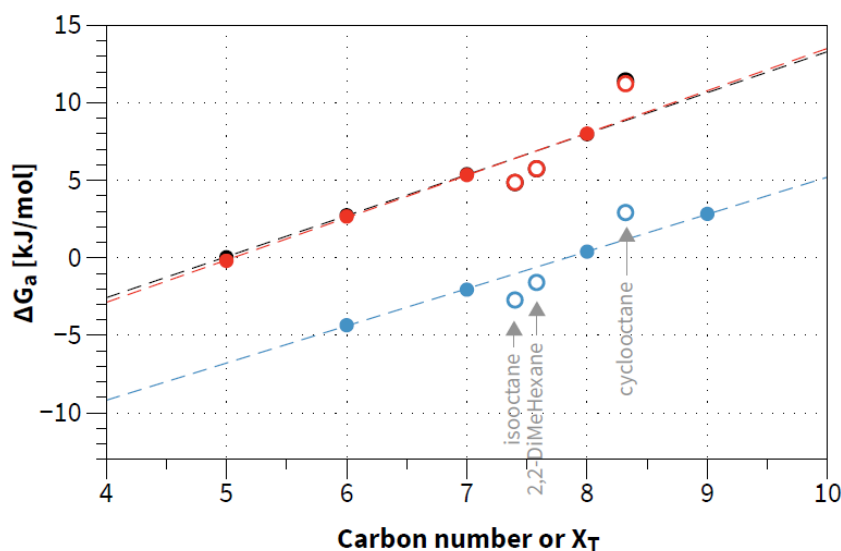


Figure 4 - Behaviour of the branched and cyclic alkanes versus n-alkanes.

从图四中，我们可以注意到对于 11, 12 和 13，支链烷烃探针发生在其参考直线下方，而环烷烃探针位于其上方。如前面所表达的，表明这些材料的表面是柔软的。

¹ E. BRENDLE and E. PAPIRER; Journal of Colloid Interface Science 194, 207-216 (1997). « A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation ».

形态指数 (IM) 值是尺寸排除效应或溶解效应的重要性的描述。三个样品所测量的形态指数 (IM) 的值报告在表 3 中

Table 3 - Results of nanoroughness IM index [n.u.] and RIM index determined at 30°C.

Code	Isooctane	2,2-DiMeHexane	Cyclooctane	RIM [n.u.]
11	0.535 ± 0.002	0.634 ± 0.003	2.818 ± 0.077	5.270 ± 0.167
12	0.542 ± 0.005	0.635 ± 0.009	2.556 ± 0.024	4.718 ± 0.086
13	0.518 ± 0.009	0.683 ± 0.025	2.000 ± 0.069	3.860 ± 0.199

IM 值为 1 意味着零尺寸排除效应, 即分子尺度上具有平坦表面。较低的 IM 值 (对于所有探针) 表明较强的尺寸排阻效应 (即纳米粗糙度)。环烷烃为探针的得到的 IM 值大于 1 显示存在溶出效应。

对于三个样品来说, 对异辛烷测量的所有 IM 值均低于 1 而且均在 0.51 和 0.55 之间。相反, 对于环辛烷探针, 所有 IM 值均高于 1。对于该环烷烃测量的 IM 值在 2.0 和 2.8 之间。

物理意义上, 对于样品 12 上的异辛烷测定的 IM 值为 0.54 意味着测量的该探针的保留时间是预期保留时间的 54%。假设与正构烷烃相同的表面可接近性。排除 (空间或化学) 效应解释了为什么保留时间 (即相互作用强度) 降低的原因。以相同的方式, 在 TS3 上用环辛烷测量的 IM 值为 2.0 意味着测量的该探针的保留时间是预期保留时间的 200%。同样假设与正构烷烃相同的表面可接近性。这里, 溶解效应解释了为什么测量的保留时间更长。

前面描述的两种情况, 即完全清洁的纳米硬质表面和完全涂覆的或柔软的材料是极端的。中间情况, 其中软硬材料共存也是可能的。如何检测这些更复杂的情况并描述它们?

为了描述这种情况, RIM 指数和一种新的图形表示, 该表示基于涂层, 接枝, 污染表面的众多观察行为。

实际上, 通常会遇到三种不同的情况:

- $IM(cyclooctane) < IM(isooctane) < 1$, 清洁和纳米硬质材料表面
- $IM(isooctane) < 1 < IM(cyclooctane)$, 液体和熔融的固体
- $IM(isooctane) < IM(cyclooctane) < 1$, 软硬材料都存在的表面。

$$RIM = \frac{IM(cyclooctane)}{IM(isooctane)}$$

在上文中 RIM 指数的定义可以进行分类并允许样品在三个域中的分布对应于：

- 清洁和纳米硬表面
- 具有较高分子流动性的柔软材料和熔融的固体材料。
- 表面同时具有柔软和硬材料。

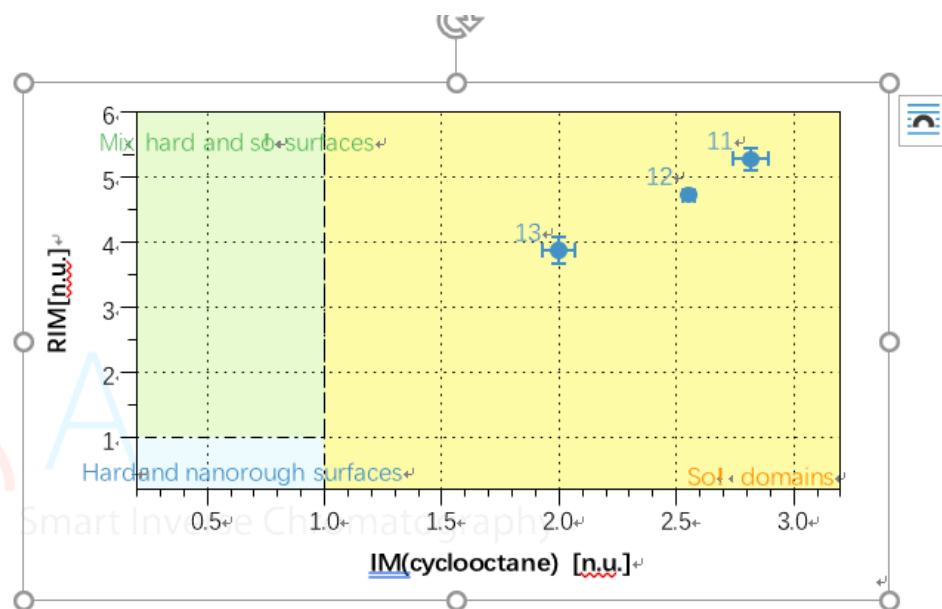


Figure 5 - Comparison of the fibres samples according to their RIM index.

图 5 显示测定的纤维样品处于对应于软表面的黄色区域中。 这些材料表面的分子迁移率很高。 最“流动”肯定是 11，其次是 12。 13 的移动性非常低。 这些纤维几乎可以肯定地具有在操作温度条件下为液体的有机涂层。 RIM 值表明样品 11 的涂层可能略厚。 13 的那种可以更薄或具有不同的组成。

样品的酸碱特性

测量在 30°C 下用极性探针分子测定。测定使用了下面几种极性探针进行: 乙腈, THF, 乙醚, 氯仿和苯。

图 6 说明了极性探针的行为。该图还显示了样品 13, 在氯仿情况下特定相互作用参数值 ($ISP = \Delta 78^{\circ}9$) 的测定方法。对于每个注入的极性探针, 获得的 ISP 值 [kJ/mol] 记录在表中。对于所有注入的极性探针, 计算表示表面的整体极性的 ΣISP 值。

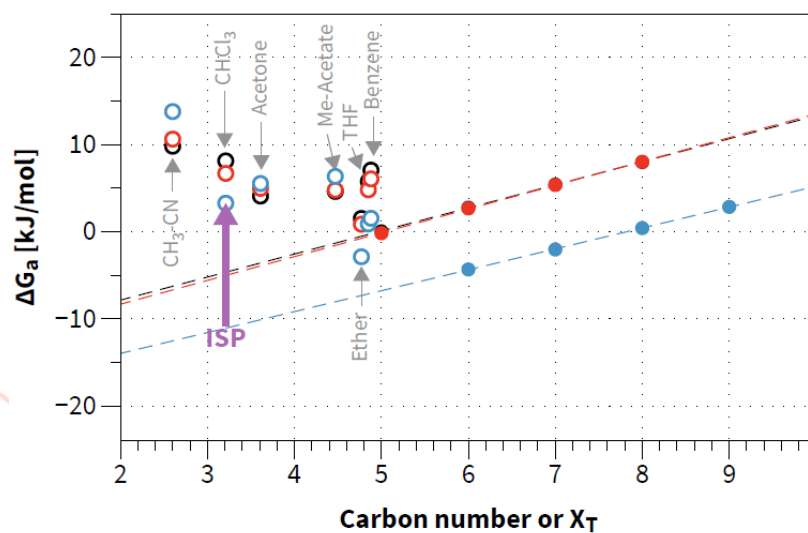


Figure 6 - n-Alkanes straight lines and polar probes used for the ISP values determination.

Table 4 - Results of the specific interaction (ISP [kJ/mol]) determination at 30°C.

Code	11	12	13
Acetonitrile	16.1 ± 0.1	17.3 ± 0.2	26.3 ± 0.3
Chloroform	12.8 ± 0.1	11.7 ± 0.2	14.3 ± 0.3
Acetone	7.7 ± 0.1	8.9 ± 0.1	15.6 ± 0.3
Me-Acetate	5.9 ± 0.1	6.4 ± 0.1	14.4 ± 0.3
Ether	2.0 ± 0.1	1.6 ± 0.1	4.5 ± 0.3
THF	6.1 ± 0.1	5.4 ± 0.1	8.0 ± 0.2

Benzene	7.3 ± 0.1	6.5 ± 0.1	8.6 ± 0.2
Σ ISP [kJ/mol]	57.9 ± 0.6	57.8 ± 0.7	91.8 ± 1.7

对表 4 中收集的数据的检查表明，极性相互作用能力 (Σ ISP) 的整体强度在 57.8 和 91.8 kJ / mol 之间变化。

样品可分为两组。样品 11 和 12 显示相同的极性 (57.8 kJ / mol)。另一方面，样品 TS3 具有与其他两个样品完全不同的极性 (91.8 kJ / mol)。溶解度 (图 5-RIM 指数) 也相对低，因此我们可以假设涂层的配方不同/或改变 (纤维表面存在刻压?)。更进一步，计算了酸碱常数 (K_a , K_b)。

该方法基于 Gutmann 的受体 (AN) 和供体数量 (DN)，描述了注入探针的酸碱特征。简而言之，它包括为每个选定的探针显示 ISP / AN 值与 DN / AN 的对应关系。理想条件下，获得一条直线，该斜率对应于 K_a 并且原点对应于 K_b 。

表五显示了得到的 K_a 和 K_b 值。结果显示了高的碱性特性和几乎没有酸性特性。The correlation coefficients are sometimes bad especially in the cases where the slope of the straight lines ($K_a/100$) are close to zero.

Table 5 - Results of the determination of the K_a and K_b constants.

Code	K_a	K_b	r^2
11	-3.0	67.2	0.2153
12	-5.8	73.0	0.3603
13	3.4	109.0	0.0360

K_a 在 -5.8 和 3.4 之间变化，而 K_b 值在 67.1 和 109.0 之间确定。负 K_a 值没有物理意义，并且是由于使用的 AN 和 DN 值组合成醚对被检表面的非常低的相互作用能力。因此，对于 K_a 和 K_b ，只能考虑它们的相对演变。

样品可以分为两组。三个样品都具有酸性特征而不具有同样的碱性特性。样品 13 相对其他两个样品具有更强的碱性特性。

图 9 显示了以 K_a 对应 K_b 画图，13 样品具有更强的碱性特性。

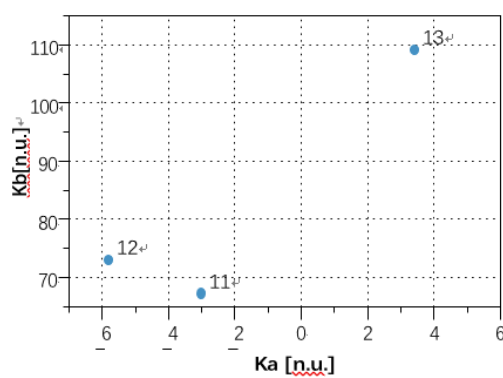


Figure 9 - Comparison of the samples by plotting Ka versus Kb values.

结论:

使用反气相色谱法对聚合物纤维进行表面能测定，表面粗糙度，表面相互作用以及 Lewis 酸碱测定。特别是研究不同覆盖的纤维表面涂层研究，分子流动性提供了依据。