

几种膜结合水的差示扫描量热研究

丁俊琪 夏海平 何旭敏 丁马太

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘 要

对芳香聚酰胺、聚砜酰胺、聚苯并咪唑酮、聚砜和醋酸纤维等五种膜材料进行差热扫描量热研究,发现膜在室温下结合水和脱除水是一平衡,升温后水游离出来,回到室温时又结合上去,若在高温时移至液氮中骤冷,膜表面结合部分多分子水,此时膜和水的热性能和结合单分子水为主的膜明显不同。

关键词:膜材料,吸附水,差示扫描量热

一、前 言

前文^[1]曾报道几种含酰胺基团的膜材料,会以氢键形式结合单分子水和少量多分子水,所以,膜材料呈现出特殊的热性能。在差示扫描量热(DSC)图上,20℃左右有一小的放热峰未见文献报道。本文对此进行探讨。

二、实 验

所用的膜材料及其处理方法和前文^[1]一致。醋酸纤维素为上海化学试剂分装厂提供,结合酸 53.5%—55.5%,膜以丙酮为溶剂制得。

差示扫描量热(DSC)样品经称重后分别置于铝质样品盘中压片。用 Du Pont 1090B 型热分析仪连接 910—DSC 组件,空白样品池作参比,在流速为 50 ml/min 的氮气气氛中,以 10℃/min 的升温速率,自 -100℃起,测试样品的 DSC 曲线。为进一步考察膜的热变化过程对结合水形态的影响,样品采用不同的冷却办法接着做 DSC 曲线,观察其变化情况。

三、结果与讨论

不同的热过程对芳香聚酰胺的 DSC 曲线影响如图 1,从图中可以看出,无论在炉中自然冷却,还是移到室温下冷却,吸热峰和放热峰位置的变化不大,而一旦从高温移至液氮骤冷后,再以 10℃/min 的升温速做 DSC 曲线时,原来的 20℃左右的小放热峰不见了,代之是一个较大的吸热峰,这个吸热峰明显的是两个吸热峰的迭加所致,第一个吸热峰的位置正对应着在其它曲线上的那个小放热峰,室温至 120℃的吸热峰也不见了。如果再变成在炉中冷却或移至室温下冷却,DSC 曲线又和原来的一样。

收稿日期:94-05-27

国家自然科学基金资助项目

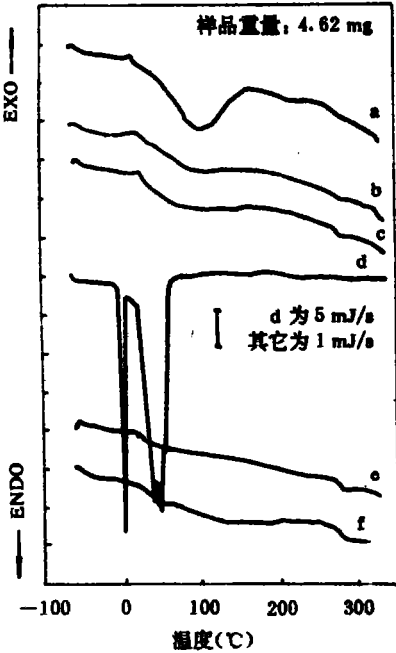


图 1 芳香酰胺的 DSC 曲线

a. 10 C/min 的速率升温扫描; b. 接 a, 在炉中随炉自然冷却, 再升温扫描; c. 接 b, 空气中冷却, 然后升温扫描; d. 接 c, 液氮中冷却, 再升温扫描; e. 接 d, 空气中冷却, 再升温扫描; f. 接 e, 空气中冷却一天后, 再升温扫描。

吸热峰(图中 0°C 处的吸附峰为样品从液氮中取出时冷冻在样品盘外和样品盘内未以氢键结合在膜上的自由水熔化吸热的总结果)。而结合在膜上的多分子水, 在 20°C 左右表现脱去部分水形成单分子结合水(吸热), 脱出的多分子水或结合在膜上的多分子水熔化吸热, 所以会形成大的吸热峰, 而吸附了单分子水的膜, 由于量少, 其脱水及水的多聚所产生的吸热放热太少, 对 DSC 曲线影响不大。

膜用室温晾干或真空烘干, 对上述结果影响不大, 正说明膜结合水与脱去水是一平衡过程。相反, 移到液氮中冷却的过程或移出至 DSC 炉中过程的快慢, 对吸收峰强弱有一定的影响, 表明膜结合多分子水过程是一个不稳定过程。

对聚酰胺(图 2)、聚苯并咪唑酮(图 3)、聚砜(图 4)、醋酸纤维素(图 5)的研究都得到和上述 DSC 曲线一样的趋势, 表明水在膜中的形态和芳香聚酰胺中水的形态类似。对聚砜前文^[1]已得出其无法结合氢键的结论, 但由于膜的表面性能所致, 聚砜的表面仍有部分水, 其形态应和上面分析的芳香聚酰胺中的水有类似之处。醋酸纤维素也是可以和水结合成氢键的^[2], 其与水结合的不同形态而导致 DSC 曲线的放热吸热变化, 也和芳香聚酰胺类似。

我们认为出现小的放热峰和大的吸热峰的变化, 仍然是结合在膜材料上的水的不同形态所致。正常而缓慢的冷却, 膜在室温左右结合上一部分单分子水, 单分子水以氢键形式结合在膜上, 冷却后结合的形态应该不会变, 由于氢键并不强, 所以在升到一定的温度产生部分断裂(吸热过程), 而水自身也极易形成氢键而多聚(放热过程), 反过来的过程也在进行, 所以在 20°C 左右, 膜结合的水释放而形成多聚水, 是一平衡过程, 膜表面形成氢键和脱除氢键完全是一个动态过程, 而当缓慢冷却的膜升温时, 这一过程的净结果是一个放热过程, 紧接着的吸热过程是游离的多聚水气化和解聚过程所致。

当膜在高温时, 膜已无氢键结合的水(红外显示在 40°C 进膜已无结合的水存在), 水也可以认为是以单分子存在, 这时如移至室温下冷却或随 DSC 组件一起冷却, 在冷却过程中, 膜又会结合上单分子的水, 所以在升温时又有如上述的变化规律。而如果在高温下置样品于液氮中, 水已没有调整(平衡)的时间和膜形成单分子的氢键结合水, 而是水自身形成多聚(或结冰), 再和膜上的部分基团相结合, 也就是膜结合了多分子水。

结合在膜上的多分子水和自由的多分子水的性能不同, 自由的多分子水在 0°C 时熔化, 有一吸

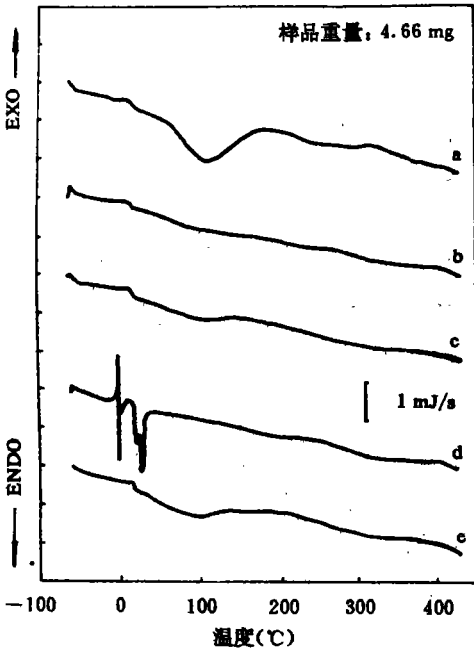


图 2 聚脲酰胺的 DSC 曲线
a~e 同图 1

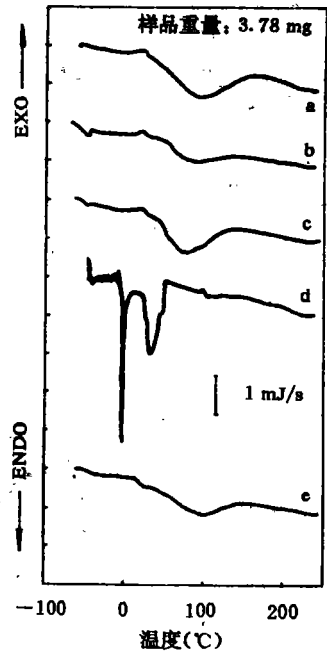


图 3 聚苯并咪唑酮的 DSC 曲线
a~e 同图 1.

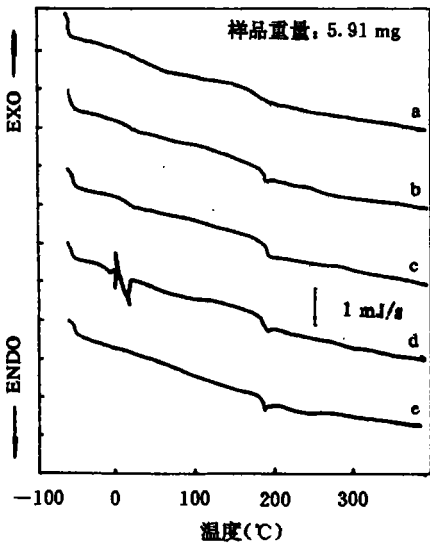


图 4 聚脲的 DSC 曲线
a~e 同图 1.

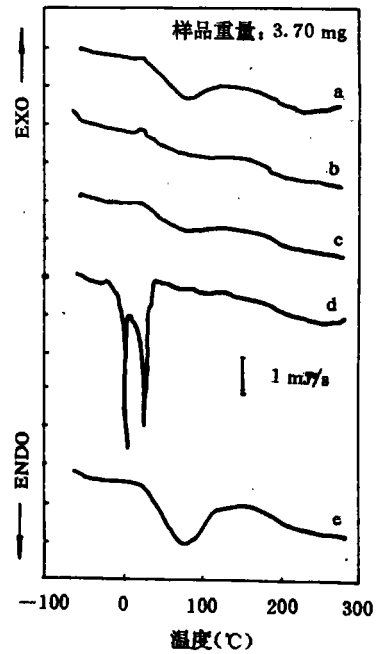


图 5 醋酸纤维素的 DSC 曲线
a~e 同图 1.

参 考 文 献

- 1 Ding Junqi, Yang Jianling, Ding Matai, Xia Haiping, He Xumin, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1993, 14 (1);
- 2 Toprak C, Agar J N, Falk M, *JCS, Faraday Trans I.*, 1979, 75: 1195

STUDIES ON THE ABSORBED WATER IN SOME MEMBRANES BY DSC

Ding Junqi Xia Haiping He Xumin Ding Matai

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract

The states of absorbed water on some membranes were further studied by DSC. The absorption and desorption of water on membranes was an equilibrium. Water was desorped when temperature increased, and was absorbed while returning to room temperature. Absorbed water oligomers were obtained when hot membranes were cooling in liquid nitrogen. The thermal properties of membranes with water oligomers were different from those of membranes with monomers.

Key words: membrane materials, absorbed water, DSC