

醋酸纤维素/聚乙烯基吡咯烷酮共混体系的 特殊相互作用表征 (II)*

殷敬华 庞德仁 阎春珍

(高分子物理联合开放研究实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 通过测定醋酸纤维素 (CDA) 和聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 共混物溶液的绝对粘度和特性粘数,发现 CDA 和 PVP 分子链段间有缔合现象. 用富里哀变换红外光谱 (FTIR) 研究了共混物的吸收光谱,发现共混物中 CDA 的羟基吸收峰和 PVP 的羰基吸收峰均向低频方向迁移,证明了 CDA 的羟基和 PVP 的羰基之间有氢键形成. 研究结果表明 CDA 和 PVP 的相容性及其特殊相互作用来源于不同分子链段间的氢键相互作用.

关键词 醋酸纤维素,聚乙烯基吡咯烷酮,相容性,特殊相互作用

前篇论文^[1]用实验证实了 CDA 和 PVP 是一对相容性聚合物,本文进一步讨论引起 CDA 和 PVP 相容的特殊相互作用及其类型.

1 实验部分

材料和样品制备等见前报^[1].

1.1 聚合物浓溶液绝对粘度的测定

配制浓度为 5.60g/100ml 的纯 CDA 溶液. 配制浓度分别为 0.29、0.62、1.87、3.73、6.84、13.07 和 31.3g/100ml 的纯 PVP 系列溶液. 再配制组成为 CDA/PVP = 100/0、95/5、90/10、75/25、60/40、45/55、30/70 和 15/85 的系列共混物溶液,每个共混溶液中 CDA 的浓度固定为 5.60g/100ml, PVP 的浓度则分别为 0.29、0.62、1.87、3.73、6.84、13.07 和 31.73g/100ml. 溶剂皆为丙酮与乙醇混合溶剂 (体积比为 8:1). 用 Brookfield 型数字式粘度计测定上述各组溶液的绝对粘度,测试温度为 30℃.

1.2 聚合物稀溶液特性粘数的测定

以丙酮与乙醇混合溶剂作为测定溶剂 (8:1, 体积), 配制 PVP 分别为 0、0.30、0.80、1.62 和 3.40g/100ml 的 PVP 溶液. 以上列 5 种不同浓度的 PVP 溶液作为 CDA 的溶剂,测定 CDA 在这 5 种不同溶液中的特性粘数. 测定仪器为 Schott Gerate 自动粘度计,温度为 30℃.

1.3 FTIR 试验

红外光谱试验的样品用溶液浇铸法制备,方法同前报,模板改为聚四氟乙烯板以制备厚薄适合于红外光谱测试要求的试样. 样品组成为 CDA/PVP = 100/0、70/30、40/60 和

* 1992-10-18 收稿; 国家自然科学基金资助项目

20/80。测试仪器为 NICOLET MX-1 型富里哀变换红外光谱仪, 光谱测定在分辨率为 2cm^{-1} , 扫描次数为 72 的条件下进行。

2 结果和讨论

通过测定共混溶液的绝对粘度, 可以得到不同聚合物分子链段间相互作用的信息。图 1 中直线 A 为 PVP 溶液的绝对粘度和 PVP 百分浓度的关系, 曲线 B 为 CDA 浓度 = $5.6\text{g}/100\text{ml}$, PVP 浓度如图 1 所示的 CDA/PVP 共混溶液的绝对粘度。显然, 纯 PVP 溶液的绝对粘度很低, 浓度增加后绝对粘度的增加幅度也很小。然而, 在每个纯 PVP 溶液中加入相同量的 CDA ($5.6\text{g}/100\text{ml}$) 后, 共混溶液的绝对粘度则随 PVP 含量的增加而急剧增大。PVP 含量越高, 共混溶液绝对粘度增加的幅度也越大, 远远大于按两种纯溶液的绝对粘度计算的加和值。例如, 浓度为 $5.6\text{g}/\text{ml}$ 的纯 CDA 溶液的绝对粘度为 65.50CPS , 浓度为 $31.73\text{g}/100\text{ml}$ 的纯 PVP 溶液的绝对粘度为 6.00CPS , 二者之和为 71.50CPS 。而 CDA 含量为 $5.6\text{g}/100\text{ml}$, PVP 含量为 $31.73\text{g}/100\text{ml}$ 的 CDA/PVP 共混溶液的绝对粘度达 630.80CPS , 为上述两种纯溶液加和值的 9 倍。该实验现象说明, 在公共溶剂中, CDA 和 PVP 的分子链段间产生了强烈的缔合, PVP 分子通过特殊相互作用将不同的 CDA 分子链段连结在一起, 形成分子线团聚集。SINGH 等^[2]在研究聚氯乙烯/聚醋酸乙烯酯共混体系时, 发生了类似现象, 并将共混溶液的绝对粘度与共混组分按重量的线性加和计算的绝对粘度之间的正偏差归结为两组分分子链段间特殊相互作用的结果。

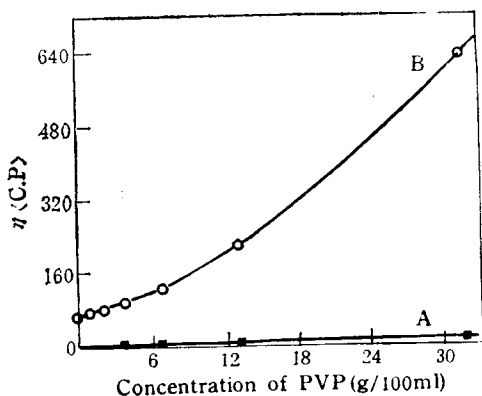


Fig. 1 Absolute viscosity η of CDA/PVP solutions as a function of the concentration of PVP

A, pure PVP solutions; B CDA/PVP solutions with a fixed CDA content = $5.6\text{g}/100\text{ml}$

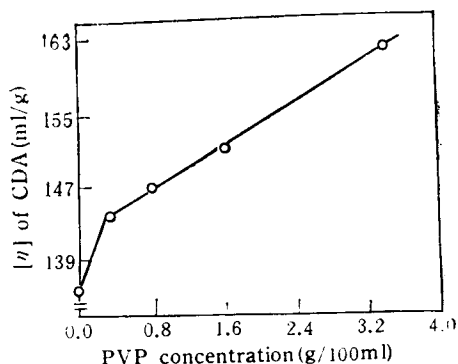


Fig. 2 Dependence of the intrinsic viscosity $[\eta]$ of CDA on PVP concentration

以不同含量的 PVP 溶液作为 CDA 的溶剂测定的 CDA 的特性粘数见图 2。随着 PVP 浓度的增加, CDA 的特性粘数显著增加。特性粘数是聚合物在溶剂中的分子线团尺寸的间接度量, 与被测聚合物的浓度无关。纯 PVP 在丙酮与乙醇 (体积比 8:1) 混合溶剂中的特性粘数为 6.7ml/g , CDA 在该溶剂中的特性粘数为 136.0ml/g 。CDA 在 PVP 溶液中的特性粘数随 PVP 含量的增加而增大反映 CDA 的分子线团尺寸的增大,

CDA 的分子链团产生了膨胀和缔合。这无疑是由 CDA 和 PVP 分子链段间的特殊相互作用引起的。

聚合物间特殊相互作用的程度可用参数 K_{12} 来表征^[3]。共混物稀溶液的粘度 $\eta(C_1, C_2)$ 与稀溶液中两种聚合物的浓度 C_1, C_2 的关系可用下式表示:

$$\eta(C_1, C_2) = \eta_0 \{1 + C_1[\eta_1] + C_2[\eta_2] + C_1^2 b_1 + C_2^2 b_2 + 2C_1 C_2 b_{12} + \dots\} \quad (1)$$

上式中 $[\eta_1], [\eta_2]$ 是共混组分的特性粘数, η_0 是溶剂的粘度, b_1 和 b_2 是表征类似分子间相互作用的参数, 与 Huggins 常数 K 的关系为 $b = K \cdot [\eta]^2$ 。 b_{12} 表征聚合物间流体力学相互作用和热力学相互作用, $b_{12} = K_{12} \cdot [\eta_1][\eta_2]$, K_{12} 类似于 Huggins 常数 K 。由方程 (1) 可得到聚合物 1 在浓度为 C_2 的聚合物 2 溶液中的特性粘数 $[\eta_1]_{C_2}$, 用式 (2) 表示:

$$[\eta_1]_{C_2} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta(C_1, C_2) - \eta(C_2)}{\eta(C_2) \cdot C_1} \quad (2)$$

$\eta(C_2)$ 是聚合物 2 溶液的粘度。由式 (1), (2) 并作适当近似处理可得到:

$$\frac{[\eta_1]_{C_2}}{[\eta_1]} = \frac{1 + 2K_{12}[\eta_2]C_2 + \dots}{1 + [\eta_2]C_2 + K_2[\eta_2]C_2^2} = \frac{1 + 2K_{12}[\eta_2]C_2}{(\eta_{r,2})_{C_2}} \quad (3)$$

式 (3) 中 $(\eta_{r,2})_{C_2}$ 是聚合物 2 在浓度为 C_2 时的相对粘度。以 $([\eta_1]_{C_2}/[\eta_1]) \cdot (\eta_{r,2})_{C_2}$ 为纵坐标, $[\eta_2] \cdot C_2$ 为横坐标作图, 得一直线的斜率即为 K_{12} 。

图 3 为 CDA/PVP 共混物用上述方程 (3) 得到的相应关系图。由直线的斜率求得参数 $K_{12} = 1.10$ 。一般相容性聚合物的 K_{12} 值约为 0.37—0.60^[4], 上述结果表明 CDA 和 PVP 有较强的特殊相互作用。

为了探明 CDA 和 PVP 特殊相互作用的类型, 我们用 FTIR 研究了 CDA/PVP 共混物的红外吸收光谱。图 4 是不同共混比的 CDA/PVP 样品的羟基吸收谱带。纯 CDA 中羟基吸收峰的频率为 3490cm^{-1} 。随着组成中 PVP 含量的增加, CDA 的羟基吸收峰频率向低频方向逐渐迁移, PVP 含量增至 80% 时, 迁移量达 30cm^{-1} 。同时吸收峰形也发生了明显的加宽。图 5 是 CDA/PVP 分别为 100/0、70/30、40/60 和 20/80 的共混物的羰基吸收谱带。 1752cm^{-1} 是 CDA 的酯基中羰基的伸缩振动频率, 未发生迁移。 1677cm^{-1} 是 PVP 含量为 60% 时其分子链五元环上的羰基伸缩振动频率, 当 PVP 含量降至 30% 时, 其羰基振动频率降为 1672cm^{-1} , 向低频方向迁移 5cm^{-1} 。以上实验结

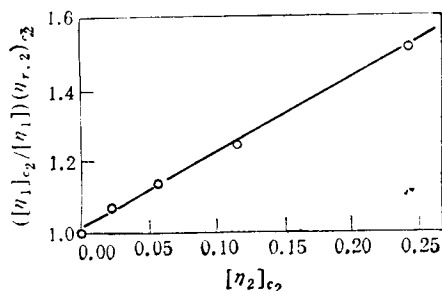


Fig. 3 Plot of $([\eta_1]_{C_2}/[\eta_1]) \cdot (\eta_{r,2})_{C_2}$ versus $[\eta_2]C_2$

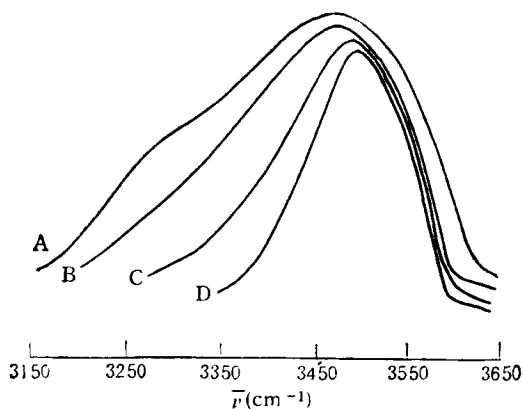


Fig. 4 FTIR spectra of CDA/PVP blends in the range of 3150–3650 cm^{-1}

	CDA/PVP (wt%)	Peak of -OH of CDA (cm^{-1})
A	20/80	3460
B	40/60	3467
C	70/30	3481
D	100/0	3490

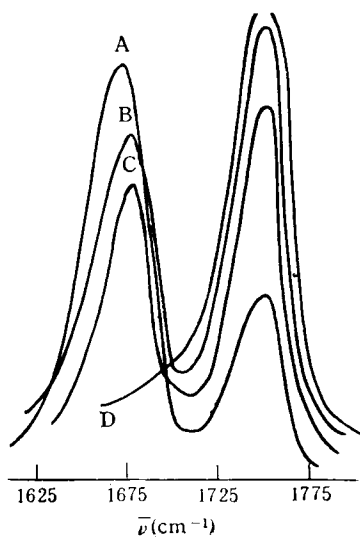


Fig. 5 FTIR spectra of CDA/PVP blends in the range of 1625–1775 cm^{-1}

CDA/PVP (wt%)	Peak of $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ of PVP (cm^{-1})	Peak of $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ of CDA (cm^{-1})
A 70/30	1672	1752
B 40/60	1677	1752
C 20/80	1678	1752
D 100/0	—	1752

果说明 CDA 的羟基和 PVP 的羰基间有氢键生成。形成氢键后, CDA 的羟基和 PVP 的羰基上的电子云密度发生转移, 从而使振动能降低, 吸收峰的振动频率向低频方向迁移。

氢键越强, 相关吸收峰的频率向低温方向的迁移幅度也越大。以上 FTIR 的实验结果证明 CDA 和 PVP 间的特殊相互作用是由 CDA 的羟基和 PVP 的羰基间形成的氢键引起的。

参 考 文 献

- [1] 殷敬华, 庞德仁, 阎春珍. 高分子学报, 1994, (4): 472
- [2] Singh Y P, Singh R P, *Eur Polym J*, 1983, 19: 535
- [3] Krigbaum, W, Wall F T, *J Polym Sci*, 1950, 5: 505
- [4] Lecourtier J, Lafuma F, Quivor L. *Eur Poly J*, 1982, 18: 241

INVESTIGATION OF SPECIFIC INTERACTION FOR MISCIBLE CELLULOSE DIACETATE/POLY (VINYL PYRROLIDONE)

YIN Jinghua, PANG Deren, YAN Chunzhen

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied
Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The absolute viscosity and the intrinsic viscosity were measured for CDA/PVP solutions. The experimental results suggested that molecular chains of CDA and PVP were strongly associated together. FTIR was used to investigate on the nature of the association of molecular chains of CDA and PVP. Hydrogen bonds were formed between hydroxy groups of CDA and carbonyl groups of PVP. The miscibility of CDA with PVP were introduced by the specific interaction of hydrogen bonds.

Key words Cellulose diacetate, Poly (vinyl pyrrolidone), Miscibility, Specific interaction