

醋酸纤维素 / 聚乙烯基吡咯烷酮共混体系的 相容性研究(I)*

殷敬华 庞德仁 阎春珍

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

摘 要

用 DSC, DMTA 研究了醋酸纤维素(CDA), 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP) 及 CDA/PVP 共混体系的玻璃化转变行为. 用精密量热法测定了该体系的混合热焓. 结果表明: 共混体系只存在一个玻璃化转变温度 (T_g), 其值随共混组成的变化而改变; 共混体系的混合热焓为负值, 其绝对值随组成中 PVP 含量的增加而减少. 力学性能研究表明, 共混体系具有协同效应. 上述试验结果证明, CDA 和 PVP 是一对相容性高聚物.

关键词 醋酸纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、共混物、相容性、混合热焓

至今为止, 有文献报道用纤维素衍生物与 PVP 共混制备膜材料^[1-4], 得出的结论皆为两组分不具有相容性. 本工作用溶液浇铸法制备了 CDA/PVP 共混物. 用 DSC 和 DMTA 研究共混体系的玻璃化转变行为. 用精密量热法测定共混物的混合热焓. 并测定了该体系的力学性能. 对 CDA 和 PVP 的相容问题进行了深入探讨.

实 验 部 分

1. 材料和样品制备

CDA 是意大利 NOVACETA 产品, 乙酰基含量为 40.5%, 取代度 $DS=2.5$, 粘均分子量为 10^5 .

PVP 是 SERVA 公司产品, $M_n = 4.9 \times 10^3$, $M_w = 7.4 \times 10^3$.

共混样品用溶液浇铸法制备. 溶剂为丙酮和乙醇的混合物(体积比 8:1). 浇铸溶液的浓度为 5—6% W/V. 浇铸模板为玻璃平板. 溶液浇铸在玻璃平板上后, 移至带强制通风的烘箱中. 等溶剂基本挥发后, 再将样品移到真空烘箱中放置 72 小时以上至恒重, 然后贮存在真空干燥器中.

2. 共混样品透明性和热稳定性考察

用带加热平台的光学显微镜观察共混物的透明性和加热过程中的相分离情况. 仪器为 METTLET FP52 型光学显微镜.

* 1992 年 10 月 17 日收到; 国家自然科学基金资助项目

3. 玻璃化转变温度的测定

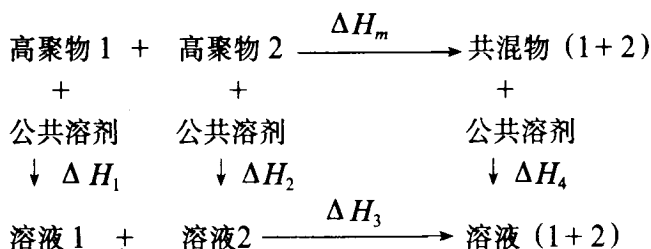
CDA、PVP 及其共混物的 T_g 用 DSC 和 DMTA 测定. DSC 测试仪器为 PERKIN ELMER DSC-7 型. 样品重量约 20mg. 为避免痕量水或溶剂的影响, 从第二次升温得到的热谱图上用中点法^[5]取 T_g . 升温速率为 10K/分, 降温速率为 20K/分. DMTA 试验仪器为 Polymer Laboratories 粘弹谱仪. 振动频率为 3Hz, 加热速率为 3K/分.

4. 力学性能测试

力学性能试验在 1121 型 INSTRON 材料试验机上进行. 从溶液浇铸的样品上裁制哑铃状标准试片. 试验前, 试片置于 60℃ 的真空烘箱中干燥 24 小时以上. 为避免样品在空气中吸湿造成实验误差, 试验在干燥的氮气气氛中进行.

5. 共混物混合热焓的测定

本工作采用间接法测定该体系的混合热焓. 即首先测定共混组分及共混物在公共溶剂中的溶解热及两组分溶液的混合热, 然后用 Hess 定律计算混合热焓^[6-8].



混合热焓则为:

$$\Delta H_m = W_1 \Delta H_1 + W_2 \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 \quad (1)$$

共混组分及其共混物的溶解热用 SETARAM C80 量热计测定. 测试温度为 24.5℃, 公共溶剂为丙酮与乙醇混合溶剂(体积为 8:1). 溶解热的测试误差小于 5%. 每个试验重复 4 次, 取平均值作为测定值.

结 果 和 讨 论

共混样品是否具有透明性通常作为判断共混组分是否相容的初步证据. 试验结果表明, 在 CDA/PVP = 95/5 至 50/50(重量分数)组成范围内得到的浇铸样品皆具有光学透明性. 用放大 100 倍的光学显微镜观察也未发现有相分离存在. 一般认为如两种聚合物的折射指数之差小于 0.005 至 0.01, 其散射光可忽略不计, 不管二者是否相容, 共混物都具有透明性^[9]. CDA 的折射指数为 1.47—1.48, PVP 的折射指数为 1.53^[10], 二者之差为 0.05—0.06, 远大于以上极限值. 因此 CDA 和 PVP 可认为是相容的. 把共混物放在光学显微镜的加热平台中升温到 230℃ 以上, 样品逐渐变黄, 但仍保持透明性. 说明共混物在共混组分热老化破坏之前未产生相分离.

图 1 为不同组成的 CDA/PVP 共混体系的 DSC 热谱图. 在所有组成范围内, 共混

物只出现一个玻璃化转变区,并位于纯 CDA 和 PVP 的玻璃化转变区之间,该实验现象为证实 CDA 和 PVP 具有相容性提供了直接的实验证据^[11].

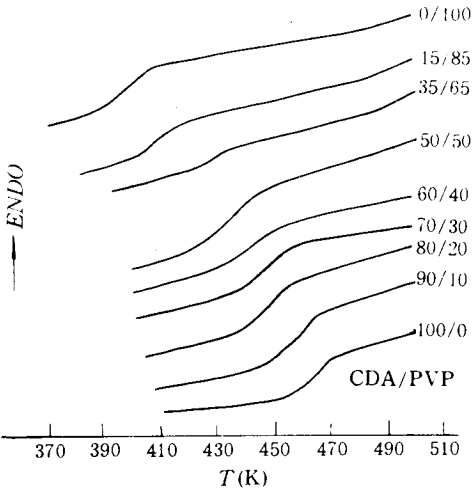


Fig. 1 DSC curves of CDA/PVP blends, number denotes the weight percent of CDA/PVP

共混物的 T_g 随组成的变化如图2所示.其中A为实际测定值,B为按组成计算的算术平均值,C是根据Fox方程^[12]得到的计算值.Fox方程为:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} \tag{2}$$

上式中 T_g 为共混物的玻璃化转变温度, W_i 是组分的重量分数, T_{gi} 是组分的玻璃化转变温度.

由图2可见,共混物 T_g 的测定值高于用Fox方程计算的理论值.Fox方程是在假设共混组分在分子链段水平上无规混合而建立的,其间只考虑范德华力,不考虑不同分子链段间的特殊相互作用.共混物的 T_g 测定值与理论计算值的正偏差表明CDA和PVP分子链段间存在某种特殊相互作用,使分子链段的运动受阻.关于这种特殊相互作用的存在及其类型将在另一篇文章中详细讨论.

考虑到用DSC测定聚合物的 T_g 的灵敏度比动态力学方法低,我们又用DMTA进一步研究了该体系的动态力学松弛行为.图3为CDA及其与PVP的共混物的粘弹谱图.共混物都只出现一个损耗峰,其位置随PVP含量的增加向低温方向迁移.虽然DMTA的测定值比DSC的测定值高,但 T_g 的唯一性及变化趋势二者完全一致.再次证实CDA和PVP是相容的.图3还显示,共混物损耗峰的峰形及峰宽与纯CDA的损耗峰基本相同,间接的反映该体系有着较高的相均一性.

CDA/PVP共混物的拉伸模量和抗张强度与共混组成的关系见图4.在PVP含量为5%左右时,模量和强度均出现极大值.由于用溶液浇铸法直接制备PVP含量大于50%的试片比较困难,未得到相应的力学性能数据.用模压法制备的纯PVP试片,其拉伸模量小于 2×10^3 MPa,抗张强度小于40MPa.以纯CDA和PVP的拉伸模量和

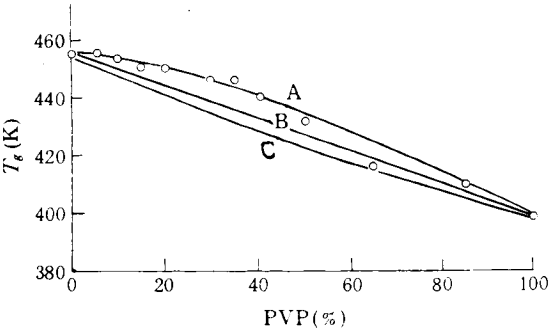


Fig. 2 Dependence of T_g on the content of PVP in blends

A: Experimental T_g B: Weight of average T_g C: Fox equation T_g

抗张强度为依据, 按共混物的组成计算了相应的模量和强度算术平均值, 发现计算值比实测值要小得多. 表明 CDA/PVP 共混体系的力学性能存在协同效应. 为证实 CDA 和 PVP 相容提供了又一例证.

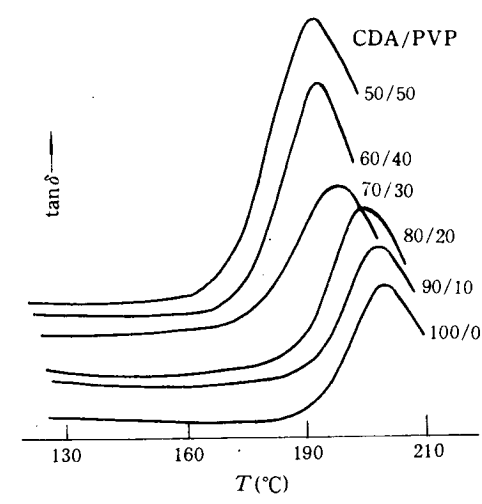


Fig. 3 Temperature dependence of the mechanical loss $\tan \delta$ of CDA/PVP blends

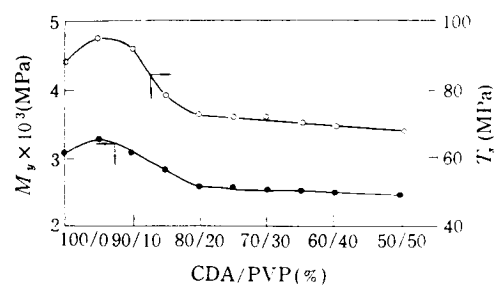


Fig. 4 Young Modulus M_y and tensile strengths T_s of CDA/PVP blends as a function of the composition

证明高聚物共混物具有相容性的最直接、最明确的证据是共混体系的混合自由能 ΔG_m 小于 0. 其表达式为:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

(3)

对聚合物共混物来说, 由于混合熵项 ΔS_m 很小, 满足 $\Delta G_m < 0$ 的唯一条件是 $\Delta H_m < 0$. 表 1 为用精密量热计在 24.5℃ 测定的共混组分及其混合溶液的溶解热、混合热, 共混物的溶解热以及用 Hess 循环计算的不同组成的 CDA/PVP 体系的共混热焓. 从表 1 看到, 在整个组成范围内, ΔH_m 均 < 0 , 根据式 (3), 则 ΔG_m 也必定 < 0 . 该试验结果为证明 CDA 和 PVP 具有互容性提供了最绝对的证据. 从表 1 中还看到, ΔH_m 和 PVP 互容的程度随 CDA 含量的增加而增大. 该实验现象的理论解释将在即将发表的论文中给出.

Tab. 1 Solving and mixing heats of non-blended and blended materials of CDA, PVP and CDA /PVP blends; mixing enthalpy of blends calculated by Hess's law

CDA / PVP (wt)	$W_1\Delta H_1 + W_2\Delta H_2 + \Delta H_3$ (mJ / mg)	ΔH_4 (mJ/mg)	ΔH_m (J/g)
90/10	-38.3	-35.7	-2.6
65/35	-35.5	-33.2	-2.3
40/60	-26.0	-24.6	-1.4
15/85	-22.2	-21.7	-0.5

关于CDA和PVP的相容性, 本工作得到了和乞今文献报道^{[1]—[4]}不同的结论. 这主要是由于采用了分子量较小的PVP, 取代度合适的CDA. 另外还采用了独特的制样方法, 如采用混合溶剂和溶剂的挥发速度快等. 由于PVP是一种水溶性高聚物, 具有相容性的CDA/PVP共混物作为膜材料有较大的应用价值.

参 考 文 献

- [1] Kozakiewicz, J., Maginess, J. E., *J. Polym. Sci.*, **1987**, 34, 1109
- [2] Kurokawa, Y., Ueno, K., Yui, N., *J. Colloid Interface.*, **1980**, 74, 561
- [3] Shuey, F., *U. S. Pat.*, 3847822
- [4] Schultz, S., Field, N. D., "Development of desulination membrane", U. S. Office Saline Water, Technical Report, **1985**, P. 109
- [5] Schultz, A. R., Young, A. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 1677
- [6] Karasz, F. E., Bair, H. E., O'Reilly, J. M., *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 4068
- [7] Karasz, F. E., MacKnight, W., *J. Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 409
- [8] Shoji, I., Akihiko, K., Toshio, H., *Polym. J.*, **1971**, 2(5), 640
- [9] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer-Handbook", 2nd Ed. Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, **1975**
- [10] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer-Handbook", 2nd Ed. Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, **1975**, P.III—211
- [11] Olabisi, O., Robeson, L. M., Shaw, T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academia Press, New York, **1979**
- [12] Fox, T. G., *Bul. Am. Phys. Soc.*, **1956**, 1, 123

MISCIBILITY INVESTIGATION OF CELLULOSE DIACETATE WITH POLY (VINYL PYRROLIDONE)

YIN Jinghua, PAN Deren, YAN Chunzhen

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The phase behaviour and glass transition temperature of cellulose diacetate (CDA)/poly (vinyl pyrrolidone)(PVP) blends were extensively investigated by OM, DSC and DMTA. Transparency films were observed in the composition range of CDA/PVP = 100/0 to 50/50 (by wt.) No any phase separation was found up to the degradation temperature of blending components. A single and composition dependence T_g was obtained in all the range of blending compositions. And a synergism for mechanical properties of CDA/PVP blends was also found. The mixing enthalpy of this blending system was determined and calculated by using the calorimetry and the Hess law. Negative and composition dependent mixing enthalpy was found. All the above experimental results strongly suggest that CDA and PVP are miscible.

Key words Cellulose diacetate, Poly(vinyl pyrrolidone), Miscibility, Phase behaviour