

聚己内酯-聚碳酸酯共混体系相互作用的研究*

罗传秋 郑静怡 王盈康

(北京大学化学系)

均聚物——均聚物的共混物组份间的相容性对加工成型及产品的性能有相当大的影响。测定两种聚合物之间的热力学相互作用参数对于理解共混体系的相容性十分重要。通常测定非晶相聚合物之间相互作用参数的方法有蒸汽吸附法^[1]；气液色谱法^[2-4]及小角中子散射法^[5]。如果共混物的组份中有一组份是结晶的，则可在晶相的熔点以上，使共混物处于非晶状态，用反气相色谱法测定体系的相互作用参数^[6]；对此类共混物亦可用差示扫描量热法测定结晶组份熔点下降，推算出体系的相互作用参数^[7]。本文的工作就是利用反气相色谱法和差示扫描量热法测定聚己内酯-聚碳酸酯共混体系的相互作用参数。

用反气相色谱法 (IGC) 测定不同温度探针分子在聚合物固定液中的保留时间 t_R ，并换算为比保留体积 V_g ，从而求得相互作用参数 χ 。

据色谱理论，比保留体积 V_g 的计算公式如下：

$$V_g = jV'_R \cdot 273/W_p T_c \quad (1)$$

公式(1)中，校正保留体积 $V'_R = u \cdot t_R$ ， $t'_R = t_R - t_M$ 。 W_p 为色谱柱内担体所涂的聚合物的重量， T_c 为柱室温度， j 为色谱柱内压力降落校正因子， u 为柱室温度 T_c 时载气流速， t_R 和 t_M 分别为探针分子和空气的保留时间。

本工作以苯做探针，它与聚己内酯 (PCL)、聚碳酸酯 (PC)、PCL-PC 混合物之间的相互作用参数 χ_{1i} 计算公式如下：

$$\chi_{1i} = \ln \frac{RTv_p}{P_1^0 V_1 V_g} - \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_p v_p}\right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2)$$

公式(2)中 v_p 为聚合物的比体积， \bar{M}_p 为聚合物的平均分子量， V_1 为探针分子的摩尔体积， P_1^0 为探针分子的饱和蒸汽压， B_{11} 为探针分子的第二维利系数。 χ 的角标中的 i 为 2 时代表探针与 PCL 的相互作用参数， i 为 3 时代表探针与 PC 的相互作用参数。

PCL 与 PC 之间的相互作用参数 χ_{23} 的计算公式如下：

$$\chi_{23} = \frac{V_2}{V_1 \phi_2 \phi_3} [\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_3 - \chi_{1(23)}] \quad (3)$$

公式(3)中 V_2 为 PCL 的链节的摩尔体积， ϕ_2 和 ϕ_3 为 PCL 和 PC 的体积分数。

Nishi 和 Wang 应用 Flory-Huggins 格子理论，推导出热力学上相混的两个聚合物体系中，可结晶的聚合物的熔点 T_m 随着非晶组份的混入而下降的关系式及其与两种聚合物间的相互作用参数的关系式^[7]：

* 1984年8月16日收到。

$$T_m^0 - T_m = -T_m^0(V_2/\Delta H_2)B\phi_3^2 \quad (4)$$

$$B = RT(\chi_{23}/V_3) \quad (5)$$

公式(4)中 T_m^0 为纯 PCL 的熔点, T_m 为 PCL-PC 共混物中 PCL 的熔点, T_m^0 和 T_m 是用差示扫描量热法 (DSC) 测定的。 ΔH 为纯 PCL 的结晶克分子熔融热 (3693.6cal/mol)。 以 $(T_m^0 - T_m)/\phi_3$ 对 ϕ_3 作图, 可得到截距为零的直线, 由该直线的斜率可求得 B , 将 B 值代入公式(5)中可求得 χ_{23} 。 式(5)中, T 为选定的高于结晶组份的熔点的温度 (本工作选择 70°C), V_3 为 PC 的链节摩尔体积。

1. IGC 实验条件 102G 型气相层析仪 (上海分析仪器厂), $\phi 3 \times 1000$ 不锈钢柱, 热导池检测器。 聚合物固定液用四氢呋喃溶解后涂于 60—80 目 101 白色担体, 液担比为 6%。

2. DSC 实验条件 DT-30 系列热分析仪岛津产品, 升温速度 10°C/min, 量程范围 ± 20 mJ/sec, 走纸速度 10 mm/min。 聚合物用四氢呋喃溶解后成膜, 膜经真空干燥。

3. 样品数据 PCL (美) $M_w = 6.4 \times 10^4$, $\rho = 1.15490$ (g/ml); PC (德) $M_w = 5.6 \times 10^4$, $\rho = 1.20034$ (g/ml) 分子量由粘度法测定, PCL 以二氯甲烷为溶剂, PC 以苯为溶剂。 密度由悬浮法测定, 以不同比例的甘油和水为悬浮剂。

4. 70°C 时探针分子苯的饱和蒸汽压、第二维利系数可由手册中查得^[8,9]。

由 DSC 测得 PCL 的熔点为 63.5°C, 在 70°C 时, PCL 为非晶熔体, 因此在 70°C 测定各混合试样的比保留体积, 并从而算出不同配比的 PCL-PC 体系的 χ_{23} 数据 (见表 1)。

表 1 各种比例 PCL-PC 的相互作用参数*

PCL/PC	χ_{12}	χ_{13}	$\chi_{1(23)}$	χ_{23}
94/6	0.296	0.713	0.351	-0.662
80/20	0.296	0.713	0.450	-0.545
70/30	0.296	0.713	0.496	-0.441
50/50	0.296	0.713	0.628	-0.595
30/70	0.296	0.713	0.735	-0.822

* 苯为探针, 70°C。 χ_{12} 、 χ_{13} 、 $\chi_{1(23)}$ 分别为苯与纯 PCL、纯 PC、PCL-PC 的相互作用参数。

从表 1 可得 $(\overline{\chi_{23}^2})^{1/2} = -0.626 (\pm 0.127)$, 可见对各种比例 PCL-PC, 在 70°C 时 χ_{23} 均为负值, 说明在 PCL 和 PC 之间确实存在着使该相容体系稳定的相互作用能。 这个结果和 Cruz 等关于该体系在各种比例都是相容的^[10] 结论是一致的。 而且, Coleman 等^[11] 用 FTIR 研究 PCL-PC 共混体系, 观察到 PCL 和 PC 的羰基伸缩振动谱带的位置 $\bar{\nu}_i(C=O)$ 确实发生位移, 证实了非晶相 PCL-PC 体系中, 确实存在着分子间的特殊相互作用。

为了验证反气相色谱法所得相互作用参数 χ_{23} 的正确性, 我们用 DSC 法测定了不同比例 (95/5, 90/10, 85/5, 80/20, 70/30, 50/50) PCL-PC 共混物中 PCL 的结晶熔点, 并以 $(T_m^0 - T_m)/\phi_3$ 对 ϕ_3 作图 (图 1) 得一直线, 其截距为零, 由其斜率求得 B 值为

$-2.518\text{cal}/\text{cm}^3$, 从而由公式(5)算出 70°C 时 $\chi_{23} = -0.705$, 这和 IGC 法所得结果 χ_2^3 的均方根值 $-0.623(\pm 0.127)$ 是相近的。

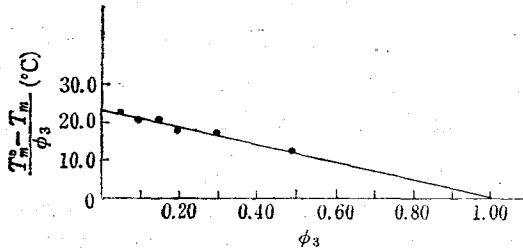


图1 $\frac{T_m^0 - T_m}{\phi_3}$ 与 ϕ_3 的关系

参 考 文 献

- [1] Kwei, T. K.; Nishi, T. and Roberts, R. F., *Macromolecules*, 1974, 7, 667.
- [2] Olabisi, O., *Macromolecules*, 1975, 8, 316.
- [3] Su, C. S. and Patterson, D., *Macromolecules*, 1977, 10, 708.
- [4] Desphande, D. D., Patterson, D.; Schreiber, H. P. and Su, C. S., *Macromolecules*, 1974, 7, 530.
- [5] Kruse, W. A., Kirste, R. G., Haas, J., Schmitt, B. J. and Stein, D. J., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 1145.
- [6] Elorza, J. M., Fernandez-Berridi, M. J., Irwin, J. J. and Guzman, G. M., *Prep of IUPAC 28th Macromolecular Symposium*, 1982, Amherst, p. 683.
- [7] Nishi, T. and Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [8] Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics", 1974—1975, 55th, D-175.
- [9] Zwolinshi, J. B., "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds," 1972, Vol. 11, Table h,
- [10] Cruz, C. A., Paul, D. R. and Barlow, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 589.
- [11] Varnell, D. F., Runt, J. P. and Coleman, M., *Polym. Bull* 1982, (8), 219.

STUDY OF INTERACTION FOR POLY-(ϵ -CAPROLACTONE)- POLY-CARBONATE BLEND SYSTEM

LUO Chuanqiu, ZHENG Jingyi and WANG Yingkang
(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The interaction parameter χ for poly-(ϵ -caprolactone)-polycarbonate blends containing 95—30% PCL has been measured by inverse gas chromatographic procedure. The similar reasonable value of χ was also obtained from the slope of the plot of $(T_m^0 - T_m) / \phi_3$ versus ϕ_3 by DSC. The negative values of the determined χ for the blends indicate that significant intermolecular interactions exist between the components of the mixtures and contribute to the compatibility of these blends.