

聚环氧乙烷 (PEO) 与聚醋酸乙烯酯 (PVA) 的共混研究*

王盈康 杨 扬 冉瑞成

(北京大学化学系, 北京)

摘 要

动态力学谱研究表明熔融共混 PVA/PEO 体系的无定形态中存在着纯 PEO 及 PVA/PEO 的相容或部分相容相。相容或部分相容相的 T_g 随共混物组成的变化远高于按照 FOX 方程的计算值。用结晶和分子间相互作用解释了这种对 FOX 方程的偏离。应用 FTIR 差示光谱技术对 PVA/PEO 共混物和 PVA/DGDE 浓溶液的研究证实了 PVA 分子链上酯基和 PEO 分子链存在着强的相互作用。

对于非晶/非晶聚合物共混的研究已有许多, 但对非晶/可结晶聚合物共混的研究却少得多。Bohn^[1] 从热力学出发, 认为可结晶聚合物除非和其它聚合物生成共晶, 则是不可能相容的。但 1968 年后, 陆续报道了一些可结晶的聚合物与其它聚合物的共混物在无定形态可能相容或有条件地相容。例如聚偏氟乙烯/聚醋酸乙烯, 聚己内酯/聚氯乙烯, 全同聚苯乙烯/聚苯醚, 聚偏氯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯及聚酯/聚碳酸酯等。Sanchez^[2] 曾根据溶度参数方法和 Flory 理论预言 PEO/PVA 可以形成相容共混物。Elorza 等^[3] 报道了用反相色谱法测定了重量比为 50/50 的 PEO/PVA 在 100℃ 的相互作用参数为 -0.538。但这个体系的相容性还没有在实验上得到证实。

本文用扭摆分析仪 (TPA) 测定不同组成比例的 PEO/PVA 共混试样的动态力学温度谱, 分析了 PEO 和 PVA 在无定形相的相容性; 并应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究了导致相容性的分子间相互作用。

实 验 部 分

1. 共混试样制备

PVA 系北京有机化工厂产品, 分子量 146,000。

PEO 为美国 Du Pont 公司产品, $\bar{M}_w$ 为 300,000。

按不同的重量百分比制备 PEO/PVA 的二氯乙烷溶液 (浓度为 5%), 倒入玻璃板的铸模中, 待二氯乙烷缓慢挥发后, 混合物薄膜移入真空干燥箱中干燥一周以上。由溶液

* 本文主要内容曾在全国高分子学术论文报告会(1983年11月, 杭州)上宣读。本刊于1984年2月22日收到。

的量来控制薄膜厚度, TPA 所用薄膜厚约 0.3mm, FTIR 所用薄膜厚度控制在最强谱带的吸光度小于 1.2。将上述薄膜置于 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中使试样熔融, 15 分钟后将试样移至室温进行退火或立即投入液氮中淬火。淬火试样从液氮中取出后应立即移至已经用液氮冷却了的 TPA 试样夹中, 并立即开始测试。

2. 扭摆分析

用自制扭摆分析仪测定共混试样的剪切模量 G' 和内耗的对数减量 Δ 。自由摆动频率为 1—5Cps(在玻璃化转变区附近约为 1Cps), 用斜坡电压发生器控制升温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3. DSC 测定

用日本岛津 DT-30 的 DSC 分析仪测定 PEO 的熔点和熔融热。试样用量 $\sim 6\text{mg}$ 。升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 灵敏度为 $20\text{mJ}/\text{sec}$., 温度经纯钢校正过。

4. FTIR 光谱

用 Nicolet 7199B 型 FTIR 仪测定试样薄膜的红外光谱 ($4000-400\text{cm}^{-1}$), 扫描次数为 32 次, 分辨率为 1cm^{-1} , 频率经 He-Ne 激光为内参校正过。用差示光谱技术从共混物的光谱上减去纯组分的光谱, 所用差示光谱再和另一纯组分的光谱进行比较。

为了验证 PEO 和 PVA 分子间相互作用在 FTIR 谱图上引起的谱带位置移动和形状及吸光度的改变, 我们还将 PVA 溶于结构与 PEO 近似的溶剂二乙二醇双甲醚 (DGDE) 中, 制成重量百分浓度约为 50% 的浓溶液。绘制此溶液的光谱并应用差示光谱技术从此光谱中减去纯溶剂的光谱, 所得差示光谱再和纯 PVA 光谱进行比较。

结果和讨论

1. 动态力学性能

PEO 的动态力学性能和薄膜的制备方式、热历史均有密切关系。溶液浇铸的 PEO 薄膜, 熔融后退火及液氮淬火样品的 T_g 和单位重量的熔融峰面积的相对值列于表 1。从表 1 可见: 不同制样方式及热历史对 T_g 的影响主要是由结晶度的不同所造成的。结晶过程所加在无定形分子链上的应力可使其 T_g 升高; 同时, 规整性越高, 各微晶之间无定形链段的运动受阻就越大, 其转变温度就越高。表 1 中淬火样品仍呈现相当的结晶度, 可能是由于试样较厚, 而 PEO 结晶速度又极快^[4], 在 DSC 升温过程中结晶所致。

图 1(a) 为不同组成的 PEO/PVA 的熔融退火共混物的 $G'-T$ 曲线, 图 1(b) 为它们对应的 $\Delta-T$ 曲线。

从图 1 可见, PEO/PVA 熔融退火的共混物具有两个玻璃化转变。其中一个位于 $\sim 55^\circ\text{C}$ 处, 并且不随共混物的组成而改变。这个转变峰很弱, 以“肩”的形式出现, 当 PEO 含量低于 50% 时, 基本上很难觉察出来; 只有 PEO 含量高于 50% 后, 才以“肩部”形式出现, 并且 PEO 含量越高, 越明显。这个转变显然可以归属为 PEO 微晶内或微晶之间的无定形链段的运动。此外, 即使考虑到共混物组成中 PEO 所占的比例, 共混物中 PEO T_g 峰的高度仍然比未共混者低得多。而热分析结果表明, 共混物中 PEO 的结晶度, 基本上随组成比例的变化而线性变化^[4]。因此, 在共混物的无定形相中, 只有很少一部分 PEO 以单独的无定形相存在, 而大部分非晶 PEO 链段与 PVA 链段相容共混组成非晶

表 1 制膜方式对 PEO 的 T_g 和结晶度 X_c 的影响

制 膜 方 式	淬 火	退 火	溶 液 浇 铸
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-62	-55	-41
$H_M(\text{J/g})$	90.9	105.5	141.0
$X_c(\%)$	45.8	53.7	71.7

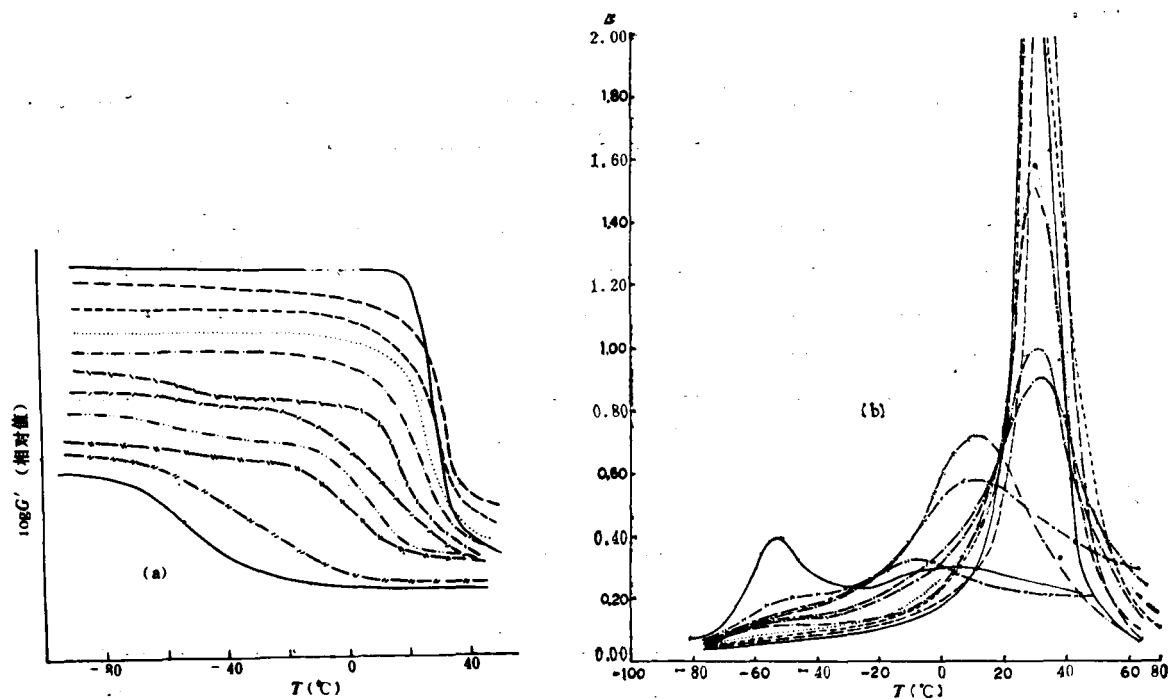


图 1 PEO/PVA 共混物的动态力学温度谱

(a) $\log G'-T$ 谱 (b) $\Delta T-T$ 谱
 PEO/PVA = 100/0——, 90/10———, 80/20———
 70/30———, 60/40———, 50/50———
 40/60———, 30/70———, 10/90———
 0/100——

相。

另一个玻璃化转变峰和共混物组成的关系则比较复杂：当 PEO 含量低于 50% 时，该峰位置基本上和纯 PVA 的 T_g (30°C) 相同，甚至还稍高一点 (PEO 为 10—20% 时)，峰的宽度随 PEO 含量增加而稍有增加。但当 PEO 含量高于 50% 时，随着 PEO 含量增加，这个 T_g 峰逐渐向低温方向移动，说明这个 T_g 峰是和无定形相中分子链水平上相混容的 PEO/PVA 相联系的。这时，无定形相中 PEO 和 PVA 分子链段的共同或协同运动是共混物发生玻璃化转变的根源。然而，我们可以看到：随着 PEO 含量的增加，这个 T_g 峰的宽度也越来越大，说明在这无定形相中；除了分子链段间的相容外，还可能同时存在着组成上的各种微小的局部不均匀性。这种微小的局部不均匀性可能和 PEO 从

熔体中结晶出来的过程有关。以这个 T_g 对共混物的组成作图, 如图 2 所示。可以看出实际体系的 T_g -组成曲线远远在按照 Fox 方程 $\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$ 计算所得的曲线上

方。Nishi 等^[5] 在研究 PVF₂/PMMA 及 Robeson^[6] 在研究 PBT 和双酚 A 型聚羟基醚时都发现与上述类似的 T_g 偏离现象。他们将这种现象归因于低 T_g 的可结晶组分从相容的共混物中析出结晶因而留下的无定形相中含有比原比例更多的高 T_g 组分所致。而 Akiyama 等^[7] 在研究聚硝酸纤维素和 PVA 或 EVA 树脂共混物时及 Smith^[8] 等研究 PEO 和聚丙烯酸的共混物时也发现了 T_g 随共混物组成变化时产生极大值的现象。他们将此现象归因于共混体系中两种组份之间存在很强的分子间相互作用的缘故。

为了估计这两种作用对 PEO/PVA 体系的 T_g 高于理论值的影响, 我们比较了 PEO 含量为 30% 的共混物的退火与淬火试样的动态力学试验结果。其 $\Delta \sim T$ 谱 (图 3) 表明: 在淬火试样中, 存在一个较低温的内耗峰 (肩) 和一个温度较高的峰。后一个峰可能是温度升到前一个峰温度以上, PEO 开始结晶, 改变了无定形相中的配比所造成的。将此试样升温至 PEO 的熔点以上再缓慢冷却退火后再重新测定 $\Delta \sim T$ 谱, 低温的肩就消失了, 而且高温的 T_g 移至更高温度处, 这就说明在 PEO 总含量较低的情况下, 除了分子间相互作用外, PEO 结晶析出改变了无定形相的组成确是使 T_g 升高的因素之一。

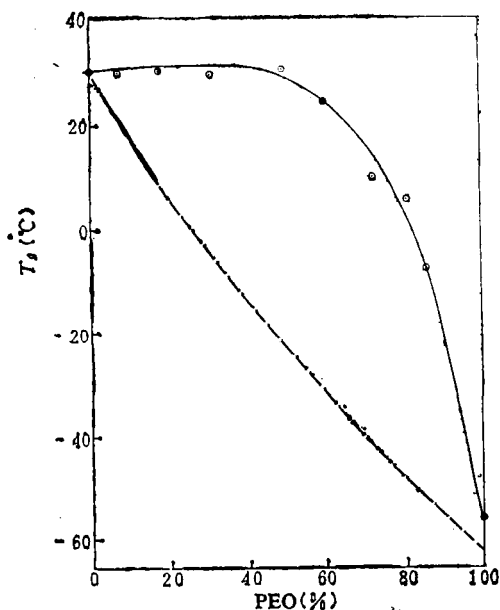


图 2 共混物组成- T_g 关系。
实验值——, 按 Fox 方程计算值----

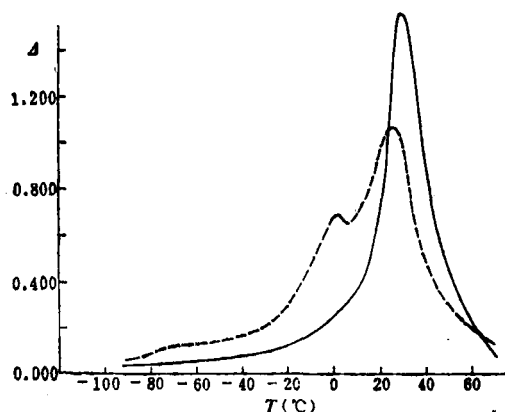


图 3 PEO/PVA 为 30/70 的熔融淬火(----)与退火(——)共混物的 Δ - T 曲线

2. FTIR 差示光谱分析

我们认为 PEO 和 PVA 分子间较强的相互作用可能是使共混体系中两组分在分子链段水平上相容的动力并使其 T_g 升高的另一原因。为了证实和表征这种相互作用的存在, 我们用 FTIR 测定了纯 PEO, PVA 及 PEO/PVA 分别为 30/70 和 70/30 共混物的

熔融退火试样的红外光谱。图 4(a)、(b) 和 (c) 分别为纯 PVA_c、含 30% 和 70% PEO 共混物的 >C=O 伸缩振动谱带。由图可见: PVA 和 PEO 共混后, $\nu_{\text{C=O}}$ 位置并没有变化 (1740 cm^{-1}), 但谱带形状却变窄了许多, 其半高宽从大约 44 cm^{-1} 变为约 23 cm^{-1} 。这种 >C=O 伸缩振动谱带变窄的现象在 PVA 和聚氯乙烯的无规共聚中也曾观察到^[9]。

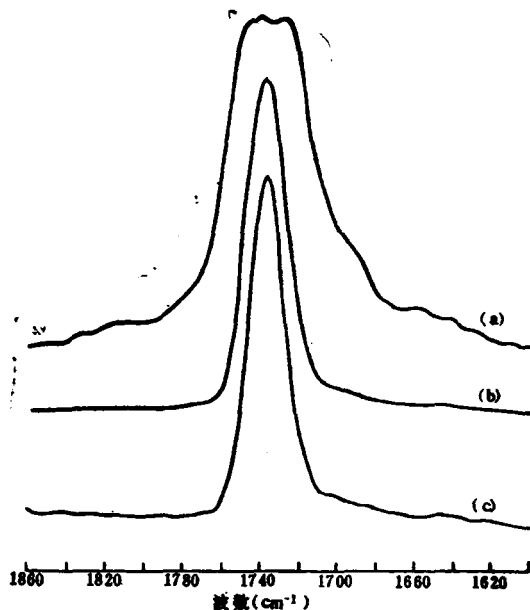
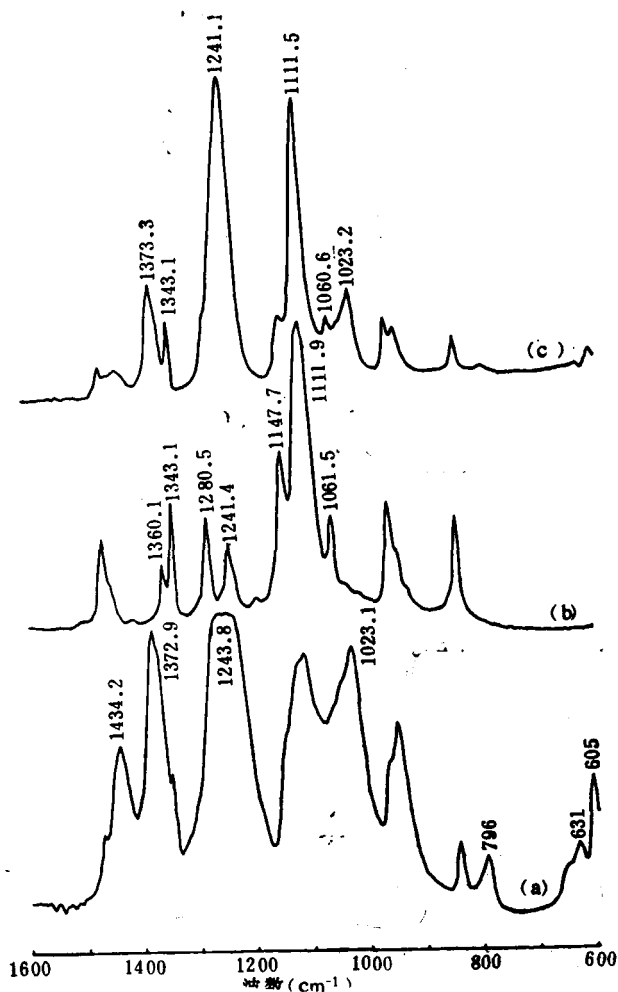


图 4 >C=O 伸缩振动谱带。

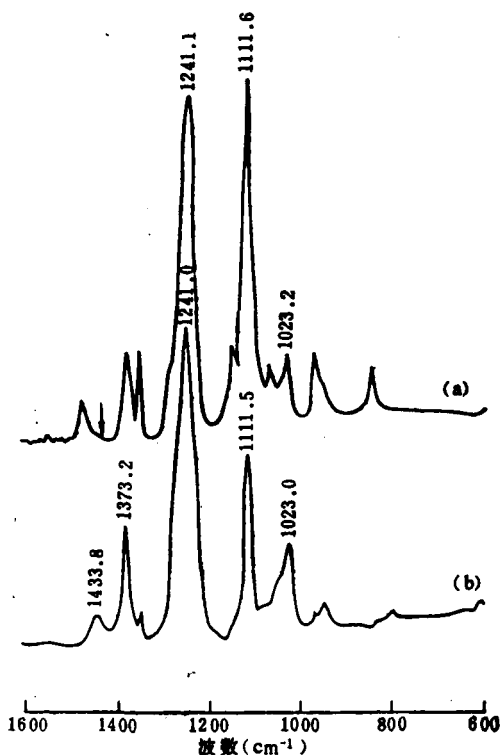
a. 纯 PVA b. PEO/PVA = 30/70 c. PEO/PVA = 70/30

图 5(a)、(b) 和 (c) 分别为纯 PVA、纯 PEO 和 PEO/PVA = 30/70 的共混物在 1600 至 600 cm^{-1} 范围的谱图。图 6 为它们的差示光谱: 6(a) 为图 5(c) 减去 5(a), 即共混试样减去纯 PVA 组分所得的差示光谱。相减时将 PVA 的 1435 cm^{-1} 、 796 cm^{-1} 、 631 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 的谱带减至基线为标准。所得差示光谱图 6(a) 和图 5(b) 比较可以发现: 首先, 6(a) 中 1241.1 cm^{-1} 处的谱带比纯 PEO 的对应谱带增强了许多, 可以认为, 这是由于共混

物中 PVA 组分的一 $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{O}-\text{CH}$ 基团中 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 的伸缩振动谱带 (1241.1 cm^{-1}) 的形状、位置和吸光度发生了很大变化的缘故。这条谱带和纯 PVA 的对应谱带相比, 其位置从 1243.8 cm^{-1} 移至 1241.1 cm^{-1} , 而且谱带形状大大变窄, 吸光度也大大增强。其次, PEO 与 PVA 共混后, $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动谱带 (1111.9 cm^{-1}) 的吸光度大大增强了, 第三点差异是和纯 PEO 谱图相比, 图 6(a) 中增加了 1023.2 cm^{-1} 和 1373.3 cm^{-1} 处两条谱带。显然这是 PVA_c 中酯基的一 $\text{O}-\text{CH}-$ 伸缩振动和甲基的变形振动谱带所引起的。也就是说, 和纯组分相比, 共混物中 PEO 组分的一 $\text{C}-\text{O}-$ 伸缩振动和 PVA 酯基上的 C=O 伸缩振动、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 伸缩振动, $-\text{O}-\text{CH}-$ 伸缩振动以及甲基的变形振动谱带, 在强度和(或)形状、位置等方面发生了很大的变化。这些变化也可以从图 5(c) 的共

图5 1600—600 cm^{-1} 的 FTIR 谱图

(a) 纯 PVA (b) 纯 PEO (c) PEO/PVA = 30/70

图6 1600—600 cm^{-1} 的 FTIR 差示光谱

(a) PEO 组分光谱 (b) PVA 组分光谱

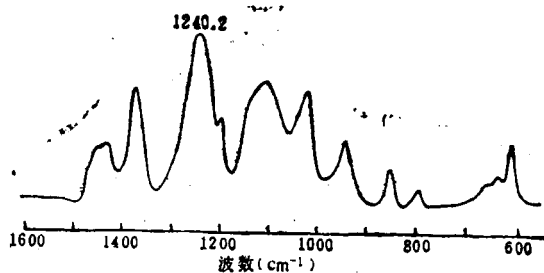


图7 PVA/DGDE 溶液的 FTIR 光谱减去纯溶剂所得的差示光谱

混合物谱图减去纯 PEO 谱图 5(b) 所得的差示谱图 6(b), 与纯 PVA 谱图 5(a) 的对比中得到证实。当然,除了相容性引起的基团振动力场的改变外,试样折光指数的改变也可能造成谱带的变形和位移。我们将 PVA 溶解于结构与 PEO 相似的溶剂二乙二醇双甲醚中,绘制 50% 浓溶液的红外光谱,并从此溶液的光谱中减去纯溶剂的光谱,得到的差示光

谱(图 7)与纯 PVA 光谱(图 5(a))比较,可以明显地观察到 $-C(O)-O-$ 的伸缩振动谱带的位置从 1243.8cm^{-1} 位移至 1240.2cm^{-1} ,谱带的宽度也变窄,这和共混物差示光谱的结果是完全一致的。因此可以说在 PEO 和 PVA 共混物的无定形相中, PVA 分子链上的酯基和 PEO 分子链上的 $-CH-O-$ 存在着的相互作用,使两种聚合物达到了分子链段水平上的相容,并可能导致了共混物 T_g 的升高。

对 PEO 含量为 70% 的共混体系进行的 FTIR 差示光谱的研究也得到完全相同的结果。

参 考 文 献

- [1] Bohn, L., *Rubber Chem. Technol.*, 1968, 41, 495.
- [2] Sanchez, I. C., in "Polymer Blends" Paul, D. R., and Newman, S., Ed. Vol. 1, Chapter 3, Academic Press, New York 1978.
- [3] Elorza, Jose M., Fernandez-Berridi Maria J., Iruin, Juan J., and Guzman, Gonzalo M., IUPAC Preprints, 1983, 683, Amherst.
- [4] 李玄、王盈康、杨扬, *Polymer Communications*, 1985, (3). 印刷中.
- [5] Nishi, T., Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [6] Robeson, L. M., Furtek, A. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 645.
- [7] Akiyama, S., Komatsu J., and Kaneko, R., *Polym. J.*, 1975, 7, 172.
- [8] Smith, K. L., Winslow, A. E., and Peterson, D. E., *Ind. Eng. Chem.*, 1979, 51, 1361.
- [9] 王盈康、马斌, 高等学校化学学报, 1985, 6(3), 270.

A STUDY ON POLY(ETHYLENE OXIDE) (PEO)/POLY(VINYL ACETATE) (PVA) BLENDS

WANG Yingkang, YANG Yang and RAN Ruicheng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Melt blends of poly (ethylene oxide) (PEO) and poly-(vinyl acetate) (PVA) were prepared and studied by Torsional Pendulum Analysis (TPA) and Fourier Transform Infrared (FTIR). Two glass transitions are found in these blends. The lower T_g corresponds to the segmental motion in the pure PEO. The dependence of the position and broadness of the higher T_g on composition of the blends indicates that the two components are compatible in the amorphous phase with micro-heterogeneity. These T_g values observed from mixed PVA/PEO phase are much higher than that calculated from Fox equation. The comparison of the blends quenched and annealed from melt implies that PVA mixed with PEO at the segmental level on molten state and the deviation of T_g values from Fox equation could be due to changing the blend's composition by crystallization of partial PEO component. Further indication that the blends are compatible down to the scale of chain segments and there are specific interactions between PVA and PEO molecules from came the analysis of FTIR spectra of the blends and the solution of PVA and organic solvent Diethylene Glycol Dimethyl Ether.