

PVA/PVP 共混物的 SAXS 研究

张宏放 薛小芙 殷敬华 莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室长春 130022)

摘 要

聚乙烯醇 (PVA)/聚吡咯烷酮(PVP)共混物的小角 X-射线散射 (SAXS) 研究表明, PVA/PVP 共混物的结构参数与共混物组分比及热历史密切相关。按 Vonk 一维电子密度相关函数法, 得到 PVA/PVP 共混物的长周期, 过渡层厚随 PVP 组分含量增加而增加; 结晶片层厚和比内表面积却随 PVP 含量增加而降低。热处理可提高共混物的结晶性。

关键词 聚乙烯醇/聚吡咯烷酮共混物、小角 X-射线散射、电子密度相关函数

在过去十几年里, 聚合物共混物的研究和应用已取得重要进展, 对于结晶-非晶共混物的相容性、结构、形态、结晶过程和性能研究有大量报道。非晶聚合物与结晶聚合物共混后可明显影响结晶聚合物结构, 降低了球晶的生长速率和全程结晶速率常数^[1-3]; 长周期和过渡层增大^[4-6]。本工作根据 Vonk 提出的一维电子密度相关函数, 分析了具有良好相容性的 PVA/PVP 共混物组分和热历史对其聚集态结构的影响。

实 验 部 分

PVA 和 PVP 的特性参数及来源见表 1。样品 PVA/PVP = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 为以水做溶剂采用溶液成膜制样; 对具有同样组分比热处理样品的制备是, 将样品加热至 210℃ 保持 15 分钟, 自然冷却至室温。

SAXS 实验在荷兰 philip 公司产 PW-1700 X-射线仪上进行。Kratky 狭缝系统, 正比计数器, CuK_α 射线源, 石墨单色器, 管压 45KV, 管流 40mA。SAXS 散射强度经吸收, 空气散射和狭缝高度去模糊校正。

表 1 PVA 和 PVP 特性参数

名称	$\bar{M}_n$	密度 (g/cm ³)	T_m (K)	T_g (K)	来源
PVA	70000	1.29	486	351	SERVA
PVP	25000	1.21	—	433	SERVA

* 1989 年 5 月 12 日收到; 本课题获国家自然科学基金和中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室资助。

结果与讨论

根据 Debye-Bueche 散射理论,体系的散射强度为^[7]

$$I(S) = K\bar{\eta}^2 \int_0^\infty \gamma(r) r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad (1)$$

式中 $\bar{\eta}^2$ 是 $r = 0$ 处的均方电子密度起伏; K 是与入射 X-射线强度和被散射体性质有关的系数; $S = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$, θ 是 Bragg 角; λ 是 X-射线波长; $\gamma(r)$ 是下式定义的三维相关函数

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle_r}{\bar{\eta}^2} \quad (2)$$

这里 $\eta_i = \rho_i - \bar{\rho}$ 是位于点 i 处的电子密度 ρ_i 与体系平均电子密度 $\bar{\rho}$ 的差; $\langle \rangle_r$ 表示相距为 r 的一对粒子的平均起伏。假如电子密度变化服从“线性模型”,亦即电子密度的改变是沿着垂直于片层方向。则近似地可只考虑沿此方向的一维电子密度相关函数

$$\gamma(X) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle_X}{\bar{\eta}^2} \quad (3)$$

X 是沿片层法向。相关函数 $\gamma(X)$ 可由去模糊散射强度 $I(S)$ 的 Fourier 变换得到

$$\gamma(X) = \frac{\int_0^\infty I(S) S^2 \cos(SX) dS}{\int_0^\infty I(S) S^2 dS} \quad (4)$$

图 1 是具有片层结构的一维电子密度相关函数 $\gamma(X)$ 曲线。据此曲线可以求出所研究对象的长周期,平均结晶片层厚,平均非晶片层厚和存在于结晶组分中由结晶区到非晶区的过渡层厚以及比内表面积,电子密度涨落等。二元共混物 PVA/PVP 中,纯 PVA 的结晶度约为 35%(图 5),PVP 为非晶。大角 X-射线衍射实验表明,PVA/PVP 共混物

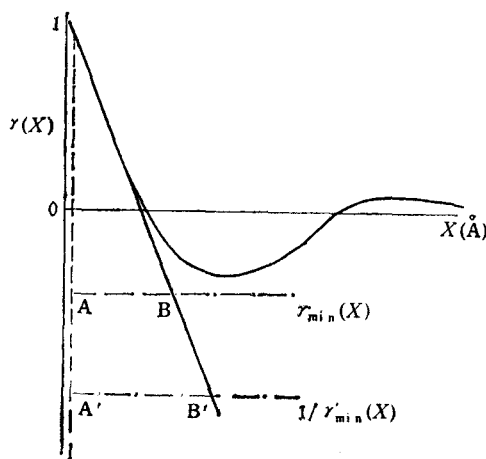


图 1 电子密度相关函数 $\gamma(X)$ 曲线

结晶性质是与共混物的组分比及热历史密切相关的(图 2).由图 2 可知,当 PVA/PVP=70/30 时,溶液成膜样品仅能观察到位于衍射角 $2\theta = 19.6^\circ$ 的(101)^[8]晶面衍射,热处理样品则至少可观察到六个衍射晶面,可见热历史对 PVA/PVP 共混物结晶影响是很明显的.从图中曲线 b,c 可以看到,共混物组分比的变化对样品结晶能力也有较大影响.随着共混物中非晶组分 PVP 含量的增加,共混物的结晶明显变差,衍射峰有的消失有的强度降低.这是由于 PVA 的 OH 羟基和 PVP 的 C=O 羰基间的交联作用^[9],使得 PVA 分子链运动受阻,增加了链间势垒,共混物晶性下降.热处理后,一部分链间交联被破坏,提高了链的排列有序度,结晶性增强.图 3 是 PVA 含量为 80 wt% 时热处理前后的 $\gamma(X)$ 曲线.图中 $\gamma(X)$ 按式(4)求得.由图 3 可见 $\gamma(X)$ 与 PVA/PVP 共混物的热历史密切相关.热处理后,提高了结晶性,结晶片层厚增大, SAXS 能力增强.图 3 中最大峰值处对应的长度就是共混物的长周期.由 WAXD 法求出的结晶度值 χ_c ,再由下式可以得到相关函数 $\gamma_{\min}(X)$:

$$\gamma_{\min}(X) = -\frac{\chi_c}{1 - \chi_c} \quad (5)$$

进而可以定出图 1 中的 AB, A'B' 的长度.用这种方法求出的 PVA/PVP 共混物结构参数列于表 2.

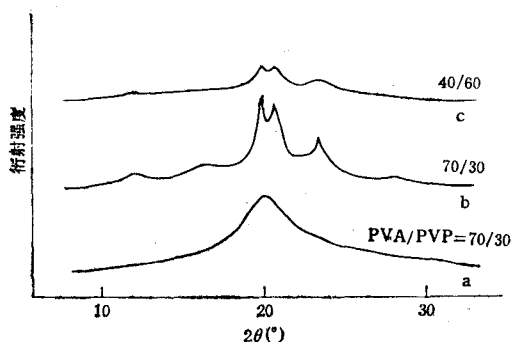


图 2 组分比与热历史对共混物衍射强度影响

a: 溶液成膜样品 b,c: 热处理样品

图 4a 是传统的结晶-非晶交替排布的两相模型示意图.根据由 SAXS 结果用 Bragg 公式求出的面间距值数据上并不等于体系的长周期值这一事实, Tsvankin^[10] 和 Buchanan^[11] 提出了具有过渡层结构的结晶-非晶交替分布的一维模型(图 4a).比较图 4a 和图 4b 可以看到,两种模型的主要不同是,图 4b 在结晶区与非晶区间存在着过渡层 T.把后一种模型称为“准两相模型”^[12] 或称为“三相模型”^[13],最近 Flory 等根据晶体点阵模型从理论上证明了结晶聚合物中由结晶区到非晶区存在过渡层^[14].据“准二相模型”,按 Vonk 给出的计算方法可以求出结晶片层厚,非晶层厚以及过渡层厚^[15].我们并根据 Strobl^[15] 方法计算了 PVA/PVP 共混物的比内表面积和密度差,这些都列入表 2 中.从表 2 可以看出,随着非晶组分 PVP 含量的增加,共混物的长周期和过渡层厚都逐渐增大,但结晶片层厚 C 却逐渐减小.样品经热处理后,它的长周期值,过渡层厚度,结晶片层厚度 C 与未热处理样品相比,均有较大增加.从过渡层厚度 T 的变化可知,PVA/PVP 共

混物两组分间的相容性主要发生在 PVA 组分的非晶区。样品经热处理后, 由于链段的

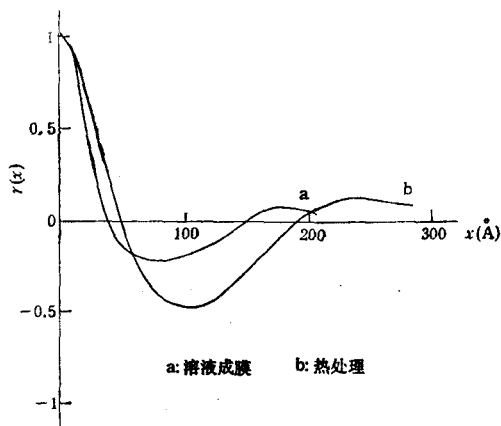


图3 PVA/PVP = 80/20 热处理前后的 $\gamma(X)$ 曲线

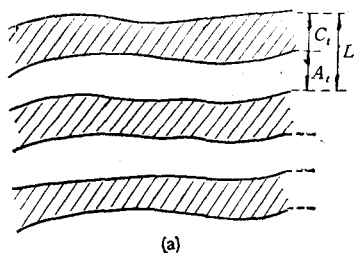


图4a 二相模型

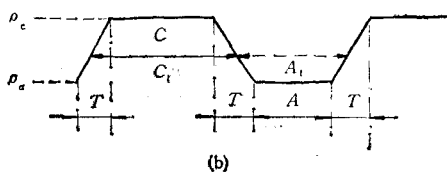


图4b 准二相模型

活动能力增加, 使得 PVP 的链段进入 PVA 非晶区的几率加大, 所以在相同的组分比下, 热处理样品的过渡层厚度要比溶液成膜样品的过渡层厚度大些; 同时样品经热处理后使体系获得了一定的加外能量, 促使 PVA 晶区分子链在所获得的能量下, 自动趋向链间规整排列为最小能量状态。链段的规整排列, 提高了共混物的结晶性, 亦即结晶片层厚度增加。图5给出了热处理前后共混物的结晶度 X_c 与组分比的关系曲线。从图5可知, 热处理样品的结晶度值随 PVP 含量的增加而下降速度要比溶液成膜样品快些。这主要是

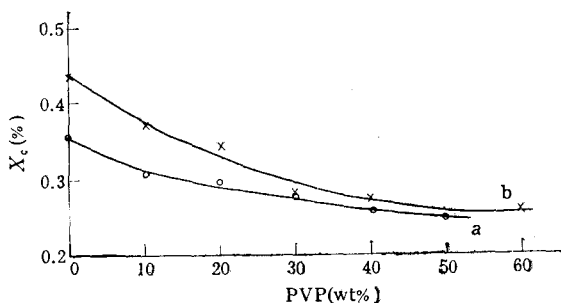


图5 结晶度与组分关系

a: 溶液成膜 b: 热处理

过渡层厚随 PVP 含量增加上升得更快的缘故。结晶度 X_c 随共混物组分比的改变与表 2 中结晶片层厚度变化的趋势是一致的。

表 2 样品的结构参数值

项目 值 PVA PVP		$L(\text{\AA})^*$	$T(\text{\AA})$	$C_s(\text{\AA})$	$A_s(\text{\AA})$	$C(\text{\AA})$	$A(\text{\AA})$	$O_s \times 10^3$ ($\text{\AA}$)	$(\rho_s - \rho_a)$ $\times 10^2$ (g/cm^3)
溶液成膜	100/0	150.2	18.75	94.62	55.58	73.38	39.34	9.69	5.15
	90/10	164.3	24.61	96.45	67.85	71.84	43.24	8.48	5.57
	80/20	172.6	30.54	98.10	74.5	67.56	43.96	8.82	5.28
	70/30	196.8	40.53	106.3	90.5	65.77	49.97	8.35	5.37
	60/40	218.4	44.97	110.4	108.0	65.43	63.03	7.80	5.57
	50/50	223.1	64.99	104.3	118.8	39.31	53.81	—	—
热处理	100/0	192.5	20.25	112.0	80.5	91.75	60.25	9.58	4.55
	90/10	214.1	29.47	118.0	96.1	88.56	66.60	8.45	4.80
	80/20	229.8	39.98	126.7	103.1	86.75	63.09	7.99	4.81
	70/30	243.6	49.70	135.4	108.2	85.68	58.52	6.55	5.38
	60/40	250.9	57.95	140.3	110.6	82.35	52.65	6.61	5.28
	40/60	254.7	65.32	144.0	110.7	78.68	45.38	6.63	5.56

* 表中符号意义见图 4b.

参 考 文 献

- [1] Silvestre, C., Karasz, F. E., Macknight, W. J. and Martuscelli, E., *Eur. Polym. J.*, 1987, 23, 745.
- [2] Martuscelli, E., Canetti, M., Vicini, L. and Seves, A., *Polymer* 1982, 23, 331.
- [3] Stein, R. S., Khambatta, F. B., Warner, F. P., Russell, T., Escala, A. and Balizer, E., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1978, 63, 313.
- [4] Silvestre, C., Cimmino, S., Martuscelli, E., Karasz, F. E., and Macknight, W. J., *Polymer*, 1987, 28, 1190.
- [5] Wenig, W., Karasz, F. E., and Macknight, W. J., *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, 4194.
- [6] Khambatta, F. B., Warner, F., Russell, T. and Stien, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 1391.
- [7] Debye, P. and Bueche, A., *J. Appl. Phys.*, 1949, 20, 518.
- [8] Bunn, C. W., *Nature*, 1948, 161, 929.
- [9] Ping, Z-H., Nguyen, Q. T., Neel, J., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 437.
- [10] Tsvankin, D. Ya., *Polym. Sci., USSR*, 1964, 6, 2304; Tsvankin, D. Ya., Zubov, Yu. A., Kitaigorskii, A. I., *J. Polym. Sci.*, C16, 1969, 4081.
- [11] Buchanan, D. R., McCullough, R. L. and Miller, R. L., *Acta Cryst.*, 1968, 20, 922.
- [12] Vonk, C. G., Pijpers, A. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2517.
- [13] Hahn, B. R., Herrmann-Schönherr, O. and Wendorff, J. H., *Polymer*, 1987, 28, 201. ; 莫志深、陈宜宜、高分子通报, 1990, 3, 178.
- [14] Flory, P. J., Yoon, D. Y. and Dill, K., *Macromolecules*, 1984, 17, 862; Yoon, D. Y. and Flory, p. J., *Macromolecules*, 1984, 17, 868.
- [15] Strobl, G. R., Schneider M. J. and Voigt-Martin, I. G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 1361.

STRUCTURAL STUDIES OF POLY (VINYL ALCOHOL)/ POLY (VINYL PYRROLIDONE) BLENDS

ZHANG Hongfang, XUE Xiaofu, YIN Jinghua and MO Zhishen

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

ABSTRACT

The structures of poly (vinyl alcohol) (PVA)/Poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) blends with different compositions prepared by solution casting method were investigated by Small Angle X-Ray scattering (SAXS). Results indicated that the structural parameters of the blends were deeply dependent on both compositions and crystallization conditions. According to one dimension electron density correlation function proposed by Vonk and the concept of pseudo two-phase structural model, we obtained that the long periods and the thicknesses of transition layer increased with increasing the content of PVP in PVA/PVP blends while crystallinity, thicknesses of crystal lamellae of PVA/PVP blends and specific inner surface decreased. Annealing process made the crystallinity strengthen obviously. The density difference of crystalline and amorphous regions were about 0.005 g/cm^3 at all the ratios of compositions.

Key words Poly (vinyl alcohol)/Poly (vinyl pyrrolidone) blend, Small angle X-ray scattering, Electron density correlation function