

聚乙烯醇/聚乙烯基吡咯烷酮共混体系相容性研究*

殷敬华 阎春珍 张宏放

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要

用DSC、FTIR、SAXS 和测定 Flory-Huggins 相互作用参数等方法对聚乙烯醇 (PVAI)/聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 共混体系的研究。结果表明,该体系具有完全互容的性质。共混物只有一个玻璃化转变温度。用 DMSO 作溶剂浇铸的膜光学透明。PVAI 的长周期和片晶厚度均随 PVP 含量增加而增大,但后者增大的幅度比前者小得多,表明 PVP 和 PVAI 的非晶部分形成均相并夹入到球晶内部。共混物中 PVP 羰基吸收峰和 PVAI 的羟基吸收峰与相应均聚物相比,在红外光谱图中皆向低频方向迁移,迁移波数随第二组分含量的增加而增大。表明二者间有氢键生成。用平衡熔点计算的 Flory-Huggins 相互作用参数为 -0.88 。

关键词 相容性、共混物、特定相互作用、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮

研究结晶/非晶共混体系的相容性,无论在理论和实际应用方面都有很大意义。从热力学的观点来看,由于聚合物的混合熵很小,它们之间不具有相容性。然而,由于某些高聚物间存在某种特定相互作用(如氢键、偶极等),产生有利于形成互容体系的热效应,具有相容性的高聚物对不断被发现^[1]。本工作用 DSC、FTIR、SAXS 和测定 Flory-Huggins 相互作用参数等方法研究了 PVAI/PVP 共混体系,发现该对聚合物也是具有特定相互作用的互容性聚合物。

实 验 部 分

1. 材料及溶剂

PVAI 是 SERVA 公司的产品,型号为 28/20,灰分含量不大于 0.05%,乙酰基含量为 0.5—2.5 摩尔%。PVP 也是 SERVA 产品,型号为 25,医药级,分子量约为 25000。采用的溶剂为二甲亚砜,分析纯。

2. 共混物的制备

共混物用溶液浇铸法制备。PVAI 和 PVP 的公共溶剂用二甲亚砜 (DMSO)。溶液的浓度约为 5 克/100ml。首先将约 50℃ 的溶液浇铸在聚四氟乙烯板上。然后将板移至通风柜中用红外灯加热,使溶剂慢慢挥发,直至烘干。最后再将样品放到真空烘箱中,温度保持在 60℃,存放 48 小时以上,直至恒重。

* 1989年5月6日收到。

3. 热分析

PVAI/PVP 共混物的玻璃化转变温度用 DSC 测定, 仪器为 Perkin-Elmer 7 系列热分析仪。加热和冷却速率为 20K/分, 加热和冷却循环做两个周期, 样品重量约 20mg。测定的共混物的组成分别为 PVAI/PVP = 100/0, 90/10, 75/25, 60/40, 45/55, 30/70, 15/85 和 0/100。为了避免痕量溶剂和水的影响, 所有的玻璃化转变温度都从加热-冷却循环第二周期的热谱图上读取, 方法采用中点法^[2]。

4. 测定平衡熔融温度

纯 PVAI 和共混物中 PVAI 的平衡熔融温度采用 Hoffman-Week 方程^[3], 用等温结晶样品的熔点进行外推而确定。等温结晶样品的制备及其熔点的测定方法如下: 首先将组成为 PVAI/PVP = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 的溶液浇铸样品置于温度比相应样品的熔点高 10℃ 的液压机上熔融, 并保持 10 分钟。然后迅速将样品置于水-酒精混合液中骤冷。将骤冷后的样品移放到硅油浴中, 在预先确定的温度下等温结晶 3 小时以上。等温结晶的温度见表 1。等温结晶的样品的熔融温度用 DSC 确定, 具体步骤见实验 3。

表 1 共混物组成及其等温结晶温度范围

组成 (PVAI/PVP)	等温结晶温度 (K)			
100/0	453.0	458.0	463.0	466.5
90/10	448.0	453.0	458.0	463.0
80/20	448.0	453.0	458.0	463.0
70/30	443.0	448.0	453.0	458.0
60/40	443.0	448.0	453.0	458.0

处理时共混物的玻璃化转变温度和组成的关系。图 2 反映了两个事实: 一是共混物的玻璃化转变温度与组成不呈线性关系, 二是测定值低于用 FOX 方程的计算值。某些

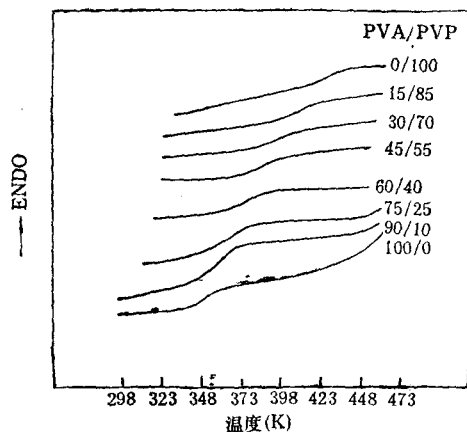


图 1 PVAI/PVP 及其共混物的 DSC 热谱图

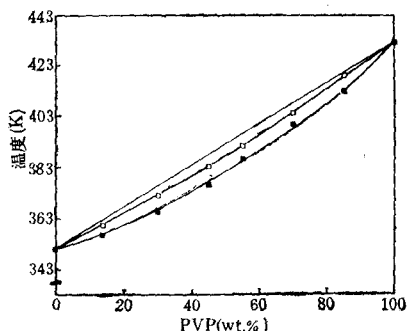


图 2 PVAI/PVP 共混物的玻璃化转变温度随组成的变化

学者把这种偏离线性关系的现象归结为两种聚合物间的特定相互作用^[9], 偏离的程度取决于特定相互作用的强弱. 这就说明 PVAI 和 PVP 应是一对具有较强特定相互作用的互容性聚合物. FOX 方程是一个半经验方程, 在处理不具有特定相互作用的互容性聚合物时, 有成功的例子. 但对具有特定相互作用的体系不合适. 本工作再次证明了这一点.

5. SAXS 结构分析

试验样品直接用溶液浇铸法制备, 如实验 1 所述. 样品的组成为 PVAI/PVP = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 和 60/40. 测定仪器为 Philip PW-1700 X-射线衍射仪. 采用 Glatter^[4] 提出的背景扣除和狭缝去模糊用计算机程序对数据进行处理.

6. FTIR 试验

将一定组成和浓度的 PVAI 和 PVP 的 DMSO 溶液涂在溴化钾窗上. 用红外灯和吹风机使溶剂挥发, 直至样品彻底干燥. 测试仪器为 Nicolet Zeta160 富里哀变换红外光谱仪.

结 果 和 讨 论

两种聚合物共混物不具备光学透明性质, 通常被用作为判断它们之间是否具有互容性的初步依据. 如果这两种聚合物的共混物具有光学透明性质且其折光指数之差小于 0.005—0.01, 该对聚合物即被认为具有互容性^[5].

本实验结果显示, 在整个共混组成范围内用溶液浇铸法制备的 PVAI/PVP 共混物膜, 皆具有光学透明的性质. 从文献中得到 PVAI 的折光指数为 1.51, PVP 的折光指数为 1.53^[6], 二者之差为 0.02. 根据上述的依据, PVAI 和 PVP 应是一对互容性聚合物.

判断两种聚合物的相容性所采用的最普遍的原则是测定其共混物的玻璃化转变温度. 互容性共混物中两种聚合物非晶部分的分子链段以均相存在, 类似于共聚物那样的分子链段状态, 因此只有一个玻璃化温度, 其值在两个均聚物的玻璃化温度之间, 且随组成的变化呈规律性变化^[7].

图 1 为用 DSC 测定的 PVAI、PVP 及其不同组成的共混物的热谱图. 图中清楚地显示, 所有的共混物皆只有一个玻璃化温度, 并位于两个均聚物的玻璃化温度之间, 其值随 PVP 含量的增加而逐渐接近 PVP 的 T_g 值. 证实 PVAI 和 PVP 确实为一对互容性聚合物.

图 2 为共混物的玻璃化转变温度对组成的关系图(已扣除 PVAI 的结晶部分, 组成单指非晶部分). 空心点表示实测值, 实心点表示用 FOX 方程^[8]得到的计算值, 直线代表用重量加和法.

表 2 列出了用 SAXS 方法测定的 PVAI 均聚物和共混物中 PVAI 晶体结构的长周期 (L) 和片晶层厚度 (d_c). 数据处理采用了 Glatter 提出的扣除背景和狭缝去模糊方法. 随着共混物中 PVP 含量的增加, PVAI 的长周期显著增大. 片晶厚度也随 PVP 含量的增加而增大, 但增大的幅度较小. 该现象和 Khambatta^[10] 等研究的聚己酸内酯/聚氯乙烯共混体系的情况相类似. 以上实验结果试作如下解释: PVAI 的非晶部分和 PVP 是相容的, 二者形成均相体系, 在 PVAI 结晶过程中, 它们被夹入到球晶内部的片晶层之间, 使 PVAI 的长周期随 PVP 含量的增加而显著增大.

表 2 用 SAXS 测定的 PVA1/PEO 共混物中 PVA1 晶体结构的长周期(L)和片晶层厚度 (d_c)

PVA1/PVP (重量比)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
$L(\text{\AA})$	121	129	151	214	251
$d_c(\text{\AA})$	89	92	93	98	101

利用高分辨的富里哀变换红外光谱 (FTIR) 研究具有特定相互作用的高聚物的相容性,既可揭示特定相互作用的存在,又可提供特定相互作用的类型以及有哪些化学基团包

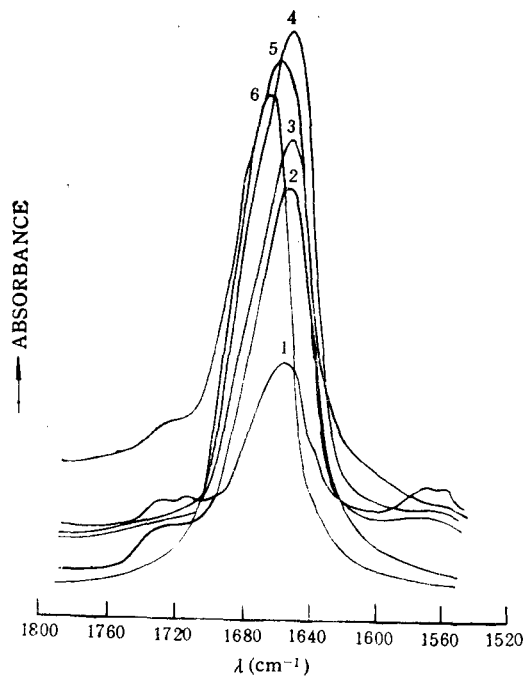


图 3 PVP 和 PVA1/PVP 共混物在 1520—1800cm⁻¹ 范围红外吸收谱图
1.10%PVP,1661cm⁻¹; 2.25%PVP, 1662cm⁻¹; 3.40%PVP, 1664cm⁻¹; 4.60%PVP,
1667cm⁻¹; 5.75%PVP, 1670cm⁻¹; 6.100%PVP, 1674cm⁻¹.

括在该作用中。图 3 为 PVP 均聚物和 PVA1/PVP 共混物在 1520—1800cm⁻¹ 范围内红外吸收谱图。经与标准红外谱图对照,得知图中的红外吸收峰为 PVP 羰基吸收峰。PVP 均聚物羰基的振动频率为 1674cm⁻¹,随着共混物中 PVA1 含量的增加,PVP 羰基吸收峰的位置逐渐向低频方向迁移。当 PVA1 含量增加到 80—90% 时,迁移幅度达 12—13cm⁻¹。同时还可观察到吸收峰加宽现象。类似的实验现象在 3300—3500cm⁻¹ 的 PVA1 羟基吸收峰范围内也可以观察到。与均聚物 PVA1 的羟基吸收峰相比,共混物中 PVA 的羟基吸收峰也产生了明显的向低频方向的迁移。

上述实验事实说明 PVP 的羰基 (—C=O) 和 PVA1 的羟基 (—O—H) 之间产

生了氢键,从而使 PVP 的 —C=O 基团和 PVAI 的 —O—H 基团的振动转变能量降低,具体表现为振动频率的下降。PVAI 和 PVP 之间的互容性来自它们之间的氢键的特定相互作用。我们的实验结果和 Ping, Z.H., Essamri, A.^[11] 等用 FTIR 对该体系研究的结果相一致。

对于结晶/非晶互容性高聚物的共混物,由于特定相互作用的存在,导致非晶相的化学势发生变化,从而使结晶相的熔点下降。Nishi 和 Wang^[12] 根据 Flory-Huggins 理论利用下述方程式来预测共混物的平衡熔点下降:

$$\frac{1}{T_{m,eq}} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{RV_{iu}}{\Delta h_u V_{lu}} \chi(1 - \phi_2)^2$$

上式中 $T_{m,eq}$ 是共混物中结晶组分的平衡熔点, T_m^0 是纯结晶组分的平衡熔点, R 是气体常数, V_{iu} 是组分 i 的体积份数, ϕ_i 是组分 i 的体积份数, Δh_u 是单体克分子熔融热焓。

本工作利用 Hoffman 等的方法,通过测定在不同结晶温度时的系列样品的熔点来外推平衡熔点。然后用 $\left(\frac{1}{T_{m,eq}} - \frac{1}{T_m^0}\right)$ 对 $(1 - \phi_2)^2$ 作图,从直线的斜率来计算 Flory-Huggins 相互作用参数。图 4 是用 Hoffman 方法得到的外推平衡熔点图, PVAI 均聚物及其与 PVP 的共混物都得到了较好的外推直线。用最小二乘法计算的平衡熔点值见图 4 所列。在计算 Flory-Huggins 相互作用参数时采用的 $R = 8.3144 \text{ J/g} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$, $\Delta H_u = 3.55 \text{ J/mol}$ 单体^[13], $V_{\text{PVAI}} = 34.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{\text{PVP}} = 90.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ^[14]。计算得到的 PVAI 和 PVP 的 Flory-Huggins 相互作用参数为 -0.88 。其值远小于零,进一步佐证了聚乙烯醇和聚乙烯基吡咯烷酮是一对互容性的高聚物。

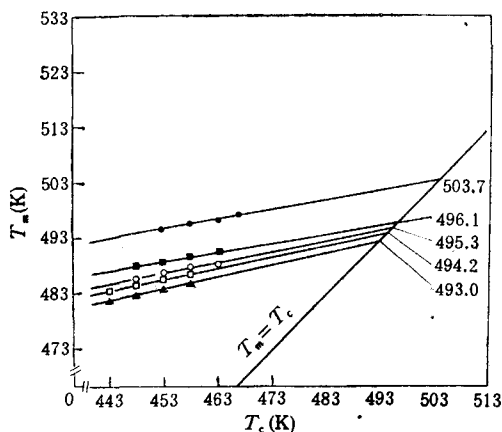


图 4 PVAI 均聚物及其 PVAI/PVP 共混物的 Hoffman 作图

其中: $\text{—}\bullet\text{—}$ —PVAI 均聚物, $\text{—}\blacksquare\text{—}$ —PVAI = 90%, $\text{—}\circ\text{—}$ —PVAI = 80%,
 $\text{—}\square\text{—}$ —PVAI = 70%, $\text{—}\blacktriangle\text{—}$ —PVAI = 60%.

参 考 文 献

- [1] Walsh, D. J. and Rostami S., *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 70, 119.

- [2] Schultz, A. R. and Young, A. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 1677.
- [3] Hoffman, J. D. and Lauritzen, J. I., in "Treatise on Solid State Chemistry", ed. by Hannay, Plenum Press, N. Y. 1976, 3, Chap. 7.
- [4] Glatter, O., *J. Appl. Cryst.*, **1977**, 10, 415.
- [5] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley, 1975, p. III-121.
- [6] *ibid.*, p. III-241.
- [7] Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academia Press, N. Y., 1979.
- [8] Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1956**, 1, 123.
- [9] [1], p. 136.
- [10] Khampatta, F. B., Russell, T., Warner, F., Stein, R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **1976**, 14, 1391.
- [11] Ping, Z. H., Essamri, A. Nguyen, Q. T., Neel, J., 18th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Strasbourg, France, May 1987, 25—27.
- [12] Wang, T. T., Nishi, T., *Macromolecules*, **1977**, 10, 421.
- [13] [5], p. III—13.
- [14] Molineux P., "Water Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour", CRC Press, 1984, 1.

MISCIBILITY INVESTIGATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)/ POLY(VINYL PYRROLIDONE) BLENDS

YIN Jinghua, YAN Chunzhen and ZHANG Hongfang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The pair poly (vinyl alcohol) (PVAI) and poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) was shown to form completely miscible blends based on following experimental results. A single glass transition temperature was observed by DSC and optically clear films were obtained by casting solutions with DMSO as common solvent. Long spacings of PVAI increased with increasing of the content of PVP rapidly and thickness of lamellae of PVAI was changed slightly as derived from SAXS. It could be explained that two amorphous phases of PVAI and PVP were miscible and sandwich among lamellae of PVAI. Comparing with plain PVAI and PVP infrared absorption bands of hydroxyl group (OH) of PVAI and carbonyl group (CO) of PVP in blends shifted towards low vibrating frequency. It suggested that hydrogen bonds were formed between PVAI and PVP. Flory-Huggins interaction parameters calculated based on equilibrium melting points was -0.88 .

Key words Miscible, Specific interaction, Poly (vinyl alcohol), Poly (vinyl pyrrolidone), Blends