

# 结晶-非晶共混体系的结晶行为研究

## ——PEO/PMMA 与 PEO/PVA 共混物\*

李玄

(中国科学院化学研究所, 北京)

王盈康 杨扬

(北京大学化学系, 北京)

### 摘 要

用 DSC 和傅里叶红外 (FTIR) 光谱表征 PEO/PMMA 和 PEO/PVA 共混体系的结晶行为。发现 PEO/PVA 体系的结晶度与其组成的变化是一致的; 而 PEO/PMMA 体系的结晶度随非晶组分增加而下降的速度, 从与组成变化一致到比后者快, 但又随时间而改变。对此结晶/非晶共混体系的结晶度随组成和时间而变化的现象, 可用体系的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 来解释。

**关键词** 聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、共混物、结晶度、玻璃化转变温度、示差扫描量热、傅里叶变换红外光谱

在结晶/非晶共混体系中, 结晶相的结晶行为与结构对共混物的最终性能有重要的影响。一般认为, 结晶/非晶共混物如其在熔融状态是相容的, 它们从熔体冷却后, 可结晶组分就发生结晶, 但其结晶度却随非晶组分含量的增加而迅速下降。Macknight 等<sup>[1]</sup>将此现象归纳为结晶/非晶共混物的三个共同特点之一。例如, 聚偏氟乙烯 (PVF<sub>2</sub>)/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 共混物中, 当 PMMA 含量达到 20% 以上后, PVF<sub>2</sub> 的结晶度即随 PMMA 的加入而迅速下降, 当 PMMA 含量达到 50% 左右, 即观察不到 PVF<sub>2</sub> 结晶<sup>[2]</sup>。这种现象在聚己内酯 (PCL)/聚碳酸酯 (PC) 共混体系中也可观察到<sup>[3]</sup>, 只是在该体系中, 通常以非晶状态存在的 PC, 由于 PCL 的加入而诱导结晶。

我们认为结晶/非晶共混物的这种结晶“特性”实质上并非与体系的能量状态有关, 而只是体系由于可结晶组分的链段和分子链段运动受“冻结”而处在非平衡状态。因此, 这种结晶“特性”应该是时间依赖性的动态性质的表现。

我们将可结晶的聚环氧乙烷 (PEO) 与非晶的 PMMA 或聚醋酸乙烯 (PVA) 进行共混, 观察它们的结晶行为。

## 实 验 部 分

### 1. 试样

聚环氧乙烷 (PEO),  $M_w = 1 \times 10^5$ ; 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),  $M_w = 1.06 \times 10^5$ ;

\* 1984 年 12 月 25 日收到。

聚醋酸乙烯 (PVA),  $M_w = 1.46 \times 10^5$ .

将 PEO/PMMA 或 PEO/PVA 按不同重量比混合后分别溶于二氯乙烷, 配制成浓度约为 1% 的溶液, 浇铸在玻璃板制成的模具内, 待溶剂自然挥发后室温下真空干燥即为溶液共混的薄膜试样; 再将上述薄膜试样加热至 100—120℃, 淬火至室温, 即得到熔体在室温下结晶的试样。

红外分析用试样是将上述溶液直接浇铸在 KBr 片上, 溶剂挥发成膜后, 在 70℃ 下真空干燥而制成。该薄膜必须足够薄, 以使定量分析用的谱带的吸光度在遵守 Beer-Lambert 定律范围内。

## 2. 示差扫描量热

用 Perkin-Elmer DSC-II 型 DSC 仪来测定共混物中 PEO 结晶的熔点 ( $T_m$ )、玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和结晶度 ( $x_c$ ) 以及在 30℃ 下测定结晶度随时间的变化-等温结晶曲线, 并计算半结晶时间 ( $t_{1/2}$ )。采用 PEO 的熔融热为 51 cal/g 来计算其结晶度。

为了测定共混物在非晶相时的玻璃化转变温度, 将溶液制得之薄膜置于 DSC 样品皿中, 加热至 100—120℃ 熔融后淬火至液氮中, 然后立即升温测定其  $T_g$ 。

DSC 升温速度 20℃/min, 温度与熔融热经纯铂校正。

## 3. 付里叶变换红外光谱 (FTIR)

用 Nicolet 7199 B 型 FTIR 仪测定薄膜试样的红外光谱 (4000—400  $\text{cm}^{-1}$ ), 扫描 300 次, 分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ , 频率经 He-Ne 激光为内参校正, 精确度优于 0.2  $\text{cm}^{-1}$ 。

# 结 果 与 讨 论

## 1. PEO/PMMA 与 PEO/PVA 在熔融状态的相容性及玻璃化转变温度

将 PEO/PMMA 共混物试样加热至熔融状态 (120℃) 后淬火至液氮温度, 用 DSC 测定玻璃化转变温度与组成的关系如图 1, 按照 Fox 方程计算的  $T_g$  组成关系为图中曲线。对于相容的共混物, 其非晶相的  $T_g$  是共混物组成的函数, 一些方程<sup>[4-6]</sup>表达了  $T_g$  与组成的关系, 其中 Couchman 方程是通用的, 但在使用时, 往往缺乏某些数据, 因而常采用合理的简化, 即 Fox 经验公式。

由图可见, PEO/PMMA 共混物的各个组成在熔融淬冷状态时, 其  $T_g$  都遵守 Fox 方程, 介于纯的 PEO ( $T_g$  为 -61℃) 与 PMMA ( $T_g$  为 105℃) 之间。因此, 这个体系在熔融状态确实是相容的<sup>[7-9]</sup>。而且, 从图中可以看到, 当 PEO/PMMA 共混物中 PMMA 的含量达到 60% 时, 体系的  $T_g$  已接近结晶温度 (室温)。文献 [10] 表明 PEO/PVA 体系在熔融状态时, 也是相容体系, 其  $T_g$  也介于纯的 PEO 与 PVA ( $T_g$  为 28℃) 之间。按照 Fox 方程计算的 PEO/PVA 相容体系的  $T_g$  与组成关系如图 1 中折线所示。各种组成比的 PEO/PVA 熔融共混物其  $T_g$  几乎都在室温以下。

## 2. 结晶度与结晶速度

从图 2 可以看到 PEO/PMMA 和 PEO/PVA 两个共混体系的结晶度均随共混物的组成变化。在 PEO/PMMA 共混物中, 随着 PMMA 的加入, PEO 的结晶度按组成的比例 (图中虚线) 下降; 但当 PMMA 的含量高于 50% 以后结晶度的下降加快, 偏离了虚线, 在 PMMA 含量高于 75% 以后, 就观察不到结晶了。若与 PVF<sub>2</sub>/PMMA 共混体系<sup>[12]</sup>

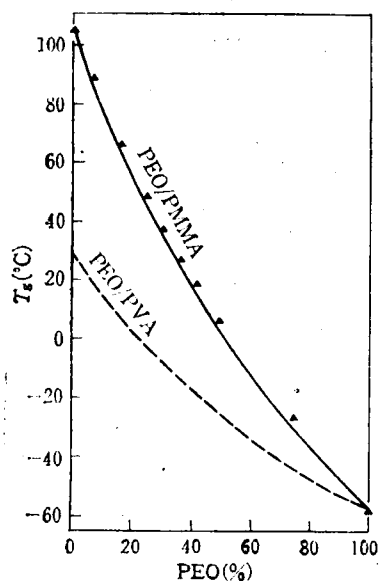


图1 PEO/PMMA 共混物的  $T_g$  与组成关系  
-▲- 为观察值; 曲线为按 Fox 方程计算值。

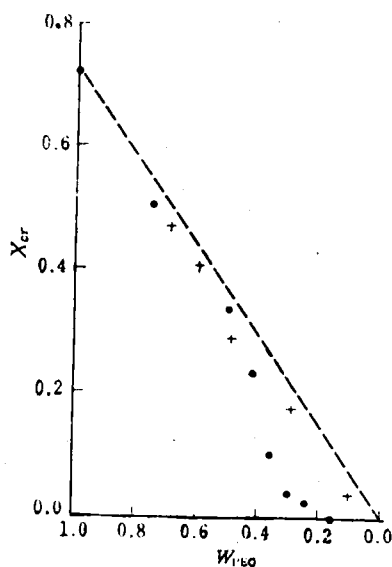


图2 PEO/PMMA 和 PEO/PVA 的结晶度与组成 ( $W$  为重量分数) 的关系  
-●- 为 PEO/PMMA 体系;  
-+- 为 PEO/PVA 体系。

比较, 后者的结晶度随着 PMMA 组分的增加而下降的情况是相似的; 但显然, PVP<sub>2</sub> 的结晶度的下降速度更快, 从 PMMA 高于 20% 起就偏离了按组成的计算线。至于 PEO/PVA 共混物, 在整个组成范围内, PEO 的结晶度都与其配比相对应。因此, 这三种结晶/非晶共混体系显示出不同的结晶度与组成关系, 如何解释与理解其中的规律呢?

对于结晶聚合物, 在结晶时要求分子链具有足够的活动性。如果该聚合物的  $T_g$  低于结晶温度  $T_c$  较多, 则其分子链将有足够的活动性进行结晶; 但当其  $T_g$  接近甚至高于结晶温度时, 则其分子链将不能获得足够的活动性去形成有序的结晶结构。当然, 聚合物的  $T_g$  应当是有时间依赖性的。通常, 可以用 W-L-F 方程来表示  $T_g$  对时间的依赖关系。至于含有可结晶组分, 在非晶相是相容的共混体系, 在结晶时同样要求分子链有足够的活动性, 即  $T_g$  低于  $T_c$ ; 同时, 对  $T_g$  来说, 上述的时温等效原理同样也是适用的。另一方面  $T_g$  是组成的函数, 它不仅随共混物试样的配比而变, 在结晶过程中, 也将随非晶相中可结晶组分的逐渐减少, 非晶组分的逐渐增加而逐渐升高。当  $T_g$  上升到  $T_c$  相同时, 分子链就因被冻结而不能重排成有序结构。结果, 通常观察到的共混体系中可结晶组分的结晶度随非晶组分的增加而下降的现象往往比根据 Fox 方程预计的更为迅速。当然, 这种现象仍是时间依赖性的, 即结晶度随非晶组分增加而下降的速度还与结晶时间有关。

基于上述对  $T_g$  与结晶关系及  $T_g$  的时间依赖性分析, PEO/PVA 共混体系在整个组成范围内及 PEO/PMMA 共混体系在 PMMA  $\leq 50\%$  范围内的  $T_g$  均低于  $T_c$ , 决定了它们的结晶度与组成比相对应, 当  $50\% < \text{PMMA} < 75\%$ ,  $T_g$  接近或稍高于  $T_c$ , 故随时间的推移, 结晶仍可发生, 但结晶度低于按组成比的计算值。至于 PMMA  $> 75\%$  时,  $T_g$  已高于  $T_c$  甚多, PEO 链段的运动受“冻结”而不能在实验时间内进入晶格, 故观察不到

结晶, 结晶度与体系的  $T_g$  有密切关系, 并且是有时间依赖性的。

所以, 对于结晶/非晶共混体系, 非晶相的  $T_g$  高则体系粘度大, 对分子链活动的阻力就大; 反之,  $T_g$  低则分子链易于活动, 结晶就能较快地进行。图 3 是 PEO/PVA 共混体系的半结晶时间  $t_{1/2}$  与共混物组成间的关系。对于纯的 PEO, 从熔融状态淬火至  $30^\circ\text{C}$  等温结晶, 其半结晶时间约为 2 分钟, 加入 PVA 后, 由于核化速度与结晶生长速度下降, 半结晶时间增加。当共混物中含有 10% PVA 时,  $t_{1/2}$  约为 10 分钟; 含有 50% PVA 时,  $t_{1/2}$  也只有 20 分钟左右。这也是由于上述各配比的共混 PEO/PVA 的  $T_g$  均远低于  $T_c$ , 总的结晶速度较快, 即使体系中只有少量 PEO, 例如 80% 为 PVA 时, 体系的  $T_g$  仍低于  $T_c$  (见图 1), 结晶仍可在数小时内完成(图 3)。因此, 在实验时间内, 所有组成的 PEO/PVA 共混物均能观察到与其组成对应的 PEO 的结晶度。

在 PEO/PMMA 共混体系中, 共混物的  $T_g$  随着 PMMA 的含量的增加而上升。由于 PMMA 的  $T_g$  远高于 PVA 的  $T_g$ , 故共混物 PEO/PMMA 的  $T_g$  随组成上升的幅度远较 PEO/PVA 体系大, 因而其结晶速度的下降速度比后者快得多。当 PMMA  $\leq 50\%$  时, 共混物的  $T_g$  低于  $T_c$ , PEO 分子链有足够的活动性排列成结晶, 结晶速度较快, 能在实验时间内达到与其组成相对应的“平衡”结晶度。不过 PMMA = 50% 时的  $T_g$  已在  $0^\circ\text{C}$  左右, PEO 分子链的活动性已大大下降, 结晶速度下降至半结晶时间  $t_{1/2}$  为纯 PEO 时间的  $10^3$  倍。再继续增加 PMMA 在共混物中的比例, 共混物的  $T_g$  上升将使得

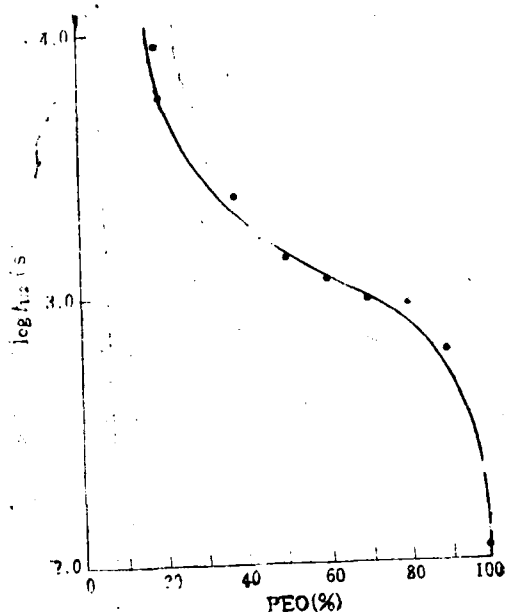


图 3 PEO/PVA 等温结晶 ( $T_c = 30^\circ\text{C}$ ) 的半结晶时间的对数与共混物组成的关系

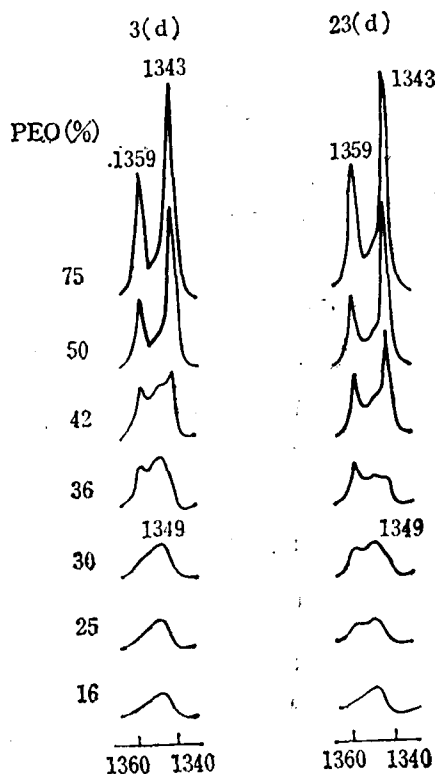


图 4 PEO/PMMA 共混物的可结晶组分 PEO 的  $\text{CH}_2$  面外摇摆振动谱带

PEO 的结晶速度慢到实验时间内,不能达到与 PEO 的含量对应的“平衡”结晶度。

从这个角度,我们考虑到文献中报道的 PVF<sub>2</sub>/PMMA 共混体系中 PVF<sub>2</sub> 的结晶度随 PMMA 组分的增加而迅速下降,当 PMMA 为 50% 时就观察不到 PVF<sub>2</sub> 结晶的现象是因为其  $T_g$  约为 45°C, 高于  $T_c$ 。因而不能在实验时间内产生结晶。可以预计,随着样品放置时间的延长或进行热处理(提高  $T_c$ ) 可以提高共混物中 PVF<sub>2</sub> 的结晶度。

因此,从结晶动力学而非热力学平衡的角度考虑就不难解释与理解结晶/非晶共混体系的结晶行为了,结晶变随非晶组分增加而迅速下降,并非结晶/非晶共混体系之共同特点。

虽然可应用 DSC 或解偏振装置来测定共混物的结晶过程,但由于结晶时间过长,实验较难进行。而红外光谱对于结晶有关的构象规整谱带是十分敏感的,因此,很适宜用来跟踪观察低结晶试样中结晶度的变化。在 PEO 的红外光谱中,1359 与 1343 cm<sup>-1</sup> 双峰可归属于 PEO 晶区中 CH<sub>2</sub> 的面外摇摆振动<sup>[1]</sup>。熔融后 1359 与 1343 cm<sup>-1</sup> 双峰消失,代之以 1349 cm<sup>-1</sup> 的一条非晶谱带。因此,我们可应用 1359 与 1343 cm<sup>-1</sup> 双峰与 1349 cm<sup>-1</sup> 非晶谱带的相对强度来表征 PEO 的结晶过程。图 4 是不同配比的 PEO/PMMA 的共混物在不同结晶时间所得的红外光谱(PEO 的 CH<sub>2</sub> 面外摇摆振动谱带)。从图可见,随着共混物中 PMMA 含量的增加,与 PEO 结晶有关的 1359 与 1343 cm<sup>-1</sup> 双峰逐渐被 1349 cm<sup>-1</sup> 单峰所取代,说明 PEO 的结晶度随 PMMA 的加入而下降。但是,样品放置时间不同,即结晶时间不同,观察到的 PEO 的结晶度随 PMMA 的加入而下降的速度也是不同的。在 PEO 含量 < 50% 的几种组成比(42、36、30%)下,23 天结晶试样均具有比 3 天结晶试样强的结晶谱带,尤其明显的是对于 PEO = 25% 时,只有在 23 天后才出现结晶谱带。所以,从结晶 3 天所观察到的结晶度随组分下降速度比结晶 23 天观察到的快是清楚地表明了结晶度-组成关系的时间依赖性。

对图 4 的进一步分析表明,含有 50% 以上 PEO 的 PEO/PMMA 共混物,在结晶 3 天以后,一直放置至 23 天,谱带的强度并不发生变化。然而,含 25—42% PEO 的共混物,在结晶 3 天以后,谱带的相对强度继续变化,非晶的 1349 cm<sup>-1</sup> 谱带的强度继续下降,结晶的 1359 与 1343 cm<sup>-1</sup> 谱带继续增强。说明在放置期间内,结晶过程是在继续进行。至于仅含 16% PEO 的共混物,即使放置 23 天,仍观察不到结晶。这是因为在 PEO 含量高于 50% 时,  $T_c > T_g$ , 结晶过程进行较快,可以在 3 天之内完成,因此,继续放置并不能观察到结晶过程的继续。当 PEO 含量为 42%—25% 时  $T_g \sim T_c$ , 结晶速度也就慢得多,因而可在长的周期内观察到结晶的进行。至于 PEO 含量低于 16% 以后,  $T_g$  比  $T_c$  高出甚多(>40°C), PEO 分子链被“冻结”,难以进行结晶。由此可见 PEO/PMMA 共混体系的结晶过程是与体系的玻璃化转变温度  $T_g$  密切有关的。

## 参 考 文 献

- [1] Macknight, W. J., Karasz, F. E. and Fried, J. R., Chapter 5, *Polymer Blends* Ed., by Paul, D. R. and Newman, S., 1978, 1, 186—238.
- [2] Paul, D. R. and Altamirano, J. O., *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 1974, 15(1), 409; *Adv. Chem. Ser.*, 1975, 142, 371.
- [3] Cruz, C. A., Paul, D. R. and Barlow, J. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 589.

- [4] Pochan, J. M., Beatty, C. L. and Pochan, D. F., *Polymer*, 1979, 20, 879.
- [5] Couchman, P. R., *Macromolecules*, 1978, 11, 1156.
- [6] Fox, T. G., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1952, 2, 493.
- [7] Sanchez, I. C., in *Polymer Blends*, Paul, D. R. and Newman, S., Eds., Academic Press, New York, 1978, p. 135.
- [8] Martuscelli, E. and Demma, G., in *Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties*, Martuscelli, Palumbo, R. and Kryszewski, M., Eds., Plenum Press, New York, 1980.
- [9] Martuscelli, E. Demma, G., Rossi, E. and Segre, A. L., *Polymer*, 1983, 24, 266.
- [10] 王盈康、杨扬, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 杭州, 1983, p. 253.
- [11] Yokoyama, M., Ochi, H., Tadokoro, H. and Price, C. C., *Macromolecules*, 1972, 5, 690.

## STUDIES OF THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF CRYSTALLINE-AMOPHOUS POLYMER BLENDS— PEO/PMMA AND PEO/PVA BLENDS

LI Xuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

WANG Yingkang and YANG Yang

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

### ABSTRACT

The crystallization process of polyethylene oxide (PEO)/polymethyl methacrylate (PMMA) and PEO/polyvinyl acetate (PVA) blends has been characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra in conjunction with DSC. The crystallinity of PEO varies consistently with PEO content in PEO/PVA blends and the PEO/PMMA blends containing 50% or less PMMA. For the PEO/PMMA blends containing 60% or more PMMA, the crystallinity of PEO decreases more than PEO content but develops with crystallization time. These results can be explained in terms of difference between the crystallization temperature and  $T_g$  values of the blends as a function of content of non-crystalline component.

**Key words** Polyethylene oxide (PEO), Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyvinyl acetate (PVA), Blends, Crystallinity, Glass-transition temperature ( $T_g$ ), Differential scanning calorimetry (DSC), Non-crystalline, Fourier transform infrared (FTIR)