

· 研究简报 ·

含氯聚合物和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物
共混体系的红外光谱研究*

卢 焱 景遐斌** 姜炳政 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室, 长春)

关键词 氯化聚乙烯、聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、红外光谱

关于氯化聚乙烯 (CPE) 或聚氯乙烯 (PVC) 与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 共混体系相容性的研究, 已有不少报道^[1-7], 其中 Coleman 等人运用 FTIR 方法研究了含 VA45% 的 EVA 与 CPE、PVC 的共混体系^[4], 测定了该体系的低临界共溶温度 (LCST)。一般认为^[1], 如果 VA 含量更低, 由于 EVA 本身的结晶, 共混体系将变得难以相容。本工作用红外光谱法考察了 VA 含量为 40% 和 25% 的 EVA 与 PVC、CPE 的共混体系的相容性同氯含量的关系, 通过与模拟溶液体系的类比, 讨论了该体系中导致相容的分子间特殊相互作用, 根据 $\nu_{\text{C=O}}$ 随温度的变化, 测定了 CPE (Cl64%)/EVA (VA 40%) 体系的相分离温度及其随共混配比的变化。

实验用 PVC 和 EVA 样品购自美国 Polysciences 公司, 经测定, PVC 分子量 $\bar{M}_w = 1.1 \times 10^4$, T_g 约 79°C, EVA 中 VA 含量有 40 和 25% 两种, 它们的 T_g 分别为 -35°C 和 -32°C, 结晶度分别为 7.2% 和 18.6%。CPE 购自美国 Aldrich 公司, 氯含量有 42% 和 64% 两种, 它们的 T_g 分别是 50°C 和 47°C。CPE 样品经过处理, 除去了其中不溶于 THF 的部分。

共混样品用溶液法制备, 直接在 KBr 晶片上涂膜, 先自然挥发溶剂 THF, 后真空干燥 48 小时。在 Perkin-Elmer 580B 上记录红外光谱, 分辨率 0.7cm^{-1} , 扫描速度 $2.8\text{cm}^{-1}/\text{min}$, 使用可变温红外样品池, 采取阶跃升温方法, 恒温 10 分钟后记录谱图, 控温精度约 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

用含 VA 25% 和 40% 的 EVA 分别与 PVC 制成不同配比的共混物, 测定 EVA 中羰基伸缩振动区 ($\nu_{\text{C=O}}$, $1800-1650\text{cm}^{-1}$) 红外光谱, 如图 1 和图 2 所示。

图 1 各谱线峰顶附近对称性较好, 低频一侧有拖尾现象, EVA 含量越高, 拖尾越明显, 图 2 中却没有这种现象。这说明图 1 中的拖尾与 EVA 中 VA 含量低、结晶度较高有关, 是晶区中 VA 酯基的贡献, 而主峰是非晶区酯基的贡献。主峰的位置, 图 1 各谱线基本不变, 图 2 中随 PVC 含量增加, 峰位逐渐向低频移动。这种移动显然是两组份间在分子水平上发生相互作用或相互影响的结果。可见, 在红外光谱敏感的尺度上, 图 1 体系是不相容的, 图 2 体系至少是部分相容的, 相容不相容的临界 VA 含量在 40% 和 25% 之

* 国家自然科学基金资助的项目, 受到中国科学院重点项目的部分支持; 本刊 1988 年 11 月 14 日收到。

** 通讯联系人。

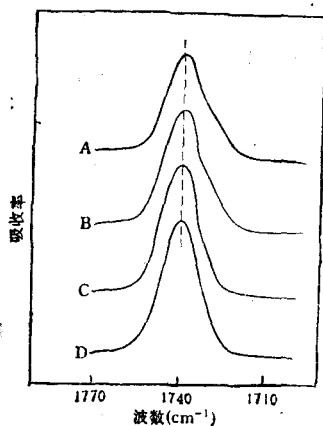


图1 PVC/EVA (VA25%) 的室温红外光谱。
共混比 PVC/EVA: A 0/100, B 20/80, C 40/
60, D 80/20

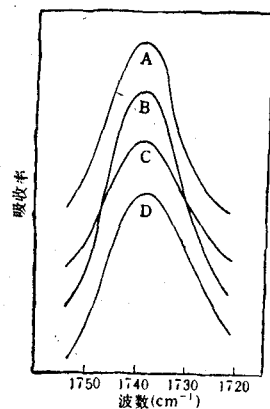


图2 PVC/EVA (VA40%) 的室温红外光谱。
共混比 PVC/EVA: A 0/100, B 10/90, C 30/70, D 50/50

间。

为了考察 CPE 氯化度对 $\nu_{C=O}$ 的影响, 选用氯化度 64% 和 42% 的两种 CPE, 加上 PVC 作为一种特殊的 CPE, 与 EVA (VA40%) 共混, 测定 $\nu_{C=O}$, 结果列于表 1。表中的 $\nu_{C=O}$ 值有两个明显的变化趋势: (1) 同一种 CPE, 共混物中 CPE 含量越高, $\nu_{C=O}$ 向低频移动越大。(2) 在相同的共混配比下, CPE 中氯含量越高, $\nu_{C=O}$ 向低频移动越大。可见红外检测的体系相容性与体系中的氯含量密切相关。这与其它方法研究的结果是一致的^[3]。

表 1 $\nu_{C=O}(\text{cm}^{-1})$ 随氯含量及共混配比的变化

CPE/EVA	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20
CPE(Cl 42%)	1739.0	1738.5	—	1738.3	1738.0
PVC(Cl 57%)	1739.0	1738.2	1737.8	—	1737.0
CPE(Cl 64%)	1739.0	1738.0	1737.6	1737.0	1736.4

为了分析产生 $\nu_{C=O}$ 频移的原因, 我们制备了模拟的溶液体系, 即将 EVA (VA40%) 溶在代表性溶剂中, 制成 2% 的溶液, 测定 $\nu_{C=O}$, 结果见表 2。

表 2 典型溶剂中 EVA 的 $\nu_{C=O}$

溶 剂	THF	CCl_4	CH_2Cl_2	CH_3Cl_2	CHCl_3
$\nu_{C=O}(\text{cm}^{-1})$	1739.0	1737.3	1728.3	1727.5	1726.0
偶极矩(德拜)	1.63	0	1.78	1.60	1.01

所选溶剂中, 除四氢呋喃 THF 外, 都含氯原子, 其中 CCl_4 不含 H 原子, CH_2Cl_2 含 β -H 原子, 其余两个含 α -H 原子。它们的偶极矩数值^[8]也列在表 2 中。可见 THF 没有引起羰基频移 ($\Delta\nu_{C=O}$), CCl_4 含氯最多, $\Delta\nu_{C=O}$ 却不足 2cm^{-1} , 其余三个 $\Delta\nu_{C=O}$ 达 $11-13\text{cm}^{-1}$ 。说明引起频移的不是氯原子本身, 而是氯原子取代形成的 α -H、 β -H 和分

子的强极性在起作用。由于诱导效应, α -H 有较强的正电性, 易于 EVA 中的羰基产生类似 H 键的相互作用。极性溶剂分子与羰基发生偶极-偶极相互作用, 也可使 $\nu_{C=O}$ 降低。CH₃CCl₃ 引起的 $\Delta\nu_{C=O}$ 相当大, 可能是 β -H 和偶极矩共同影响的结果。考虑到 CH₃CCl₃、CH₂、CHCl₃ 的 $\Delta\nu_{C=O}$ 与偶极矩大小顺序相反, THF 的偶极矩相当大却不引起 $\Delta\nu_{C=O}$, 可以认为以上类似 H 键的相互作用, 可能是引起溶液体系羰基频移的主要原因。

在 PVC 和 CPE 中存在 CHCl-CH₂ 结构, 含有 α -H、 β -H 和局部的偶极矩, 完全可以与上述溶液体系相类比, α -H 与 C=O 的类似 H 键的相互作用引起 EVA 的 $\nu_{C=O}$ 频移。考虑到 CH₃CHClCH₃ 和 ClCH₂CH₂CH₂Cl 的偶极矩比 CH₃CCl₃ 还强, 也不能排除 EVA 中的羰基与 PVC 或 CPE 局部链节发生偶极相互作用引起频移的可能性。

考察了 CPE(Cl 64%)/EVA(VA40%) 体系中的 $\nu_{C=O}$ 随样品温度的变化, 图 3 是 CPE/EVA = 60/40 的样品的实验结果。为了突出共混的影响, 纯 EVA 的 $\nu_{C=O}$ 随温度的变化也画在图 3 中。可见, 纯 EVA 的 $\nu_{C=O}$ 逐渐变化, 而共混体系中 EVA 的 $\nu_{C=O}$ 在 60°C 附近有显著的变化。可见 60°C 以下两组份间相互作用强, 60°C 以上两组份间相互作用弱, 这显然是发生了相分离, 使羰基附近的 HCCl 数目减少的缘故。可以认为 60°C 正是该样品的相分离温度 (T_c)。

改变共混物配比, 测定 $\nu_{C=O}$ 突变的温度, 得到 T_c 与共混组成的关系, 见图 4。由于样品温度的控制测量及突变温度的认定不可能很准确, 图 4 虽不能算作严格相图, 但依然半定量地给出了 CPE/EVA 体系的重要性质: 相分离温度随组成而变化, 在 50—90°C 范围, 在 CPE/EVA = 70/30 附近, 有最低的相分离温度。这与 Koningsveld 等^[5]研究的结果是一致的。

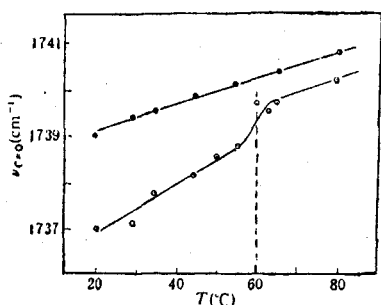


图 3 CPE (Cl 64%)/EVA (VA40%) = 60/40(○) 及纯 EVA(○) 中 $\nu_{C=O}$ 随温度的变化

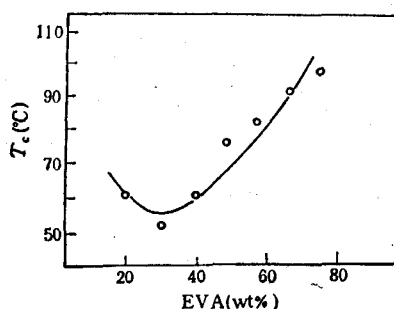


图 4 相分离温度 T_c 与共混物组成的关系

参 考 文 献

- [1] Elmqvist, C. and Svanson, S. E., *Eur. Polym. J.*, 1976, 12, 559.
- [2] Elmqvist, C., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 95.
- [3] Walsh, D. J. and Higgins, J. S., *Macromol.*, 1983, 16, 388.
- [4] Coleman, M. M., *Polymer*, 1983, 24, 1410.
- [5] Koningsveld, R. and Kleitjens, L. A., *Brit. Polym. J.* 1977, 9, 212.
- [6] Shur, U. J. and Ranby, B. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19, 1337.
- [7] Ranby, B. G., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1975, 51—89.

- [8] Weast, R. C. and Astle, M. J., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1983, ppE59—E61.

INFRARED STUDY OF COMPATIBILITY OF POLYMER BLENDS: ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER/POLY (VINYL CHLORIDE) OR CHLORINATED POLYETHYLENE

LU Yan, JING Xiabin, JIANG Bingzheng and FENG Zhiliu

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

ABSTRACT

The compatibility in EVA/CPE or PVC was studied by IR spectroscopy. The frequency shifts of the carbonyl stretching vibration near 1739 cm^{-1} was examined as a function of VA content in EVA, Cl content in CPE(or PVC), blend composition and sample temperature.

By comparing with model systems, such as EVA/ CCl_4 , EVA/ CH_2CCl_3 and EVA/ CHCl_3 , the frequency shift observed for the blends was associated mainly with the hydrogen-bonding-like interaction between EVA and CPE(PVC). Based on the temperature dependence of the $\text{C}=\text{O}$ frequency, the phase separation temperature and its dependence on blend composition were obtained for EVA(VA40%)/CPE(Cl64%) system.

Key words CPE, PVC, Ethylene-vinyl acetate copolymer, IR spectroscopy