

## 聚乙烯醇/聚乙烯基吡咯烷酮共混体系的结晶行为\*

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, 邮政编码: 130022)

### 摘 要

用 DSC、WAXD 和 SAXS 研究了聚乙烯醇 (PVA1)/聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 共混体系的结晶行为。PVA1 的结晶度随 PVP 含量增加而减少, 并存在结晶度为零的组成 (PVA1) 的重量分数约为 50%。与纯 PVA1 相比, 共混物的温度区间  $T_m - T_c$  减小, 表明 PVP 对 PVA1 的结晶起抑制作用。共混物中 PVA1 的结晶速度下降, 具体表现为 PVA1 过冷区随 PVP 含量增加而扩大, 动力学速度常数减小, 球晶增长速度下降。纯 PVA1 和共混体系的等温结晶速率均遵循 Avrami 方程。退火样品的长周期、片晶厚度和过渡层厚度大于相同组成未退火样品。两者长周期随 PVP 含量增长加显著增大, 片晶厚度增长次之, 过渡层厚度变化不大。

**关键词** 结晶行为、共混物、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮

前篇论文讨论了 PVA1/PVP 共混体系的相容性<sup>[1]</sup>。本文继续讨论该体系的结晶行为。

### 实 验 部 分

材料、溶剂、共混物的制备及玻璃化转变温度的测定见前报<sup>[1]</sup>。

#### 1. 热分析法测定结晶度 ( $X_c$ )、熔融温度 ( $T_m$ ) 和结晶温度 ( $T_c$ )。

纯 PVA1 和 PVA1/PVP 共混物中 PVA1 的  $X_c$ 、 $T_m$  和  $T_c$  用 DSC 测定。仪器为 Perkin-Elmer 7 系列热分析仪。加热和冷却速度为 10K/分, 样品重量约为 10mg。计算结晶度时采用的 PVA1 标准熔融热  $\Delta H^0$  为 156.14J/g<sup>[2]</sup>。

#### 2. 结晶动力学有关试验

将组成分别为 PVA1/PVP = 100/0, 90/10 和 75/25 的样品在上述 DSC 仪的加热池中加热, 加热温度高于样品熔点 15℃ 并保持 10 分钟。然后将样品迅速冷却到预先设定的结晶温度进行等温结晶。等温结晶过程中释放出来的热和结晶时间的关系以热图谱方式记录下来。在时间  $t$  时结晶的重量份数  $X_t$ , 用关系式  $X_t = Q_t/Q_\infty$  表示。  $Q_t$  为时间  $t$  释放出来的热量, 用热图谱中放热峰相应面积表示。  $Q_\infty$  是结晶终了放热的总量, 相

\* 1989 年 5 月 18 日收到。

当于放热峰的总面积。

### 3. WAXD 和 SAXS 试验

未热处理样品直接用溶液铸模法制备,如文献[1]所述。热处理样品用以下方法得到:将用溶液铸模法得到的膜片置于 210℃ 的油压机上,无负荷保持 15 分钟,然后撤掉电源,使样品在油压机上冷却到室温。WAXD 试验仪器为 Rigaku D/max-IIIB 衍射仪。SAXS 试验仪器为 Philipspw-1700 衍射仪。采用 Cu 靶,  $K_{\alpha}$  辐射, Ni 滤波,管电流为 20mA,电压为 40KV。SAXS 数据处理用 Glatter<sup>[3]</sup> 提出的方法进行背景扣除和狭缝去模糊。

## 结 果 与 讨 论

研究结晶/非晶高聚物共混体系的结晶度与组成的关系,可以得到体系有关微观结构、相形态和相容性等方面的信息。Paul 等<sup>[4]</sup> 将结晶/非晶高聚物共混体系的结晶度与组成关系进行了总结,归纳为 5 个类型。将其中结晶度与组成成直线关系,直线通过原点的一类,归结为不相容体系,其它四类均为相容体系。图 1 是 PVA1/PVP 共混体系结晶度与组成关系图。从图中可以看到,结晶度与组成不成直线关系,曲线也不通过原点。因此 PVA1/PVP 共混体系应属于相容体系。该结论和我们在文献[1]中用其它实验方法得到的结论相一致。另外,共混体系还存在一个结晶度为零时的组成,即 PVA1 的重量份数约为 50%。当 PVA1 的含量小于 50% 时,则生成非晶/非晶高聚物共混体系,改变了原共混组份的形态结构。以上实验现象反映 PVP 对 PVA1 的结晶过程有强烈的抑制作用。

利用  $T_m-T_g$  关系图可以解释本共混体系由于 PVP 的存在而造成的 PVA1 结晶含量下降的原因。如图 2 所示,由于共混物的  $T_g$  高于纯 PVA1 的  $T_g$ ,共混物中 PVA1 的

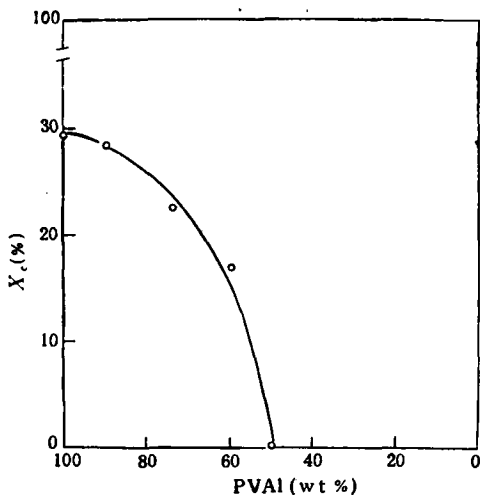


图 1 PVA1/PVP 共混体系中 PVA1 的结晶度与组成的关系

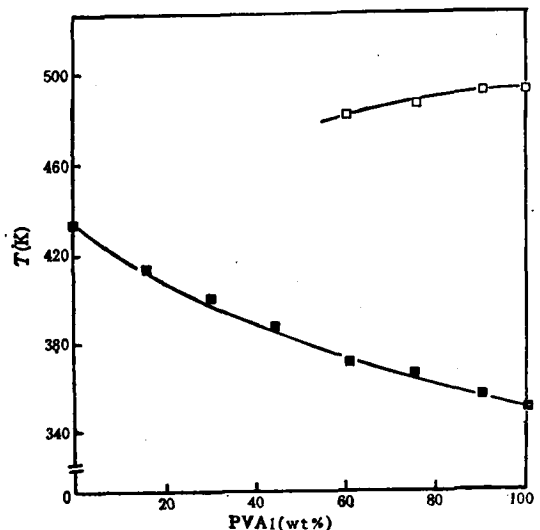


图 2 PVA1/PVP 共混体系的  $T_m-T_g$  关系图  
-□- $T_m$ , -■- $T_g$

$T_m$  小于纯 PVA1 的  $T_m$ , 因此共混体系的温度区间  $T_m - T_c$  比纯 PVA1 的温度区间  $T_m - T_c$  要小。PVA1 的结晶主要发生在  $T_m - T_c$  区间内, 结晶区间的减小导致了共混体系中 PVA1 结晶度的下降<sup>[4]</sup>。表明 PVP 对 PVA1 的结晶起抑制作用。

共混体系中 PVP 的存在, 一方面影响 PVA1 的结晶度, 另一方面也影响 PVA1 的结晶速度。图 3 是共混体系中 PVA1 的熔融温度-组成和结晶温度-组成关系图。随着共混物中 PVP 含量的增加, PVA1 的  $T_m$  和  $T_c$  之差逐步增大。这表明 PVA1 的过冷区逐步扩大, PVA1 结晶的困难程度加大, 结晶速度下降。该结果在以下讨论的共混体系结晶动力学中进一步得到证实。

研究结晶高聚物等温结晶过程和结晶速度通常采用两种方法, (1) 用 Avrami 方程测定结晶总速度, (2) 用 Turnbull-Fisher 方程测定球晶增长速度。

Avrami 方程可写成以下形式

$$\lg[-\lg(1 - X_t)] = \lg K \frac{1}{2.3} + n \lg t \quad (1)$$

式中  $X_t$  为时间  $t$  时结晶的重量份数,  $n$  和  $K$  是 Avrami 常数, 与成核、结晶增长速度和增长过程有关。以  $\lg[-\lg(1 - X_t)]$  对  $\lg t$  作图即可由直线的截距和斜率求得动力学速度常  $K$  和指数  $n$ 。由  $K$  和  $n$  值即可利用式 (2) 求得结晶一半所需要的时间  $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = \left[ -2.3 \lg \frac{1}{2} / K \right]^{1/n} \quad (2)$$

图 4 为纯 PVA1 和 PVA1/PVP = 90/10, 75/25 的共混物 Avrami 图。显然, 纯 PVA1 及其与 PVP 的共混物都符合 Avrami 方程。相应组成和结晶温度的  $K$ 、 $n$  和  $t_{1/2}$  值列于表 1。纯 PVA1 及其与 PVP 的共混物的  $t_{1/2}$  对  $T_c$  作图见图 5。

从表 1 和图 5 可以看到, 三个样品选定的结晶温度区间不一样, 这是因为加入 PVP 后共混物的结晶温度下降, 不可能在同一区间内进行等温度结晶。表明加入 PVP 后过冷增大, 结晶难度加大。在相同和接近相同的结晶温度时, PVP 含量高的共混物, 结晶速度要慢得多。例如, 在  $T_c = 463.0\text{K}$  时, 纯 PVA1 的  $t_{1/2} = 84$  秒, 加入 10% 的 PVP 后  $t_{1/2}$  增至 285.7 秒; 在  $T_c = 460.0\text{K}$  时, PVP 含量 = 10% 的共混物  $t_{1/2} = 83$  秒; PVP 含量 = 25% 的共混物在  $T_c = 459.0\text{K}$  时  $t_{1/2}$  为 245.8 秒。因此, 加入 PVP 后共混体系中 PVA1 结晶速度的下降是显而易见的。

Martuscelli<sup>[5]</sup> 用 Turnbull-Fisher 方程, 来解释相容性结晶/非结晶共混体系球晶生长速度的变化。Turnbull-Fisher 方程可写成如下形式:

$$G = G_0 \exp[-\Delta F^0/KT] \exp[-\Delta \phi^0/KT] \quad (3)$$

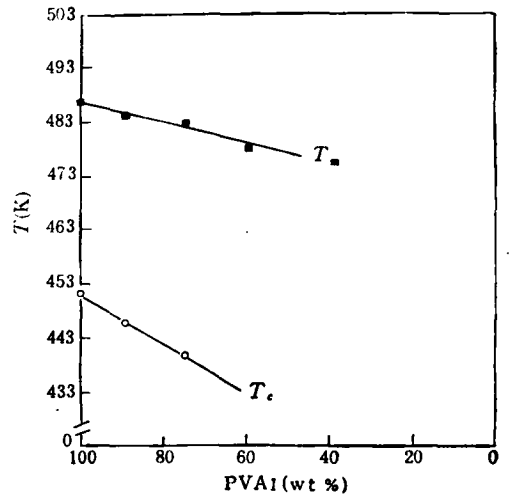


图 3 PVA1/PVP 共混体系的  $T_m$ -组成、 $T_c$ -组成关系图

上式中  $G$  为球晶生长速度,  $\Delta F^0$  是液-固界面迁移活化能,  $\Delta\phi^0$  是成核或形成临界尺寸结晶核的自由能,  $G_0, K$  为常数,  $T$  是绝对温度。利用 WLF 时间-温度重迭原理<sup>[4]</sup>,  $\Delta F^0$  可用下式表示,

$$\Delta F^0 = 4120T_c / (51.6 + T_c - T_g) \quad (4)$$

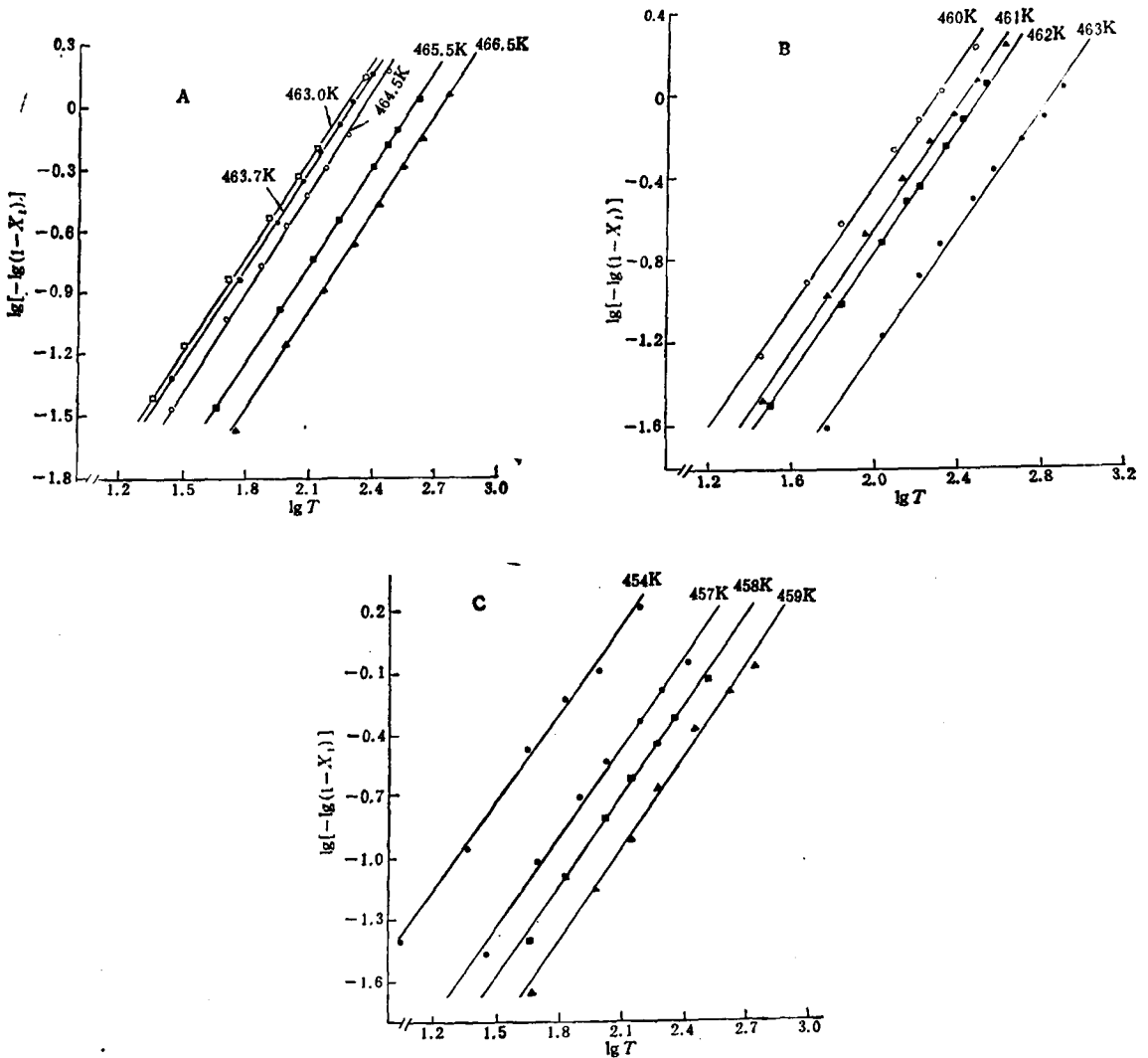


图4 纯 PVA1 和 PVA1/PVP 共混物 Avrami 作图  
(A) 纯 PVA1, (B) PVA1/PVP = 90/10, (C) PVA1/PVP = 75/25

式(4)中  $T_c$  为结晶度,  $T_g$  为玻璃化转变温度。

$$\Delta\phi^0 = T_m^0 b_0 \sigma_s \sigma_e / \Delta H (T_m^0 - T_c) \quad (5)$$

其中  $b_0$  为生长晶核的单分子层厚度,  $\sigma_s$  和  $\sigma_e$  分别为晶片折叠表面及侧面的界面自由能,  $\Delta H$  为单位体积熔化热,  $T_m^0$  为平衡熔点。

当球晶增长速度是由  $\Delta F^0$  起主要作用时, 由于 PVA1/PUP 共混物的  $T_g$  高于纯

PVA1, 共混物的  $T_c$  低于纯 PVA1, 联系式(4), 即可得出共混物的  $\Delta F^0$  大于纯 PVA1 的  $\Delta F^0$  的结论。因此共混物的球晶增长速度小于纯 PVA1 的球晶增长速度。

当球晶增长速度是由  $\Delta\phi^0$  起主要作用时, 共混物的  $\Delta\phi^0$  可用下式表示。

$$\Delta\phi^0 = T_m^0 4b_0 \sigma \sigma_c / \Delta H (T_m^0 - T_c) - 2\sigma K T_m^0 T_c \times \ln V_2 / b_0 \Delta H (T_m^0 - T_c) \quad (6)$$

式(6)中的第二项为熵校正项,  $V_2$  为可结晶组分的体积份数。不难看出, 第二项总是为正值。因此共混物的  $\Delta\phi^0$  总是大于纯 PVA1 的  $\Delta\phi^0$ , 共混物的球晶增长速度也总是小于纯 PVA1 的球晶增长速度。

表 2 是用 WAXD 和 SAXS 测定的 PVA1/PVP 共混体系的结晶含量、长周期, 片晶厚度和过渡层厚度。我们假设该体系符合两相模型, 用 Strobl 等<sup>[7]</sup>提出的一维电子密度校正函数为基础, 经外推求得有关参数。SAXS 强度用 Glatter 提出的方法进行背景散射和狭缝去模糊校正。

表 2 的结果表明, 样品经热处理后结晶性能得到很大的改进, 结晶含量增高, 晶体完

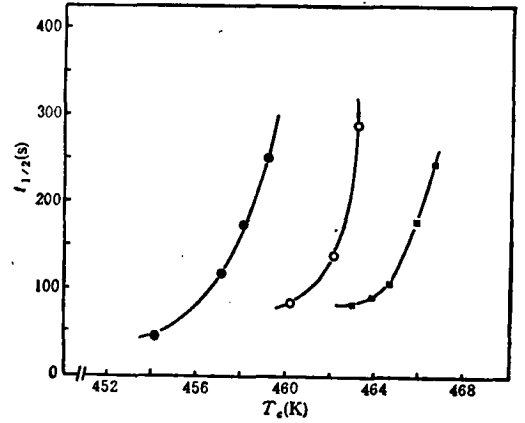


图 5 PVA1/PVP 共混体系结晶一半时间  $t_{1/2}$  和结晶温度关系图  
 -■-纯 PVA1, -○-PVA1/PVP = 90/10,  
 -●-PVA1/PVP = 75/25

表 1 PVA1/PVP 共混体系在不同结晶温度  $T_c$  时的总结晶速度常数  $K$ , Avrami 指数  $n$  和结晶一半时间  $t_{1/2}$

$T_c(K)$	$K \times 10^4 (s^{-n})$	$n$	$t_{1/2}(s)$
PVA1/PVP = 100/0			
463.0	6.9	1.56	84.0
463.7	5.3	1.60	89.2
464.5	3.3	1.64	105.0
465.5	2.0	1.57	177.2
466.5	1.1	1.60	240.0
PVA1/PVP = 90/10			
460.0	10.0	1.48	83.0
461.0	6.0	1.49	113.1
462.0	2.5	1.50	197.4
463.0	1.8	1.46	285.7
PVA1/PVP = 75/25			
454.0	32.0	1.42	44.1
457.0	6.6	1.46	117.3
458.0	4.3	1.43	174.9
459.0	1.9	1.49	245.8

表 2 用 WAXD 和 SAXS 测定的 PVAI/PVP 共混体系的结晶含量  $X_c$ 、长周期  $L$ 、片层厚度  $d_s$  和过渡层厚度  $d_{tr}$

组成 (PVAI/PVP)		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
$X_c(\%)$	热处理	54	46	44	22	21
	未热处理	27	18	17	12	9
$L(\text{nm})$	热处理	28.8	31.6	32.5	42.0	42.2
	未热处理	12.1	12.9	15.1	21.4	25.1
$d_s(\text{nm})$	热处理	12.0	13.9	14.6	16.4	15.4
	未热处理	8.9	9.2	9.3	9.8	10.1
$d_{tr}(\text{nm})$	热处理	1.9	2.1	2.3	2.4	2.5
	未热处理	1.8	1.8	1.8	2.0	2.3

善性增强。两类样品都存在同一趋势,随着共混体系中 PVP 含量增加,长周期显著增大,片晶厚度有所增大,过渡层厚度变化较小。这表明在 PVAI 结晶过程中, PVP 并未进入到 PVAI 的晶格中,只是和 PVAI 的非晶部分形成均相体系,夹在片晶层之间。

### 参 考 文 献

- [1] 殷敬华、阎春珍、张宏放, 高分子学报, 1990, 6, 682
- [2] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley, 1975, P. III-13
- [3] Glatter, O., *J. Appl. Cryst.*, 1977, 10, 415
- [4] Paul, D. R., Barlow, J. W., *Polym. Sci. Technol.*, 1979, 11, 239
- [5] Martuscelli, E., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 563
- [6] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701
- [7] Strobl, G. R., Schneider, M., *J. of Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1980, 18, 1343

## CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF POLY (VINYL ALCOHOL)/POLY (VINYL PYRROLIDONE) BLENDS

YIN Jinghua, YAN Chunzhen, ZHANG Hongfang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

### ABSTRACT

The crystallization behaviour of poly (vinyl alcohol) (PVAI)/poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) blends was investigated by using DSC, WAXD and SAXS. The crystallinity of PVAI was decreased with increasing of the content of PVP and there was no any crystallinity when the content of PVAI was less than 50 wt.%. Comparing with plain PVAI the difference between  $T_m$  and  $T_g$  of blends was low which emerged that PVP could prohibit the crystallization of PVAI in blends. The kinetic crystallization behaviour could be described by Avrami equation. The rate of crystallization of PVAI in blends was slower than plain PVAI which could be verified by the facts that the supercooling of blends was increased and the growing rate of spherulites and the kinetic constant were decreased. Long spacings, the thicknesses of lamellae and transition layers of annealing samples were higher than unannealing one. The composition had a dramatic influence on long spacings, some extent of influence on the thickness of lamellae and little on the thickness of transition layers.

**Key words** Crystallization behaviour Poly (vinyl alcohol), Blend, Poly (vinyl pyrrolidone)