

聚环氧乙烷/聚乙基噁唑啉共混体系 结晶行为及相容性的研究*

徐胜清 黄葆同**

阴翠梅 刘子如

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022) (中国兵器工业西安近代化学研究所 西安 710065)

摘 要 用偏光显微镜(PLM)、DSC、IR 和 WAXD 等测试方法对聚环氧乙烷(PEO)/聚乙基噁唑啉(PEOx)共混体系结晶行为及相容性进行了研究. 结果表明, PEO 含量在 30% 以上的共混体系中, 几乎完全被球晶充满, 非晶态 PEOx 作为微区分散在大球晶之间或之中; 含量为 20% 的共混体系照片上呈树枝状晶; 含量低于 10% 时则看不到结晶出现, 体系形成单一的非晶相. 对任何组成的共混物, 均只出现单一的玻璃化转变温度(T_g), 而且符合 Fox 方程揭示的规律; 随 PEOx 组分含量的增加, 共混体系的结晶度减小, 熔点下降, 并利用平衡熔点方程计算出 PEO 与 PEOx 的相互作用能密度. 非晶 PEO 与 PEOx 热力学相容, 其相容性是由于这两种分子间存在着特殊相互作用. PEOx 的加入不会改变 PEO 的晶胞参数.

关键词 聚环氧乙烷, 聚乙基噁唑啉, 共混物, 结晶, 相容性, 相互作用

聚环氧乙烷(PEO)为结晶性高聚物, 可与许多高分子相容^[1~5]; 聚乙基噁唑啉(PEOx)是一种水溶性非晶高聚物, 能与 SAN^[6]、PVF₂^[7]、聚酚氧树脂^[6]等形成混溶体系. 由于两者均为极性高分子, 而且其单体可与其它单体制得结构明确的嵌段共聚物, 使其具有较大的理论和实际意义. 本文采用 PLM、DSC、WAXD 和 IR 等实验手段, 对不同组成下的 PEO/PEOx 共混物的结晶形态进行了研究, 并对这两种高分子的相容性作了初步的考察, 认为 PEO 的非晶区与 PEOx 相容.

1 实验部分

1.1 材料及试样制备

PEOx, 美国 Aldrich Co. 产品, 分子量 $\overline{M}_w = 2 \times 10^5$, 黄色碎片状固体, 密度为 1.140g/cm^3 , 用前在 50°C 下真空干燥; PEO, 北京化学试剂厂, 平均分子量 $\overline{M}_w = 2 \times 10^5$, 密度为 1.111g/cm^3 , 也预先干燥处理.

不同 PEO/PEOx 配比样品以氯仿配成 5% 的溶液, 连续搅拌混合 24h; 将此共混溶液涂于盖玻片上, 室温下自然挥发去除溶剂成膜, 膜厚 $50\mu\text{m}$ 左右, 用于偏光显微镜观察; 另将共混溶液涂于 NaCl 片上, 待干燥后用于红外光谱的测试; X-射线测试样品的制备方法是共混溶液置入聚四氟乙烯池中, 室温下待溶剂缓缓自然挥发后, 真空干燥, 得碎膜状固

* 1997-04-07 收稿, 1997-04-30 修稿; 国家自然科学基金及中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室科研基金资助; ** 通讯联系人

体,取出剪碎以消除取向,置入模具中,在油压机上,80℃、7MPa 下保压 10min,然后去压室温下自然冷却;DSC 所用样品与 X-射线测试样品相同。

1.2 表征

用德国产 OPTON Universal-RPOL 偏光显微镜(PLM)观察共混物形态结构。DSC 用 DuPont DSC-2000 型和 PERKIN-ELMER PE7500 DSC-7 型示差扫描量热计, N₂ 保护。其升降温程序为:

玻璃化转变温度(T_g):

$$30^{\circ}\text{C} \xrightarrow{40^{\circ}\text{C}/\text{min}} 100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-10^{\circ}\text{C}/\text{min}} -70^{\circ}\text{C} \\ (\text{保温 } 5\text{min})$$

共混物中 PEO 结晶度 X_c :

$$30^{\circ}\text{C} \xrightarrow{40^{\circ}\text{C}/\text{min}} 100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-10^{\circ}\text{C}/\text{min}} -70^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}} 100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-10^{\circ}\text{C}/\text{min}} -70^{\circ}\text{C} \\ (\text{保温 } 5\text{min}) \quad (\text{第二次升温}) \quad (\text{第二次降温})$$

熔点下降行为:

$$30^{\circ}\text{C} \xrightarrow{40^{\circ}\text{C}/\text{min}} 100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-40^{\circ}\text{C}/\text{min}} T_c \xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}} 100^{\circ}\text{C} \\ (\text{保温 } 5\text{min}) \quad (\text{结晶温度, 保温 } 60\text{min})$$

红外光谱(IR)用 BIO RAD FTS-7 型 FTIR 红外光谱仪。

X-射线衍射实验(WAXD)采用日本理学 D/max-IIB 型 X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 偏光显微镜的观察

溶液成膜的 PEO/PEO_x 共混体系的偏光显微镜照片如图 1 所示,每个晶体内部有明显的黑消光十字图案,这是典型的球晶结构。

从图 1 可看到不同 PEO/PEO_x 组成下的共混体系的晶体形态。PEO 含量在 30wt% 以上时,共混体系完全被球晶充满,非晶态的 PEO_x 作为微区分散在大球晶之间或之中;PEO 含量为 20wt% 时,共混物呈现的是树枝状晶体结构,表明体系结晶能力下降;PEO 为 10wt% 以下时,照片上不再看到球晶,PEO 与 PEO_x 形成为单一的非晶相。

2.2 DSC 分析

当 PEO 和 PEO_x 共混后,PEO 组成在 10wt% 以下时,样品的外观是透明的;当 PEO 的含量增加到 20wt% 以上时,样品变为半透明或不透明。这与 PLM 形态观察结果一致。而 DSC 测试结果表明,对于任何组成的 PEO/PEO_x 共混体系,DSC 谱图只出现单一的玻璃化转变温度(T_g),其值介于两个纯组分之间,并且随着 PEO_x 含量的增加,共混体系结晶度下降, T_g 升高;在组成为 PEO/PEO_x 40/60~30/70 时, T_g 出现一个最大值,这种现象在其它共混相容体系中也曾发现过^[1,5],一般认为是由于 PEO 中结晶区的影响。

对于两组分的非晶相容共混物,其 T_g 与组成的关系可用 Fox 方程描述^[8]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

而对于结晶性相容共混物,其修正方程式^[9]为:

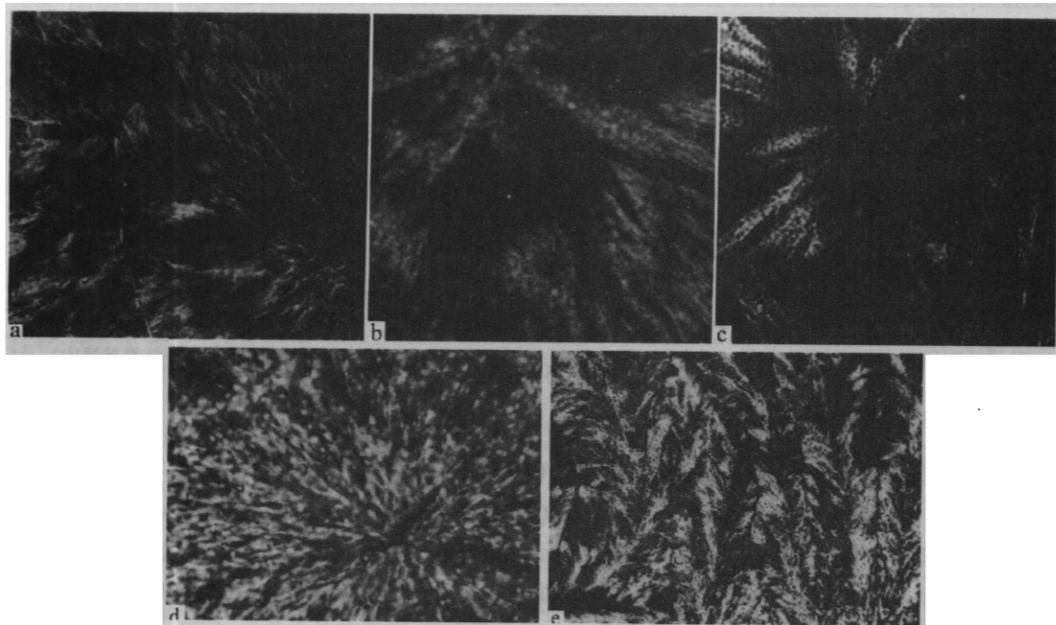


Fig.1 PLM micrographs of PEO/PEOx blends with different compositions. Weight ratio: (a)100/0; (b)50/50; (c)40/60; (d)30/70; (e)20/80

$$\frac{1}{T_{gc}} = \frac{w_a}{T_{g1}} + \frac{1 - w_a}{T_{g2}} \quad (2)$$

式(2)中, T_{gc} 为共混物体系 T_g ; T_{g1} , T_{g2} 分别为完全非晶 PEO 和 PEOx 的 T_g ; 共混物中 PEO 无定形相重量分数 w_a , 可由下列公式确定^[9]:

$$W_a = \frac{w_1 - X_c}{1 - X_c} \quad (3)$$

$$X_c = \frac{\Delta H_f + \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \quad (4)$$

式中, w_1 为共混物中 PEO 重量分数; X_c 为共混体系的结晶度; $\Delta H_f + \Delta H_c$ 为第二次升温过程的熔融和结晶热焓的代数; ΔH_f^0 为 10% 结晶 PEO 的熔融热焓, $\Delta H_f^0 = 188 \text{ J/g}$ ^[10].

结晶度 X_c 、PEO 无定形相重量分数 w_a 及根据公式(2)计算所得的共混物的 T_{gc} 值与实验测得的 T_{gc} 列于表 1. 从表 1 中可以看到, PEO/PEOx 共混物的玻璃化转变温度 T_g 实验值与理论值相符, 说明 PEOx 与 PEO 的无定形相是相容的.

为进一步考察两者的热力学相容性, 我们测定了相互作用能密度 B . 根据 Hoffman-Weeks 公式^[11]:

$$T'_m = T_m \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma}$$

式中, T'_m 为 T_c 下测得的 PEO 熔点, T_c 为结晶温度, T_m 为平衡熔点, γ 为实际片晶厚度与临界尺寸晶体的厚度之比.

Table 1 Data of PEO/PEOx blends with different compositions

PEO/PEOx (w/w)	100/0	90/10	70/30	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
X_c (%)	90.3	79.4	56.7	36.1	22.5	13.0	4.2		
w_c	1	0.515	0.307	0.218	0.143	0.15	0.15	0.10	0
T_g	-73°	-28	-1	12	24	23	23	31	50.1
T_m (°C)	-57	-25	-3	15	25	24	23	23	50.1

* T_g of noncrystallizable PEO^[1]

通过 $T_m \sim T_c$ 的线性关系,外推到 $T_m = T_c$ 直线相交时的 T_m 即为平衡熔点 (T_m^*),如图 2 所示.在结晶性高聚物相容共混体系中,所观察的熔点下降是由动力学和热力学两因素共同产生的结果^[12].利用外推方法得到的平衡熔点,已消除了动力学因素的干扰.因此可采用平衡熔点来计算 PEO/PEOx 共混体系的相互作用参数.

按照 Nishi 和 Wang 所推导出描述半结晶性高聚物的熔点随共混物组成的变化,即 Nishi-Wang 方程^[13]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*} = - \frac{R}{\Delta H_{1u}} \left(\frac{V_{1u}}{V_{2u}} \right) \chi \varphi_2^2 \quad (5)$$

对于 PEO/PEOx 共混体系,式中 T_m 、 T_m^* 分别为 PEO 在共混物中和纯组分的熔点; ΔH_{1u} 为 100% 结晶 PEO 的熔融热, $\Delta H_{1u} = 8272\text{J/mol}$, V_{1u} 、 V_{2u} 为共混物中 PEO/PEOx 的摩尔体积,其中 $V_{1u} = 38.9\text{cm}^3/\text{mol}$; φ_2 为 PEOx 在共混物中的体积分数; χ 为 PEO 与 PEOx 的相互作用参数.利用 $B = RT_m \chi / V_{2u}$, B 为 PEO-PEOx 的相互作用能密度.式 (5)可简写成^[10,13]:

$$\frac{\Delta T_m}{T_m^*} = - B \left(\frac{V_{1u}}{\Delta H_{1u}} \right) \varphi_2^2 \quad (6)$$

式中, $\Delta T_m = T_m^* - T_m$, 以 ΔT_m 对 φ_2^2 作图,如图 3 所示.从直线斜率计算得到 $B = -10.4\text{J/cm}^3$. B 值为负值,说明 PEO/PEOx 共混体系在熔融状态下是热力学相容的.这与 DSC 测得的结果一致.

2.3 红外光谱分析

PEO 和 PEOx 及其不同组成下的共混物的红外光谱的各特征波数的变化情况结果列

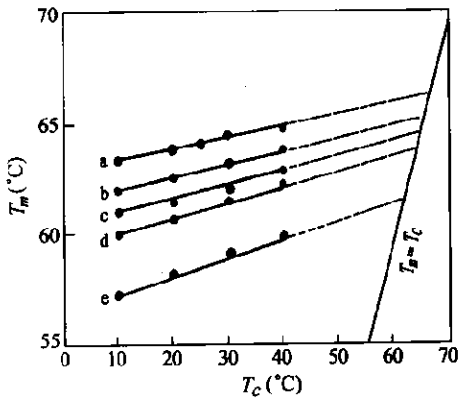


Fig.2 Effect of crystallization temperature (T_c) on melting point (T_m) of PEO/PEOx blends with different compositions
Weight ratio: a. 100/0; b. 90/10; c. 80/20; d. 70/30; e. 50/50

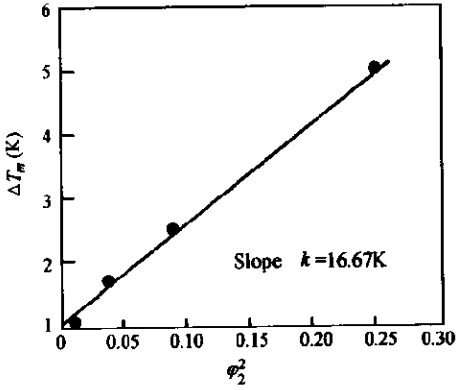


Fig.3 The relationship between ΔT_m and φ_2^2

入表 2, 其中的 δ_{CH_2} 为 PEO 晶区中的面外摇摆振动, 在红外谱图上呈现双峰; δ'_{CH_2} 为非晶 PEO 的 CH_2 面外摇摆振动; $\gamma_{\text{C=O}}$ 为 PEO_x 分子上酰胺基团中 C=O 伸缩振动。

随着非晶组分 PEO_x 含量的增加, δ_{CH_2} 双峰峰强减弱, 当其量达 90wt% 时, 对峰消失, 同时出现一个新峰, 这与在熔融状态下所发现的非晶 PEO 的红外谱图相同^[14]; $\gamma_{\text{C=O}}$ 峰由于 PEO 的加入而移向低频, 但峰宽无明显变化。这些表明, PEO 和 PEO_x 分子间存在着弱的特殊相互作用; 而这可从 PEO 和 PEO_x 的分子结构上得以解释。根据 Zerbi 等人提出的用于解释分子间弱相互作用的静电相互作用模型^[15], 对于 PEO 分子, 其醚氧键上的氧原子带有部分负电荷, PEO_x 分子的 C=O 基团中的碳原子则带部分正电荷, 这两种分子就会由于以上两原子的静电作用而相容。

Table 2 IR Data of PEO/PEO_x blends with different compositions

PEO/PEO _x (w/w)	100/0	70/30	40/60	20/80	10/90	0/100
$\delta_{\text{CH}_2}(\text{cm}^{-1})$	1359.5	1359.5	1359.7	1359.5		
	1342.3	1342.3	1342.5	1342.5	1342.1	
$\delta'_{\text{CH}_2}(\text{cm}^{-1})$					1349.4	
$\gamma_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$		1650.8	1651.0	1651.8	1652.3	1652.9

2.4 X-射线衍射

用 WAXD 测定了不同组成 PEO/PEO_x 的共混体系的晶胞参数。PEO 属单斜晶系^[16], 晶胞参数为: $a = 0.805$, $b = 1.304$, $c = 1.948$ (nm); $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125.4^\circ$ 。根据单斜公式计算得到不同比例的 PEO/PEO_x 共混体系的晶胞参数, 结果列于表 3。

Table 3 Units cell parameters of PEO/PEO_x blends with different compositions

PEO/PEO _x (w/w)	100/0	90/10	70/30	50/50	40/60	30/70	20/80
a (nm)	0.806	0.804	0.804	0.806	0.806	0.806	0.807
b (nm)	1.306	1.307	1.303	1.303	1.308	1.308	1.306
c (nm)	2.023	2.024	1.947	1.955	1.948	1.948	2.031

表 3 结果表明, PEO 在共混前后晶胞参数基本不变。这说明了 PEO_x 与 PEO 非晶相容, PEO_x 的加入没有引起 PEO 晶体结构及晶胞参数的改变。

REFERENCES

- Roberson L M, Hale W F, Marrian C N. *Macromolecules*, 1981, 14:1644
- Lim J-C, Park J-K, Song H-K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1994, 32:29
- Wrzyszczyński A, Qu X, Szosland L, et al. *Polym Bull*, 1995, 34:493
- Cimmino S, Martsucelli E, Silvestre M et al. *J Polym Sci, Part B: Polym. Phys*, 1989, 27:1781
- Min K E, Chiou T S, Barlow J W, et al. *Polymer*, 1987, 28:1721
- Keskkula H, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1986, 31:1189
- Kobayashi S, Kaku M, Seagusa T. *Macromolecules*, 1988, 21:334
- Fox T G. *Bull Am Phys Soc*, 1956, 2:123

- 9 Matsuura H, Miyazawa T. *J Polym Sci A2*, 1969, 7:1735
- 10 Gan P P, Paul D R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1995, 33:1693
- 11 Hoffman J D, Weeks J J. *J Chem Phys*, 1965, 42:4301
- 12 Morra B S, Stein R S. *J Polym Sci Phys Ed*, 1982, 20:2243
- 13 Nishi T, Wang T T. *Macromolecules*, 1975, 5:690
- 14 Marcos J I, Orlandi E, Zerbi G. *Polymer*, 1990, 31:1899
- 15 Gussoni M, Castiglioni C, Zerbi G. *Chem Phys Lett*, 1982, 99:101
- 16 Takahashi K, Tadokoro H. *Macromolecules*, 1973, 6:672

STUDIES ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND COMPATIBILITY OF POLY(ETHYLENE OXIDE)(PEO)/ POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLINE)(PEOx) Blends

XU Shengqing, HUANG Baotong

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

YIN Cuimei, LIU Ziru

(*China Weaponry Industry Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065*)

Abstract PLM, DSC, IR and WAXD have been used to investigate the morphology, crystallinity, T_g , intermolecular interaction and compatibility of PEO/PEOx blends as a function of composition. Up to a content of 30wt% of PEO, the blends are completely filled with PEO spherulites, no separated domains of PEOx being observed. The blend with 20wt% PEO shows a twig-like morphology and blends with lower than 10wt% show no evidence of crystallinity. Blends with different compositions show a single glass transition temperature (T_g), which corresponds to the calculated value by the Fox's equation. With increased PEOx content, degree of crystallinity and melting point of the blends decrease. The interaction energy density (B) between PEO and PEOx has been estimated by equation describing the equilibrium melting point. The results show that PEOx is compatible with noncrystalline PEO, as caused by specific intermolecular interaction between PEO and PEOx.

Key words Poly(ethylene oxide), Poly(2-ethyl-2-oxazoline), Binary blends, Crystallinity, Compatibility, Intermolecular interaction