

# 非晶态共聚物P(VA-VP)对PVA 结晶行为影响的研究\*

冯榕荫 梁国眉 莫彬

(测试中心)

## 摘要

本文用DSC法研究了醋酸乙烯酯和乙烯基吡咯烷酮共聚物的水解物和聚乙烯醇(PVA)共混体系的热性能与结晶行为。结果表明,共混物的玻璃化转变温度和组成关系符合Fox方程。共混体系的熔点、熔融热效应、晶片层厚度和结晶度随非晶组分的增加而下降。结晶度还受结晶时间的影响,显示了处于非平衡状态下的结晶组分具有不同的结晶特性。还研究了共混物组成对半结晶时间、结晶速率常数及晶体的成核与生长形态的影响,非晶相组分的加入不影响PVA晶体的成核与Avrami指数。

**关键词** 差示扫描量热法,醋酸乙烯酯-乙烯基吡咯烷酮共聚物水解物,聚乙烯醇,共混物的结晶行为

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)具有亲水及疏水基团,能与多种低分子物,如多酚、偶氮染料、多种金属阳离子、高分子物如聚丙烯酸以及生物大分子如蛋白质等有强的络合能力,因此在医药、食品和日用精细化工等方面均有广泛的用途<sup>[1,2]</sup>,但由于价格较贵而未能充份应用。把PVP作为功能高分子与聚乙烯醇(PVA)共混,形成功能高分子合金。本文用差示扫描量热法(DSC)研究这种共混材料的相容性、结晶性和热行为,这对指导选择合适的共聚、共混体系组成、以及通过结晶性能来控制共混物的溶解性及水凝胶等性质都是很有意义的。

## 1 实验与数据处理

### 1.1 试样

PVA采用日本PVA-124产品,水解度大于99%。

本文1988年3月收到

\* 陆丹参加部分工作

醋酸乙烯酯(VAc)和乙烯基吡咯烷酮(VP)共聚物P(VAc-VP)是由VAc与VP以偶氮二异丁腈作引发剂的溶液共聚物。其组成比经元素分析测定, VAc的摩尔分数是0.654。再经过醇解后获得P(VA-VP)。

P(VA-VP)/PVA共混物是把P(VA-VP)与PVA水溶液按不同重量百分数( $W_{PVA}$ )混合, 然后在清洁的平板玻璃制膜。

### 1.2 实验方法和仪器

使用Perkin-Elmer公司的DSC-2C仪测量各种组成的共混物。取升温(降温)速率( $a$ )为 $+20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热试样至熔融, 然后以 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温测定共混物的结晶温度( $T_c$ ); 再以 $a$ 为 $+20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行重熔融, 测定共混物的玻璃化转变温度( $T_g$ )及熔点( $T_m$ )和熔融热( $\Delta H_m$ )。

### 1.3 数据处理

(1) 相容的共混物, 其非晶相的 $T_g$ 是共混物组成的函数, 采用Fox经验公式<sup>(3)</sup>表达。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

$m_1$ 和 $m_2$ 是纯组分的重量或体积分数。

(2) 利用Thomson方程<sup>(4)</sup>

$$T_{m,l} = T_m^{\circ} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta H_m^{\circ}} \right) \quad (2)$$

计算结晶片层厚度( $l$ )。PVA的极限熔点( $T_m^{\circ}$ )和单位体积熔融热焓( $\Delta H_m^{\circ}$ )引用文献值,<sup>(5)</sup>分别为:  $T_m^{\circ} = 531\text{K}$

$$\Delta H_m^{\circ} = 1.21 \times 10^8 \text{J}/\text{m}^3$$

根据聚合物固体表面张力的实验值<sup>(6)</sup>, 获得PVA平行于折叠链侧面的表面自由能( $\sigma_e$ )

$$\sigma_e = 37 \times 10^{-3} \text{J}/\text{m}^2$$

而 $T_{m,l}$ 是晶片厚度为 $l$ 的共混物的 $T_m$ 实验值。

(3) DSC分析及非等温结晶动力学处理不同结晶时间的结晶度, 可用下式表示:

$$\chi_c(t) = \int_{t_0}^t u_c(t) dt / \int_{t_0}^{t_E} u_c(t) dt \quad (3)$$

从冷却曲线求得 $T_c = T_{max}$ , 过冷度( $\Delta T$ )为:  $\Delta T = T_m - T_c$ , 按分峰法求得不同 $t$ 时刻的结晶转化度( $\chi_c(t)$ )和半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

基于等温结晶的假设, 动力学数据可用Avrami方程

$$\lg[-\ln(1-x_c)] = \lg Z_t + n \lg t \quad (4)$$

处理。 $Z_t$ 为Avrami速率常数,  $n$ 为Avrami指数。考虑到非等温结晶的特点, 在等速或近乎等速的冷却过程中 $Z_t$ 要用 $a$ 进行修正。

$$\lg Z_c = \lg Z_t / a \quad (5)$$

$Z_c$  称为 Jeziorny 速率常数<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $T_g$ 与共混体系的相容性

P(VAc-VP)共聚物(VAc摩尔分数为0.654)的 $T_g$ 介于两种均聚物的 $T_g$ 之间, $T_g = 357\text{K}$ , ( $T_{g(\text{PVAc})} = 312.4\text{K}$ ,  $T_{g(\text{PVP})} = 448.7\text{K}$ )所以可以认为此样品为均相共聚物。共聚物的红外光谱,醇解前试样在 $1740\text{cm}^{-1}$ 有强吸收峰,显示了VAc的酯基存在;而醇解后,该吸收峰基本消失,说明VAc已被醇解成为VA。

PVA与P(VA-VP)不同重量组成( $W_{\text{PVA}}$ )的共混物试样,其 $T_g$ 与组成关系如图1所示,而按Fox经验公式计算的结果如图中虚线。实验结果表明,不同组成的共混物,在任何组成下只有一个 $T_g$ 值,而且 $T_g$ 值都几乎落在满足Fox方程的线上,所以可认为P(VA-VP)/PVA为相容的共混体系。

### 2.2 共混体系的结晶与熔融及结晶片层厚度

结晶/非晶共混物,若它在熔融状态下是相容的,它们从熔体冷却后,可结晶组分会受到影响。图2示出不同组成共混物的结晶和熔融过程的DSC曲线。

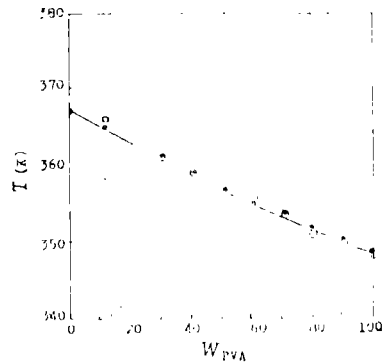


图1 P(VA-VP)/PVA共混物 $T_g$ 与 $W_{\text{PVA}}$ 的关系

Fig. 1 The relationship between  $T_g$  and  $W_{\text{PVA}}$  for the P(VA-VP)/PVA blends

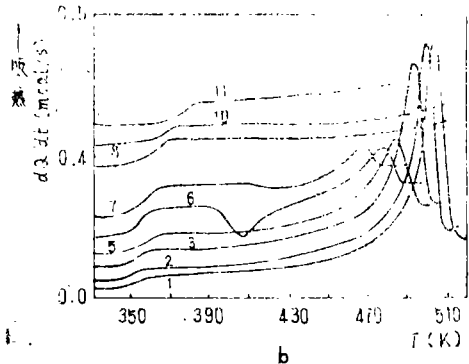
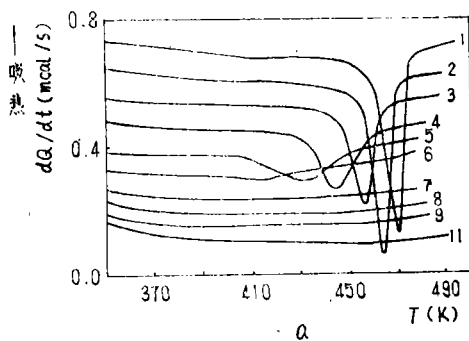


图2 不同 $W_{\text{PVA}}$ 共混物的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves for the blends with different  $W_{\text{PVA}}$

a 冷却曲线, b 再扫描曲线 不同 $W_{\text{PVA}}$ 编号: 1) 100, 2) 90, 3) 80, 4) 70, 5) 60, 6) 50, 7) 40, 8) 30, 9) 20, 10) 10, 11) 0

纯P(VA-VP)共聚物不出现熔体冷却结晶峰和熔融峰,所以可以认为它是共混物的非晶组分,共混物为熔体均相相容体系,熔体冷却后,可结晶的PVA组分便发生结晶。

共混物中PVA组分越多，结晶越容易。PVA分子链没有受太多非晶相分子链干扰和阻碍，容易排入晶格，在较短时间内完成结晶过程。从图2还可看出较高的 $T_c$ 和较低的 $\Delta T$ 。 $\Delta T$ 是一种结晶快慢或难易程度的量度。随着 $W_{PVA}$ 的减少， $T_c$ 趋低，由于分子链的活动能力较差，形成的晶体较不完善和具有不均一的尺寸，因而引起结晶重熔融时， $T_m$ 降低，熔限增宽。

结晶/非晶共容的熔体均相体系中，熔体冷却时结晶组分相当于在“固体溶剂”内结晶，非晶组分的增加，使结晶组分的分子链活动能力受到不同程度的阻碍和冻结，从而影响了一系列的结晶参数。图3示出了不同组分对PVA晶片厚度的影响。这一实验现象的探讨对这类共混体系性能的了解是有重要意义的。

2.3 结晶度(C)与结晶动力学参数

图4示出了PVA/P(VA-VP)的C与 $W_{PVA}$ 的关系。随着非晶组分的增加，共混物的C下降。当相同 $W_{PVA}$ ， $a$ 为 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的C比 $a$ 为 $-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 大。当 $W_{PVA}$ 小于50%以后，C下降加快，偏离组成关系线(图中虚线)。当 $W_{PVA}$ 低于30%， $a = -20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，观察不到结晶，而 $a = -10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，C约为3%。

众所周知，如果聚合物的 $T_g$ 远低于 $T_c$ 时，分子链便有足够的活动性进行结晶。表现在共混物中， $W_{PVA}$ 大于50%时，由于体系的 $T_g$ 低于 $T_c$ 较多，所以在这个组成范围内，C与其配比相对应，能在实验时间内达到与其组成相对应的结晶度。当 $W_{PVA}$ 低于50%时，体系的 $T_g$ 逐渐升高而 $T_c$ 依次下降， $T_g$ 与 $T_c$ 越来越接近，使PVA分子链的活动性逐渐减弱。此时， $T_g$ 不仅是 $W_{PVA}$ 的函数，在结晶过程中，还伴随着可结晶组分的逐渐减少不断升高，当 $T_g$ 升高到接近 $T_c$ 时，结晶相的分子链便被冻结而不能排入晶格。因此，在这个组成范围内，C的下降比预计的组成线的下降更为迅速。当非晶组分含量高于70%时，即观察不到结晶的存在。但当 $a = -10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，由于结晶时间的延长，PVA分子链允许在缓慢活动

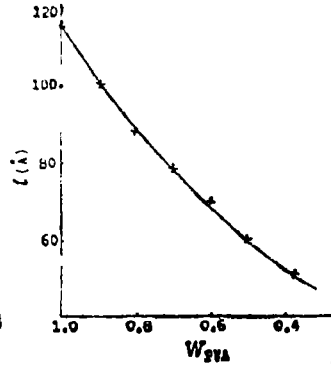


图3 P(VA-VP)/PVA共混物的 $l$ 与 $W_{PVA}$ 的关系  
Fig. 3 Plot of  $l$  vs.  $W_{PVA}$  for the P(VA-VP)/PVA blends

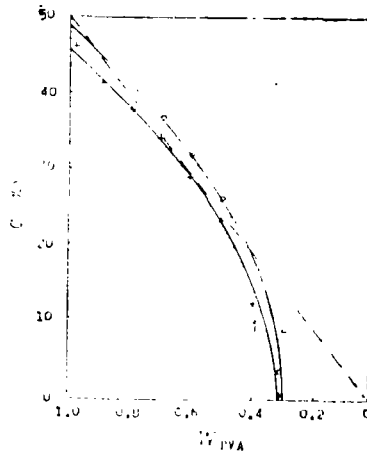


图4 P(VA-VP)/PVA的C与 $W_{PVA}$ 关系。  
Fig. 4 Plot of crystallinity vs.  $W_{PVA}$  for the P(VA-VP)/PVA blends  
1)  $a = -20^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  
2)  $a = -10^\circ\text{C}/\text{min}$

的情况下进入晶格,形成结晶的几率增加,所以仍观察到少量的结晶现象。

图5示出了 $a$ 对组成相同的共混物结晶行为的影响。同样表明了结晶/非晶相容体系中,结晶组分的结晶行为具有结晶时间依赖性的动态性质。

样样的非等温结晶动力学研究亦表明,随着非晶组分的增加,共混物的 $t_{1/2}$ 越长。(见表1)。图6为共混物的Avrami图,经过非等温校正后,获得 $Z_c$ ,它也反映了随着非晶组分的增加,PVA的结晶速度下降。

图6还表明了 $n$ 几乎不受 $W_{PVA}$ 的影响。也就是说,非晶相组分P(VA-VP)的加入不影响PVA晶体的成核和生长形态<sup>(8)</sup>。

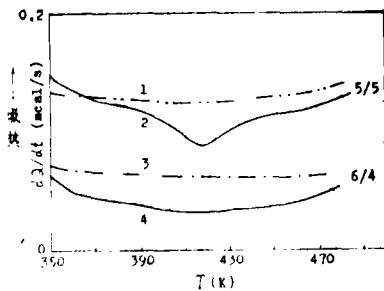


图5  $a$ 对相同 $W_{PVA}$ (5/5及6/4)共混物结晶行为的影响

Fig. 5 The effects of cooling rate on the crystallization behavior for the blends with the same  $W_{PVA}$   
1)、3)  $a = -20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  
2)、4)  $a = -10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

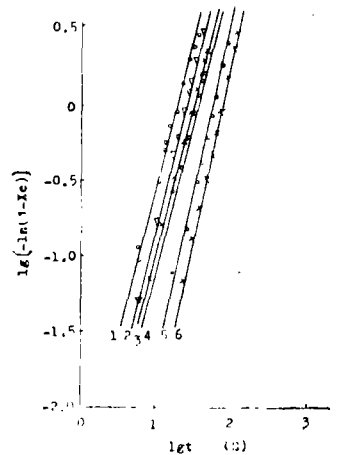


图6 P(VA-VP)/PVA共混物(不同 $W_{PVA}$ )的结晶Avrami图。

Fig. 6 Avrami plots for the crystallization of P(VA-VP)/PVA blends with different  $W_{PVA}$  曲线编号如表1

表1 P(VA-VP)/PVA共混物的结晶动力学参数

Tab.1 The Kinetic parameters of crystallization for the P(VA-VP)/PVA blends

号编	$n$	$t_{1/2}$ (s)	$\lg Z_t$	$\lg Z_c$	$Z_c$
1	1.75	19.5	-2.38	-0.119	0.760
2	1.93	22.0	-2.80	-0.140	0.724
3	1.89	31.0	-2.93	-0.147	0.714
4	1.77	36.0	-2.89	-0.145	0.717
5	2.06	62.1	-3.77	-0.189	0.648
6	2.24	72.0	-4.32	-0.216	0.608

## 参 考 文 献

- [1] P. Bandgo Padhyay and F. Rodriguez, *Polmer*, 1972, 13, 119.
- [2] Meenakshi Maruthamuthu and Meenakshi Sobhana, *J. Polymer Sci., Polymre Chem. Ed.*, 1979, 17, 3159.
- [3] J. M. Pochan, C. L. Beatty, and D. F. Pochan, *Polymer*, 1979, 20, 798.
- [4] Andrzej Wlochowicz and Marek Eder, *Polymer*, 1984, 25, 1268.
- [5] D. W. 范克雷维伦著, 许元泽等译, 聚合物的性质, 科学出版社, 北京, 1987, 65.
- [6] 同上, 124—128.
- [7] A. Jeziorny, *Polymer*, 1978, 19, 1142.
- [8] E. Martuscelli, F. Riva, etc, *Polymer*, 1985, 26, 270.

## The Study of Effects of an Amorphous Copolymer P(VA-VP) on the Crystallization Behavior of PVA

Feng Rongyin    Liang Guomei    Mo Bin

### Abstract

The crystallization behaviors and thermal properties of the blends composed of poly (vinylalcohol-n-vinylpyrrolidone) (P(VA—VP)) hydrolyzed from poly (vinylacetate-n-vinylpyrrolidone) (P(VAC—VP)) and polyvinyl alcohol (PVA) have been studied by means of DSC. The relationship between the glass transition temperatures of the blends and their compositions is fitted for the Fox equation quite well, suggesting that the blends are compatible. The results show that the melting point, the enthalpy of fusion, the crystal lamella thickness and the crystallinity of PVA decrease with an increase in P(VA—VP) content in the blends, but the mechanism of nucleation and the growth of the PVA crystals do not change. The effects of the blend composition on the half time and the kinetic rate constant of crystallization also have been discussed.

**Keywords** DSC, hydrolysate of vinylacetate-n-vinylpyrrolidone copolymer, polyvinyl alcohol, blend crystallization behavior