

高分子摻合物之熱力學研究：PVP/PEO 之溶劑效應

與高分子摻合物之相平衡研究

計畫編號：NSC88-2214-E034-002

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

主持人：曾梨子 文化大學化工系副教授

一、中文摘要 (關鍵詞：高分子摻合物，PVP/PEO，溶劑效應，Flory-Huggins 作用力參數)

本研究針對高分子摻合物，進行熱力學物性之研究，本研究之主要目的在探討溶劑對高分子摻合物的影響。本研究所要探討的系統，為 Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) 與聚環氧乙烷 (PEO) 的高分子摻合物，所使用的溶劑，包括：丙酮、四氫呋喃、乙醇、環己醇等系統。首先我們在不同溶劑中製備各不同組成的高分子摻合物，經由熱差分析儀器，測量各高分子摻合物的玻璃轉移溫度、結晶度以及熔點下降的數據。應用這些實驗數據及配合理論模式，探討溶劑對高分子摻合物互溶性的效應。由實驗結果可知，對 PVP/PEO 高分子摻合物而言，四氫呋喃以及乙醇是最佳的溶劑。本研究亦求得 Flory-Huggins 作用力參數，對於四氫呋喃而言，此參數具最大的負值，顯示四氫呋喃是最佳的溶劑。

二、英文摘要 (Keyword: Polymer blend, PVP/PEO, solvent effect, Flory-Huggins interaction parameter)

The miscibility of the poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(ethylene oxide) blends has been studied using six solvents of acetone, tetrahydrofuran (THF), ethanol, cyclohexanol. The glass transition and melting temperatures, and crystallinity of the crystalline-amorphous blends were measured by differential scanning calorimeter(DSC). It is shown that the blends of various compositions are miscible in their molten state. Generally, tetrahydrofuran(THF) and ethanol are the best solvents where the blend has a more homogeneous morphology. The Flory-Huggins interaction parameters are

also determined. THF is again shown as the best solvent as it yields the most negative interaction parameter.

三、計畫緣由及目的

高分子摻合物在製備時，不需經過化學反應，屬於物理性混合，所得到的材料物性，一般都會介於兩組成成分物性之間，且隨組成比例不同而改變，高分子摻合物多樣化的產品性能，不僅可降低設計上、操作時的成本，而且最符合經濟效應，所以利用摻合的方法來進行材料的改良，並且降低加工溫度及成本，不僅在學術上深具意義，且在工業上亦是日趨重要。高分子摻合物是新材料科學中研究重點之一，而溶劑也是影響高分子摻合物物性的重要因素。PVP/PEO 系統為可結晶/非結晶高分子的物理混合，自 1990 年起，引起廣泛研究上的重視，針對 PVP/PEO 高分子摻合系統發表的文章，就有 Qin et al., 1990 (1); Pedrosa et al., 1994 (2) 等著作，但文獻上關於溶劑效應的探討卻不多見(3)。本研究應用溶劑法及熱差分析，測量由不同溶劑下製成的高分子摻合物的玻璃轉移及溶解溫度，並利用 Kovacs 自由體積理論(4)回歸高分子摻合物之玻璃轉移溫度，以熔點下降法(5)求取高分子之間作用力參數，由此探討溶劑效應，並作為溶劑選擇之依據。

四、研究方法與成果

本研究選用之高分子為單一分子量分佈，PVP 與 PEO 之分子量分別為 10,000 及 20,000。溶劑分子包括丙酮、四氫呋喃、乙醇及環己醇等。所使用儀器包含：電子天平 (Mettler AE200, $\pm 0.1\text{mg}$)，DSC (Perkin Elmer

DSC-7, $\pm 0.01^\circ\text{C}$; Du Pont DSC-9900, $\pm 0.01^\circ\text{C}$)。高分子物質經秤重後，乙一定組成溶於溶劑中，在室溫下靜置兩小時，並在培養皿中形成薄膜，然後置於真空烘箱內以 60°C 靜置 (1/4 atm) 一個星期，以 110°C 靜置兩天，最後再以 150°C 靜置三小時。樣品製成後，經 Du Pont DSC-9900 測定玻璃轉移溫度，溶解熱與再結晶熱，再以 Perkin Elmer DSC-7 測量等溫結晶下的熔點，由 Hoffman-Weeks 法做圖求得平衡溶解溫度，並由 Nishi-Wang 方法(2)或數據關連法，求得 Flory-Huggins 作用力參數，此參數隨溶劑種類而變，所求得的參數再與利用 UNIFAC 模式預測出的參數做比較。

Kovacs 自由體積理論的形式如下：

當 $T_g > T_{crit}$

$$T_g = \frac{\phi_2 T_{g2} + k\phi_1 T_{g1} + (g\Delta\alpha_2)\phi_1\phi_2}{\phi_2 + k\phi_1} \quad (1)$$

$T_g < T_{crit}$

$$T_g = T_{g2} + \frac{\phi_1 f_{g1} + g\phi_1\phi_2}{\phi_2 \Delta\alpha_2} \quad (2)$$

$$T_{crit} = T_{g1} - \frac{f_{g1}}{\Delta\alpha_1} \quad (3)$$

T_{crit} 為臨界溫度， ϕ_1 為高分子 1 的體積分率， f_{g1} 為 T_{g1} 時的自由體積分率， g 為 Kovacs 作用力參數， $\Delta\alpha$ 為體積膨脹係數， $k = \Delta\alpha_1 / \Delta\alpha_2$ 。

結晶度 X_c 定義如下：

$$X_c = (\Delta H_f - \Delta H_{rc}) / \Delta H_f^0 \quad (4)$$

ΔH_f^0 為純 PEO 的熔化熱 (213 J/g)，結晶度說明了 PVP

抑制 PEO 的能力，結晶度越小表示 PVP 抑制 PEO 的能力越強

Nishi-Wang 方程式的形式如下：

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \quad (5)$$

其中 R 為氣體常數， T 為絕對溫度 M ， V_u 為每單位區

段莫耳體積， χ_{12} 為作用力參數， T_m^0 為摻合物平衡熔點。

五、結果與討論

本研究所測得的玻璃轉移溫度，如圖 1 所示，其中溶劑為四氫夫喃，圖 1 並表示實驗數據與理論 Fox 規則與 Kovacs 自由體積理論之間的比較。Table 1 記錄本研究所使用的各種溶劑製備高分子摻合物時，皆可測得單一玻璃轉移溫度，顯示高分子之間在這些溶劑中皆可互溶。圖 2 表示以乙醇為溶劑時，由 DSC 所測得的溫差曲線，並可觀察到再結晶的出現，再結晶現象的產生可以作為摻合物摻合情形好壞的一種指標，也是摻合溶劑是富溶劑或是貧溶劑的一個判斷標準。隨著我們選取溶劑的不同，高分子中分子球晶在淬冷過程中要結晶出來的難易程度也就不同，所以再結晶的現象也和所選用的溶劑有關。良好的溶劑，能夠使結晶性高分子在淬冷過程中，被非結晶性高分子均勻圍繞並抑制其結晶，使得結晶不易進行，因此所有的結晶量，幾乎來自於 second run。因此乙醇是良好溶劑，同樣的現象亦可在四氫夫喃、丙酮溶劑中出現。圖 3 表示使用各種溶劑的結晶度以四氫夫喃為最佳。圖 4 表示使用不同溶劑時，利用 Nishi-Wang 方程式求得的作用力參數情形，圖中斜率的大小即為作用力參數的大小，由圖中可以明顯地看到四氫夫喃是比丙酮好的溶劑，在本研究中我們視作用力參數不為組成的函數。Table 2 為利用熔點下降法求出的作用力參數值與結晶度的比較情形，由表中可以歸納出四氫夫喃確實是最好的溶劑，接下來是乙醇、環己醇，最後是丙酮。

六、結論

本研究探討了非晶型/結晶型高分子摻合物，在不同的溶劑中進行摻合，所選取的系統為 PVP/PEO 摻合物系統。從熱差分析的結果來看，單一的玻璃轉移溫度確定了此高分子摻合物的互溶性，而利用熔點下降法所求得的高分子與高分子間 Flory-Huggins 作用力參數，為一負值，亦確定此高分子摻合物是可互溶的。本研究測得了五組不同溶劑時的實驗數據，作為研究溶劑效應的依據。這些數據在高分子材料的改質與製備時，英能提供有用的參考資料。

Table 1 T_g (K) for PVP/PEO blends from various casting solvents

PVP/PEO	Acetone	Ethanol	THF	Cyclohexanol
10/90	---	---	---	218.67
20/80	225.67	220.84	227.10	220.45
30/70	231.49	234.19	230.04	226.31
40/60	257.58	256.46	253.92	247.69
50/50	270.01	273.38	275.88	284.75
60/40	310.72	---	309.46	304.94
70/30	328.60	---	312.00	348.27

Table 2 Degree of crystallinity and Flory-Huggins interaction parameters of PVP/PEO blends using various casting solvents

Solvent	X_c		χ_{12}
	30wt%PVP	40wt%PVP	
Acetone	0.34	0.33	-0.68
Ethanol	0.24	0.20	-0.97
THF	0.33	0.22	-1.72
Cyclohexanol	0.41	0.32	-0.73

七、参考文献

- (1) Qin, C., Pires, A. T. N. and Belfiore, L. A., 1990, ' Morphological and Physicochemical Interaction in Semicrystalline Polymer-Polymer Blends ', Polymer communication, 31, pp177-182.
- (2) Pedrosa, P., Pomposo, A., Calahorra, E. and Cortazar, M., 1994, ' On the Glass Transition Behavior, interaction Energies, and Hydrogen-Bonding Strengths of Binary Poly(p-vinylphenol)/Polyether Blends ', Macromolecules, 27, pp102-109
- (3) Wu, W. B., Chiu, W. Y. and Liau, W.B, J., 1997, ' Casting Solvent Effect on Crystallization Behavior of Poly(vinyl acetate)/Poly(ethylene oxide) Blends : DSC Study ' Appl. Polym. Sci., 64, pp411-421
- (4) Braun, G. and Kovacs, A. J., 1965, ' Physics of Non-Crystalline Solids ', Prins, J. A., Ed., North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, pp303-319
- (5) Nishi, T. and Wang, T. T., 1975, ' Melting Point Depression and Kinetic Effects of Coiling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures ', macromolecules, 8, pp909-915

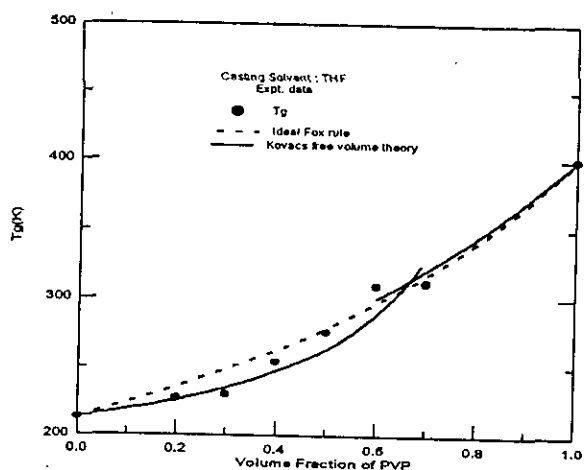


Fig. 1 Composition dependence of the glass transition temperature of the PVP/PEO blend using THF as the casting solvent (●, experimental data ; dotted curve, Fox equation ; solid curve, Kovacs free volume theory)

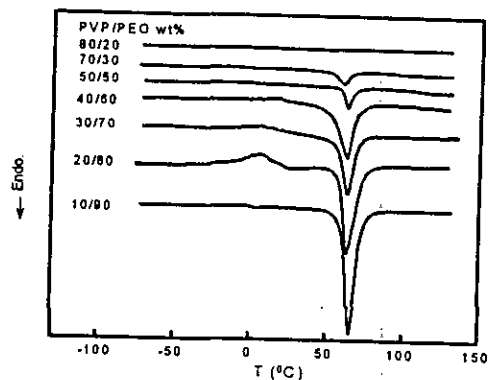


Fig.2 Thermograms of PVP/PEO blends of various compositions using ethanol as the casting solvent.

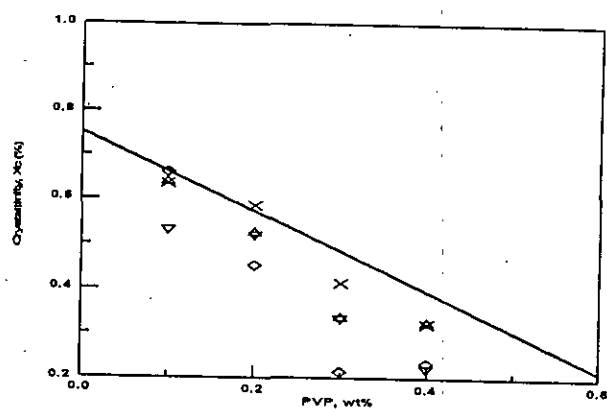


Fig.3 Degree of crystallinity of the PVP/PEO blends using various casting solvents (Δ, acetone ; ◇, ethanol ; ▽, THF ; ○, cyclohexanol)

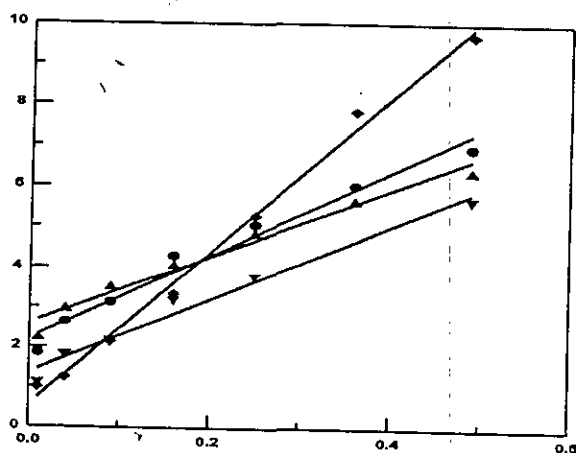


Fig.4 Plot of melting temperature depression of PEO against volume fraction of PVP for various casting solvents (▲, acetone ; ●, ethanol ; ◆, THF ; ▼, cyclohexanol)