Vol.26 高等学校化学学报 No.1
2005年1月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 170～174

接枝共聚法制备聚乙二醇(PEG)/聚乙烯醇(PVA)高分子固-固相变材料性能研究

张 梅, 那 莹, 姜振华
(吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 用接枝共聚法将具有相变特征的聚乙二醇(PEG)接枝到具有较高熔点的聚乙烯醇(PVA)主链上, 得到了系列性能稳定的PEG/PVA 高分子固-固相转变材料, 用DSC, WAXD 和POM 对其相变行为及形态结构进行了研究. 结果表明, 该材料呈现出可逆的固-固相转变特性; 其结晶峰值温度和相变焓比纯PEG 低, 接枝率对相变温度和归一化相变焓影响不大; 接枝率只影响结晶与熔融行为, 不影响结晶结构.

关键词 聚乙二醇; 聚乙烯醇; 固-固相变; 接枝共聚; 结晶
中图分类号 O631 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2005)01-0170-05

高分子固-固相转变材料是近年来新兴的课题, 其主要优点是体积变化小, 在发生相转变时不出现液态, 可以减少对容器的要求, 甚至完全不需要容器直接作为结构材料使用, 可以简化工艺和降低成本[1～4]. 目前制备高分子相变材料主要采用物理法(如吸附、封装或物理共混)和化学法. 化学法主要采用接枝共聚或嵌段共聚的方法. 接枝共聚是在一种高熔点的高分子上化学键接上另一种低熔点的高分子支链而形成共聚物. 将结晶性高分子长链的链端通过化学反应接枝在另一种熔点较高、强度大、结构稳定的骨架高分子上, 在加热过程中, 当低熔点的结晶性高分子支链发生从晶态到无定形态的相转变时, 由于高熔点的高分子主链尚未融化, 限制了低熔点高分子的宏观流动, 保持材料的整体固体状态, 从而可以利用低熔点高分子支链的相转变来实现固态相变储能的目的[4～6]. 本文将具有相变特征的聚乙二醇(PEG)接枝到具有较高熔点的聚乙烯醇(PVA)主链上, 得到了系列性能稳定的高分子固-固相转变材料, 并对其相变行为、热稳定性及形态结构进行了研究.

1 实验部分

1.1 材 料

聚乙二醇(PEG), $\overline{M}_w$ = 1 000, 2 000, 4 000, 6 000, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 聚乙烯醇(PVA), 化学纯, 北京有机化工厂; 甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI), 化学纯, 上海试剂一厂; 二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司; 丙酮, 分析纯.

1.2 接枝共聚物的制备

先使TDI与PEG 的端羟基反应, 再将其接枝在PVA 的主链上, 形成梳状的或交联网状的结构. 具体制备过程如下: 将干燥过的PEG 加热熔融, 在70 ℃下加入化学计量的TDI和微量的催化剂, 搅拌, 混均, 反应1 h, 将预聚物溶于DMF 中制成质量分数为40% 的溶液, 再将质量分数为5% 的PVA-DMF 溶液缓慢加入预聚物溶液中, 搅拌使之混合均匀, 产物呈凝胶状, 于70 ℃烘箱中反应4 h. 用丙酮抽提10 h, 除去过量预聚物, 将纯化后的产物置于真空烘箱中24 h, 使溶剂彻底挥发.

1.3 表 征

德国Bruker公司Vector 22 型红外光谱仪, 扫描范围4 000～400 cm^{-1}, 分辨率4 cm^{-1}, KBr压片;

收稿日期: 2003-12-29.
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50203004)资助.
联系人简介: 姜振华(1961年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多相高分子材料研究.
E-mail: jiangzhenhua@email.jlu.cn

用METTLER TOLEDO DSC 821e 仪测定接枝共聚物的相变温度与相变焓, 氮气100 mL/min 流速, 升降温范围0～100 ℃, 升降温速率10 ℃/min; 日本理学D/max-γA 型转靶X 射线衍射仪, 功率12 kW, CuKα, Ni滤片, 石墨单色器, 工作电压40 kV, 电流180 mA, 2θ= 4°～50°; 用德国Leica DM LP 型偏光显微镜, 将样品涂膜置载玻片上, 在热台上加热至熔融, 以10 ℃/min 降温, 观察样品结晶形态.

2　结果与讨论

2.1　接枝共聚物的制备

用不同分子量的PEG 按照不同的质量分数进行接枝共聚反应, 按照增重法计算接枝率[7,8], 计算公式为$G=(m_1/m_0-1)\times 100\%$, 式中$m_0$和$m_1$分别为PVA 质量和接枝共聚物纯化后的质量.

表1 给出了不同分子量PEG 及不同质量分数PEG/PVA 获得反应产物的接枝率. 从表1 可以看出, 除各别组分外, 接枝率随着PEG 含量的增加而增大. 由于不同分子量PEG 采用相同质量分数, 分子量越大, 摩尔数越小, 接枝到PVA 主链的机会也越少, 体现出在相同质量分数下, 随着分子量增大, 接枝率下降.

Table 1　Graft ratios of different molecular weights and different mass fractions of PVA-g-PEG polymers

w(PEG)(%)	w(PVA)(%)	Graft ratios of polymers(%)			
		$\overline{M}_{PEG}$= 1 000	$\overline{M}_{PEG}$= 2 000	$\overline{M}_{PEG}$= 4 000	$\overline{M}_{PEG}$= 6 000
90	10	172	515	300	159
80	20	297	286	267	97
70	30	210	183	63	65
60	40	120	129	77	40
50	50	104	91	84	26
40	60	65	52	68	22

2.2　接枝共聚物的红外表征

接枝共聚物与共混物的红外光谱见图1, 谱线a 是PVA 与PEG 4000 两组分红外光谱的简单叠加, 并没有新特征峰的产生与消失, 因此共混物PEG 与PVA 之间并未发生化学反应, 谱线b 中, 1 100 cm^{-1}为醚基C—O—C 的伸缩振动峰, 1 720 cm^{-1}为酯羰基的伸缩振动, 1 600 cm^{-1}为苯环上C—C 双键振动峰, 1 530 cm^{-1}为芳仲胺的吸收峰; 没有TDI 的—NCO 基团的特征峰2 265 cm^{-1}出现, 表明接枝共聚反应中, —NCO 基团已经在化学反应中完全消耗了[6]; 1 450 cm^{-1}为$-CH_2-$和$-CH_3$的变形振动, 2 860 和2 920 cm^{-1}分别为$-CH_3$和$-CH_2-$的伸缩振动吸收峰. 因此PVA-g-PEG 4000 样品确实发生了化学反应, 因PVA 富含—OH 基, 预聚物的两端基很可能均与PVA 上的—OH 基生成氨基甲酸酯, 而形成交联网状产物. 从反应现象看, 接枝产物难溶于一般有机溶剂, 而一端为—OH 基的聚乙二醇单甲醚(MPEG)与PVA 接枝共聚形成的梳状结构则溶解性较好, 可进一步推断PVA-g-PEG 应是交联网状结构.

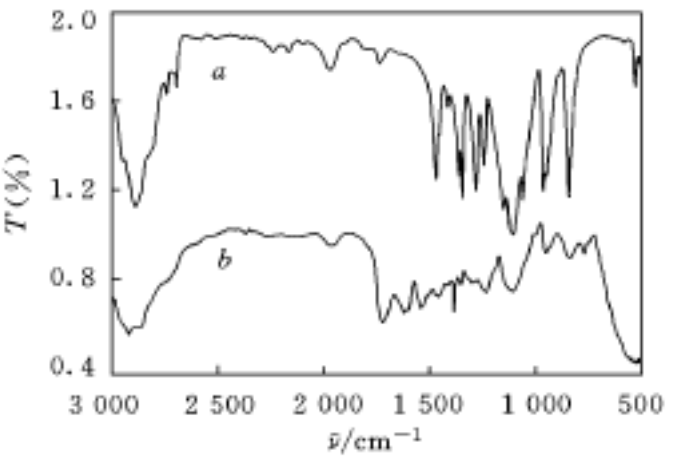

Fig.1　IR spectra of PEG/PVA blend(a) and PVA-g-PEG4000(b)

2.3　接枝共聚物的相变行为

聚乙二醇是由$(CH_2-CH_2-O)_n$组成的两端含有羟基的线型高分子长链, 其结构简单, 易结晶且具有较大的相变焓. 聚乙烯醇在聚乙二醇相变温度范围内性能稳定, 富含羟基, 可以为接枝提供活性基团. 在PEG-g-PVA 相变材料中, PEG 是相变储能材料, PVA 为骨架材料. 由于PEG 通过化学键连接在PVA 主链上, 尽管PEG 在相变温度范围内呈现固-液相变, 但却不足以脱离PVA 的束缚而只能被完全固定在PVA 骨架上, 从而失去了宏观流动性. 当外界温度升至PEG 熔点之上时, 被固定在骨架上

的PEG 不会再呈现宏观的流动性，而是呈现出固相状态. 肉眼观测，整个接枝物为淡黄色有韧性的固体，当温度升高到PEG 熔点以上时，整个材料变得柔软有弹性，且逐渐变得透明，但没有液体流出，说明该材料为真正的固-固相变材料.

表2 是不同分子量PEG 接枝共聚物的相变温度与相变焓值. 结果表明，PEG 1000 分子链较短时，受到主链PVA 的影响较大，导致其在0 ℃以上无法结晶，相变焓值很小，没有实用价值. 表2 中所有产物均有熔点(T_m)和结晶温度(T_c)，且经反复扫描，该值不发生变化，说明该种相变材料可呈现出可逆的相转变，并可反复使用. 纯PEG 的结晶温度和相变焓都高于接枝物，这主要是因为主链PVA 在整个体系中对相变温度和相变焓没有任何贡献，只能看成是一种杂质存在于体系中，由于PEG 链两端被固定在主链上，折叠比较困难，熔融与结晶受到了不同程度的限制. 相同分子量不同接枝率的相变温度和相变焓(经归一化)的变化均在相变材料自身与DSC 扫描误差范围内，且接枝率的大小对PEG 的相变温度和相变焓(经归一化)影响不大. 这与姜勇等[5]的PEG/CDA 相变材料的结果有所不同. 可以认为，分子量相同时，聚合物的相变温度和相变焓与其结晶能力及完善程度有关，而焓值主要取决于聚合物中参与结晶的分子数目. 接枝率是体系中PEG 含量的反映，只影响共聚物的焓值大小，不影响相变温度.

从表2 还可以看出，熔融与结晶焓值相差不大，即熔融吸热与结晶放热均衡，这具有很大的实际应用价值. 在相变材料的应用中，相变温度与相变焓的可调性是两个重要指标，实验结果初步证明，通过采用不同分子量的PEG 作为储能基团实现调节相变温度的目的，通过改变接枝率实现调节相变材料相变焓的目的.

图2 和图3 是不同接枝率接枝物的DSC 图，可以看出，接枝物的熔融峰与结晶峰宽均大于纯

Table 2 DSC thermal properties of PEG and PVA-g-PEG*

Polymer	Graft ratio(%)	T_m/K	$T_{m(on)}$/K	$T_{m(end)}$/K	T_c/K	$T_{c(on)}$/K	$T_{c(end)}$/K	ΔH_m/(kJ·mol^{-1})	ΔH_c/(kJ·mol^{-1})
PEG 2000	—	326.93	322.36	330.92	299.76	307.74	295.92	176.93	182.05
PVA-g-PEG	515	323.85	314.06	329.27	286.31	294.84	278.67	47.67	39.56
	286	325.70	318.53	330.79	286.61	296.16	265.31	48.07	36.38
	183	327.24	320.14	332.18	282.11	287.43	271.64	47.55	38.21
	91	382.97	322.07	332.51	290.55	295.25	285.24	52.64	37.58
	52	327.40	324.73	331.59	290.09	295.66	285.15	47.65	43.55
PEG 4000	—	333.91	331.14	338.44	308.07	311.55	303.32	186.21	167.01
PVA-g-PEG	300	328.78	322.52	334.95	299.85	304.33	294.56	93.02	103.65
	267	327.33	321.73	331.98	304.33	307.38	298.86	97.03	94.73
	77	327.65	323.28	334.74	304.49	304.60	300.20	104.25	105.28
	68	326.85	322.46	332.88	301.40	304.47	296.64	100.73	103.20
PEG 6000	—	338.84	335.89	345.28	313.47	316.46	309.07	223.07	201.97
PVA-g-PEG	159	338.28	330.30	342.90	308.56	313.91	301.33	79.12	72.26
	97	337.13	329.92	340.90	307.23	312.16	302.31	72.44	72.63
	40	336.65	330.20	339.82	308.22	312.60	302.81	83.54	81.02
	22	334.73	329.69	338.62	308.14	312.52	303.08	85.68	90.22

* T_m: melting temperature of PEG; T_c: crystal temperature of PEG.

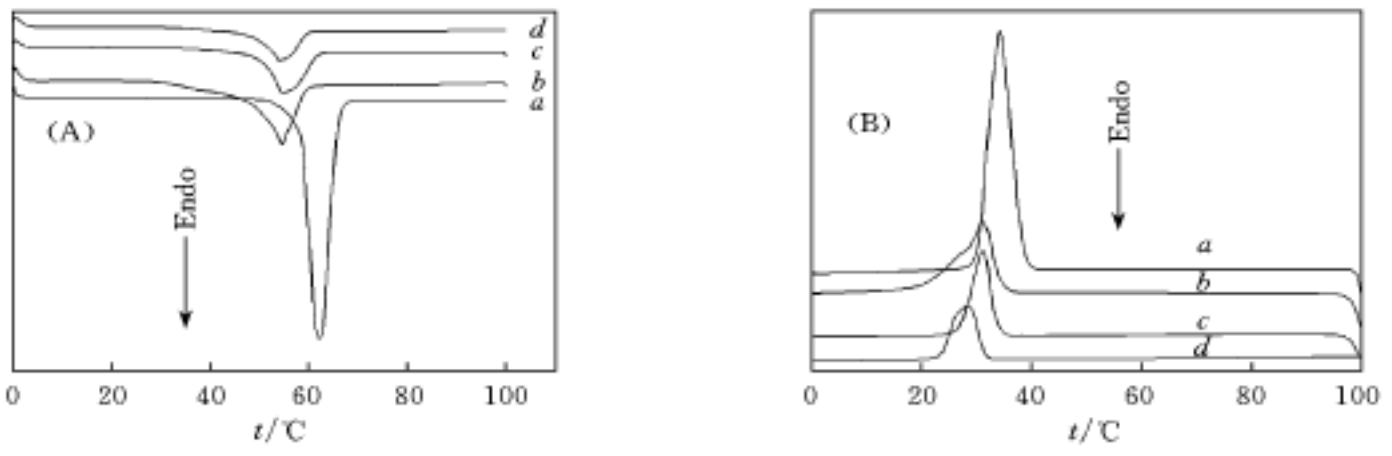

Fig.2 DSC heating(A) and cooling(B) traces of PVA-g-PEG 4000 with different graft ratios
a. Pure PEG 4000; graft ratio: b. 300%; c. 77%; d. 68%.

PEG，峰形变钝，说明通过化学键接在PVA 主链上的PEG 链段熔融结晶均受到限制.

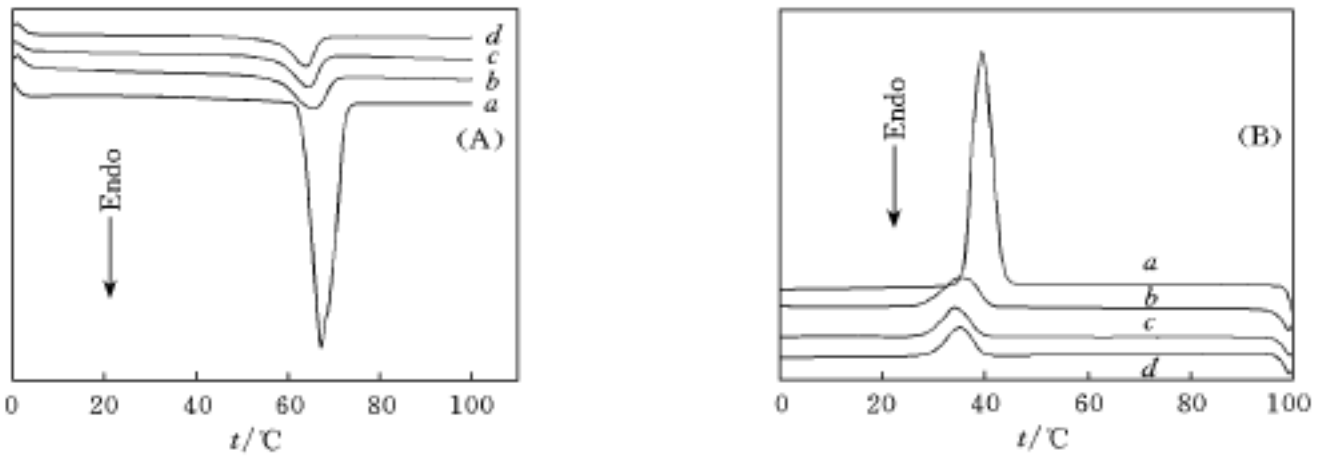

Fig.3　DSC heating(A) and cooling(B) traces of PVA-g-PEG 6000 with different graft ratios
a. Pure PEG 6000; graft ratio: b. 159% ; c. 97% ; d. 40% .

2.4　接枝共聚物的X 射线衍射分析

从图4(A)可以看到，PVA 存在很大的无定形区，并且其对结晶的条件要求较高. 比较图4(B)，(C)和(D)可知，接枝共聚物和共混物的X 光衍射谱图中2θ角的位置与纯PEG 的谱图相比基本未变，但较纯PEG 的结晶峰明显降低，说明化学键联对PEG 的晶体结构无明显影响，但对PEG 链段的结晶度有较大影响. 这主要是由于PVA 主链的引入破坏了PEG 链段原有的结晶过程所造成的[9].

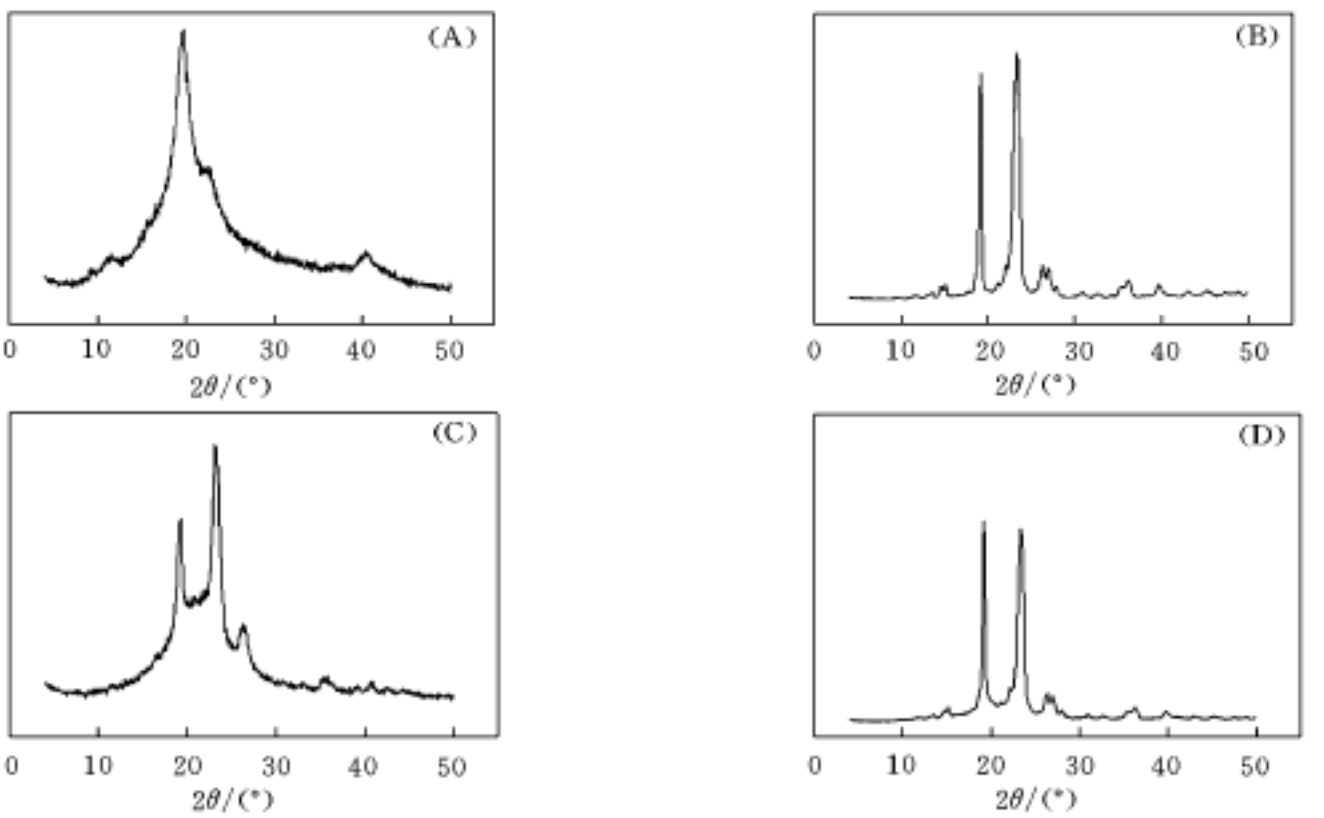

Fig.4　WAXD spectra of PVA(A), PEG(B), PVA-g-PEG(C) and PEG/PVA blend(D)

2.5　接枝共聚物形态学研究

从图5(A)可明显看出，PEG 为球晶生长，与图5(A)相比，图5(B)中接枝共聚物的结晶形态仍呈球晶状，但因主链PVA 的存在其规整度有所下降. 这主要由于PEG 两端被固定后，其运动自由度受到了限制，导致其晶格无法整齐地排列，从而影响了PEG 晶区的规整性，与X 射线衍射结果一致.

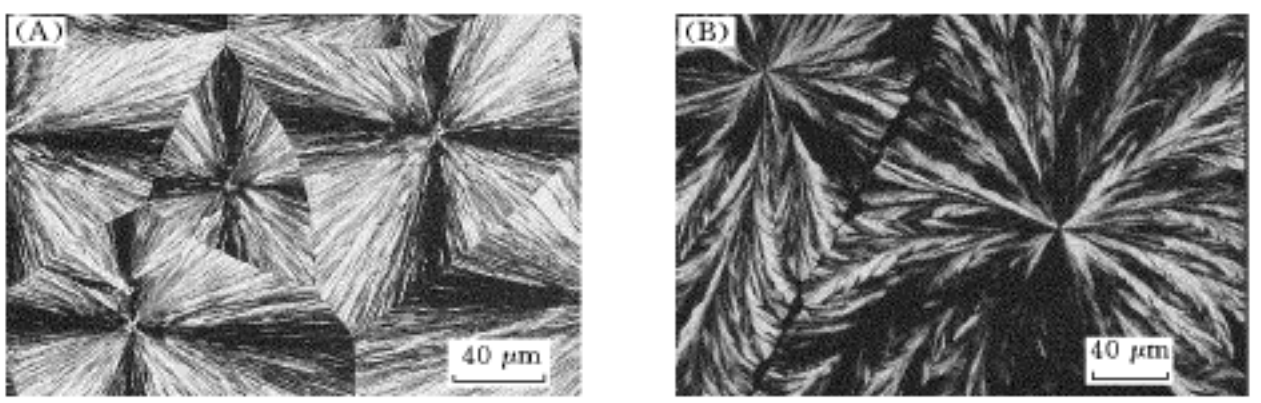

Fig.5　Optical micrographs of PEG 4000(A) and PVA-g-PEG 4000(graft ratio= 267%)(B)

3 结 论

本文通过接枝共聚的方法合成了系列新型高分子相变材料，该材料呈现出可逆的固-固相转变特性，且熔融吸热与结晶放热焓值均衡；接枝共聚法制得的固-固相变材料的结晶峰值温度和相变焓比纯PEG低，接枝率对接枝共聚物的相变温度与经归一化后的相变焓影响不大，因此可通过改变PEG分子量和改变接枝率的方法来调节相变材料的相变温度与相变焓的大小；由于分子间相互作用和化学键的形成使得接枝共聚物中的PEG链段结晶与熔融均受到了不同程度的影响，但PEG的结晶结构未发生改变.

参 考 文 献

[1] Harlan S. L.. ACS Symp. Ser.[J], 1991, 457: 248—259

[2] Hawes D. W., Banu D., Feldman D.. Sol. Energy Master[J], 1990, 21(1): 61—80

[3] Bruno J. S., Vigo T. L.. Am. Dyest. Rep.[J], 1994, 83(2): 34—37

[4] JIANG Yong(姜 勇), DING En-Yong(丁恩勇), LI Guo-Kang(黎国康). Guangzhou Chem.(广州化学)[J], 1999, 3: 48—54

[5] JIANG Yong, DING En-Yong, LI Guo-Kang. Polymer[J], 2002, 43: 117—122

[6] DING En-Yong, JIANG Yong, LI Guo-Kang. J. Macromolecules Science-Physics[J], 2001, B40(6): 1053—1068

[7] WANG Dong-Shan(王东山), HUANG Yong(黄 勇), SHEN Jia-Rui(沈家瑞). Cellulose Sci. Technology(纤维素科学与技术)[J], 2001, 9: 19—26

[8] HUANG Yuan(黄 源), CAO Kun(曹 昆), LI Bao-Fang(李宝芳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(7): 1338—1340

[9] WU Guo-Lin(伍国琳), SUN Ping-Chuan(孙平川), MA Jian-Biao(马建标). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(8): 1519—1521

Preparation and Properties of Polymeric Solid-solid Phase Change Materials of Polyethylene Glycol(PEG)/Poly(vinyl alcohol)(PVA) Copolymers by Graft Copolymerization

ZHANG Mei, NA Ying, JIANG Zhen-Hua*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract New serials of PVA-g-PEG graft copolymers with different molecular weights and different graft ratios were prepared. In these new materials, the rigid polymer PVA served as a skeleton, and the flexible polymer PEG served as a functional branch chain. The structures of the copolymers were measured with FTIR. Their phase change properties and crystallization behavior were analyzed by DSC, POM, and WAXD. During the transition, the whole polymers remained in the solid state, they all had solid-solid phase transition properties, and the phase transitions were all reversible. Compared with pure PEG, the maximum crystalline temperatures and enthalpies of the graft copolymers declined because of the addition of PVA and the value of phase change temperatures and enthalpies had no relationship with their graft ratio. The crystalline degrees of these phase change materials were affected due to the intermolecular interaction and chemical bond.

Keywords Polyethylene glycol(PEG); Poly(vinyl alcohol)(PVA); Solid-solid phase change; Graft copolymerization; Crystallization

(Ed.: W, Z)