

胆甾液晶 / 聚合物多组分体系的结构与性质的研究

II. 壬酸胆甾酯 / 聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯) 混合体系的结晶动力学研究*

李安东 宋襄玉 周恩乐**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 研究了壬酸胆甾酯与甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯无规共聚物共混体系的等温结晶动力学, 讨论了共聚物组成及分子链刚性对体系中胆甾液晶组分结晶速度及成核方式的影响.

关键词 壬酸胆甾酯, 液晶聚合物分散体系, 结晶动力学, DSC

壬酸胆甾酯(ChN)与甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯无规共聚物(Poly (MMA-CO-BMA))共混体系(PDLC)的相态研究, 前文已作了详细报道^[1]. 本文对该体系进行结晶动力学分析.

通过对在不同温度下, PDLC体系中ChN结晶过程的研究, 给出了结晶方式, 结晶速率及结晶活化能与共聚物组成的关系. 讨论了共聚物分子链刚性对体系中ChN组分结晶成核方式的影响. 表明MMA/BMA比例愈大, 愈有利于异相成核方式的发生.

1 实验部分

1.1 共混试样制备

壬酸胆甾酯(ChN)为上海试剂三厂产品. Poly (MMA-CO-BMA)为本实验室合成试样^[1], MMA/BMA比例分别为0/100; 19.8/80.2; 45.1/54.9; 81.5/18.5; 100/0. ChN与Poly (MMA-CO-BMA)比例分别为100%; 80%; 60%及40%. 采用溶液混合浇铸成膜的方法共混. 试样处理方法见文献[1].

1.2 测试方法

DSC的测试采用Perkin Elmer DSC-7型热分析系统, 降温速度 $-1.25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ChN在温度降至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始结晶, 其放热峰的最大值在 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处. 所选的结晶温度范围为 $0-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

偏光显微镜的观察在Zeiss Jena型偏光显微镜上进行. 配以浑江光学仪器厂生产的TRL-01型显微镜冷热台和SIT-01型数字测量调节仪实现温度控制. 样品溶液浇铸成

* 1993-04-14收稿; 国家自然科学基金及国家基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理研究”资助项目; ** 通讯联系人

膜于两盖玻片之间. 球晶尺寸用测微标尺测定.

2 结果与讨论

2.1 ChN 等温结晶过程

首先, 我们考察了 ChN 纯组分的结晶过程. 图 1 给出了 ChN 纯组分在不同结晶温度下的结晶度与结晶时间的关系曲线.

将 DSC 测得的结晶动力学数据, 按以下的 Avrami 方程处理:

$$F(t) = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中, $F(t)$ 表示 t 时刻尚未结晶的体积分数, k 称为结晶速率常数, n 称为 Avrami 结晶指数, 它依赖于结晶过程中的成核方式和晶体生长方式. 将式(1)取两次对数, 则得到以下直线方程, 从直线的截距和斜率可以分别求得结晶参数 k 和 n .

$$\ln[-\ln F(t)] = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

图 2 所示为 ChN 结晶过程的 Avrami 直线, 从图中可见, 在结晶后期曲线都出现了不同程度的向下弯曲, 这可以认为是结晶后期部分晶粒与其相邻晶粒相互碰撞而停止了该方向的生长而造成的. 而在 Avrami 方程中并未考虑这一因素. 图 2 中直线的线性关系显然是不够理想的.

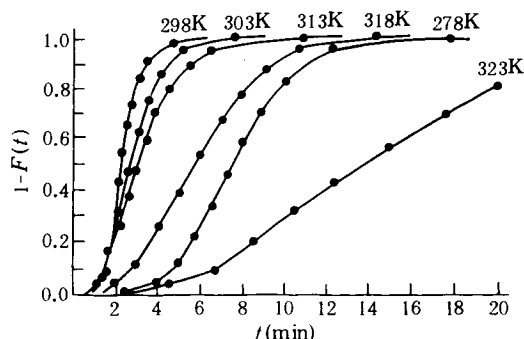


Fig.1 Isothermal bulk crystallization curves of ChN

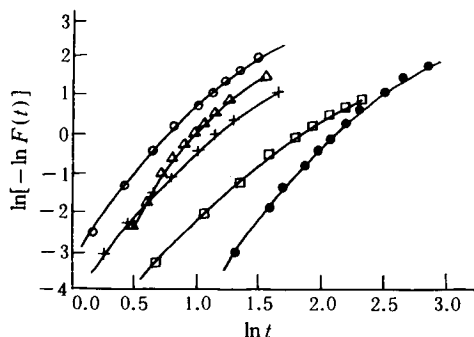


Fig.2 The Avrami curve of ChN for the isothermal bulk crystallization ●: 278K △: 288K ○: 298K +: 303K □: 318K

根据 Evans 的统计处理方法^[2], 对部分晶体生长停止这一个因素加以修正, 则可以得到以下的直线方程^[3].

$$\ln \theta = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

式中 $\theta = -1.318 + \ln(1 - \ln F(t)) + \sum_{i=1}^{\infty} \{ [1 - \ln F(t)] / (i!) \}$

按照式(3)的处理结果, 示于图 3. 比较图 2 和图 3 的结果, 可以看出, 在结晶的前半期, 上述两个方程的曲线基本上是平行的. 在结晶前半期的数据处理中, 两个方程将给出相同的 Avrami 方程指数 n , 而按式(3)的处理结果, 其直线的相关性明显地要好于由原 Avrami 方程所得的结果. 对全部样品而言, 依上述两种方法所得的结晶速率常数 k 的相对偏差不超过 1/5 数量级. 因此, 以下的结晶动力学参数均采用式(3)的处理结果.

2.2 ChN / Poly (MMA - CO - BMA) 等温结晶动力学研究

表 1 列出了 ChN 含量为 80% 的共混体系，在不同温度下的结晶动力学参数(按线性相关分析法所得)。结果给出，随着结晶温度的升高，Avrami 结晶指数 n 基本上是逐渐减少的。一般来讲 n 是成核的时间维数和晶体的生长维数之和。偏光显微镜的观察表明，在上述温度范围内，ChN 组分球晶的放射状生长方式并无改变。这说明 n 值的减少起因于体系中均相散现成核方式的减少。 n 值普遍都小于 4，反应出在各样品的结晶过程中可能有一定比例的异相预现成核方式产生。在结晶温度较高时，出现了 $n < 3$ 的情况，这应该归因于各样品膜较薄，而使其结晶的生长维数出现了大于 2 小于 3 的情况。

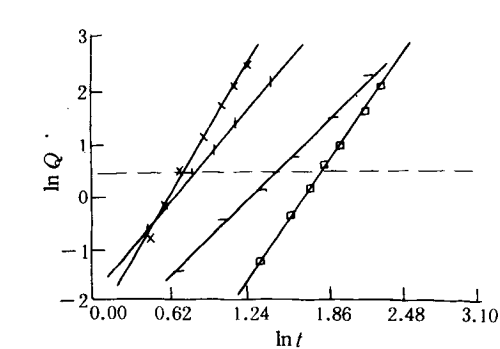


Fig.3 θ -modified Avrami plots for the isothermal bulk crystallization of ChN
□ : 278K × : 288K | : 303K - : 318K

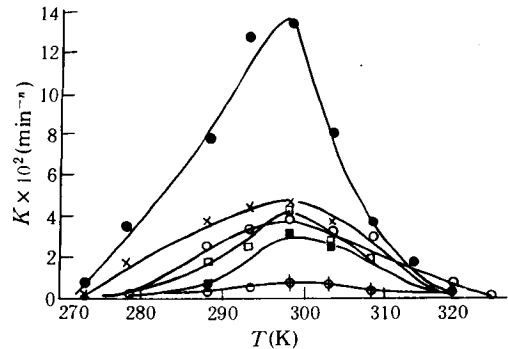


Fig.4 Isothermal crystallization rate curves of 80% ChN / RI MMA / BMA ● : 100 / 0
□ : 45.1 / 54.9 × : 81.5 / 18.5
■ : 19.8 / 80.2 ○ : (ChN)

Tab.1 Avrami exponent n of ChN / RI mixtures for the isothermal bulk crystallization

MMA / BMA	ChN	0 / 100	19.8 / 80.2	45.1 / 54.9	81.5 / 18.5	100 / 0
T (K)						
273				3.93	2.90	2.28
278	3.43	4.38	3.20	3.10	2.37	2.17
288	3.53	3.95	3.96	3.94	3.39	3.11
293	3.28	3.38		3.54	3.09	2.71
298	3.36	3.28	2.91	3.50	3.26	3.09
303	3.06	2.90	2.19	3.32	3.28	2.96
308	3.71	3.41	2.68	3.37	2.93	3.13
313	3.47					
318	3.66	2.60	3.36	2.48	3.23	3.67
323	3.79					

由表 1 中的结果还可以看出，在结晶温度一定的情况下，Avrami 结晶指数 n 随着共聚物的组成比 MMA / BMA 的增大而减少。这说明共聚物的分子链刚性对体系中 ChN

组分的结晶成核方式有一定的影响, MMA /BMA 越大, 越有利于异相成核方式的发生. 表 3 中 ChN 的结晶诱导期(Tid)随共聚物组成的变化也从另一角度证明了上述分析. 异相成核的增加是导致 Tid 缩短的基本原因.

Tab.2 The Avrami rate constant of ChN /RI mixtures for the isothermal bulk crystallization $K \times 10^2 \text{ (min}^{-n}\text{)}$

MMA /BMA	ChN	0 /100	19.8 /80.2	45.1 /54.9	81.5 /18.5	100 /0
<i>T (K)</i>						
273				0.0044	0.13	0.68
278	0.06	0.002	0.048	0.305	1.66	3.50
288	2.58	0.384	0.56	1.73	3.94	7.27
293	2.89	0.42		2.49	4.56	12.5
298	3.45	0.76	3.12	4.64	4.63	13.4
303	2.59	0.66	2.52	3.20	2.44	7.79
308	2.48	0.36	2.36	2.37	3.18	3.70
313	3.76					
318	0.63	0.073	0.045	0.035	0.045	0.077
323	0.056					

Tab.3 The induction time Tid(s) for isothermal crystallization of ChN /Poly (MMA-co-BMA)

MMA /BMA	ChN	0 /100	19.8 /80.2	45.1 /54.9	81.5 /18.5	100 /0
<i>T (K)</i>						
278	50	243	132	62	50	38
298	42	64	48	38	30	27
318	61	192	102	89	86	79

将表 2 中的结晶速率常数 K 与温度 T 作图(图 4), 可以看出, 随着共聚物中 MMA 单体组成的增加, PDLC 体系中 ChN 的结晶速率常数 K 也逐步增加, 在 MMA /BMA 大于 45.1 /54.9 的情况下, 其 K 值甚至于比纯 ChN 组分的 K 值还要高, 尤其是由 PMMA 所组成的 PDLC 体系更是如此. 这是由于异相预现成核的增加而导致的结果. 这与表 1 及表 3 中所示 Avrami 指数 n 和结晶诱导期 Tid 的规律是基本一致的.

2.3 共聚体系的结晶活化能及表面能

等温结晶过程中 ChN 组分结晶热 ΔH_{s-k} 的大小可以反映其结晶程度. 在不同共聚物比的共聚物与 80% ChN 所组成的混合物的 $\Delta H_{s-k} \sim T$ 图(图 5)中, 可以看出这样一种规律, 即在各样品中, 结晶温度愈高, 结晶热就愈大. 这说明尽管在 $T>298\text{K}$ 时, 结晶速率随之降低, 然而有利于 ChN 棒状分子调整位置进行规整排列, 使其晶体生长得更加完善, 因而结晶程度增加. 在最大结晶速度的温度下, 部分体系中 ChN 组分的结晶热出现了极小值, 说明在结晶速度快的情况下, 其结晶程度较低, 这可能起因于

ChN 棒状分子来不及调整其排列位置的缘故。

根据经典的结晶理论，结晶过程中分子的偶然聚集而形成具有临界尺寸晶核的速率可以由下式表示^[4]：

$$G = G_0 \exp(-\Delta U / KT) \exp(-\Delta F^* / KT) \quad (4)$$

其中 G_0 为常数，且有频率因子性质； K 为 Boltzmann 常数； ΔU 为活化能，是分子通过固液介面扩散到晶核位置所要克服的位垒， ΔF^* 为形成临界尺寸晶核的自由能变化，它与晶体的熔融热及两相界面情况有关。

因为 ΔU 和 ΔF^* 反映了体系结晶过程中热力学状态的变化，所以不同组成的体系结晶过程的热力学差异在 ΔU 和 ΔF 两项上应当有所反映。

球晶生长活化能可以由下式计算：

$$\Delta U = 4 / 3 \pi \sigma^3 T_m^2 (3T_1 - T_m)(T_m - T_1)^{-3} \Delta H_m^2 \quad (5)$$

其中 σ 为表面自由能； T_m 为晶体的平衡熔点； T_1 为结晶速率最快的温度； ΔH_m 为晶体的熔融热；平衡熔点取 $T_m = T_{K-Ch} = 353.5 \text{ K}$ ，取 $T_1 = 298 \text{ K}$ ，表面自由能 σ 与半结晶期 $T_{1/2}$ 有以下关系

$$\ln t_{1/2} = B + \alpha \beta(T) \sigma^3 \quad (6)$$

其中 B 是一个与频率因子 G_0 有关的常数，

$$\alpha = 4 / 3 \pi T_m^2 \Delta H_m^2 K^{-1} \quad (7)$$

$\beta(T)$ 是一个温度函数，

$$\beta(T) = [(3T_1 - T_m)(T_m - T_1)^{-3} + (T_m - T)^{-2}] T^{-1} \quad (8)$$

在结晶过程中产生最大自由能变化时的临界晶核半径 r^* 可以由下式求得：

$$r^* = 2 \sigma T_m (T_m - T)^{-1} \Delta H_m^{-1} \quad (9)$$

相应的自由能变化

$$\Delta F^* = 16 / 3 \pi \sigma^3 T_m^2 [T_m - T]^{-2} \Delta H_m^2 \quad (10)$$

根据式 (5) ~ (10) 计算各体系中 ChN 结晶活化能，自由能，表面能及临界晶核半径。

由式 (6) 以半结晶期的对数 $\ln t_{1/2}$ 对温度函数 $\beta(T)$ 作图，得到图 6。按线性相关

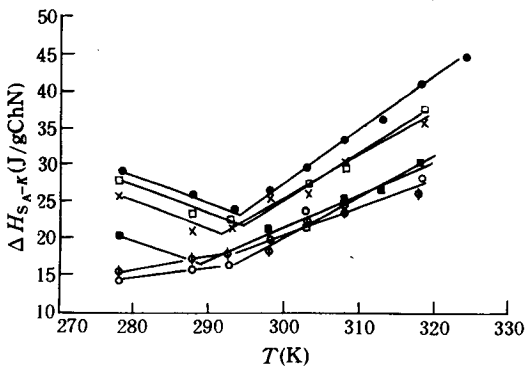


Fig.5 Isothermal bulk crystallization enthalpy of ChN / Poly (MMA-co-BMA) MMA / BMA
●: 100 / 0; ×: 81.5 / 18.5; □: 45.1 / 54.9;
■: 19.8 / 80.2; ○: 0 / 100; ○: (ChN)

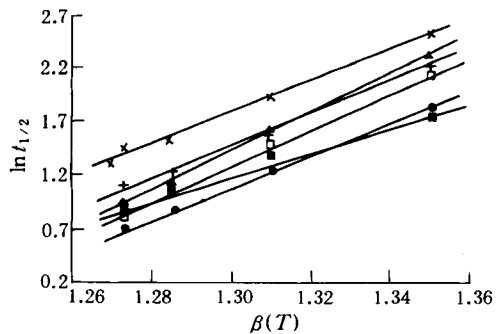


Fig.6 $\ln t_{1/2}$ versus $\beta(T)$ of 80% ChN / Poly (MMA-co-BMA) ■: ChN 100 / 0; ×: PBMA
+: RI-2 / 8c; □: RI-5 / 5c; ▲: RI-8 / 2c; ●: PMMA

分析, 算出图中各直线的斜率, 进而求得各体系中 ChN 的结晶表面能 σ (见表 4). 20% 聚合物组分的加入, 使得 ChN 组分的结晶表面能 σ 有所增大.

表 5 中列出了 ChN 在不同共聚物体系中的临界晶核半径 r^* . 各体系一致的规律是, 随着结晶温度的升高, ChN 组分的临界晶核半径逐渐增大, 说明当温度较高时, 体系中的均相成核只有在较大的尺寸下才能起晶核的作用. 在温度一定的情况下, ChN 纯组分的 r^* 要小于混入 20% 聚合物体系的 r^* , 说明聚合物的加入对 ChN 的成核过程也有一定的影响. 此外还可以看出, 在上述各体系中, ChN 的 r^* 还随共聚物中 MMA 单元的增加而增加, 说明共聚物的 MMA / BMA 比值愈大, ChN 的均相成核愈困难.

Tab.4 Crystallization surface energy of the mixtures of 80% ChN with different poly (MMA-co-BMA) copolymers (σ)

MMA / BMA	ChN	0 / 100	19.8 / 80.2	45.1 / 54.9	81.5 / 18.5	100 / 0
$\sigma \times 10^7(\text{J} / \text{cm}^2)$	3.75	4.09	4.13	4.17	4.19	3.80

Tab.5 The critical nucleator radii in the mixtures of 80% ChN with different poly (MMA-co-BMA) copolymers during isothermal crystallization process ($r^*\text{nm}$)

MMA / BMA	ChN	0 / 100	19.8 / 80.2	45.1 / 54.9	81.5 / 18.5	100 / 0
$T(\text{K})$						
298	1.17	1.31	1.39	1.44	1.52	1.53
303	1.30	1.45	1.54	1.60	1.69	1.71
308	1.45	1.63	1.73	1.80	1.91	1.94
313	1.63	1.84	1.98	2.05	2.19	2.24
318	1.89	2.13	2.30	2.39	2.57	2.65

Tab.6 Crystalline activation energy in the mixtures of 80% ChN with different poly (MMA-co-BMA) copolymers

MMA / BMA	ChN	0 / 100	19.8 / 80.2	45.1 / 54.9	81.5 / 18.5	100 / 0
$\Delta U(\text{KJ} / \text{molChN})$	33.6	46.9	53.7	59.2	68.1	65.2

晶体生长活化能 ΔU 的大小可以反映结晶生长的难易程度. 由式 (5) 求得各体系中 ChN 组分的活化能示于表 6. 不难看出, 20% 聚合物组分的加入, 使 ChN 的结晶活化能有了明显的增加, 说明 ChN 在结晶过程中, 其分子扩散受到了聚合物组分的阻碍. 而且这种阻碍作用是随着共聚物的组成比 MMA / BMA 的增加而增加的.

2.4 ChN / Poly(MMA-co-BMA) 体系的球晶生长过程

ChN 含量为 100% 及 60% 的共混体系在 15℃ 下球晶尺寸随时间变化的偏光显微镜照片示于图 7. 从图可以看出, 球晶的径向尺寸随时间等速生长. 图 8、9 为不同含量 ChN 及不同共聚物的共混物中球晶生长速率曲线. 表明在一定温度下, 它随 ChN 组分的增加而增加, 而在聚合物含量一定(40%)情况下, 其球晶的生长速度则随着共聚物中 MMA 单元的增加而降低. 根据球晶的径向生长速率与温度的关系^[4]

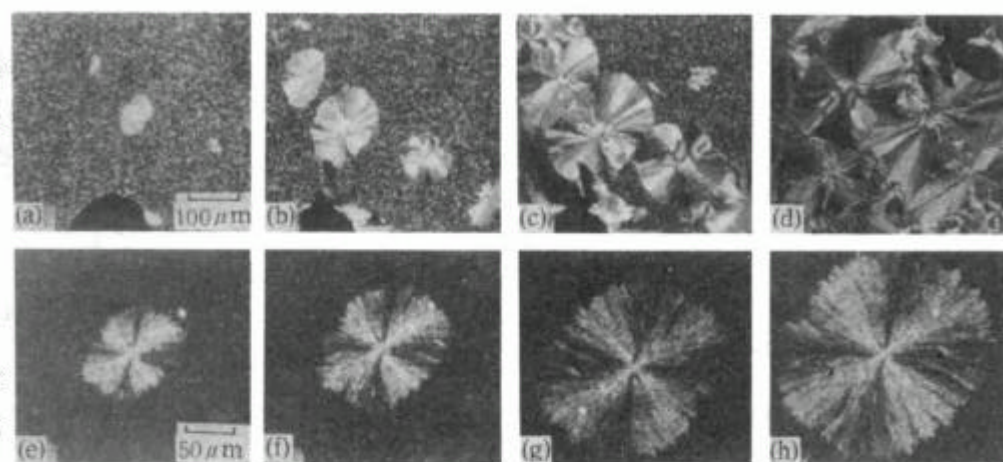
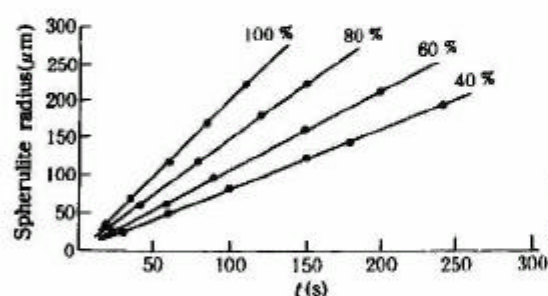
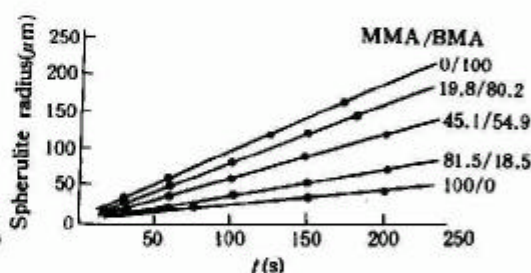


Fig.7 Optical microphotographs of spherulites growth of ChN (a, b, c, d) and

ChN / Poly (MMA-co-BMA) (e, f, g, h) at 15 °C

(a) 30(s); (b) 60(s); (c) 90(s); (d) 120(s); (e) 80(s); (f) 120(s); (g) 180(s); (h) 220(s)

Fig.8 Radial growth rate of spherulites of
ChN / RI-2 / 8c at 15 °CFig.9 Radial growth rate of spherulites of
40% ChN / RI at 15 °C

$$R = R_0 \exp(-\Delta U / KT) \quad (11)$$

可以看出一定温度下, R 的降低本质上应归因于其分子扩散活化能 ΔU 的升高(频率因子 R_0 可以认为与体系组成关系不大)。因此, 上述结果说明, 体系中的共聚物含量愈高, ChN 的分子扩散愈困难。即聚合物大分子对 ChN 分子扩散的抑制作用导致了其晶体生长速度的下降。这与前述 DSC 的实验结果是一致的。

综合上述的结果, 可以认为 ChN / Poly(MMA-co-BMA) 体系中, 两种组分的存在并非是完全孤立的, 它们之间存在着一定程度的相互作用。并且这种相互作用随着共聚物组成的变化有所不同。共聚物的加入对 ChN 分子的结晶排列有一定的抑制作用, 表现为 ChN 组分结晶速率的降低和结晶活化能的增加, 然而当共聚物中 MMA 单元较多时, 可以增加体系中 ChN 结晶的异向成核比例, 因而使得表观的结晶速率有所增加。

参 考 文 献

- [1] 李安东, 宋襄玉, 周恩乐等. 第二届全国高分子液晶学术论文报告会预印集, 中国, 郑州, 1989, 75
- [2] Evans U R. *Trans Faraday Soc.*, 1945, 41: 365
- [3] Qian B G, Xu Y, Zhou E L. *J Polym Sci*, 1988, 6(2): 97
- [4] Gent A N. *J Polym Sci*, 1955, 18: 321

STUDIES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER DISPERSED CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

II . THE KINETICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLY (MMA-co-BMA) AND CHOLESTERYL NONANOATE MIXTURES

LI Andong, SONG Xiangyu, ZHOU Enle

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The isothermal crystallization of mixtures of poly (MMA-co-BMA) with different composition and cholesteryl nonanoate (ChN) have been studied by differential scanning calorimetry (DSC). The Avrami exponent n and rate constant k for ChN /Poly (MMA-co-BMA) crystallized at different temperatures were examined. It was found that the rate of nucleation and crystallization enthalpy (ΔH_{s_k-k}) of ChN both depend on molecular rigidity of copolymers.

Key words Kinetics of crystallization, polymer dispersed liquid crystals, Differential Scanning Calorimetry, Cholesteryl nonanoate