

## 胆甾液晶 / 聚合物多组分体系的结构与性质研究

### I. 胆甾醇壬酸酯 / 聚(甲基丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸丁酯) 混合体系的相变行为\*

李安东 宋襄玉 周恩来\*\*

(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** 应用 DSC、偏光显微镜和动态力学分析,研究了胆甾液晶与甲基丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸丁酯无规共聚物共混体系的相容性及相态转变。表明共聚物的组成、分子量大小可抑制胆甾液晶的相态转变。给出了形成稳定相容的液晶/高分子体系的最佳条件。

**关键词** 胆甾液晶, 无规共聚物, 相容性, 相态转变

在聚合物中分散有液晶组分的 PDLC 体系(Polymer Dispersed Liquid Crystal)作为一种潜在的功能材料,近几年正受到人们的注意<sup>[1-10]</sup>

本文采用胆甾醇壬酸酯(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))进行溶液混合浇铸的方法,制备了系列的PDLC样品。通过差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜及动态力学分析等手段,研究了混合体系的相容性及其相态转变情况,并考察了共聚物的结构因素(共聚组成和分子量)对PDLC体系相态行为的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 Poly(MMA-co-BMA)合成

以过氧化苯甲酰(BPO)作引发剂,乙酸乙酯作溶剂,在单体总浓度、聚合温度及聚合时间固定(以保证共聚物组成的序列分布的相对一致性)的条件下,进行游离基引发溶液聚合。聚合体系经甲醇沉淀,除去未聚合的单体和残余的引发剂后,于 50℃ 下真空干燥 6h。共聚物组成由两种单体的摩尔比控制。通过改变引发剂的浓度(或加入少量 n-十二硫醇)控制共聚物的分子量。共聚物结构性能的测定结果列于表 1。

### 1.2 共混试样制备

ChN / Poly(MMA-co-BMA)混合体系的样品采用溶液混合(以氯仿作溶剂)浇铸成膜的方法制备。其中 ChN 为上海试剂三厂产品。

### 1.3 测试方法

DSC 的测试采用 Perkin Elmer DSC-7 型热分析系统。升降温速度均选定为  $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度扫描范围为 25—150℃, 试样量为 9mg 左右。为避免 DSC 分析时取样不均匀,将样品的溶液直接浇铸于 DSC 的样品坩锅中。所有的浇铸膜待室温下溶

\* 1993-05-14 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

剂自然挥发后，均经真空干燥处理。

偏光显微镜的观察在 Zeiss Jena 型偏光显微镜下进行。配以浑江光学仪器厂生产的 TRL-01 型显微镜冷热台和 SZT-01 型数字测量调节仪实现温度控制。样品溶液浇铸成膜于两盖玻片之间。

另外采用 SJH-751 型扭辨分析仪(长春应化所)进行了部分动态力学测定，以作 DSC 和偏光显微镜分析结果的补充。

聚合物的共聚组成均以 MMA / BMA 摩尔比表示，混合体系的组成均以 ChN 组分的重量百分数表示。

Tab.1 Measured results of the MMA-BMA copolymers

| Sample No. | MMA-BMA <sup>a</sup> (mol) | [η] <sup>b</sup> (ml/g) | T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (℃) | Sample No. | M <sub>n</sub> <sup>d</sup> | [η] (ml/g) | T <sub>g</sub> (℃) |
|------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|------------|--------------------|
| PMMA       | 100/0                      |                         | 97.3                            | RI-2/8a    |                             | 60.8       | 46.6               |
| RI-8/2     | 81.5/18.5                  | 29.7                    | 75.3                            | RI-2/8b    | 257,000                     | 48.3       | 46.6               |
| RI-6/4     | 67.2/32.8                  | 38.1                    | 68.6                            | RI-2/8c    | 95,000                      | 38.5       | 44.5               |
| RI-5/5     | 45.1/54.9                  | 39.6                    | 55.2                            | RI-2/8e    | 53,000                      | 29.1       | 44.2               |
| RI-4/6     | 36.0/64.0                  | 42.7                    | 50.8                            | RI-2/8g    | 21,000                      | 21.9       | 44.6               |
| RI-2/8c    | 19.8/80.2                  | 38.5                    | 44.5                            | RI-2/8h    | 5,700                       | 9.7        | 39.2               |
| PBMA       | 0/100                      | 31.8                    | 33.3                            | RI-2/8i    | 3,200                       | 7.9        | 35.5               |

a. Determined by <sup>1</sup>H-NMR; b. Measured at 25℃, using acetone as a solvent; c. Measured by DSC; d. Measured by VPO

2 结果与讨论

2.1 体系的相容性与相态转变

采用 MMA / BMA 比例为 2/8，分子量为 95000 的共聚物 RI-2/8c 与 ChN 溶液共混，不同组成共混体系的 DSC 图示于图 1。在 ChN 含量低于 10% 以下，体系中无 ChN 组分的相转变表现。反应了两种组分在一定尺度上是相容的。随着 ChN 浓度的增加，两组分开始发生相分离，DSC 曲线中出现了 ChN 组分的相变峰，且峰形随其浓度的增加而变窄，相变温度升高。冷却过程的 DSC 图(图 1b)中可以看到在 ChN 含量高于 40% 时，产生 I-Ch (各相同性向胆甾相的转变)和 Ch-S (胆甾相向近晶相的转变)<sup>[11, 12]</sup> 两种转变，S-K (近晶相向结晶相的转变)只发生在 ChN 含量超过 60% 的体系中。

图 2 给出了体系中 ChN 组分相态变化的热焓 ΔH<sub>K-I</sub> 随共聚组分的变化。表明共聚物的大分子对 ChN 结晶排列的影响，随共聚物浓度的增加而增加。

图 3a 给出了 RI-2/8c+60%ChN 共混体系在室温下溶液结晶的偏光显微镜照片，可以清晰的看出，ChN 的放射型球晶结构。其中 ChN 片层分散在连续的 RI-2/8c 非晶相中。在体系的液晶温度范围 55℃ 下退火 6h，ChN 的结晶微区熔融，形成液晶的微

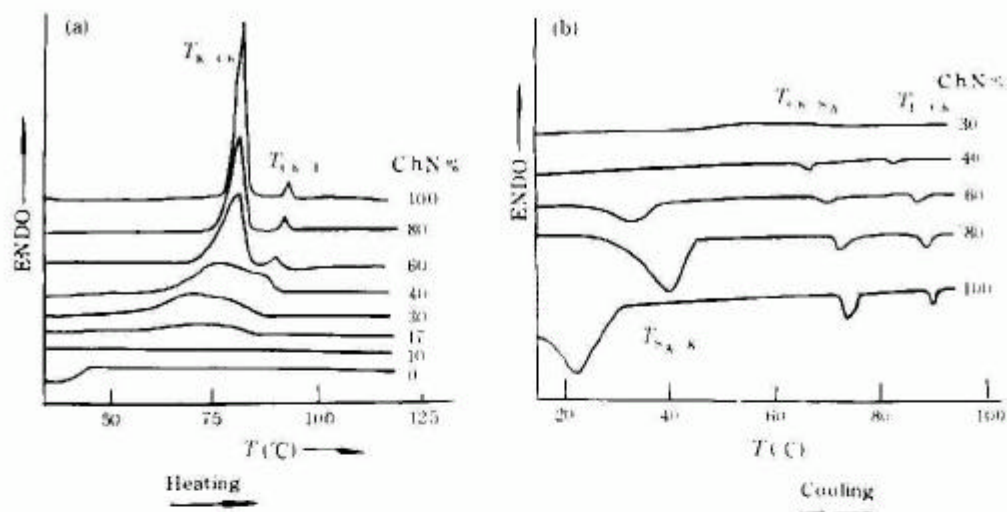
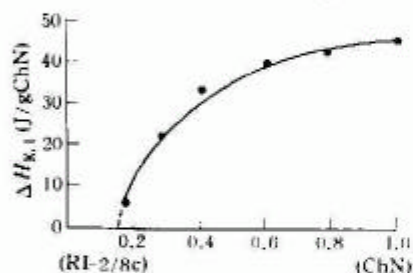


Fig.1 DSC curves of ChN RI-2/8c mixture

Fig.2  $\Delta H_m$  of ChN RI-2/8c mixture by DSC

区。但因热处理温度较低，分子链不能运动，因此放射型的球晶外型并没有改变，这些结果与 DSC 结果相一致。

由于 DSC 对混合体系玻璃化转变的反应不敏感，因此采用扭摆分析的方法作以补充。综合 DSC、偏光显微镜及动态力学的分析结果，得出了共聚物 RI-2/8c 和 ChN 混合体系的相图。图 4 中  $T_g$  曲线上的拐点变化是由于 ChN 的不同相态对聚合物的  $T_g$  的影响。ChN 在相容体系中对聚合物有增塑作用，当 ChN 含量增加到分相以后，ChN 的结晶相对聚合物有反增塑效应。

当 ChN 含量增加到分相以后，ChN 的结晶相对聚合物有反增塑效应。

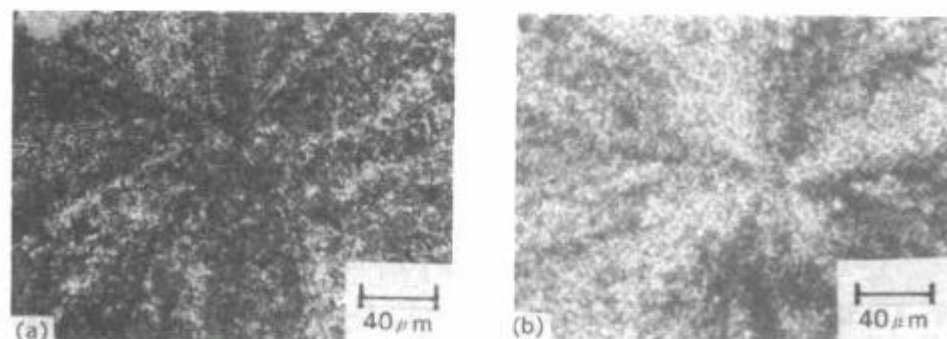


Fig.3 POM photographs of mixtures of RI-2/8c and 60% ChN.

(a) spherulite structure at room temperature;

(b) after annealing at 55 °C for 6 hr of sample (a)

2.2 共聚物组成的影响

在分子量基本相同 ( $M_n$  约为 100,000) 的前提下, 研究了 Poly (MMA-co-BMA) 的组成比 (MMA/BMA) 对混合体系相转变行为的影响. 对表 1 中所列不同组成比共聚物与 40%ChN 混合体系的 DSC 结果示于图 5a. 随 MMA / BMA 比例的增加, 共聚物的  $T_g$  明显增加, 从 33.3 °C 增加至 97.3 °C. 在相同的共聚物含量下, 共聚物的  $T_g$  愈高, 对 ChN 在体系中的相转变温度影响愈大, 在共混体系中相态转变温度低于纯 ChN 的转变温度. 随着 MMA / BMA (或  $T_g$ ) 的增加, ChN 组分的 K-Ch 及 Ch-I 转变峰逐渐变宽并且液晶态存在温度范围变宽. 其 K-Ch 转变峰的起始温度明显降低. 体系中的 ChN 组分结晶的不完善程度随  $T_g$  的升高而增大. 这表现在体系的热焓  $\Delta H_{K_1}$  对共聚物组成的依赖性. 如图 5b 所示,  $\Delta H_{K_1}$  随着 MMA / BMA 的增大而逐渐减小. 表明体系中 ChN 组分的结晶度随共聚物的  $T_g$  升高而降低. 在一定温度下, 共聚物大分子的活动性愈差, 其对 ChN 组分结晶排列的抑制作用就越大.

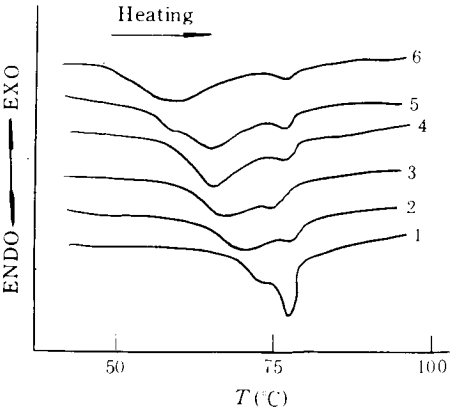


Fig.5a DSC curves of mixtures of the copolymers with different MMA/BMA composition and 40% ChN:  
(1) PBMA; (2) RI-2/8c; (3) RI-4/6;  
(4) RI-6/4; (5) RI-8/2; (6) PMMA

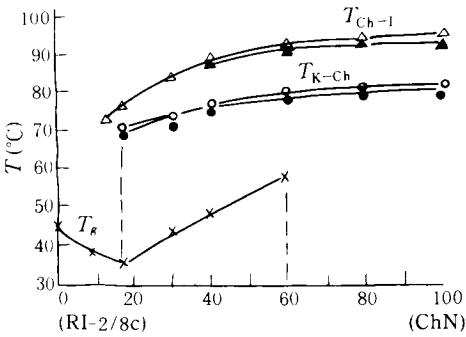


Fig.4 Phase diagram of RI-2/8c and ChN mixture.  
(“x”: by TBA; “o” and “Δ”: by POM;  
“●” and “▲”: by DSC)

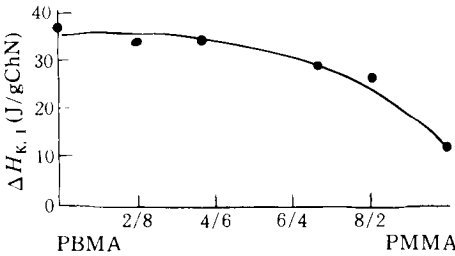


Fig.5b The dependence of  $\Delta H_{K_1}$  of ChN in mixture on copolymeric MMA / BMA composition (Dispersed 40% ChN)

2.3 共聚物分子量的影响

选择 MMA / BMA 为 19.8 / 80.2 的共聚物与 ChN 混合, 考察其分子量对体系的相转变行为的影响. 图 6 为表 1 所示不同分子量的共聚物中加入 16.7%ChN 的混合体系的 DSC 谱图. 比较图中 ChN 组分的熔融转变峰的大小 ( $\Delta H_{K_1}$ ) 和形状, 可以看出, 共聚物分子量对体系相行为影响的非单调性. 即在共聚物分子量最小和最大的体系中, ChN

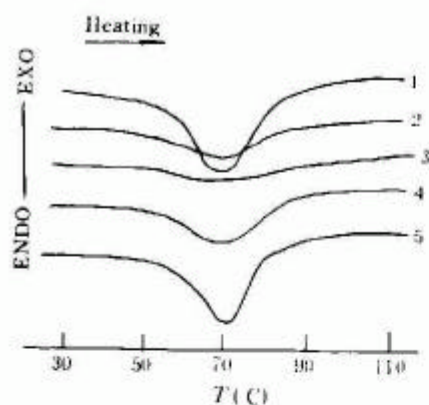


Fig.6 DSC curves of mixtures of the copolymers with different molecular weight and 16.7% ChN  
(1) RI-2/8a; (2) RI-2/8b; (3) RI-2/8c;  
(4) RI-2/8g; (5) RI-2/8i

组分的  $\Delta H_{K,1}$  都较大(分别为 35.7J/gChN 和 30.0J/gChN), 对分子量为 95000 的中等程度分子量的 RI-2/8c 的共混体系中 ChN 的  $\Delta H_{K,1}$  最小(5J/gChN)偏光显微镜的观察(图7)也给出了类似的结果。由图7照片可以看出, ChN 在低分子量共聚物体系中结晶程度较高(图7a), 经 55 °C 6h 退火处理后晶体生长的更加完善(图7d), 说明共聚物分子量很小  $M_n=3200$  时, 对 ChN 的结晶排列的抑制作用也较小。在共聚物分子量很大时, ( $M_n=257000$ ) ChN 的结晶(图7c)由于体系相容性较差而得到完整的球晶。经退火后由于二组分分相而得到 ChN 的球晶(图7f)。这与在图6 DSC 谱中样品1和样品5的很大的吸收峰相附合。图7b, e 所示  $M_n$  为 53000

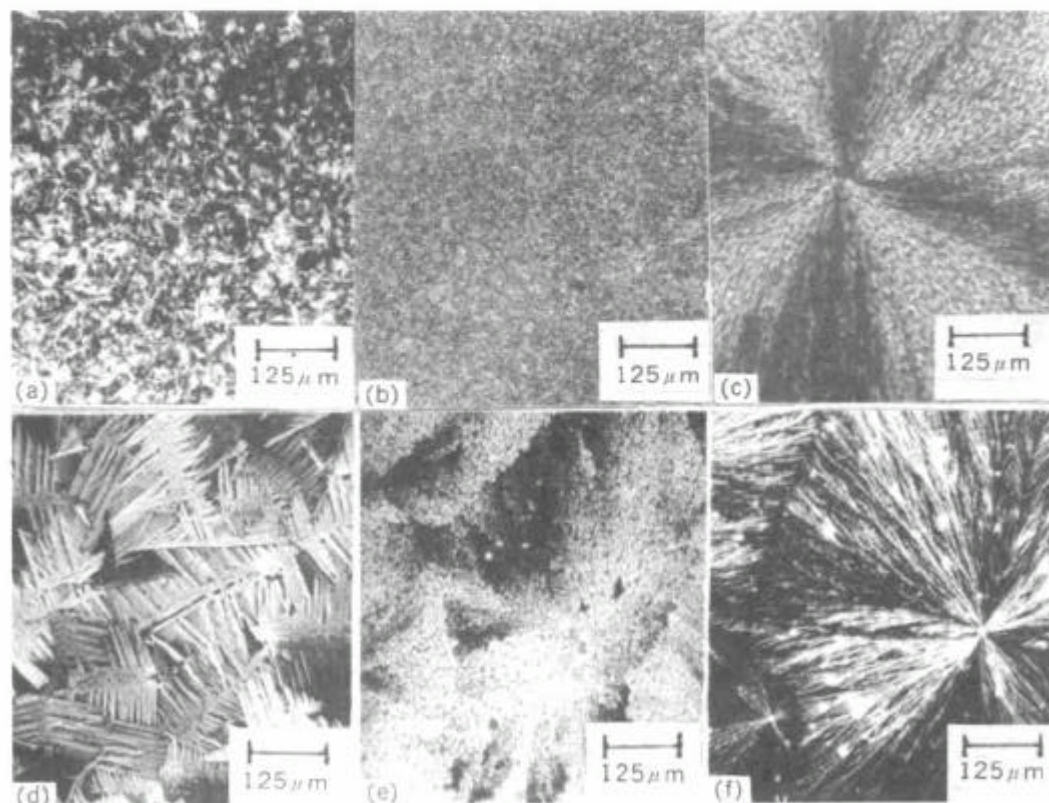


Fig.7 POM photographs of mixtures of the copolymer with different molecular weight and 16.7% ChN

(a) ChN/RI-2/8i; (b) ChN/RI-2/8e; (c) ChN/RI-2/8a; (d) ChN/RI-2/8i after 55 °C annealing 6 h  
(e) ChN/RI-2/8e after 55 °C annealing 6 h; (f) ChN/RI-2/8a after 55 °C annealing 6 h

的中等程度分子量的共聚物与 ChN 共混体系的偏光显微镜照片说明, 不管在退火前和退火后, 两组分都具有很好的相容性。ChN 结晶微区的尺寸在几十微米的范围。经 55 °C 下 6h 的热处理, 二组分间的相容性仍能保持。因此为了制得稳定的液晶与聚合物的 PDLC 体系。控制聚合物的分子量, 可以有效的提高体系的使用性能。

## 参 考 文 献

- [1] Deshpande D D, Kandasamy N R. *Polym*, 1981, **22**: 1214
- [2] 鹭巢信太郎, 梶山千里, 高柳素夫. 日本化学会, 1983, (6): 838
- [3] Wansoo Huh, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1983, **23**: 779
- [4] Kajiyama Tisato, Washizu Shintaro, Takayahagi Motowo. *J Appl Polym Sci*, 1984, **29**: 3955
- [5] 梶山千里. 工业材料, 1985, **33**: 142
- [6] Deshpande D D, Kandaswamy N R, Tiwarli V K. *J Appl Polym Sci*, 1985, **30**: 2869
- [7] Paul, Drzaic S. *J Appl Phys*, 1986, **60**: 2142
- [8] 乔利军, 王良御. 膜科学与技术, 1987, 7(1): 1
- [9] Wang Y M, Snyder D D, Nelson G. *J. Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, **149**: 163
- [10] John W L. *Mol cryst Liq Cryst*, 1988, **157**: 427
- [11] Kaszczuk L A, Bertolini G J, Johnson J F. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1982, **88**: 183
- [12] Jerry D, Porter R S, Barrall E M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1970, **10**: 11

## STUDIES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER DISPERSED CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

### I. PHASE TRANSITION OF MIXTURE OF POLY (MMA-co-BMA) AND CHOLESTERYL NONANOATE

LI Andong, SONG Xiangyu, ZHOU Enle

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Mixtures of Poly (MMA-co-BMA) with different composition have been prepared by solution casting. The miscibility and the phase transition have been examined over the whole range of concentration by differential scanning calorimetry (DSC), optical microscope and torsional braid analysis (TBA). The mixture was found miscible below 10% (by weight) Cholesteryl nonanoate content. Within wider range of concentration, Cholesteryl nonanoate in mixture can still form liquid crystalline phase or crystalline phase on certain conditions. The liquid crystalline phase can also been frozen in below  $T_g$  of the copolymer. Melting enthalpy  $\Delta H_{K,1}$  of Cholesteryl nonanoate component decreases with increasing copolymer content. The crystallization of Cholesteryl nonanoate in mixtures was limited by the molecular mobility of the copolymers.

**Key words** Cholesteric liquid crystal, Polymer dispersed liquid crystal, Miscibility, Phase transition