

高分子液晶态有序性对其结晶过程的影响*

陈寿羲 翟华春 金永泽

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 采用退偏振光强度法、SALS 和 POM 测定了高分子液晶态有序微区结构随体系温度变化的规律,并用 DSC 法研究具有不同有序微区结构尺寸的液晶态的结晶过程.结果发现,高分子液晶态有序性或有序微区结构是随着体系退火温度和时间而变化.同时从相应的不同有序性为起始态进行结晶时,其结晶速率明显不同.并讨论了高分子液晶态的结晶机理.

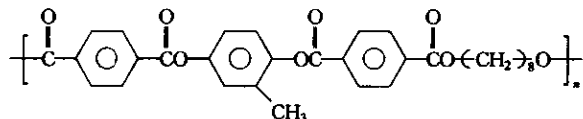
关键词 液晶态,有序微区,结晶过程

近年来,随着液晶高分子材料合成研究的迅速发展,人们对液晶高分子结构和性能的研究产生极大兴趣,特别是液晶高分子的相转变的研究已成为一重要的课题.液晶高分子的相转变包括从各向同性态向液晶态的转变和从液晶态向结晶态的转变.已有不少研究工作表明^[1~5],液晶态的形成过程也是一个成核控制机制,可以用 Avrami 方程描述.但从液晶态熔体结晶的过程与从各向同性熔体结晶不同,因为高分子液晶态形成有序微区结构是一个重要事实.同时发现,由于高分子本体粘度大,高分子液晶态要达到热力学的平衡态需要很长时间,这些有序微区结构将随体系的外界条件不断变化,在实验条件下很难到达真正的平衡态.因此,对作为结晶起始态的液晶态来说,其所形成的有序微区结构或有序性的大小,将对其结晶行为产生显著影响.本工作的目的是研究高分子液晶态中有序微区结构的变化及其对结晶过程的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

本工作所用的液晶高分子为一种含有柔性间隔链段的热致主链型聚芳酯,其化学结构式如下:



经 DSC 测定其各向异性态转变温度和清亮点温度分别为 $T_m = 194^\circ\text{C}$, $T_i = 245^\circ\text{C}$. 在 30°C 下,以苯酚和 1,1,2,2-四氯乙烷(1:1wt)混合溶剂测定其特性粘度 $[\eta] = 0.37\text{dL/g}$.

* 1998-04-09 收稿, 1998-09-10 修稿; 国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”的资助

1.2 实验方法

采用退偏振光强度法表征液晶高分子液晶态有序性的变化,测试是在营口测试仪器厂生产的JJY-1A型结晶速度仪上进行.将试样夹于两片盖玻片之间,并放在结晶炉中,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温,并记录退偏振光强度随温度的变化过程.

利用Olympus BH-2型偏光显微镜观察不同温度下液晶态的组织变化,并照相记录,同时采用小角激光散射(SALS)法记录液晶态有序微区结构变化的Hv图样.

试样的等温结晶动力学研究是在Perkin-Elmer DSC-2C型示差扫描量热计(DSC)上进行,先将试样加热至所选择的温度恒温相应的时间,然后以 $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 162°C 进行等温结晶.为避免样品由于多次高温熔化产生变化,每次测定重新更换样品.

2 结果和讨论

2.1 高分子液晶态有序程度的表征

退偏振光强度法已广泛地应用于研究液晶高聚物的相转变,它是根据透过光强与样品所产生双折射的正比关系,实现对相转变过程结构产生变化的测定.图1显示了试样退偏振光强度随温度变化的曲线,由图可见,在液晶高分子 T_m 以下时,由于试样处于结晶态,偏振光透过的强度较低.同时结晶结构不随温度而改变,因此,在这个温度范围退偏振光强度没有变化.当温度升至 T_m 以上时,试样的结晶结构开始熔化转变成二维有序的液晶态.这时在某些区域内,分子指向矢相同取向的分子链形成了有序微区结构.但这时有序微区结构较小,而且有序程度较低,所以退偏振光强度较弱.随着温度的升高有序微区结构逐渐变大,即分子链取向的程度增大,其相应的双折射造成退偏振光强度逐渐增加,并出现最大值.当温度继续升高时,有序微区中部分取向的分子链逐渐开始解取向,有序微区逐渐变小,并产生各向同性相.这时体系出现两相共存状态,随着温度继续升高各向同性的含量不断增加,退偏振光强度随之降低.当温度达到其各向同性化温度 T_i 时,由于全部分子链的解取向,有序微区结构消失,退偏振光强度降到最小.

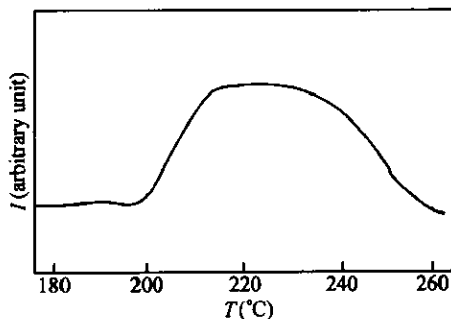


Fig. 1 Variation of the depolarization intensity with nematic melt temperature

高分子液晶态有序微区结构尺寸随体系温度的变化也可以应用偏光显微镜和小角激光散射法进行定性的表征^[6,7].图2为聚芳酯液晶态在不同退火温度下所呈现的组织结构的偏光显微镜照相和其相应的小角激光散射图样.从图2a可明显地看出,随着温度的升高,液晶态中反映有序微区结构的光学织构逐渐变大.图2b中所对应的小角激光散射图样却随着温度升高而变小,意味着液晶态中分子指向矢有序相关取向的区域(有序微区)随温度升高而长大.这与退偏振光强度法测定的结果完全相对应.

以上研究结果证明了,高分子液晶态的有序性或有序微区结构的大小是随着体系环境条件的改变而变化,即在不同的处理温度和时间将产生不同的有序性或有序微区大小.

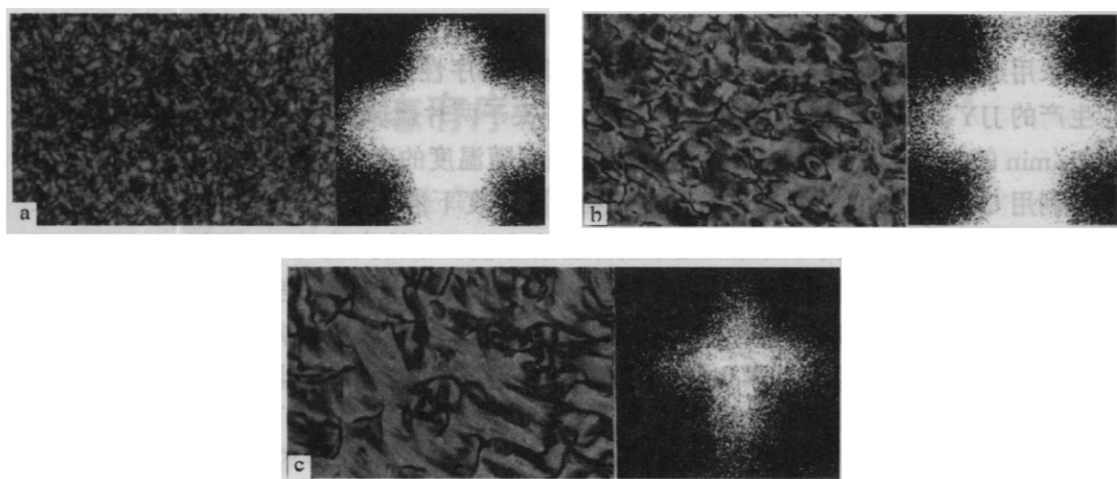


Fig. 2 POM micrographs of the texture and corresponding SALS Hv of the samples quenched from the different melt temperatures

a) 200°C; b) 220°C; c) 240°C

因此,在液晶高分子从液晶态进行结晶时,必须考虑这种不同有序性的结晶始态对其结晶过程的影响。

2.2 从液晶态等温结晶动力学研究

为了揭示高分子液晶态的有序性对其结晶过程的影响,我们通过改变液晶态退火温度和在同一温度下改变退火时间的两种方法研究了聚芳酯从液晶态速冷到某一结晶温度下的等温结晶过程。

2.2.1 液晶态退火温度对其结晶速率的影响 该聚芳酯的结晶温度选定为 162°C,试样在液晶态的退火温度分别为 210°C、215°C、220°C、225°C、230°C 和 235°C,以及一个呈现各向同性态的温度 260°C,在各温度下的恒温时间均为 15min。图 3 为聚芳酯在不同液晶态温度下退火 15min 后等温结晶的 DSC 谱图,从图中可以清楚地看出,先是随着液晶态退火温度的升高,结晶速率逐渐变快。到一定温度后,结晶速率却随着退火温度的升高反而下降。特别是在各向同性态温度下退火,其结晶速率大幅度降低。从 DSC 曲线可以得到不同液晶态退火温度的结晶半时间 $t_{1/2}$,如用 $t_{1/2}$ 对退火温度作图得到如图 4 所示的曲线。如将 DSC 数据用如下 Avrami 方程

$$1 - X_t = \exp(-kt^n)$$

处理可得等温结晶过程的有关参数,上式取双对数并以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图可得一组直线如图 5 所示,从图中直线的斜率和截距可以计算 Avrami 指数 n 和结晶速度常数 k 值。试样在 162°C 下从不同液晶态温度结晶过程的一些参数列于表 1 中。

比较图 4 与图 1 可以发现,二者的变化规律是同步的。结晶加快的温度区域对应于退偏振光强度增大的温度区域,而结晶速度变慢的温度则对应于退偏振光强度减弱的温度。这些结果充分说明了,高分子液晶态的有序性对其结晶速率有很大的影响,即有序性或有序微区越大,其结晶速率越快。

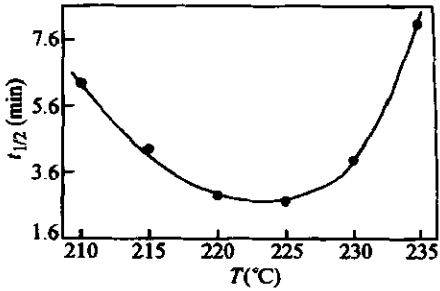
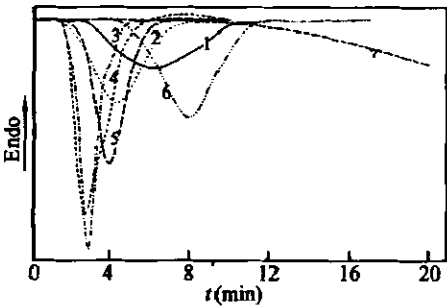


Fig. 3 DSC traces of the aromatic polyester during isothermal crystallization at 162°C from different melt temperatures

Fig. 4 Half-time of crystallization versus nematic melt temperatures during crystallization at 162°C

(1) 210°C; (2) 215°C; (3) 220°C; (4) 225°C; (5) 230°C; (6) 235°C; (7) 260°C

Table 1 The crystalline parameters of the sample crystallized from different temperatures of nematic melt

Melt temperature (°C)	$t_{1/2}$ (min)	n	k (min^{-1})
210	6.2	4.0	4.61×10^{-4}
215	4.3	4.2	1.73×10^{-3}
220	3.0	4.3	6.15×10^{-3}
225	2.8	4.5	6.73×10^{-3}
230	4.0	4.5	1.35×10^{-3}
235	8.4	4.4	5.94×10^{-5}
260	25	3.8	3.42×10^{-6}

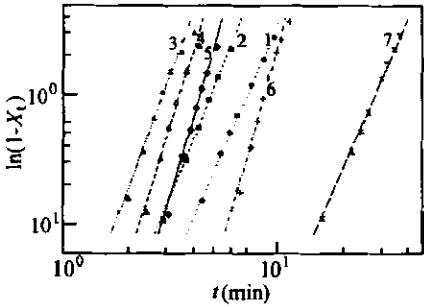


Fig. 5 Plots of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus $\lg t$ of the aromatic polyester during isothermal crystallization at 162°C from different nematic temperatures

1) 210°C; 2) 215°C; 3) 220°C; 4) 225°C; 5) 230°C; 6) 235°C; 7) 260°C

2.2.2 不同热处理时间对其结晶速率的影响

高分子液晶态的有序性或有序微区大小除了与液晶态的退火温度有关外,还与热处理的时间长短有关.在同一个退火温度下,随着热处理时间加长,有序微区也逐渐增大.图6为聚芳酯在215°C下经不同热处理时间呈现出的光学织构的偏光显微镜照相,从图中可以看出,随着热处理时间的加长,有序微区结构不断增大.因此,对其结晶过程也会有影响.图7为试样在215°C经不同热处理时间后在162°C下等温结晶的DSC谱图,如取结晶半时间 $t_{1/2}$ 对热处理时间作图(图8所示)清楚地看出,随着热处理时间的增加,结晶速率不断加快.这些数据再一次证明了,液晶态的有序性或有序微区越大,其结晶速率越快.

上述实验结果表明,高分子液晶态在整个液晶态温度范围内,分子链的取向排列有序性是不断在变化的;高分子液晶态的结晶过程是从这样一个多变的结晶始态开始的.因此,在研究高分子液晶态结晶时必须指明其特定的结晶条件(如温度和时间)方有意义.从表1中聚芳酯的结晶参数可以看出,液晶态结晶的Avrami指数 n 值均高达4,并为小数说明,液晶态结晶过程为异相成核和三维生长机理.这是由于在向列相液晶态中已经存在

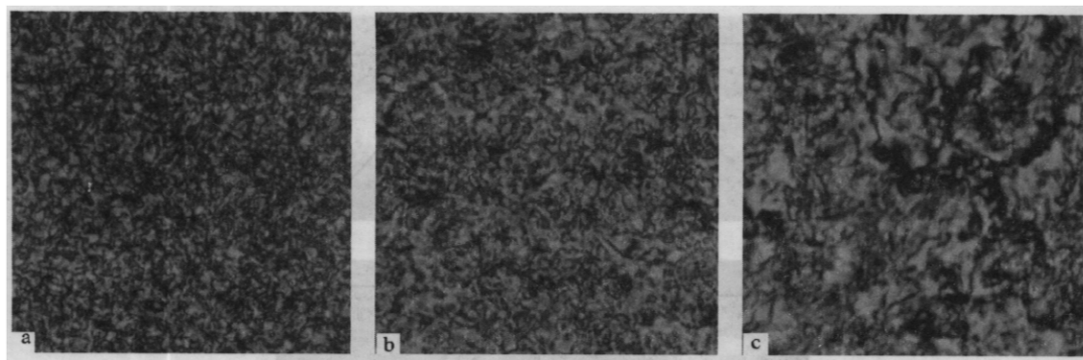


Fig. 6 POM micrographs of the texture of mesophase at 215°C for different times
a) 2 min; b) 5 min; c) 15 min

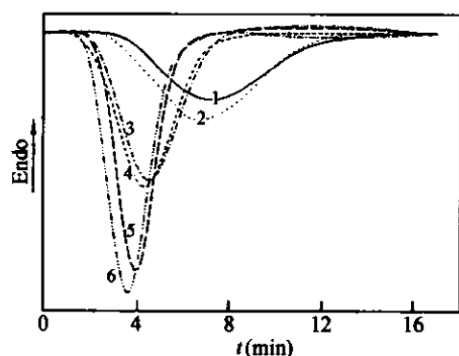


Fig. 7 DSC traces of the aromatic polyester during isothermal crystallization at 162°C from 215°C nematic melt annealed for different times

1) 2min; 2) 5min; 3) 10min; 4) 15min; 5) 20min;
6) 30min

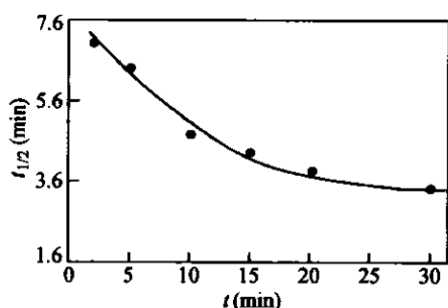


Fig. 8 Half-time of crystallization versus annealing times of nematic melt at 215°C during crystallization at 162°C

在有序微区, 其中分子链相互取向排列成一维有序。结晶过程中有序微区结构保持不变, 只是在有序微区内发生分子链段的重整排列, 而形成三维有序的晶体结构^[8~10]。因此, 液晶态有序性或有序微区尺寸愈大, 其结晶速率愈快。但从其各向同性态熔体直接结晶时, 则与普通高聚物的结晶过程一样, 包括成核和生长二个过程, 而结晶速率是这二个过程的总效应。因此, 从液晶态熔体进行结晶的结晶速率要比从各向同性态熔体直接结晶的要快得多。

REFERENCES

- 1 Cheng S Z D. *Macromolecules*, 1988, 21: 2475~2484
- 2 Liu X P, Hu S R, Shi L H, Xu M, Zhou Q F, Duan X Q. *Polymer*, 1989, 30: 273~279
- 3 Pardey R, Wu S S, Chen J H, Harris F W, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 1994, 27: 5794~5802
- 4 Zhu Zhen (朱珍), Perez E, Bello A, Benavente R, Perona J M. *Acta Polym Sinica (高分子学报)*, 1995, (3): 284~290
- 5 Bhattacharya S K, Misra A, Stein R S, Lenz R W, Hahn P E. *Polym Bull*, 1986, 16: 465~472
- 6 Rojstaczer S, Stein S. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 157: 293~301

- 7 Chen S X, Du C M, Jin Y Z, Qian R Y. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 188:197~205
- 8 Hudson S D, Thomas E L, Lenz R W. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1987, 153:63~72
- 9 Chen S X, Jin Y Z. *Chinese J Polym Sci*, 1994, 12(2):173~179
- 10 Chen S X, Cai L Y, Wu Y S, Jin Y Z, Zhang S F, Qin Z H, Song W H, Qian R Y. *Liquid Crystals*, 1993, 13:365~371

EFFECT OF LIQUID CRYSTALLINE ORDERING ON THE CRYSTALLIZATION RATE OF A THERMOTROPIC AROMATIC POLYESTER

CHEN Shouxi, ZHAI Huachun, JIN Yongze

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The liquid crystalline (LC) ordering of nematic mesophase was investigated by measuring the transmitted depolarization light intensity of samples varied with the temperature. The depolarization intensity of a light beam passing through the sample between crossed polarisers increased with temperature during heating, and then it was decreased when the temperature closed to T_i . The increasing of the depolarization intensity means the growth of LC ordering or domains. This result indicates that the LC ordering is different within temperature range of nematic mesophase. So that the crystallization behavior of samples crystallized from the mesophase melt of different temperatures will be different. The isothermal crystallization from mesophase melt of different LC ordering was determined by DSC. The samples were first melted at different temperature corresponding to different LC ordering for 30 min, and then crystallization was carried out at same temperature to compare their rates. The results obtained indicate that the crystallization rates from mesophase melt of different temperature were quite different for this thermotropic aromatic polyester. It can be seen from comparison of the data between the depolarization light intensity and the crystallization rate that the crystallization rate increases with increasing LC ordering or domain size at first, and then as the LC ordering was decreased the crystallization rate becomes slower when the temperature of mesophase melt close to T_i . These observations could be interpreted that high LC ordering, or large domain size, made it easy to crystallize.

Key words Polymeric liquid crystal, Domain, Crystallization rate