

热致型液晶聚合物的等温和非等温晶化动力学*

朱 珍 Pérez E, Bello A, Benavente R, Pereña J M

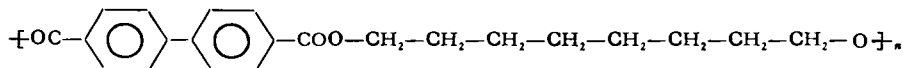
(*Institute of polymer, Madrid 28006, SPAIN*)

摘 要 利用等温和非等温方法详细研究了芳香族聚酯——热致型聚合物对, 对'-联苯二甲酸二辛酯的结晶相和液晶相形成机理, 并计算了相变过程中的表面自由能与温度系数, 研究结果表明: 从介晶相开始的结晶过程是二维异相成核、三维线性增长的, 而从各向同性液相开始的液晶相形成过程则是二维异相成核二维线性增长的。对两个晶化过程的表面自由能的研究表明, 该聚合物液晶相形成过程的相转变表面自由能比结晶过程小得多, 预示了它将具有更大的晶化速率。研究还发现, 该聚合物的液晶相形成过程具有比结晶过程大得多的温度敏感性。

关键词 结晶和液晶形成, 动力学, 机理, 表面自由能, 温度系数, 芳香族聚酯

近年来, 人们对液晶聚合物的研究兴趣日趋增加, 相转变领域已成为热门课题之一。聚合物的液晶相形成和结晶过程(这里统称为晶化过程)是相转变研究的一个重要方面, 对晶化动力学的详细研究将揭示液晶聚合物的液晶、结晶成核生长机理, 有助于我们更好地理解涉及液晶相的介晶相转变的本质。

本文利用等温和非等温方法研究了芳香族液晶聚酯——聚对, 对'-联苯二甲酸二辛酯(P8MB)的晶化动力学。



1 实验部分

聚合物由对, 对'-联苯二甲酸与1,8-二辛醇通过熔融酯交换方法合成。以钛酸异丙基酯为催化剂, 用重沉淀法精制, 溶剂四氯乙烷, 非溶剂甲醇。所得聚合物在25℃下四氯乙烷中的粘度为1.30dl/g。

各相转变的热分析及动力学利用差示扫描量热仪(DSC-7型)进行。

WAXD由带盖革计数器的X-射线衍射仪得到, Ni滤波, Cu-k α 辐射。

2 结果与讨论

前期研究^[1]表明, 该聚合物是一个单变型液晶聚合物, 其DSC曲线在从各自同性液态降温时出现两个放热峰, 分别对应于液晶相形成和结晶转变, 它们的转变焓分别为9.6和6.7kJ/mol。而其升温曲线(无论是第一次还是以后各次)都只呈现一个吸热峰, 经研究该峰对应于结晶相向各向同性液体的转变, 其转变焓为16.3kJ/mol, 等于二个晶化过程的转变焓之和。

* 1992-08-25 收稿

2.1 等温晶化动力学

大量研究表明,涉及液晶相的相转变是成核控制的,其成核、增长机理及晶化速率可由阿弗拉密方程式表示^{[2][3][4]}。

图 1 是 P8MB 在不同温度下的等温结晶曲线。等温结晶温度范围为 164—183℃(过冷度 17—36℃)。不同温度下的转化率与时间的阿弗拉密曲线见图 2。如图所示,阿弗拉密曲线的线性关系一直保持到相当高的转化率(结晶度),这与传统的结晶聚合物相符。由最小二乘法得到阿弗拉密指数平均值为 4.2 ± 0.3 , 表明该聚合物的结晶过程是以三维线性增长的。表 1 列出了由阿弗拉密方程式计算得到的在不同温度下的等温结晶过程的阿弗拉密指数(n)、结晶速率常数($\ln K$)和半结晶时间($t_{1/2}$)。

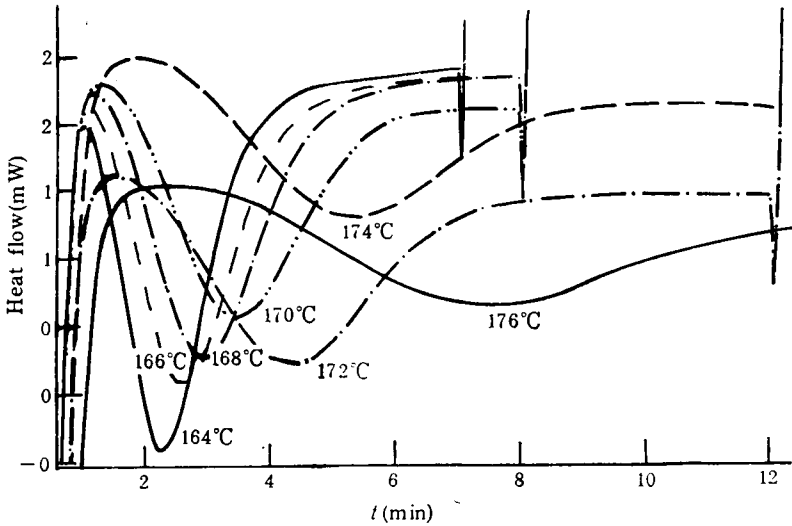


Fig. 1 Isothermal DSC curves of P8MB

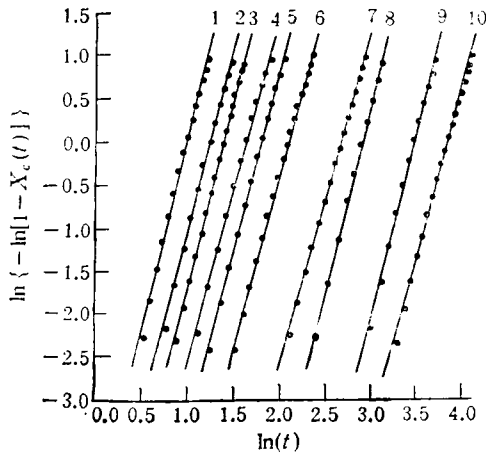


Fig. 2 The extent of transformation versus $\ln$ time curves for crystallization of P8MB

$T_c(^{\circ}\text{C})$: 1. 164 2. 168 3. 170 4. 172 5. 173 6. 174 7. 178 8. 179 9. 181 10. 182

Tab. 1 Values of Avrami Parameters (n , $\lg K$ and $t_{1/2}$) for isothermal crystallization of P8MB

T_c	n	$\lg K$	$t_{1/2}$	T_c	n	$\lg K$	$t_{1/2}$
164	4.6	-4.5	2.4	175	4.1	-8.6	7.4
166	4.4	-4.9	2.8	176	3.9	-8.5	7.9
168	4.4	-5.3	3.1	177	4.7	-11.3	10.2
169	4.4	-5.9	3.5	178	3.9	-10.5	13.2
170	4.4	-6.1	3.6	179	4.4	-12.9	16.7
171	4.2	-6.5	4.3	180	3.7	-11.8	21.5
172	4.1	-6.7	4.6	181	4.3	-15.1	29.9
173	4.3	-7.6	5.5	182	4.0	-15.2	42.9
174	4.4	-7.9	5.6	183	3.4	-14.0	54.3

图 3 显示了半结晶时间的温度依赖性。由图可见, 结晶过程的 $t_{1/2}$ 具有非常大的温度依赖性, 在温度间隔 19°C 之内, 降低了 22 倍, 表明此过程是成核控制的, 这一点与一般的结晶过程(直接从各向同性相到结晶相)相一致。

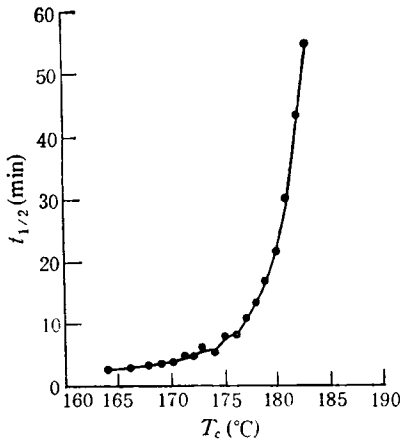


Fig. 3 The temperature dependence of half crystallization time ($t_{1/2}$) of P8MB

无法进行动力学研究。P8MB 的情况就属于后者, 等温时间稍长有结晶产生, 而等温时间较短时, 液晶相形成不完全, 其转变焓大大小于非等温过程的值。而不同温度下等温结晶过程的转变焓则基本等于不等温结晶过程的值。

鉴于等温方法无法研究 P8MB 的液晶相形成过程和机理, 我们引用了非等温方法来研究该聚合物的结晶和液晶相形成过程。

2.2 非等温结晶动力学

借助于阿佛拉密方程扩展式^[5]可研究晶化过程的成核和生长机理:

$$\ln(-\ln(1-X(t))) = \ln x(T) - n \ln V \quad (1)$$

这里 $x(T)$ 是随温度而变的冷却函数, n 为取决于成核和生长机理的 OZAWA 指数, $X(t)$ 是转化率(液晶度或结晶度), V 是升降温速度。

图 4 是不同冷却速率下结晶过程的 $\ln(-\ln(1-X(t))) \sim \ln 1/V$ 曲线。由最小二

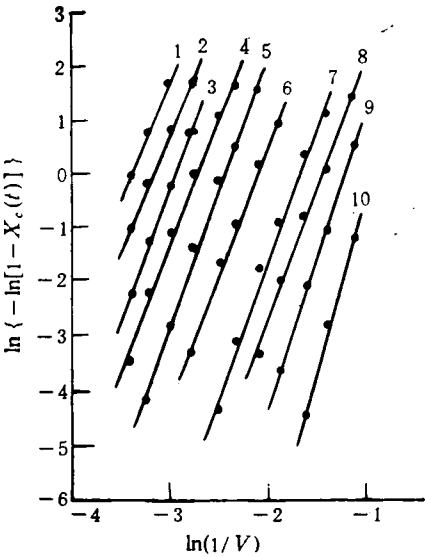


Fig. 4 The extent of transformation versus ln rate of cooling curves for crystallization of P8MB at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$: 1. 141 2. 145 3. 149 4. 152 5. 156
6. 160 7. 164 8. 166 9. 168 10. 170

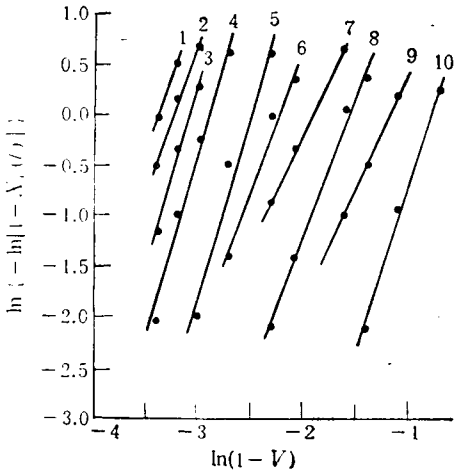


Fig. 5 The extent of transformation versus ln rate of cooling curves for liquid crystallization of P8MB at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$: 1. 168 2. 169 3. 170 4. 171 5. 173 6. 174 7. 175 8. 176 9. 177 10. 178

Tab. 2 Values of Avrami exponent n and cooling function $\ln x(T)$ for non-isothermal crystallization of P8MB

T	n	$\ln x(T)$	T	n	$\ln x(T)$
140	4.2	14.5	155	4.5	11.3
141	4.4	14.8	156	4.1	9.9
142	4.5	15.1	157	4.3	10.0
143	4.6	15.2	158	4.5	10.1
144	4.5	14.5	159	4.5	9.7
145	4.6	14.5	160	4.3	8.8
146	4.7	14.6	161	4.4	8.8
147	4.8	14.6	162	4.6	8.6
148	4.7	14.0	163	4.2	7.5
149	4.8	14.1	164	4.2	6.8
150	4.7	13.4	165	4.2	6.4
151	4.8	13.4	166	4.4	6.2
152	4.9	13.5	167	4.4	5.6
153	4.6	12.2	168	5.2	6.1
154	4.8	12.3	169	4.8	4.8

乘法得阿弗拉密指数为 4.5 ± 0.2 ，基本上等于等温过程的阿弗拉密指数值。表 2 列出了不同冷却速率下非等温结晶过程的阿弗拉密指数值(n)和冷却函数 $x(T)$ 值。

图 5 是不同冷却速率下液晶相形成过程的 $\ln(-\ln(1 - X_c(t))) \sim \ln 1/V$ 曲线。由

Tab. 3 Values of Avrami exponent n and cooling function $\ln x(T)$ for non-isothermal liquid crystallization of P8MB

T	n	$\ln x(T)$	T	n	$\ln x(T)$
168	2.9	10.4	173	2.9	7.9
169	2.0	7.0	174	2.5	6.2
170	2.6	8.4	175	2.4	5.3
171	2.7	8.6	176	2.7	5.5
172	2.5	7.4	177	2.6	4.9

这些曲线测得阿佛拉密指数 n 的平均值为 2.7 ± 0.5 , 表明 P8MB 的液晶相形成过程是二维线性增长的。表 3 列出了非等温液晶相形成过程的阿佛拉密指数 n 和冷却函数 $x(t)$ 值。

2.3 热台偏光显微镜

为了得到更多的关于晶化过程的信息, 我们又利用偏光显微镜研究了该聚合物晶化过程的成核生长机理。

通过在偏光显微镜下观察不同等温时间和不同等温温度下的等温结晶过程, 发现在初始成核之后, 各个结晶等温时间下的晶核数量没有改变, 从而表明该聚合物结晶化成核是不依热和异相的, 高的阿佛拉密指数值可能源于结晶的成核和生长是在液晶基础上进行的, 从而使晶核的生长在一定程度上类似于均相机理。

对该聚合物的液晶相形成过程作了类似的研究。结果表明, 该聚合物的液晶相形成成核过程是不依热的, 类似于结晶过程。结合其小的过冷度, 可以推测其成核机理基本上是异相的。考虑到非等温液晶化动力学结果 ($n = 2.7$), 我们认为该聚合物的液晶相形成机理为异相成核、二维线性增长的。

2.4 表面自由能和温度系数

借助于经典成核理论^{[6][7]}, 可计算晶化过程的临界核的表面自由能和相转变速率的温度系数:

$$\ln\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) + \frac{B}{T - T_g + C_2} = \ln\left(\frac{1}{t_{1/2}^0}\right) - \frac{K(T_m^0)^z}{T(\Delta T)^z} \quad (2)$$

这里, T_m^0 是转变平衡温度, T_g 玻璃化转变温度, T 等温晶化温度, $\Delta T = T_m^0 - T$ 为过冷度, z 取决于不同的成核类型为 1 或 2, $t_{1/2}^0$ 、 B 、 C_2 在小的过冷度下可考虑为常数, K 是成核常数, 一个表示新相成核难度的常数, 可用下面的方程式表示:

$$K = \frac{4b_0\sigma_s\sigma_e}{K_B\Delta H_m^0} \quad (3)$$

这里 ΔH_m^0 是平衡熔化焓, k_B 是波尔茨曼常数, b_0 是层厚度, σ_e 是折叠表面自由能, σ_s 是侧向表面自由能, $\sigma_s = 0.1\Delta H_m^0 b_0$ 。

图 6、图 7 是二个等温晶化过程的 $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2) \sim T_m^0/T_c \Delta T$ 和 $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2) \sim T_m^0/T_c \Delta T^2$ 曲线。由图可见, $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2) \sim T_m^0/T_c \Delta T$ 曲线的线性程度比 $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2) \sim T_m^0/T_c \Delta T^2$ 更好, 表示该聚合物的结晶和液晶相形成过程均为二维一级成核的。由这些曲

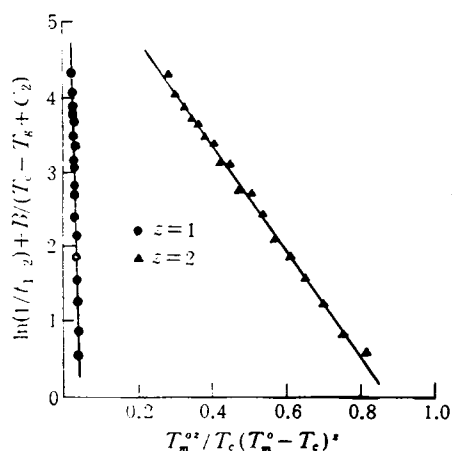


Fig. 6 Plots of $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2)$ versus $T_m^0/T_c \Delta T$ and $T_m^0/T_c \Delta T^2$ for crystallization of P8MB

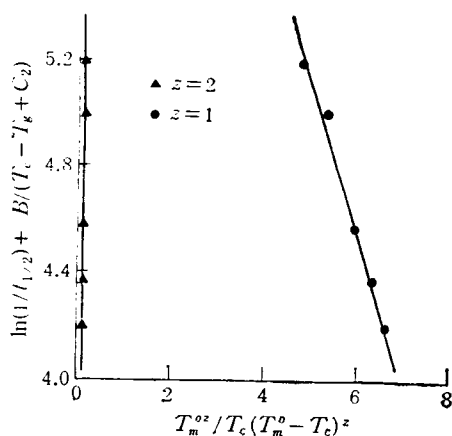


Fig. 7 Plots of $\ln(1/t_{1/2}) + B/(T_c - T_g + C_2)$ versus $T_m^0/T_c \Delta T$ and $T_m^0/T_c \Delta T^2$ for liquid crystallization of P8MB

Tab. 4 Kinetic parameters of phase transitions of P8MB

Transition	n		K (°K)	$\sigma_u \sigma_e$ (erg ² /cm ⁴)	σ_u (erg/cm ²)	σ_e (erg/cm ²)
	iso.	non-iso.				
I→LC	-	3.0	58	13	1.17	11
LC→CR	4.2	4.5	220	67	1.63	41

线斜率,可得 P8MB 的液晶相形成和结晶过程的成核常数分别为 58 和 220K,由此计算得到它们的表面自由能值分别为 11 和 41erg/cm (对我们的聚合物系统, $b_0 = 0.43\text{nm}$)。液晶相形成过程的表面自由能值大大小于结晶过程的值,从而预示了该聚合物的液晶相形成速率比结晶速率大得多。小的表面自由能值也暗示了液晶相形成过程的成核机理为异相的。

表 4 列出了 P8MB 结晶和液晶相形成过程的所有动力学参数值。

此外,由方程式(2),温度系数可估计如下:

$$K = \frac{d}{dt} \left(\frac{KT_m^0}{T \Delta T} \right) \simeq \frac{KT_m^0(T_m^0 - 2T)}{T^2 \Delta T^2} \simeq -\frac{K}{\Delta T^2} \quad (4)$$

这里, K 是温度系数, $\Delta T = T_m - T_c$ 是过冷度。尽管液晶相形成过程的成核参数 K 小于结晶过程的 K , 鉴于液晶相形成过程有更小的过冷度, 所以实际上液晶过程有更大的温度系数, 即: 液晶转变比结晶转变有更大的温度敏感性, 温度的微小变化可能引起液晶速率的相当大的改变, 这也是难于利用 DSC 研究等温液晶相形成动力学的原因之一。

参 考 文 献

- [1] Pérez, E. Riande, E. Bello, A. et, al. *Macromolecules*, 1992, 25(2): 605
- [2] Warner, S. B. Jaffe M. J. *Growth*, 1980, 48: 184

- [3] Liu X P, Hu S R, Shi L H, et al. *Polymer*, 1989, **30**: 273
- [4] Ciora R J Jr, Magill J H. *Macromolecules*, 1990, **23**(8): 2350, 2359
- [5] Ozawa T. *Polymer*, 1971, **12**: 150
- [6] Mandelkern L. *"Crystallization of Polymers"*, McGraw-Hill, New York, 1964, Ch. 8
- [7] Magill J H. *"Treatise on Materials Science and Technology"* Academic Press, New York, 1977, 10A

LIQUID CRYSTALLIZATION AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF THERMOTROPIC POLYESTER

ZHU Zhen, Pérez E, Bello A, Benavente R, Pereña J M

(*Institute of Polymer, Madrid 28006, Spain*)

Abstract The mechanism of crystallization and liquid crystallization of an aromatic thermotropic polymer—thermotropic poly (octamethylene p, p'-bibenzoate) were investigated detailedly with DSC and hot-polarized microscope and the surface free energy and temperature coefficient of these phase transitions were determined and estimated. The results suggest that liquid crystallization process of the polymer is heterogeneous in two-dimensional nucleation and linear growth in two-dimensional with a value of Avrami exponent n to be 2.7, while the crystallization process is heterogeneous in two-dimensional nucleation and linear growth in three-dimensional with a value of n to be 4.2—4.5. From the analysis of surface free energy and temperature coefficient of liquid crystallization and crystallization processes, it is found that liquid crystallization process is much faster than the crystallization process, and the liquid crystallization is more temperature sensitive than the crystallization.

Key words Crystallization and liquid crystallization, Kinetics, Mechanism, Surface free energy, Temperature coefficient, Aromatic polyester