

一个新的液晶相转变动力学理论*

朱 珍 吴和融 李世璠

(华东化工学院高分子材料系, 上海: 200237)

摘 要

本文以保留系统的宏观特性为基本原则, 从用动力学方法处理非稳态相转变入手, 在物理化学基础上, 建立了描述液晶相转变的动力学方程, 提出了动力学意义上的相转变级数参数, 推导出相转变级数的理论公式及参数的变化范围, 并将其应用于一新的聚合物体系, 获得了该体系各聚合物加热过程中所经历相态的动力学相转变级数。

关键词 动力学理论、液晶、转变、相转变级数、聚芳酯

相转变理论历来是人们研究的重点。许多理论描述了液晶的相态转变, 如 Maier-Saupe 的平方场近似理论^[1]、Landau 理论^[2]、de Gennes 理论^[3]、Frank 弹性连续体理论^[4]、Chandrasekhar 理论^[5]等等。然而, 涉及到液晶相的相转变的真正性质至今尚未了解清楚, 与液晶有关的相变是一级相变还是高级相变这一问题也还没有得到很好的解决。

本文在物理化学基础上, 从反应动力学的角度, 提出了一个新的方法来定量判定液晶相转变的级数, 并给出了应用实例。

理 论 背 景

Ehrenfest^[6] 早在 1933 年就提出了相转变的分类问题。他指出: 对那种随温度变化, 内能或体积没有突然变化, 但有一个阶跃的相转变, 可根据其性质的温度依赖性分类。

在热力学上, 用 Clausius-Clapeyron 方程来描述一级相转变:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}$$

用 Keesom 方程来描述二级相转变:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{dS_1}{dT} - \frac{dS_2}{dT}}{\frac{dV_1}{dT} - \frac{dV_2}{dT}} = \frac{\frac{dV_1}{dT} - \frac{dV_2}{dT}}{\frac{dV_1}{dP} - \frac{dV_2}{dP}}$$

* 1990 年 7 月 16 日收到。

本文将寻找另外的途径,从动力学方法入手,在物理化学基础上,对液晶聚合物的动力学相转变级数进行研究。

我们知道,对一个化学反应,其反应方程式为:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1)$$

这里 C 是反应物浓度, k 是反应速率常数, n 是反应级数, $-dC/dt$ 是反应速率。反应速率常数具有温度依赖性:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

这里, E 是反应活化能, A 是幂前因子 (pre-exponential factor), T 是绝对温度。

(1) 式的物理意义是: 反应物的浓度是该化学反应的推动力。在这个意义上,我们可以推出任何过程(化学或物理过程)的动力学方程:

$$-\frac{dx}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot x^n \quad (3)$$

这里 x 是体系的某种性质,如化学反应或转变的推动力。在我们所研究的相态转变中,起始相或生成相的焓差是相转变的推动力。为此,有:

$$-\frac{dH}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot H^n \quad (4)$$

这里, H 是在起始相(第一种相态) t 时刻和转变终了时的热焓差, $-dH/dt$ 是相转变速率, E 是相变活化能, A 是幂前因子。

在转变过程中,随着温度的升高,转变速率 $-dH/dt$ 将达到一个极大值,并随着第一种相态的完全消失而回复到零。Kissinger^{[7][8]} 在对固态→固态加气态的反应研究中曾经指出: DTA 峰最大偏离处的温度也正是反应速率达到最大处的温度。然而, Ozawa^[9] 指出: Kissinger 的观点对 DTA 是不适用的,因为 DTA 所指示的只是样品与参比物的温度差值,因而 DTA 最大偏离处的温度不一定正对应着反应速率达到最大处的温度。但是这个观点对 DSC 是适用的,因为 DSC 具有导数性质,也即, DSC 峰的峰顶温度对应了转变速率达到最大处的温度。

因此,当转变速率达到最大时,有:

$$\frac{d}{dt} \left(-\frac{dH}{dt} \right) = 0 \quad (5)$$

假定温度是以恒定升降温速率 (ϕ) 变化的,则由(4)式和(5)式得:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(-\frac{dH}{dt} \right) &= \frac{dH}{dt} (nAe^{-E/RT} H^{n-1}) + \frac{dT}{dt} \left(AH^n e^{-E/RT} \cdot \frac{E}{RT^2} \right) \\ &= \frac{dH}{dt} \left(\frac{nAe^{-E/RT} H^n}{H} - \frac{Ae^{-E/RT} H^n \cdot \frac{E\phi}{RT^2}}{Ae^{-E/RT} H^n} \right) = 0 \end{aligned}$$

则:

$$\left[-\frac{dH}{dt} \right]_{\max} = \frac{E\phi H_M}{nRT_{ir}^2} \quad (6)$$

这里, H_M 为相变速率达到最大时体系的热焓差, T_{ir} 为样品 DSC 峰顶温度. 二个量都是与升降温速率有关的, 下面我们将分别研究.

(1) $T_{ir} \sim \phi$ 关系

对很多聚合物的研究发现: 升降温过程中的相转变温度 T_{ir} 与升温速率 ϕ 成下列关系:

$$\lg \phi = -k/T_{ir} + b \quad (7)$$

这里 k 、 b 均为常数.

图 1、图 2 是我们所得到的各聚合物体系^[10]中聚 1,4-苯二氧乙酸-1,6-二氧代己撑基二苯酚酯(聚酯 4)和聚 1,4-苯二氧乙酸-1,9-二氧代壬撑基二苯酚酯(聚酯 7)的 $\lg \phi \sim 1/T_{ir}$ 关系. 由图可见, $\lg \phi$ 与 $1/T_{ir}$ 是直线关系. 此外, 很多研究报道^[11,12]也证实了这一点.

由(7)式, 我们可以得到转变温度 T_{ir} 与升降温速率 ϕ 的关系:

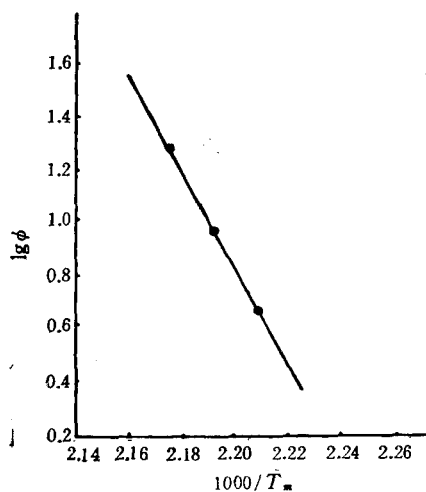


图 1 聚酯 4 温度与加热速率的关系

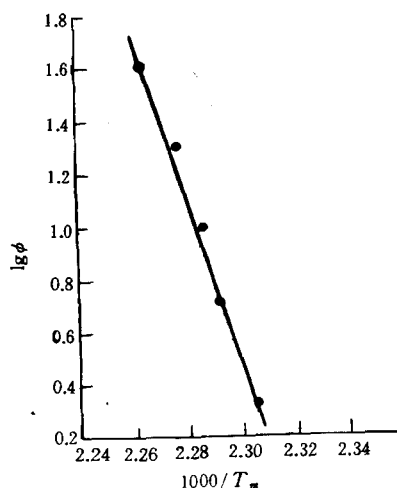


图 2 聚酯 7 温度与加热速率的关系

$$T_{ir} = \frac{k}{b - \lg \phi} \quad (8)$$

将(8)式代入(6)式, 得:

$$\left[-\frac{dH}{dt} \right]_{\max} = \frac{E\phi(b - \lg \phi)^2 H_M}{nRk^2} \quad (9)$$

(2) $H_M \sim \phi$ 关系

H_M 与 ϕ 的关系, 我们可以利用对(4)式的积分来求得.

A. 一级转变

对一级相转变, 由(4)式可得:

$$-\frac{dH}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot H$$

对此式积分, 有:

$$\int_{H_a}^{H_M} \frac{dH}{H} = \int_0^t A \cdot e^{-E/RT} \cdot dt = \int_{T_a}^{T_M} \frac{A}{\phi} e^{-E/RT} dT$$

$$= \frac{B}{\phi} \quad (10)$$

这里, $B = \int_{T_a}^{T_M} A \cdot e^{-E/RT} dT$, T_a 、 T_M 分别是 H 为起始转变焓差 H_a 和最大相转变速率焓差 H_M 时的温度。

由(10)式积分,得:

$$\ln \frac{H_M}{H_a} = -\frac{B}{\phi}$$

$$H_M = H_a \cdot e^{-B/\phi} \quad (11)$$

利用 Kissinger 等人研究所得的数据进行计算,发现 $B/\phi \ll 1$, Doyle^[13,14] 等人的研究也表明:对一般的系统, B/ϕ 的值在 0.05 左右。因此,(11)式可以简化为:

$$H_M \doteq H_a \left(1 - \frac{B}{\phi} + \frac{B^2}{2\phi^2} \right) \quad (12)$$

将(12)式代入(9)式,得:

$$\left(-\frac{dH}{dt} \right)_{\max} = \frac{E(b - \lg \phi)^2 \left(\phi^2 - B\phi + \frac{B^2}{2} \right)}{nRk^2\phi} \quad (13)$$

定义一个参数 N ——相转变级数参数:

$$N = \frac{(-dH/dt)_{\max_2}}{(-dH/dt)_{\max_1}} \quad (14)$$

这里, $\left(-\frac{dH}{dt} \right)_{\max_1}$ 、 $\left(-\frac{dH}{dt} \right)_{\max_2}$ 分别是升温速率 ϕ 和 2ϕ 时的最大相转变速率,也就是 DSC 图上的吸热速率,即纵坐标。

因此,由(13)式和(14)式,有:

$$N = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{b - \lg 2\phi}{b - \lg \phi} \right)^2 \cdot \left(\frac{4\phi^2 - 2B\phi + \frac{B^2}{2}}{\phi^2 - B\phi + \frac{B^2}{2}} \right) \quad (15)$$

当 $\phi \rightarrow 0$ 时,有 $N \rightarrow 1/2$; 当 $\phi \rightarrow \infty$ 时,有 $N \rightarrow 2$ 。

所以,对一级相转变,有:

$$1/2 < N < 2$$

B. 二级转变

对二级相转变,由(4)式可得:

$$-\frac{dH}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot H^2$$

积分得:

$$\int_{H_0}^{H_M} -\frac{dH}{H^2} = \int_0^t A e^{-E/RT} dt = B/\phi$$

$$\frac{1}{H_M} - \frac{1}{H_0} = \frac{B}{\phi}$$

$$H_M = \frac{\phi H_0}{\phi + BH_0} \quad (16)$$

将(16)式代入(9)式,得:

$$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max} = \frac{EH_0(b - \lg \phi)^2 \phi^2}{nRk^2(\phi + BH_0)} \quad (17)$$

由(14)式和(17)式得:

$$N = 4 \cdot \left(\frac{b - \lg 2\phi}{b - \lg \phi}\right)^2 \cdot \left(\frac{\phi + BH_0}{2\phi + BH_0}\right) \quad (18)$$

当 $\phi \rightarrow 0$ 时, $N \rightarrow 4$; 当 $\phi \rightarrow \infty$ 时, $N \rightarrow 2$.

所以,对二级转变,有:

$$2 < N < 4$$

在实验中,有时由于实验条件的限制,有些样品只做了 ϕ 与 4ϕ 二种 DSC 曲线,利用(15)式和(18)式,分别给出该情况下的 N' 值.

对一级转变:

$$N' = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b - \lg 4\phi}{b - \lg \phi}\right)^2 \cdot \left(\frac{16\phi^2 - 4B\phi + \frac{B^2}{2}}{\phi^2 - B\phi + \frac{B^2}{2}}\right)$$

$\phi \rightarrow 0$ 时, $N' \rightarrow 1/4$; $\phi \rightarrow \infty$ 时, $N' \rightarrow 4$.

所以, $1/4 < N' < 4$.

对二级转变:

$$N' = 16 \cdot \left(\frac{b - \lg 4\phi}{b - \lg \phi}\right)^2 \cdot \left(\frac{\phi + BH_0}{4\phi + BH_0}\right)$$

$\phi \rightarrow 0$ 时, $N' \rightarrow 16$; $\phi \rightarrow \infty$ 时, $N' \rightarrow 4$.

所以, $4 < N' < 16$.

表 1 总结了上述一级、二级相转变时参数 N 、 N' 的理论值.

表 1 相转变参数 N 和 N'

相转变	$N(\phi \sim 2\phi)$	$N'(\phi \sim 4\phi)$
一级转变	$1/2 < N < 2$	$1/4 < N' < 4$
二级转变	$2 < N < 4$	$4 < N' < 16$

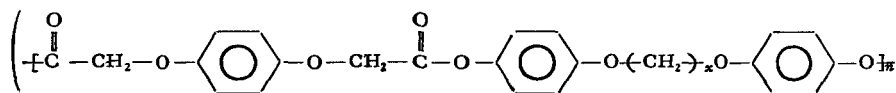
这里,需要说明二点:

第一,动力学一级转变是指该相转变的转变速率与体系所具有的焓差成线性关系.体系距离平衡态的焓差越大,则转变速率越快;反之则越慢.而动力学二级转变的相转变速率与体系的焓差别呈非线性的抛物线关系.因此,了解液晶聚合物体系的动力学相转变级数,对于我们了解某一相转变距离平衡相转变的差距、预测相转变曲线的形状.定量地计算每一特殊液晶相的存在范围、进而由定性转向定量地描述液晶相转变有着非常重大的意义.

第二,由于此级数由假定相变全过程均可用(1)式描述得到.因此,这是一个由 DSC 峰高得到的导数级数.

应 用 实 例

本应用实例的聚合物



$x = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10$, 称为聚酯 x) 的制备见我们前面的报道^[10]. DSC 测试使用 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热仪进行.

动力学相转变级数参数的理论值由前表 1 列出,而实测值则可通过改变升温速率,测定各升温速率下的 DSC 纵坐标得到.比较理论值与实测值,则可得到聚合物各相转变的动力学相转变级数.

图 3 是聚酯 7 样品的 DSC 图谱(测量时 ϕ 为 2.5, 5 和 10°C/min). 由其它研究,我们知道图谱上第一个峰是结晶固体 $\rightarrow$ 近晶相 S_c 的转变峰,其 N 值分别为 2.16 和

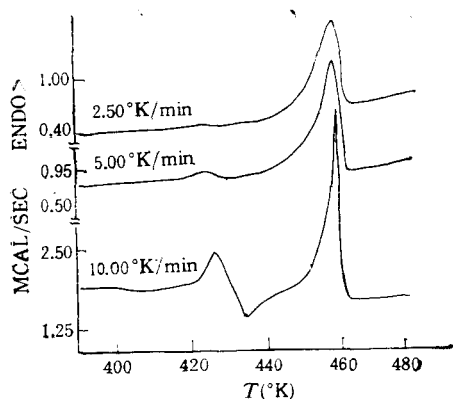


图 3 聚酯 7 不同加热速率的 DSC 曲线

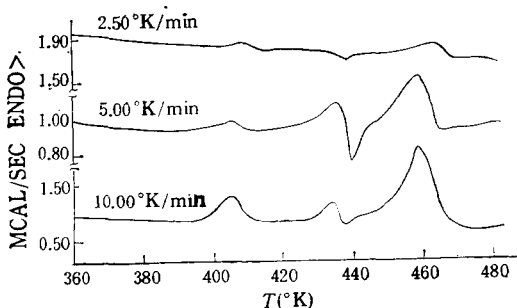


图 4 聚酯 3 不同加热速率的 DSC 曲线

2.58, 图中第二个峰是近晶相 $S_c \rightarrow$ 各向同性液相的转变峰,其 N 值测定为 1.99 和 1.51,具体数值见表 2.

由此可见,聚酯 7 的结晶固体 $\rightarrow$ 近晶相 S_c 的转变是动力学二级转变,而近晶相 $S_c \rightarrow$ 各向同性液相的转变则是一级转变.

图 4 是聚酯 3 样品的 DSC 图谱(ϕ 为 2.5, 5 和 10°C/min). 由其它研究我们知道,

表 2 聚酯 7 的相转变参数

$\phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$	$N(T_m)$	$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$	$N(T_i)$
2.5	0.45	2.16	1.41	1.51
5	0.97	2.58	2.13	1.99
10	2.5		4.23	

图中三个峰分别对应了结晶固体₁→结晶固体₂→近晶相 S_G →各向同性液相的转变, 对它们的 N 值测定见表 3。

表 3 聚酯 3 的相转变级数参数

$\phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$	$N(T_{tr})$	$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$	$N(T_m)$	$\left(-\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$	$N(T_i)$
2.5	1.84	0.55	1.67	0.66	1.81	0.72
5	1.01	1.36	1.10	1.12	1.30	1.38
10	1.37		1.23		1.79	

由表可见, 聚酯 3 结晶固体₁→结晶固体₂→近晶相 S_G 的转变及近晶相 S_G →各向同性液相的转变均为动力学一级转变。

表 4 列出了该系列 7 个聚合物升温过程中的相态转变及相应的动力学转变级数。

表 4 各聚合物的相转变和相应的动力学转变级数

聚酯 2	相转变 动力学级数	$K \rightarrow S_C$ 2 级	$S_C \rightarrow S_D$ 2 级	$S_D \rightarrow L$ 1 级
聚酯 3	相转变 动力学级数	$K_1 \rightarrow K_2$ 1 级	$K_2 \rightarrow S_G$ 1 级	$S_G \rightarrow L$ 1 级
聚酯 4	相转变 动力学级数	$K \rightarrow S_C$ 1 级	$S_C \rightarrow S_A$ 2 级	$S_A \rightarrow L$ 1 级
聚酯 5	相转变 动力学级数	$K \rightarrow S_E$ 2 级	$S_E \rightarrow L$ 1 级	
聚酯 6	相转变 动力学级数	$K \rightarrow S_C$ 2 级	$S_C \rightarrow N$ 1 级	
聚酯 7	相转变 动力学级数	$K \rightarrow S_C$ 2 级	$S_C \rightarrow L$ 1 级	
聚酯 10	相转变 动力学级数	$K_1 \rightarrow K_2$ 2 级	$K_2 \rightarrow S_C$ 1 级	$S_C \rightarrow L$ 1 级

由表 4 可见, 清亮点转变是动力学一级转变性质的, 近晶相之间的转变则属于二级转

变性质,而固态转变和熔融转变的转变级数则视具体结构而定。

参 考 文 献

- [1] Maier, W. and Saupe, A., *Proc. Roy. Soc.*, **1939**, A169, 317.
- [2] Landau, L. *Physik. Z. Sowjetunion*, **1935**, 8, 113; **1937**, 11, 26, 545.
- [3] De Gennes, P. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1971**, 12, 193.
- [4] Frank, C. F., *Disc. Faraday Soc.*, **1958**, 25, 19.
- [5] Chandrasekhar, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1970**, 10, 151; **1972**, 17, 37.
- [6] Ehrenfest, P., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **1933**, 36, 153.
- [7] Kissinger, H. E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1956**, 57, 217.
- [8] Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, **1957**, 20, 1702.
- [9] Ozawa, T., *J. Thermal Anal.*, **1970**, 2, 301.
- [10] 朱珍、吴和融、李世璠, *华东化工学院学报*, **1986**, 12(4), 403.
- [11] Lucci, A. and Tananini, M., *Thermochim. Acta.*, **1975**, 13, 147.
- [12] Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 1881.
- [13] Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, 5, 285.
- [14] Doyle, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1962**, 6, 639.

A NEW APPROACH TO THE KINETICS OF LIQUID CRYSTAL PHASE TRANSITION

ZHU Zhen, WU Herong and LI Shijin

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, PRC
code: 200237)

ABSTRACT

A kinetic approach to phase transition of liquid crystalline polymers was deduced. On the basis of physical chemistry, a kinetic equation concerned the phase transition of liquid crystalline polymers was established, and a new kinetic parameter of transition order was proposed. Hence the quantitative determination of the order of phase transition was obtained. In addition, the kinetic approach was applied to a new series of polymer systems, and the kinetic order of phase transition of the polymers was decided.

It is concluded that the clearing transition is of first order, and the smectic-smectic transition second order, while the order of melting and solid-solid transition varies with the polymer structure.

Key words Kinetic theory, Liquid crystal, Transition, Kinetic phase transition order, Polyarylates