

## 热致型液晶聚合物的晶化动力学\*

朱珍 吴和融\*\* 李世璿

(华东化工学院高分子材料系, 上海, 邮政编码: 200237)

### 摘 要

本文探讨了液晶聚合物的结晶与液晶相转变动力学机理. 通过不同温度下液晶化与结晶化过程的 Avrami 指数与生长速率的变化, 提出了各聚合物液晶生长和结晶生长所可能采取的方式. 此外, 还对一些液晶聚合物结晶时形成的球晶进行了分析和讨论.

**关键词** 晶化过程、动力学机理、阿佛拉密指数、球晶、热致型液晶

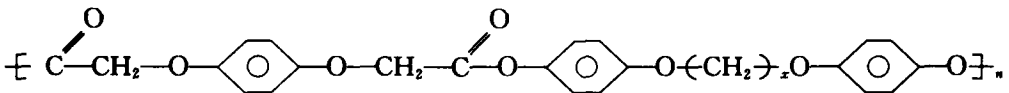
结晶动力学在高分子的结晶学中是一个重要的课题, 从结晶动力学的研究中能获得高分子结晶时的一些重要参数, 从而对聚合物的结晶过程有更为深刻的认识<sup>[1]</sup>.

根据文献报道<sup>[2]</sup>, 液晶从各向同性熔体的生成动力学基本遵循结晶性聚合物的行为, 动力学方面的数据可以用 Avrami 方程进行描述.

利用结晶速率仪, 我们研究了液晶聚合物的液晶化与结晶化动力学, 试图能获得液晶高分子形成液晶和结晶历程的信息, 从而更深刻地理解液晶这个中介相. 此外, 还对一些液晶聚合物结晶时形成的球晶进行了分析讨论.

### 实 验 部 分

聚合物的制备见[3], 结构为:



$x=2, 3, 4, 5, 6, 7, 10$ , 分别称为聚酯  $x$ .

使用 JJY-1 型结晶速率仪, 研究了聚合物等温结晶、液晶化动力学. 熔化炉温度:  $T_m + 30^\circ\text{C}$ , 熔融时间: 30s, 自动记录.

培养聚合物结晶(球晶、树枝晶等), 培养时间: 2—3h.

\* 1991年7月1日收到, 国家自然科学基金资助项目; \*\* 联系人现在上海工业大学化学化工系, 邮政编码: 200072

## 结 果 与 讨 论

### 1. 晶化动力学

根据 Avrami 结晶动力学方程,有:

$$V^c = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

$V^c$ -结晶体积分数; $K$ -结晶速率常数; $n$ -Avrami 指数,反映成核形式与结晶机理.

在 TOA 法<sup>[4]</sup>中:

$$V^c = \frac{x_t}{x_\infty} = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \quad (2)$$

这里, $x_t$ - $t$ 时刻的结晶度; $x_\infty$ -结晶终了时的结晶度; $I_\infty$ -时间无限大时的解偏振光强; $I_0$ -开始时的解偏振光强; $I_t$ - $t$ 时刻的解偏振光强.

由(1)、(2)式,可得:

$$\ln \ln \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} = \ln K + n \ln t \quad (3)$$

以  $\ln \ln \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} \sim \ln t$  作图,应用最小二乘法,可以求出 Avrami 指数和结晶速率常数  $K$ .

以聚酯 10 为例,聚酯 10 的等温晶化数据如表 1 所示,计算机程序处理得到 Avrami 指数  $n=3.41$ ,结晶速率常数  $K=8.93 \times 10^{-9}$ ,线性回归系数  $R=0.8851$ .

Tab. 1 Isothermal crystallization Data of PE-10<sup>a</sup>

$t$ (s)	12.50	15.00	16.25	17.50	18.75	20.00	21.25	22.50	23.75	25.00	26.25
$I$	0.07	0.40	0.80	1.30	1.93	2.67	3.56	4.37	5.20	5.93	6.55
$t$ (s)	27.50	28.75	30.00	31.25	32.50	35.00	37.50	42.50	47.50	55.00	62.50
$I$	7.03	7.43	7.72	7.98	8.14	8.42	8.57	8.78	8.98	9.08	9.22

<sup>a</sup> temp. = 160°C,  $I_0=0$ ,  $I_\infty=9.32$ ,

$t_{ind}=11.08s$ ,  $t_{1/2}=23.13s$

表 2 列出了各聚合物的结晶动力学参数,结晶温度均取其清亮点温度的 0.9 倍,之所以说是结晶动力学参数,是因为大多数聚合物的等温结晶温度是在其结晶温度之下的(聚酯)是例外,由于其结晶温度特别低,等温结晶温度在其结晶温度以上,液晶化温度以下.

Tab. 2 Kinetic parameters of isothermal crystallization of polymers

Polymer	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-10
$n$	0.67	1.41	2.03	1.29	2.17	1.61	1.89
$K$	$4.19 \times 10^{-1}$	$1.31 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-4}$	$4.00 \times 10^{-2}$	$7.08 \times 10^{-2}$	$6.63 \times 10^{-1}$
$R$	0.8279	0.9855	0.9707	0.9785	0.9635	0.9311	0.9632

由表中线性回归系数  $R$  一栏可见,这些聚合物  $\ln \ln \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} \sim \ln t$  的线性程度并不很好.我们曾由此想到,是否是因为聚合物等温结晶时先出现液晶化后出现结晶化,而液晶化与结晶化过程的 Avrami 指数  $n$  又不相同,从而引起了聚合物液晶化与结晶化过程的分段进行呢?在这方面,我们曾作了大量工作,希望能由此得到聚合物液晶化过程、结晶化过程的某些特征,然而结果并不令人乐观.在下节的讨论中,我们从另一条途径来对聚合

物的液晶化、结晶化动力学进行研究.但是,可以肯定,在实验技术得到改善的前提下,将聚合物等温晶化时的  $\ln \ln \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} \sim \ln t$  进行分段处理,并将它们分别看作为液晶化和结晶化过程仍不失为一个研究液晶聚合物液晶化、结晶化过程的好方法.

## 2. 不同温度下的液晶化与结晶化过程

由表 2,我们可以看到一个很有启发性的现象:聚酯 10 在 129.3℃ 时的 Avrami 指数  $n=1.88$  与我们上面所讨论的 160℃ 时的 Avrami 时指数  $n=3.41$  有很大变化,这种变化,已经超出了由于温度变化均相成核与异相成核比例发生变化的最大值  $\Delta n_{\max}=1$ . 这使我们想到,对液晶聚合物来说,温度的变化不仅影响其生长速率,而且影响其液晶、结晶的成核、生长机理,不同温度下可能有不同的机理.例如聚酯 10, 129.3℃ 在其结晶温度以下,聚合物由熔化炉瞬时进入 129.3℃ 的结晶炉时,聚合物很快由各向同性状态进入液晶状态再进入结晶生长状态,因此,聚合物可能主要进行的是结晶生长;而 160℃ 下恒温时,由于此温度下聚合物处于液晶状态,因此,聚合物主要进行的是液晶生长.因而, Avrami 指数会出现如上的很大变化.

表 3 列出了各聚合物不同温度下的等温液晶化、结晶化动力学参数.

Tab. 3 Kinetic Parameters of Isothermal Crystallization at Different Temperatures

PE-2	$T(^{\circ}\text{C})$	190.5	195	200	205	210	220.5	230	240
	$n$	1.08	0.89	0.63	0.50	0.37	0.48	1.21	2.21
	$K$	$2.62 \times 10^{-1}$	$1.89 \times 10^{-1}$	$1.73 \times 10^{-1}$	$2.54 \times 10^{-1}$	$5.83 \times 10^{-1}$	$3.50 \times 10^{-1}$	$1.33 \times 10^{-2}$	$3.61 \times 10^{-4}$
PE-3	$T(^{\circ}\text{C})$	107	118	127	140	149	150.6		
	$n$	2.83	2.33	1.51	1.31	1.36	1.41		
	$K$	$3.14 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-3}$	$2.65 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-4}$	$1.31 \times 10^{-4}$		
PE-4	$T(^{\circ}\text{C})$	170	175	180	185	188	193		
	$n$	3.09	2.23	1.63	1.52	1.38	1.32		
	$K$	$2.29 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-2}$	$4.65 \times 10^{-3}$	$1.35 \times 10^{-3}$	$5.62 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$		
PE-5	$T(^{\circ}\text{C})$	130	135	140	145	150			
	$n$	1.76	1.63	1.67	1.52	1.45			
	$K$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-4}$	$1.65 \times 10^{-4}$	$8.01 \times 10^{-5}$			
PE-6	$T(^{\circ}\text{C})$	160	165	170	175	180			
	$n$	1.68	1.57	1.36	0.72	0.61			
	$K$	$3.09 \times 10^{-3}$	$1.39 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	$3.52 \times 10^{-2}$			
PE-7	$T(^{\circ}\text{C})$	140	144.5	145	155	160	165	170	
	$n$	3.11	2.71	2.61	2.02	2.18	2.06	1.91	
	$K$	$6.15 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-5}$	$1.49 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$	
PE-10	$T(^{\circ}\text{C})$	129.3	132.8	143	148.5	153.5	168.5		
	$n$	1.88	1.73	1.07	1.42	1.88	3.42		
	$K$	$6.63 \times 10^{-1}$	$3.50 \times 10^{-1}$	$1.07 \times 10^{-1}$	$6.97 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-4}$	$2.28 \times 10^{-2}$		

由表 3 可见,各聚合物的 Avrami 指数随温度的变化在转变温度  $T_c$  处出现极大的变化.图 1—图 7 是 7 个聚合物不同温度下的 Avrami 指数随温度的变化.表 4 列出了各聚合物的液晶化、结晶化温度(DSC 法测定).

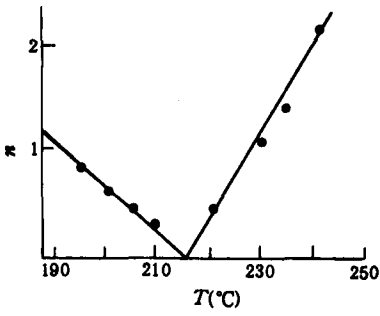


Fig. 1 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-2

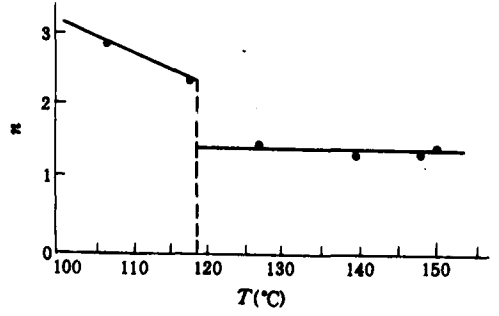


Fig. 2 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-3

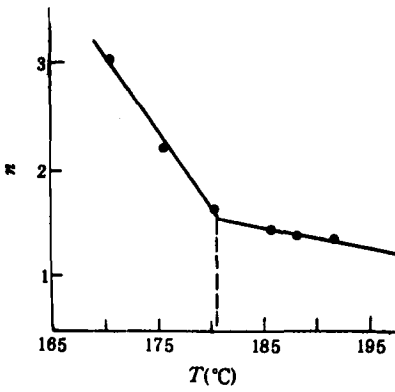


Fig. 3 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-4

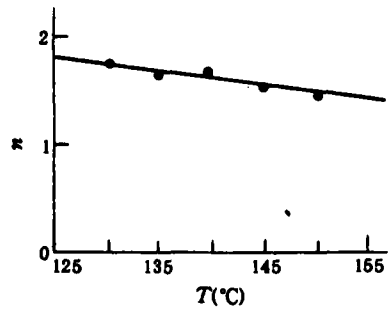


Fig. 4 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-5

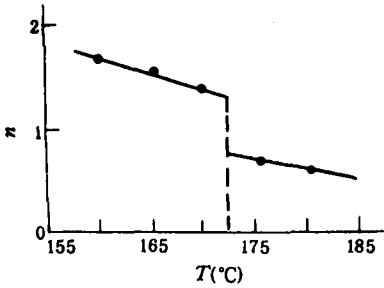


Fig. 5 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-6

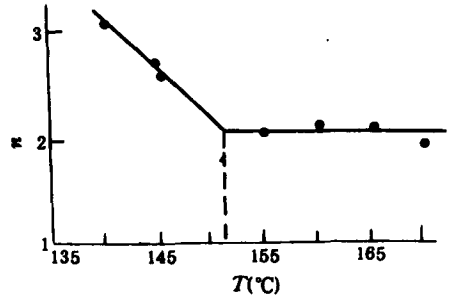


Fig. 6 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-7

Tab. 4 Transition temperature of liquid-crystallization and crystallization of polymers

Polymer	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-10
$T_k$ (°C)	235.5	166.8	194.5 188.3	172.7	194.0	170.5	163.5
$T_c$ (°C)	/	116.8	/	151.4	/	145.0	142.8

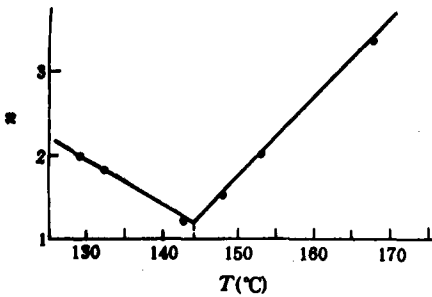


Fig. 7 Plot of Avrami exponent vs. temperature for PE-10

由图及表 4 可见,各聚合物的 Avrami 指数随温度的变化有一个共同特点,即:Avrami 指数随温度的变化由两段直线组成,其分界点为温度等于结晶温度  $T_c$  处.由前面的讨论我们知道,当  $T < T_c$  时,聚合物等温过程主要是进行结晶生长;而当  $T_c < T < T_m$  时,聚合物主要进行液晶生长.由于液晶化过程与结晶化过程的成核、生长机理不同,因此其 Avrami 指数随温度的变化出现各图所示的规律.

由图 2、3、6 可见,聚酯 3、4、7 在  $T_c > T > T_m$  时(液晶化过程),聚合物成核形式是不依热的;而当  $T < T_c$  时(结晶化过程)时,聚合物成核形式则变为依热的.但是,对聚酯 2、聚酯 10 来说,不管液晶化过程还是结晶化过程都是依热形式成核的(图 1、图 7).而聚酯 5、聚酯 6 的液晶化、结晶化过程则都是不依热形式成核的(图 4、图 5).

这里,还需要说明的一点是,由表 4 我们可以看到,聚酯 2、4、6 在冷却时没有结晶峰出现,因而无法得知其真正的结晶温度,但由等温晶化研究可知这些聚合物是能够结晶的.由图 1、3、5 可见,聚酯 2、4、6 分别在 216°C、180°C 和 170—175°C 之间出现 Avrami 指数随温度变化的直线的转折,结合图 2、4、6、7 可知,这些温度很可能对应了这些聚合物的实际结晶温度.

### 3. 液晶化和结晶化的成核和生长机理

根据上述结果,我们可以归纳出各聚合物冷却时液晶化和结晶化的成核和生长方式,见表 5.

Tab. 5 Avrami exponent, nucleation and growth mechanism of liquid-crystallization and crystallization of polymers

Polymer	Liquid-crystallization			crystallization		
	$n$	Nucleation	Growth unit	$n$	Nucleation	Growth unit
PE-2	0—2	Thermal	Branching fibrillar	0—1	Thermal	Volume decrease on cryst
PE-3	$\geq 1$	Athermal	Branching fibrillar	2—3	Thermal	Circular
PE-4	3/2	Athermal	Spherical, Diffusion control	1—3	Thermal	Branching fibrillar
PE-5	/	/	/	3/2	Athermal	Spherical, Diffusion control
PE-6	$\leq 1$	Athermal	Fibrillar	3/2	Athermal	Spherical, Diffusion control
PE-7	2	Athermal	Circular	$\leq 3$	Thermal	Circular lamellar
PE-10	1—3	Thermal	Branching fibrillar	1—2	Thermal	Fibrillar

由表可见,聚酯 7、聚酯 10 的液晶化和结晶化的生长方式及类型基本相同,而聚酯 3、聚酯 4 和聚酯 6 的液晶化、结晶化生长机理则有所不同. 并且,大多数聚合物的液晶化生长维数与结晶生长维数相一致,表明,液晶本身有序排列的存在,对结晶时的生长起着一定的限制作用. 然而,由我们上述研究可以看到,并不是所有的液晶聚合物结晶时都保留着原有的液晶结构的,并且并不是所有聚合物液晶化生长维数与结晶生长维数相一致的. 这一点尤为重要. 诚然,液晶聚合物的结晶是在已有液晶结构的基础上发展起来的,但是,这并不意味着所得到的结晶就一定是以液晶为晶核,沿着液晶排列的方向和织态结构继续堆积的.

#### 4. 球晶

一般所谓的球晶,是以一个晶核为中心,呈球形对称长成的结晶组织,它是一种超分子结构,其直径范围约从几分之一微米到几厘米.

图 8 是聚酯 5 等温结晶所生成的球晶,这种球晶与一般的四叶瓣球晶不同,它不呈现 Maltese 黑十字,而是一种边缘为圆形、中心为圆点、向四周发散的发散状图案. 其它聚合物如聚酯 2 等也可在一定温度下通过仔细培养得到相同类型的球晶. 一般认为<sup>[5]</sup>,在二维方向发展起来的球晶,具有 Maltese 黑十字. 有趣的是,这种液晶聚合物等温结晶所得到的球晶,其结晶生长维数均为三维.

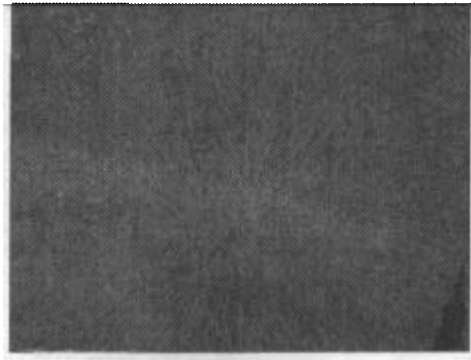


Fig. 8 Optical microphotograph  
of spherulite of PE-5  
(crossed polarizers)160X

为何会出现这样的现象,目前我们还不能作出肯定的解释. 但是有一点可以肯定,这种现象的出现与液晶聚合物分子链的形态、构象有关. 在晶片扭曲生长的过程中,试样的光轴永远没有与结晶光轴方向一致的时候,因而不会发生消光现象. 全同立构聚丙烯结晶时也生长出这种球晶,其主链具有三维螺旋形构象. 具有这样的构象,是为了避免侧基间的空间障碍. 而聚乙烯、聚丁烯-1 等采取二维平面锯齿形结构的聚合物球晶,则可看到 Maltese 黑十字消光花纹<sup>[5]</sup>. 我们聚合物的这种球晶,也可用类似的方法去解释.

此外,根据 Keith-Padden<sup>[6]</sup>分类法,球晶可分成五种类型. 从图 8 所示的球晶没有 Maltese 黑十字和具有明显的径向微纤,可以初步估计这种球晶属于第 IV 类球晶,即具有六方晶胞结构的  $\beta$  型结晶.

## 参 考 文 献

- [1] Monasse, B., Haudin, J. M., *Colloid Polym. Sci.*, **1985**, 263(10) 822
- [2] Lipatov, Yu. S., Tsukruk, V. V., Shilov, V. V., *Macromol. Sci., -Reviews in Macromol. Chem. Phys.*, **1984**, c24(2), 173
- [3] 朱珍、吴和融、李世璠, *华东化工学院学报*, **1986**, 12(4), 403.
- [4] Magill, J. H., *Polymer*, **1962**, 3, 35
- [5] 小野木重治, *高分子材料科学*, 誠文堂新光社, **1973**
- [6] Keith, H. D., Padden Jr., F. J., *J. Appl. Phys.*, **1964**, 35, 1286.

## KINETICS OF CRYSTALLIZATION AND LIQUID CRYSTALLIZATION OF THERMOTROPIC POLYESTERS

ZHU Zhen, WU Herong, LI Shijin

(*East China University of Chemical Technology, Shanghai, Post Code: 200237*)

### ABSTRACT

The kinetics of crystallization and liquid crystallization from isotropic melt were investigated. The analysis of experimental data in different temperatures leads to the suggestion of nucleation and growth mechanism of studied polyesters. The morphology of spherulite formed on crystallization of liquid crystalline polymers was also discussed.

**Key words** Crystallization and liquid crystallization, Kinetic mechanism, Avrami exponent, Spherulite, Thermotropic liquid crystal