

序列嵌段共聚酯液晶高分子相转变动力学及机理研究*

王尚儿 莫志深**

(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, 邮政编码: 130022)

朱诚身 李自法

周其凤

(郑州大学化学系, 郑州, 邮政编码: 450052) (北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

摘 要

用 DSC、PLM、WAXD 等方法研究了序列嵌段共聚酯液晶高分子的结晶动力学及相转变机理。结果表明, 从各向同性相温度 (T_i) 结晶经历了中介相阶段, 从中介相温度 (T_N) 和从 T_i 温度结晶的结晶机理均为取向链段的聚集成核及低维生长, Avrami 指数都接近 2。两种结晶途径均形成了不同完善程度的结晶形态。柔性嵌段 PTHF 含量对试样的液晶行为和结晶行为有很大影响, PTHF 含量在 20% 左右向列型中介相表现出高取向, 易成核的特性。

关键词 液晶、序列嵌段共聚酯、相转变动力学及机理

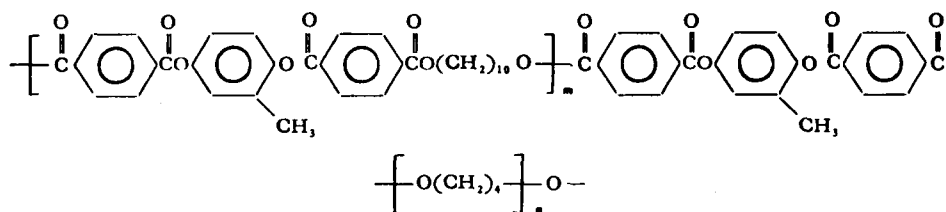
通过分子设计把介晶基元埋置在柔性主链中可以获得所谓的自增强材料。相转变动力学及机理的研究对于了解决定材料最终性能的结晶相具有十分重要的意义。高分子液晶的各种相转变包括: 晶体 $\rightleftharpoons$ 液晶 ($K \rightleftharpoons N$) 转变; 液晶 $\rightleftharpoons$ 液晶 ($N \rightleftharpoons N$) 转变及液晶 $\rightleftharpoons$ 各向同性相 ($N \rightleftharpoons I$) 转变。由于 $N \rightleftharpoons I$ 转变的热焓变化往往很小, 故用热分析方法直接对其作动力学研究就有困难。本文则对直接从 T_i 温度结晶的等温结晶动力学作了研究, 并与从 T_N 温度结晶作了比较, 讨论了聚四氢呋喃 (PTHF) 柔性嵌段对结晶及液晶行为的影响。

实 验 部 分

1. 样品

不同二元醇重量比(聚四氢呋喃/癸二醇分别为 0/100、10/90、20/80、40/60、50/50、80/20 记为 LCP0、LCP1、LCP2、LCP4、LCP5、LCP8) 的共聚酯粉末样品结构式可表示如下:

* 1990 年 12 月 9 日收到; ** 通讯联系人



2. 差示扫描量热计 (DSC) 测量

(1) 等温结晶动力学

采用差示扫描量热计 (Perkin-Elmer DSC-2C) 将原始样品从室温快速升温到分别高于其熔点和清亮点 20°C 左右, 恒温 5 分钟后迅速降温 ($-80\text{K}/\text{min}$) 至所要求的结晶温度 (T_c), 恒温记录放热曲线, 用计算机计算不同时刻的 $\Delta H(t)$ 值。

(2) 结晶形态分析

将 LCP5 分别于 $T_i(217^\circ\text{C})$ 及 $T_N(166^\circ\text{C})$ 熔融恒温 5 分钟后迅速降至 122°C 等温结晶不同时间, 然后快速冷却至室温 (25°C), DSC 升温记录。

3. 偏光显微 (PLM) 观察

将少量 LCP1—5 溶于 CHCl_3 中配成 10% 溶液, 取少量滴于盖玻片上, 待 CHCl_3 自然挥发完毕后得厚度为 0.1mm 左右各向同性薄膜。将薄膜置于预热至 T_N 的国产 Xpt-7 型 PLM 自制工作热台上, 观察其织构。照相时采用国产西湖 Xsh-1 显微摄影装置。

4. WAXD 测定

用理学 2028 型 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, 石墨单色器, 管压 40kV , 管流 20mA , 连续扫描记谱测定结晶后 LCP1 样品。

结果与讨论

1. 等温结晶动力学

采用 Avrami 方程描述等温结晶动力学:

表 1 LCP4 及 LCP5 不同结晶温度下的 Avrami 参数 $\lg K$, n 及 $t_{1/2}$ 值

LCP4	$T_c(\text{K})$	n	$t_{1/2}(\text{s})$	$\lg K$	LCP5	$T_c(\text{K})$	n	$t_{1/2}(\text{s})$	$\lg K$
从 T_i 温度结晶	391	2.06	25.03	-3.04	从 T_i 温度结晶	380	2.18	36.31	-3.56
	392	2.06	29.12	-3.18		381	2.05	39.58	-3.43
	393	2.03	33.09	-3.24		382	2.00	44.11	-3.37
	394	1.99	50.45	-3.54		383	1.84	46.00	-3.22
从 T_N 温度结晶	391	1.95	23.42	-2.83	从 T_N 温度结晶	380	2.11	29.15	-3.25
	392	2.03	25.09	-3.00		381	2.14	30.75	-3.34
	393	1.98	32.55	-3.15		382	1.97	35.24	-3.21
	394	1.98	35.28	-3.22		383	2.00	38.95	-3.34

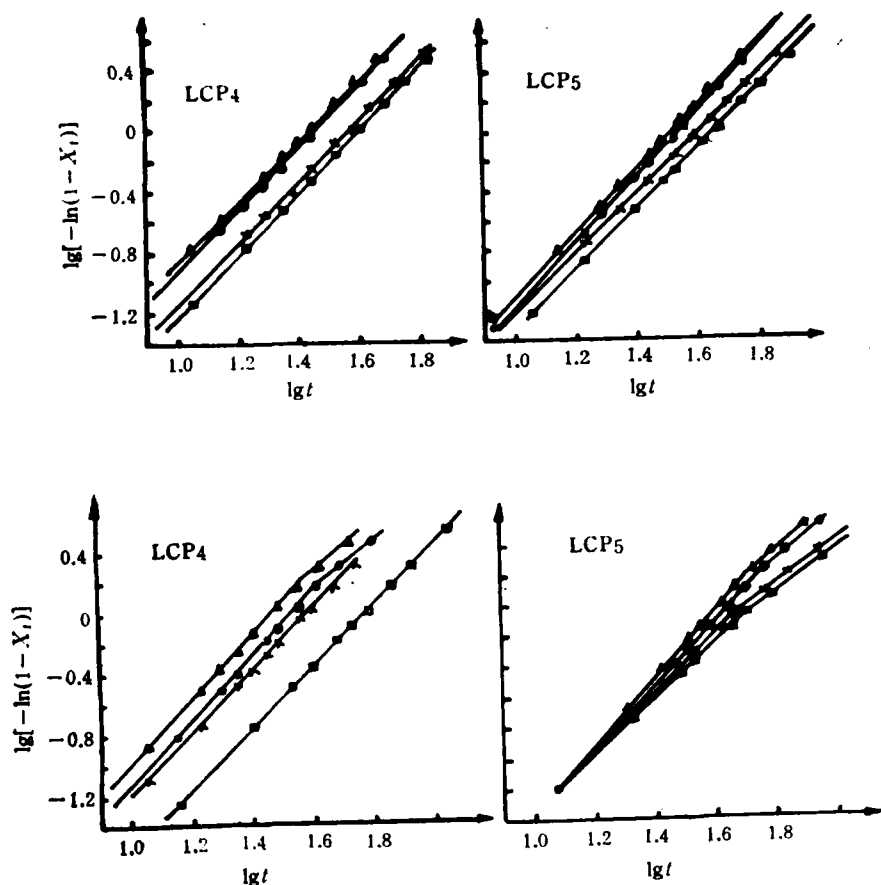


图 1 LCP4 及 LCP5 的 Avrami 图

上: 从 T_N 结晶 下: 从 T_i 结晶 $T_c(K)$ (LCP4): Δ -391 $\circ$ -392 $\times$ -393 $\square$ -394 $T_c(K)$ (LCP5): Δ -380 $\circ$ -381 $\times$ -382 $\square$ -383

$$\frac{\Delta H_{\infty} - \Delta H(t)}{\Delta H_{\infty}} = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

这里 ΔH_{∞} 是充分结晶时热焓变化, $\Delta H(t)$ 为 t 时刻热焓变化。将上式改写为:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg K + n \lg t \quad (2)$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图,得一直线,从斜率及截距分别求得 n 和 $\lg K$ 。图 1 是 LCP4 及 LCP5 由 T_i 及 T_N 结晶的 Avrami 图。随着 PTHF 含量的增加从 T_i 结晶的实验点后期偏离线性程度增大,而从 T_N 结晶的实验点则保持良好线性,说明 PTHF 对从 T_i 结晶的后期影响较从 T_N 结晶为大,这可能与 PTHF 参与结晶有关。与结晶成核与生长方式有关的 Avrami 指数 n 值均接近于 2,说明两种途径下的结晶方式可能相同,即为取向链段的聚集成核及低维生长。这一点在其它共聚酯液晶高分子中也有报道^[2]。表 1 在相同 T_c 下两种条件结晶的 $t_{1/2}$ 值相差不大,说明从各向同性相过渡到中介相速度之快。已有很多报道说明 $N \rightleftharpoons I$ 转变速度快接近于平衡过程^[3]。

2. PTHF 对结晶及液晶行为的影响

利用 Hoffman 方法外推(式 3)求得 LCP1—5 的平衡熔点:

$$T_m = T_m^0[(r-1)/r] + T_c/r \quad (3)$$

式中 T_m^0 为平衡熔点, r 为片层厚度与临界核长度之比, 在过冷度小时可看作一常数。由实验观察到的熔点 T_m 对结晶温度 T_c 作图, 可得一直线, 由此线外推至 $T_m = T_c$ 可得 T_m^0 。再根据成核与生长理论的推导结果^[4]:

$$\ln(1/t_{1/2}) = A - B_K T_m^{0K}/T(\Delta T)^K \quad (4)$$

$K=1$ 或 2 (取决于成核方式) A 与成核密度和分子扩散有关, 在过冷度小时可看作常数。 B_K 是我们感兴趣的反映成核难易的数, 取决于平均表面自由能 (σ_K) 及转变过程的热焓变化 (ΔH):

$$B_K \sim \sigma_K^{K+1}/\Delta H^K \quad (5)$$

利用式 4 作 $\ln(1/t_{1/2}) \sim T_m^{0K}/T(\Delta T)^K$ 图求得斜率 B_K (图 2), 并以 B_1 、 B_2 分别对 PTHF 含量作图(图 3), 可以看到 PTHF 含量在 20% 左右 B_1 、 B_2 均有一极小值, 说明此时结晶成核较为容易。这可能是由于 PTHF 的加入使硬段的活动自由度增加, 有利于结晶过程中的聚集成核, 但随着 PTHF 的进一步加入又会削弱中介相分子的整体有序性与规整排列, 同时由 η_{inh} 值知道分子量也随之减小(表 2)。使 B_K 出现上升趋势。表 2 中 LCP2 的 ΔH_i 值异常之大也部分支持了上述观点。假定 $N \rightleftharpoons I$ 转变为一平衡过程, 即有:

$$\Delta H_i = T_i \cdot \Delta S_i \quad (6)$$

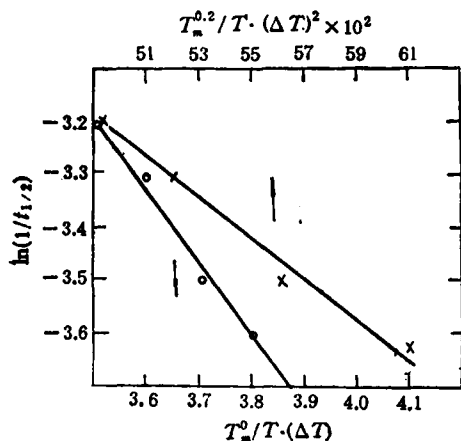


图 2 LCP1 以 $\ln(1/t_{1/2})$ 对 $T_m^0/T(\Delta T)$ 及 $T_m^{0.2}/T(\Delta T)^2$ 作图

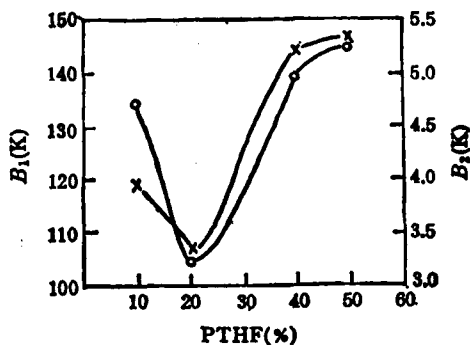


图 3 LCP1—5 以 B_1 、 B_2 对 PTHF 重量百分数作图
×— B_1 , o— B_2

求得 ΔS_i 值列于表 2 中, 对 PTHF 含量作图后发现 ΔS_i 值在 PTHF 含量为 20% 处有一极大值(图 4)。假如各向同性液相 LCP1—5 有相近的混乱度, 则可推知含 PTHF 20% 左右共聚酯液晶中介相的有序性较大, 反映在结晶过程中易于聚集成核。图 5 是 LCP5 从各向同性相温度 $T_i = 217^\circ\text{C}$ 结晶($T_c = 122^\circ\text{C}$)不同时间后的 DSC 升温曲线。增加结晶时间, 峰 I 的 ΔH 值单调上升, 峰 II 的 ΔH 值单调下降。这说明多重熔融峰的产

表 2 LCP1—5 的 η_{inh} 、 T_m^0 、 B_1 、 B_2 、 ΔH_i 、 T_i 、 ΔS_i 值

聚合物	η_{inh}	$T_m^0(K)$	$B_1(K)$	$B_2(K)$	$\Delta H_i(J/g)$	$T_i(K)$	$\Delta S_i \times 10^3(J/g)$
LCP1	0.54	437	135	3.9	2.89	478.9	6.03
LCP2	0.51	429	105	3.3	9.24	479.4	19.27
LCP4	0.37	425	140	5.2	3.67	450.4	8.15
LCP5	0.34	417	145	5.3	3.38	441.6	7.65

生并非由熔融-结晶-再熔融所致，高温峰 II 所反映的那部分结晶尚未稳定，其中含有不同完善程度的结晶成份（这可从峰 II 中出现肩峰看出），延长等温结晶时间，其

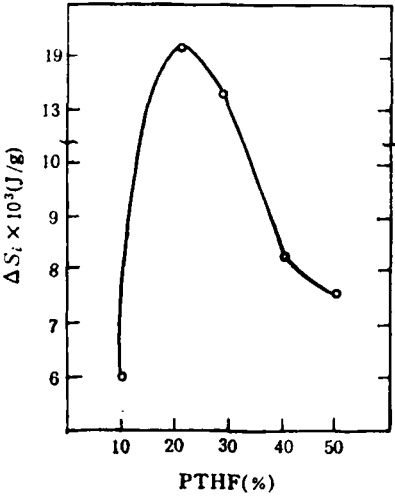


图 4 LCP 1—5 的 ΔS_i 对 PTHF 的重量百分数作图

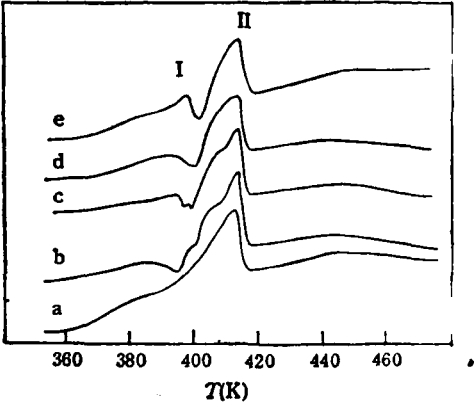


图 5 LCP5 从 T_i 温度结晶不同时间后的 DSC 升温曲线

$t(\text{min})$	$\Delta H(I)(J/g)$	$\Delta H(II)(J/g)$
e, 90	14.52	18.70
d, 45	9.12	20.64
c, 10	7.87	22.42
b, 2	6.95	26.66
a, 0		

I: 低温熔融峰 II: 高温熔融峰

中结晶较差的那部分经过链段重排或部分调整被含硬段较多的结晶好的部分排斥，并被归入到峰 I 所代表的那部分结晶中，使峰 I 向高温区移动，说明这部分结晶的完善化。

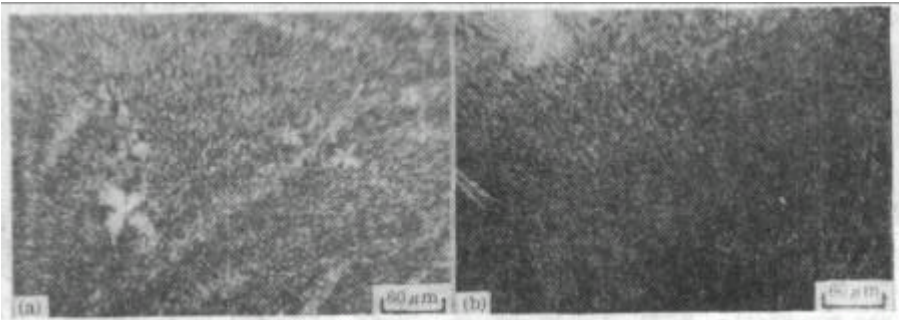


图 6 LCP4 从中介相结晶 (a) 及从各向同性相结晶 (b) 后的偏光显微照片

LCP5 改为从 T_N 结晶得到同样的变化规律。

3. PLM 织构观察

图 6 是 LCP4 的 PLM 照片,显示过冷向列型中介相的光学织构。从 T_i 结晶时产生更为致密的微区,升温后微区增大。高于熔点 20°C 左右观察 LCP1—5 的双折射现象,发现 LCP2 的双折射最明亮,与第二部分分析结果相吻合。

4. 广角 X-射线衍射 (WAXD) 测定

LCP1 从 T_i 结晶和从 T_N 结晶的 WAXD 的 2θ 角无变化(图 7)说明生成了相同的晶型,但从 T_i 结晶的 WAXD 小角部分峰明显减弱,说明结晶长程有序性受到破坏。

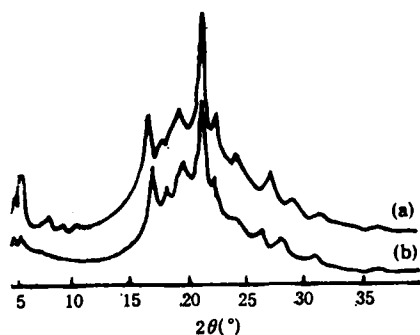


图 7 LCP1 WAXD 图

(a) 从 T_N 结晶; (b) 从 T_i 结晶

参 考 文 献

- [1] 李自法、张子勇、周其凤,全国第二届高分子液晶会议论文集. 郑州,1988
- [2] Cheng, Stephen Z. D., Zhang Anqiu, Johnson, R. L., Wu Zongquan, *Macromol.*, 1990, 23, 1196
- [3] Liu, X. P., Hu, S. R., Shi, L. H., Zhou, Q. F., Duan, X. P., *Polymer*, 1989, 30, 273
- [4] Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I. Tr. "Treatise on Solid State Chemistry" Vol. 3, Chap. 7, Ed. by Hannay, N. B., Plenum Press, 1976

CRYSTALLIZATION KINETICS AND MECHANISM OF PHASE TRANSITIONS FOR THERMOTROPIC SEQUENTIAL BLOCK COPOLYESTERS

WANG Shangren MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ZHU Chengshen LI Zifa

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)

ZHOU Qifeng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

The crystallization kinetics and mechanisms of phase transitions for sequential block copolymers synthesized through polycondensation of the mesogenic group 2-methyl-p-phenylene di(4-chloroformyl) benzoate, 1, 10-decanediol (B) and poly(oxytetramethylene) glycol (C) have been investigated by using DSC, PLM, and WAXD. As a feed ratio of B/C(10/90, 20/80, 40/60, 50/50, wt%), the values of Avrami exponent are $n \approx 2$ at all the feed ratios. The crystallization from isotropic melt experienced the stage of mesophase period. The crystallization either from isotropic melt or from mesophase has the same mechanism including nucleation through aggregation of orientational segments and the two dimensional crystal growth. The flexible block of poly(oxytetramethylene)glycol has a significant influence on the structure formation. It is worth to indicate that ca. the ratio 20/80 there a lower B_k value and a larger entropy change ΔS_i during mesophase to isotropic melt transition.

Key words Liquid crystal, Sequential block copolyesters, Kinetics of phase transition and mechanism