

液晶苯酚酯相变的研究

刘咏松 水嘉鹏

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室)

摘 要 用低频内耗及 DSC 方法研究了反-4-丁基环己基甲酸-(4-丙基)环己基苯酚酯液晶的相变. 通过比较低频内耗与 DSC 的激活能, 证实了液晶相变内耗峰的存在, 论证了相变内耗峰的产生机制.

关键词 液晶 相变 内耗 DSC

分类号 TG115

STUDY ON LOW FREQUENCY INTERNAL FRICTION AND DSC MEASUREMENT FOR THE PHASE TRANSITION OF LIQUID CRYSTAL CARBOXYLATE

LIU Yongsong* SHUI Jiapeng

(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

ABSTRACT The phase transition of liquid crystal trans-4-(4'-propylecyclohexyl) phenyl trans-4-butylcyclohexane carboxylate was studied by Low-frequency internal friction (IF) method and DSC. The results showed that the IF peak is associated with phase transition by comparing the two active energies. The mechanism of PTIF is due to formation of phase interface.

KEY WORDS liquid crystal, phase transition, internal friction, DSC

有多种关于相变内耗峰产生机制的观点^[1~4]. 扭辫分析法 (TBA)^[5] 提出将内耗技术的研究范围从固体材料扩展到粘性液体. 液晶研究的内耗方法已有报导^[6~8]. 本文用低频内耗和 DSC 方法研究苯酚酯液晶的相变.

实 验 实验用液晶材料为反-4-丁基环己基甲酸-(4-丙基)环己基苯酚酯 [trans-4-(4'-propylecyclohexyl) phenyl trans-4-butylcyclohexane carboxylate], 分子式 $C_4H_9-OCOO-O-C_3H_7$. 将液晶苯酚酯材料加热, 熔化成各向同性液体. 将纯铜棒浸入液体并快速取出, 使冷却后的铜棒表面蘸上厚度为几 μm 的液晶. 纯铜棒, 长 60mm, 直径 1mm. 纯铜棒和蘸有液晶苯酚酯的铜棒的低频内耗实验在本实验室研制的多功能内耗仪 MFIFA-I 上进行, 测量方式为强迫振动, 振动频率为 0.1Hz、0.5Hz、1Hz 和 2.5Hz.

DSC 实验是在 Perkin-Elmer DSC-2C 型示差扫描量热计上进行的.

1997 年 12 月 15 日收到初稿; 1998 年 12 月 1 日收到修改稿.

本文联系人: 刘咏松, 合肥市 230031, 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室

* To whom correspondence should be addressed

结果与讨论 图 1 中曲线 a 给出的纯铜棒的低频内耗与温度的关系曲线上没有内耗峰. b 为蘸有液晶苯酚酯的铜棒的低频内耗与温度的关系曲线, 在 54 °C 和 93 °C 有两个峰. 液晶示差扫描量热谱 (DSC) 在 55 °C 和 96 °C 有两个吸热峰 (图 2), 分别对应从晶态 (K) 到近晶相 (S_B) 和 S_B 到近晶相 (S_A) 的相变.

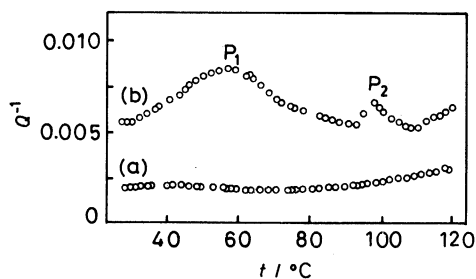


图 1 纯铜棒 (a) 和蘸有液晶苯酚酯试样的铜棒 (b) 的低频内耗 ~ 温度曲线

Fig.1 Relationship between Low frequency internal friction and temperature for the copper rod(a) and the liquid crystal trans - 4 - (4' - propylecyclohexyl) phenyl trans - 4 - butylcyclohexane carboxylate(b)

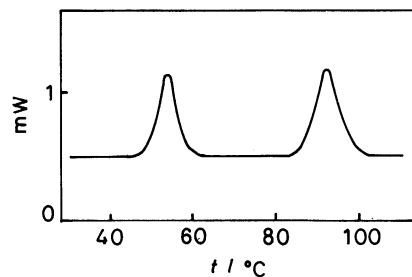


图 2 液晶苯酚酯 DSC 曲线 (单位: mW)

Fig.2 DSC curve of the liquid crystal trans-4-(4'-propylecyclohexyl) phenyl trans-4-butylcyclohexane carboxylate

图 3 给出了液晶苯酚酯在不同升温速率下的低频内耗 - 温度曲线 (3a) 和 DSC 曲线 (3b). 可见, 随着升温速率的增大, 相变内耗峰和 DSC 吸热峰均向高温方向移动, 峰的高度逐渐增高. 峰温 T 与升温速率 \dot{T} 的关系可以表示为 $\ln[T^2/\dot{T}] = A + E/(kT)^{[9]}$, 式中 A 是常数, E 是表观激活能, k 是 Boltzmann 常数. 由图 4 可求出内耗峰和吸热峰的表观激活能分别为 $E_{DSC} \approx 3.80\text{eV}$, $E_{IF} \approx 3.87\text{eV}$. 这说明内耗峰 P_1 对应从晶态 K 到近晶相 (S_B) 的相变.

图 5 表明, 液晶材料的低频内耗峰 P_1 的峰温基本上不随测量频率变化, 这结果与一级相变低频内耗的一

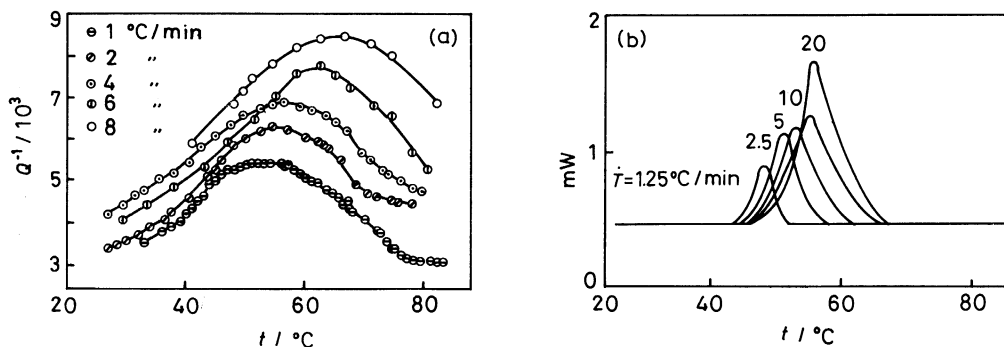


图 3 在不同升温速率下测得的低频内耗 - 温度曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)(单位: mW)

Fig.3 Low frequency internal friction (a) and DSC curve (b) of the liquid crystal at different heating rate

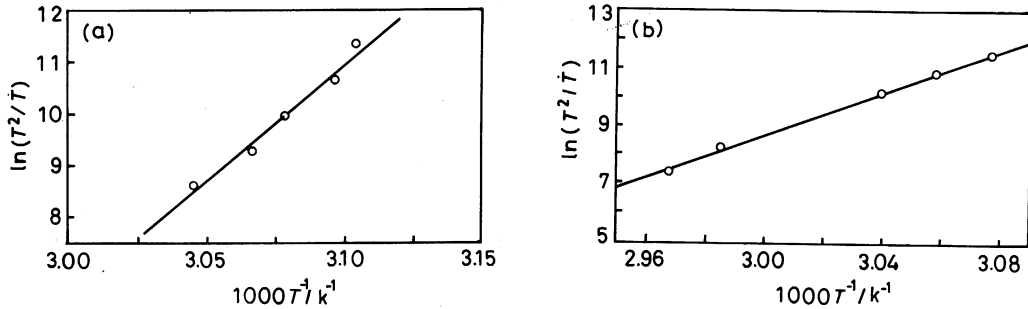


图 4 DSC 吸热峰峰温 (a) 和低频内耗峰峰温 (b) 与升温速率的关系曲线

Fig.4 Relationship between peak temperature of DSC (a) and internal friction (b) and the heating rate for the liquid crystal

般特征相符。

液晶的棒状分子在相变过程中不停地运动, 其倾角不断改变。分子的质量和长链结构使分子位置的变化落后于应力的变化, 即在应力与分子运动造成的应变之间存在一个相位滞后。这是产生液晶的相变内耗的内在原因。当温度升高到相变温度时, 液晶由晶态 K 向近晶相 S_B 转变, 相界面的出现引起内耗。随温度的升高, S_B 相的数量不断增加, 相应地相界面的数量也不断增多, 使内耗值增加; 当相界面的数量达到极大值时, 出现内耗峰; 随着相变的继续, 新相的体积分数变得比母相的大, 相界面逐渐减少, 内耗值降低; 当母相完全转变成新相时, 相界面消失, 内耗值也下降到最低。

结论 液晶相变的内耗峰随升温速率的增加向高温方向移动, 峰温与测量频率基本无关, 符合一级相变的一般规律; 液晶的相变内耗峰可能由相界面引起, 相界面最多时出现内耗峰; 内耗技术能够用来研究液晶相变问题。

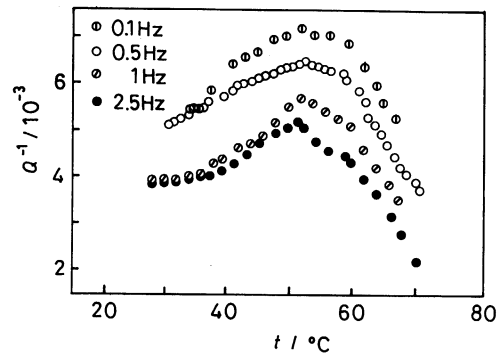


图 5 不同振动频率下的内耗 — 温度曲线

Fig.5 Relationship between internal friction and temperature of the liquid crystal at different frequency of vibration

参 考 文 献

- 1 王业宁, 杨正举, 祝 和, 马进超, 南京大学学报, 7, 1(1963)
- 2 马应良, 葛庭燧, 物理学报, 20, 910(1964)
- 3 V.S.Postnikov, Nuova Cimento, B33, 1125(1976)
- 4 J.X.Zhang, P.C.W.Fung, W.G.Zeng, Phys.Rev., B52, 258(1995)
- 5 J.K.Gillham, M.B.Roller, Polym.Eng.Sci., 11, 295(1971)
- 6 D.Samatowicz, J.de Phys.Colloque, 48, C8-525(1987)
- 7 W.Brostow, D.Samatowicz, Poly.Eng.Sci., 33, 581(1993)
- 8 J.S.Zhu, M.Gu, Z.M.Sun, Z.F.Zhang, Phys.Stat.sol. (a), 125, K53(1991)
- 9 H.E.Kissinger, Anal.Chem., 30, 2129(1982)