

## 乙基氰乙基纤维素/交联聚丙烯酸复合物膜的溶胀行为\*

王笑花<sup>1</sup> 王林榕<sup>1,2</sup> 黄 勇<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院广州化学研究所 纤维素化学重点实验室 广州 510650)

(<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 研究了乙基氰乙基纤维素[(E-CE)C]/交联聚丙烯酸[PAA]胆甾相液晶复合物膜的厚度以及膜的组成对膜在水中的溶胀行为的影响.复合物膜越厚则达到溶胀平衡所需要的时间越长,但是其最大溶胀率是相同的.复合物膜的最大溶胀率先是随着(E-CE)C浓度的增加而增加,当(E-CE)C的浓度大于51 wt%的时候,复合物膜的最大溶胀率几乎不再发生变化.复合物膜的交联密度越大,其最大溶胀率越小,溶胀速率也随着膜的交联(点)密度的增加而减小.研究还发现复合物膜的交联(点)密度越大,其溶胀前后最大选择性反射光波长的位移也越小.

**关键词** 胆甾型液晶,乙基氰乙基纤维素,选择性反射,溶胀率

对于一些大分子胆甾型溶致液晶体系,如果所用的溶剂是在一定条件下可以聚合的烯类单体,则可以通过原位聚合的方法得到把溶液原有的液晶相的结构特征“冻结”下来的复合物膜<sup>[1,2]</sup>.聚丙烯酸本身带有羧基,是功能、智能以及高吸水材料的重要网络骨架,对它的研究主要集中在聚丙烯酸凝胶的溶胀行为上<sup>[3]</sup>.Budtova等人研究了聚丙烯酸凝胶在羟丙基纤维素水溶液中的溶胀行为<sup>[4]</sup>.也有人通过对通过浇铸法得到的纤维素胆甾相液晶复合物膜的溶胀行为进行研究<sup>[5-7]</sup>.但是目前还没有人对通过原位聚合得到的纤维素/聚烯类单体胆甾相液晶复合物膜的溶胀行为进行研究.研究表明,纤维素液晶复合物膜的溶胀主要受到以下两类条件的影响<sup>[5-7]</sup>(1)复合物膜的自身因素,包括复合膜的厚度、组成等;(2)复合膜溶胀时的外部条件,包括溶胀介质、温度等.

乙基氰乙基纤维素[(E-CE)C]是纤维素的一种混合醚类衍生物,分子链上同时具有乙基和氰乙基基团.它在许多的溶剂中都可以形成胆甾型液晶<sup>[8]</sup>,如二氯乙酸(DCA)和丙烯酸(AA).对(E-CE)C/AA胆甾相液晶溶液,通过光使溶液中的丙烯酸聚合,可以得到保持有胆甾型液晶相结构的(E-CE)C/聚丙烯酸(PAA)复合物<sup>[9]</sup>.在(E-CE)C/AA液晶溶液中加入交联剂,就可以得到(E-CE)C/交联PAA复合物.

本文主要讨论了乙基氰乙基纤维素/交联聚

丙烯酸胆甾相液晶复合物膜的厚度以及组成对其在水中的溶胀行为的影响.

### 1 实验部分

(E-CE)C由乙基纤维素在碱催化下与丙烯酸反应制备<sup>[10]</sup>.乙基取代度为2.1,氰乙基取代度约为0.34,通过元素分析仪(CHN-Orapid, Heraeus, Germany)测得.通过凝胶色谱(GPC(Waters-515泵-410检测器)测得(E-CE)C的数均分子量为 $1.09 \times 10^5$ .丙烯酸(AA)使用前蒸馏纯化处理,引发剂为安息香乙醚,交联剂为二乙烯苯,所有试剂都为化学纯试剂.

将适量的(E-CE)C、AA、安息香乙醚(4 wt%,相对于AA)和二乙烯苯(5 wt%~30 wt%,相对于AA)在试管中混合均匀后,在黑暗处静置约两个星期,得到所需浓度的均匀溶液.把(E-CE)C/AA溶液置于用载玻片和聚四氟乙烯膜做成的液晶盒中形成长和宽约10 mm,厚约0.45 mm的液膜,用固体石蜡把玻片的边缘密封.在黑暗处静置约4~5 h,以形成均匀织构的液膜.然后将封有液晶溶液的液晶盒置于冰水浴中,在250 W高压汞灯下距光源为5 cm照射5 min,样品中的AA快速完全的聚合成聚丙烯酸(PAA).最后得到具有胆甾型液晶相结构的(E-CE)C/交联PAA复合物.

室温(25℃)下,将(E-CE)C/交联PAA复合物膜放入蒸馏水中,保持一定的时间,让其吸水.溶

\* 2003-11-20 收稿,2003-12-15 修稿;国家杰出青年基金资助项目(基金号 29925411);\*\* 通讯联系人

胀率 ( $R_s$ ) 用如下公式计算:

$$R_s = [(M - M_0) / M_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中  $M$  是吸水后复合物的质量,  $M_0$  是吸水前复合物的质量. 干燥过程是在室温 (25℃) 下, 相对湿度 45% 的条件下进行, 其溶胀率的计算与溶胀过程溶胀率的计算相同.

液晶复合物膜在溶胀及干燥过程中其选择性反射光的波长的变化用紫外-可见分光光度计 (UV-2550, Shimadzu, 日本) 进行测量. 由于胆甾相液晶具有周期性的层状结构, 因此可以利用广角 X-光衍射法 (WAXS) (D/max-1200 型, Rigaku, 日本) 跟踪复合物膜的层间距在溶胀与干燥过程中的变化<sup>[11-15]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 厚度的影响

图 1 是不同厚度的复合物膜的溶胀率-时间曲线. 从图中可以看出, 不同厚度的复合物膜的最大溶胀率非常接近, 都在 36% 左右. 但是随着厚度的增加, 复合物膜在水中达到溶胀平衡的时间明显变长. 这是由于复合物膜厚度的增加, 导致水分子完全浸入 PAA 网络时间的增加, 也就使得达到溶胀平衡的时间变长. 但是由于复合物膜的组成是相同的, 膜的内部结构相同, 因此, 达到溶胀平衡时, 相同的结构单元可以容纳的水分子的数量是一致的, 也就是说复合物膜的最大溶胀率总是相同的.

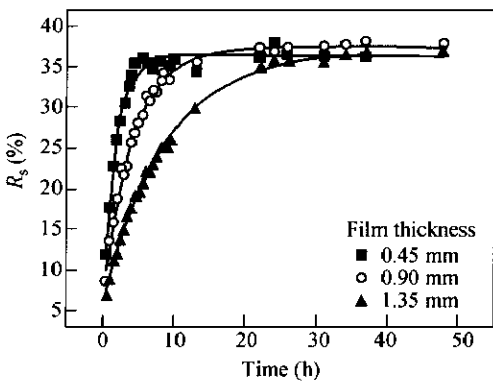


Fig. 1 Time dependence of the  $R_s$  during swelling process for 52 wt% (E-CE)C/cross-linked (5 wt% crosslinking reagent, respect to AA) PAA composite

### 2.2 (E-CE)C 浓度的影响

当 (E-CE)C/交联 PAA 复合物的浓度在 42 wt% ~ 56 wt% 的范围内时, 其胆甾相呈现平面结构, 即螺旋轴垂直于基片面. 由于其胆甾相的螺

距接近可见光的波长, 所以复合物膜呈现鲜艳的色彩, 并可选择性反射一定波长的可见光<sup>[9]</sup>. 如图 2 所示, 随着复合物膜中 (E-CE)C 浓度的增大, 其最大选择性反射光波长  $\lambda_{\max}$  逐渐减小, 即发生了蓝移, 这是因为 (E-CE)C 浓度的增大会使得胆甾相复合物膜的螺距  $P$  减小<sup>[16]</sup>.

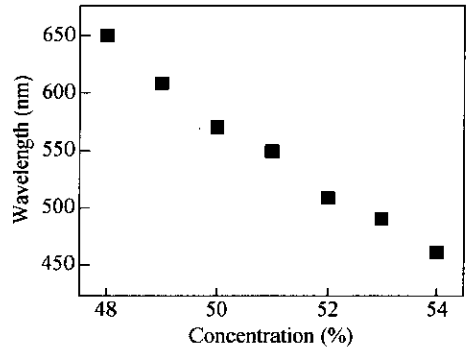


Fig. 2 The wavelength as a function of (E-CE)C concentration for the composites (15 wt% crosslinking reagent, respect to AA)

图 3 中表示的是复合物膜的 (E-CE)C 浓度与其最大溶胀率 ( $R_s(e)$ ) 的关系. 从图中可以看出, 随着 (E-CE)C 浓度的增加, 复合物膜的最大溶胀率有逐渐下降的趋势. 这是因为在复合物膜内部, 真正溶胀的是 PAA 网络, (E-CE)C 是完全不吸水的. 当固定交联剂相对于 AA 的浓度时, 体系的交联密度是一样的, 也就是说, 复合物溶液聚合后在膜内部形成的 PAA 网络的弹性是相同的, 导致其可溶胀的能力相同. 随着 (E-CE)C 浓度的增加, 单位质量的复合物内所含有的 AA 组分是减少的, 能够容纳的水分也就减小, 从而导致复合物膜的最大溶胀率随着 (E-CE)C 浓度的增加而下降. 一定交联剂浓度中, 设单位质量的 AA 的吸水率为  $S$ , 则复合物膜中的溶胀率  $R_s$  可以用下式表达:

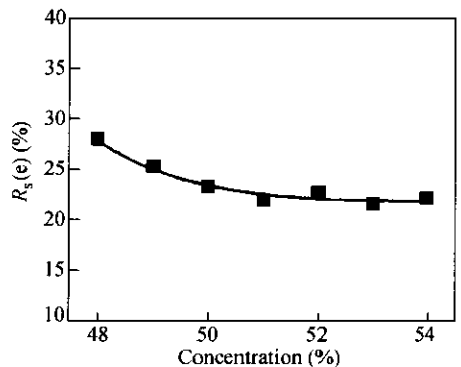


Fig. 3 The  $R_s(e)$  as a function of (E-CE)C concentration for the composites (15 wt% crosslinking reagent, respect to AA)

$$\begin{aligned}
 R_s &= (M_{AA} \times S) / M \\
 &= S \times (M_{AA} / M) \\
 &= S \times (M - M_{(E-CE)C}) / M \\
 &= S \times (1 - c_{(E-CE)C}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

其中,  $M_{AA}$  表示复合物膜中 AA 的质量,  $M$  表示复合物膜的质量,  $M_{(E-CE)C}$  表示复合物膜中 (E-CE)C 的质量,  $m$  表示膜吸水后增加的质量,  $c_{(E-CE)C}$  表示 (E-CE)C 的浓度. 从表达式中可以看出, 复合物膜的最大溶胀率  $R_s$  是随着  $c_{(E-CE)C}$  的增加而逐渐减小的, 并且两者成直线关系. 但是, 从图 3 中我们可以看出, 当复合物膜中的 (E-CE)C 浓度增加到 51 wt% 时, 其最大溶胀率几乎不再随 (E-CE)C 的浓度的增加而改变, 此时复合物膜的最大溶胀率在 22 wt% 左右. 这是由于复合物膜存在特殊的胆甾相结构的缘故. 众所周知, 胆甾相液晶的分子排列存在一定的取向. 在 (E-CE)C/交联 PAA 胆甾型液晶复合物膜中, (E-CE)C 分子在横向 (即取向分子层平面) 按照一定的取向进行排列, 即 (E-CE)C 浓度的改变主要是对复合物膜的取向分子层内的结构的影响, 而对复合物膜的取向分子层之间的结构影响较小. 也就是说, (E-CE)C 浓度的改变主要是对复合物膜的横向的溶胀率产生影响, 而对复合物膜的纵向 (即螺旋轴方向) 的溶胀率的影响不大. 当 (E-CE)C 浓度相对较低时, 取向分子层平面的结构相对松散, 水分子可以部分进入取向分子层内, 随着 (E-CE)C 浓度的逐渐增加, 复合物膜在横向的结构越来越密, 因此能够渗入取向分子层内的水分子减少, 导致复合物膜的溶胀率也减小, 当 (E-CE)C 浓度增加到一定的浓度时, 取向分子层的结构致密到水分子很难再渗入其中, 复合物膜的溶胀率主要由取向分子层之间的 PAA 网络结构决定, 而不再随着 (E-CE)C 浓度的增加而减小.

在研究过程中发现, 并非所有的胆甾相复合物膜在完全溶胀后都能够保持其特有的鲜艳色彩, 有的胆甾相复合物膜在溶胀后变为无色透明, 通过测量其最大选择性反射光波长 ( $\lambda_{max}$ ) 后发现, 在 300 ~ 900 nm 的范围内不存在复合物膜的选择性反射峰, 也就是说胆甾相复合物膜的  $\lambda_{max}$  已经红移到可见光范围之外的红外甚至是远红外区域. 如表 1 所示, 当 (E-CE)C 浓度小于 50 wt% 的时候, 达到溶胀平衡态的胆甾相复合物膜在可见光波长 (300nm ~ 900nm) 范围内的选择性反射峰

消失, 此时复合物膜接近无色. 但是完全干燥后, 复合物膜的最大选择性反射光波长  $\lambda_{max}$  都能够回复到溶胀前的位置.

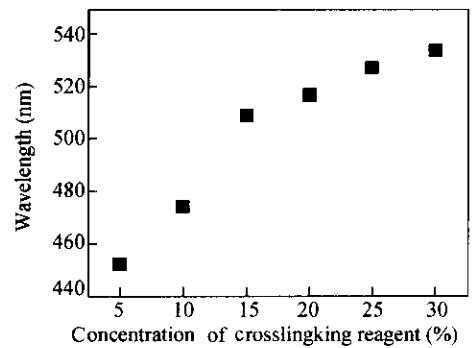
**Table 1** Effect of the swelling on the  $\lambda_{max}$  for the composites (15 wt% crosslinking reagent, respect to AA)

Concentration (wt%)	$\lambda_{max}^B$ (nm)	$\lambda_{max}^E$ (nm)	$\lambda_{max}^A$ (nm)	Concentration (wt%)	$\lambda_{max}^B$ (nm)	$\lambda_{max}^E$ (nm)	$\lambda_{max}^A$ (nm)
48	644	-	644	52	505	709	507
49	585	-	586	53	482	661	484
50	570	-	569	54	449	565	450
51	532	658	532				

<sup>B</sup> Before swelling; <sup>E</sup> Equilibrium; <sup>A</sup> After drying

### 2.3 交联剂浓度的影响

图 4 表示的是保持 (E-CE)C 浓度 52 wt% 时, 复合物膜交联密度与其胆甾相最大选择性反射光波长  $\lambda_{max}$  的关系. 从图中可以看出, 交联密度的增大会使  $\lambda_{max}$  逐渐增大, 也就是发生了红移.



**Fig. 4** The concentration of crosslinking reagent as a function of the  $\lambda_{max}$  for 52 wt% (E-CE)C/cross-linked PAA composite

胆甾相复合物膜的最大溶胀率与交联密度的关系如图 5 所示. 从图中可以看出, 不同交联密度的复合物膜的最大溶胀率明显不同, 复合物膜的交联密度越高, 其最大溶胀率越小. 图 6 是不同交联密度的复合物膜的溶胀率-时间曲线, 从图 6 中可以看出, 不同交联密度的复合物膜达到溶胀平衡的时间几乎是一致的, 也就是 15 h 左右, 而复合物膜的最大溶胀率随着交联密度的增加而减小, 也就是说复合物膜单位时间内的溶胀率随着交联点密度的增加而减小, 即复合物膜的溶胀速率随着其交联密度的增加而减小.

这可能是由于 PAA 网络结构的弹性限制而引起的. 随着复合物膜的交联剂含量的增加, 其交联密度也就增加, 从而因网链形变产生的弹性作用增大, 复合物膜的结构越致密, 在被水溶胀的过程中单位体积可以容纳的水分子数目也越少, 水

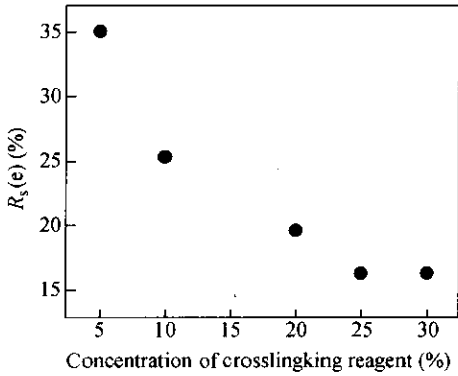


Fig. 5 The concentration of crosslinking reagent as a function of the  $R_s(e)$  for 52 wt% (E-CE)C/cross-linked PAA composite

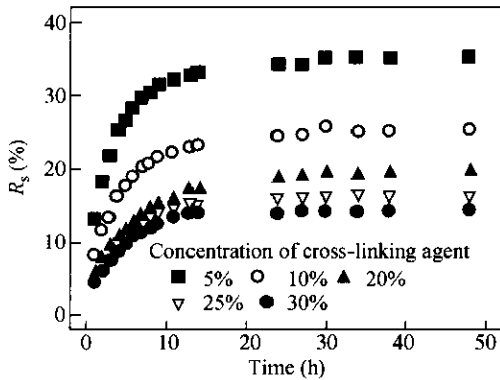


Fig. 6 The variation of the  $R_s$  with swelling time for 52 wt% (E-CE)C/cross-linked PAA composite

The concentration of crosslinking reagent is in the range 5 wt% ~ 30 wt%

分子浸入复合物膜内部的“通道”越小,浸入时遇到的阻力越大,所以随着交联密度的增加,复合物膜的溶胀速率减小,最大溶胀率也减小。

同时,研究还表明,复合物膜的交联密度还会影响其最大选择性反射光波长  $\lambda_{max}$  在复合物膜溶胀前后变化的幅度。从图 7 可以知道,复合物膜的交联密度越高,  $\lambda_{max}$  移动得越少,也就红移的幅度越小。复合物膜的交联密度越高,则复合物膜的结构越紧密,可以浸入复合物膜结构内部的水分就越少,因此对于复合物膜的胆甾相结构的影响也就相对要小,  $\lambda_{max}$  的移动也越小;反之,交联密度小则结构相对松散,交联网络更容易发生形变,浸入复合物膜结构内部的水分子相对较多,因此  $\lambda_{max}$  移动的幅度相对较大。

## 2.4 理论解释

由于在复合物膜溶胀过程中,可以吸水的是

聚丙烯酸网络,因此可以根据 Flory 关于高分子凝胶网络的缠结弹性理论来解释以上的实验结果。

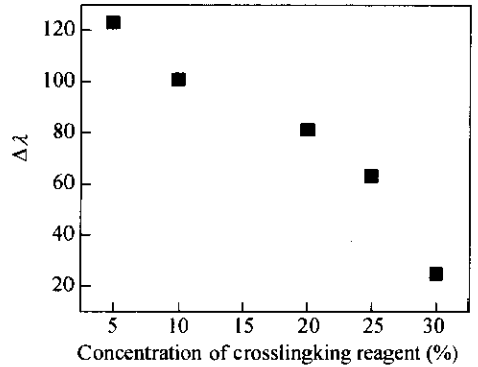


Fig. 7 The variation of the concentration of crosslinking reagent with the  $\Delta\lambda$  (difference of  $\lambda_{max}$  between the before swelling and the equilibrium states) for 52 wt% (E-CE)C/cross-linked PAA composite

根据 Flory 的弹性理论,由于网络的弹性引起的溶胀压  $P_{ent}$  可表示为:

$$P_{ent} = -D_{\mu} \varphi_2^0 kT \lambda^{-1} [(\omega - 2)/2 + K(\lambda^2)] \quad (3)$$

式中,  $D_{\mu}$  是交联节点密度;  $\varphi_2^0$  为聚合时单体的体积分数;  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是绝对温度;  $\lambda$  是线性溶胀比,  $\omega$  为交联剂的官能度数;  $K(\lambda^2)$  则是与网络的物理缠结作用有关的量。因此,由式(3)可知,当  $\lambda > 1$  (即溶胀率  $R_s > 0$ ) 时,  $P_{ent}$  为负值,即网络产生限制复合物膜溶胀的约束作用。随着  $D_{\mu}$ 、 $\varphi_2^0$  的增大,这种约束作用成比例地增加,因此复合物膜的最大溶胀率随着 (E-CE)C 浓度和交联点密度的增加而减小,复合物膜的最大溶胀率实际上反映了聚丙烯酸网络弹性对其溶胀约束作用的大小。

综上所述,组成相同但厚度不同的胆甾相复合物膜在达到溶胀平衡态后的最大溶胀率是一致的,即厚度不影响复合物膜的最大溶胀程度。但是复合物膜的厚度会影响其达到溶胀平衡的时间,随着厚度的增加,复合物膜达到溶胀平衡态所需要的时间越长。胆甾相复合物膜的 (E-CE)C 浓度对复合物膜的溶胀行为影响不大,不同 (E-CE)C 浓度的复合物膜的最大溶胀率基本是一致的。胆甾相复合物膜的交联密度越大,膜的结构越紧密,最大溶胀率越小,溶胀后复合物膜最大选择性反射光波长  $\lambda_{max}$  的位移也越小,交联密度越大,复合物膜的溶胀速率越小。

## REFERENCES

- 1 Clough S B, Blumstein A, Hsu E C. *Macromolecules*, 1976, 9: 123 ~ 127
- 2 Tsutsui T, Tanaka T. *J Polym Sci: Polym Lett Ed*, 1977, 15: 475 ~ 479
- 3 Zuo Ju(左桀), Zhang Fajun(张发军), An Yingli(安英丽), Niu Aizhen(牛爱珍), Zhang Zhiguang(张志光), Li Fangxing(栗方星), Zhu Changying(朱常英), He Binglin(何炳林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (4): 385 ~ 390
- 4 Budtova T, Navard P. *Macromolecules*, 1996, 29: 3931 ~ 3936
- 5 Suto S, Suzuki K. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55: 139 ~ 151
- 6 Suto S, Kawano M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 1015 ~ 1022
- 7 Suto S, Suzuki K. *Polymer*, 1997, 38: 391 ~ 396
- 8 Jiang S H, Huang Y. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 607 ~ 613
- 9 Jiang S H, Huang Y. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 125 ~ 132
- 10 Huang Yong(黄勇), Chen Mingcai(陈鸣才), Li Lisheng(李厉声). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1988, 46: 367 ~ 371
- 11 Robinson C, Ward J C, Beevers R B. *Discuss Faraday Soc*, 1958, 25: 29 ~ 42
- 12 Samuels R J. *J Polym Sci Part A-2*, 1969, 7: 1197 ~ 1258
- 13 Onagi Y, White J, Feller J. *J Polymer Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 663 ~ 682
- 14 Uematsu I, Uematsu Y. *Adv Polym Sci*, 1984, 59: 37 ~ 73
- 15 Arici E, Greiner A, Hou H, Reuning A, Wendorff J H. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2083 ~ 2090
- 16 Yong Huang(黄勇). *Polymer Bulletin Sinica(高分子通报)*, 1998, (2): 11 ~ 16

## SWELLING BEHAVIOR OF (E-CE)C/CROSS-LINKED PAA COMPOSITES

WANG Xiaohua<sup>1</sup>, WANG Ling<sup>1,2</sup>, HUANG Yong<sup>1,2</sup><sup>(1)</sup> *Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650*<sup>(2)</sup> *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*

**Abstract** The effect of the network structure on the swelling behavior of ethyl-cyanoethyl cellulose(E-CE)C/cross-linked polyacrylic acid(PAA) cholesteric liquid crystalline composite films was studied. It was found that the equilibrium swelling ratio ( $R_s(e)$ ) of the composite films with different thickness is the same. The thicker film needs the longer time to reach the equilibrium swelling state. The (E-CE)C concentration of the composite films has little effect on  $R_s(e)$ , but  $R_s(e)$  decreases with increasing the concentration of the cross-linking reagent. It was indicated that with increasing the concentration of cross-linked reagent, the structure of the film becomes more compact and it is more difficult to infiltrate water into the film. The time to reach the equilibrium state for the composite films with different concentration of cross-linking reagent is almost the same.

**Key words** Cholesteric liquid crystal, Selective reflection, Swelling ratio