

乙基醋酸纤维素溶致性液晶的研究*

黄勇 陈鸣才 李历生

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

乙基醋酸纤维素溶于三氟乙酸、二氯乙酸、醋酸中。在浓度大于临界浓度时，形成胆甾型液晶态。溶液随浓度的增加，从各向同性态经两相共存转变成液晶态。在加热液晶溶液时，溶液转变成各向同性态。降低温度，液晶相再生成。在形成液晶过程中，存在过冷现象。在一定的条件下，液晶相以球状的形式存在。溶液的双折射 Δn 在两相共存与完全液晶态间相互转变时会发生较大变化。乙基醋酸纤维素大分子链的刚性随有机酸溶剂体系的酸强度的增大而增大，使临界浓度 C_i^* 随溶剂酸强度的增大而减小。

关键词 乙基醋酸纤维素、溶致液晶、折射率

液晶性高分子具有刚性或半刚性的分子链，表现出与一般柔性链高分子完全不同的物理性质。自1976年 Werbowyi 等发现高浓度的羟丙基纤维素水溶液中存在胆甾型液晶相^[1]以来，纤维素及其衍生物液晶态的研究引起了人们极大兴趣，有关文献越来越多。

纤维素及其衍生物分子主链是半刚性的^[2]。在适当的条件下，可以形成液晶态^[2-4]。乙基醋酸纤维素是纤维素的混合醚酯衍生物。它溶于三氟乙酸、二氯乙酸和醋酸等有机酸中，并在浓度超过临界浓度 C_i^* 时，分子链排列取向成液晶态。本文从流变性质和光学性质等方面研究了乙基醋酸纤维素溶致液晶的形成，结构形态和性质，并探讨了酸的强度对形成液晶态的影响。

实 验 部 分

乙基醋酸纤维素由乙基纤维素与醋酸酯化得到^[5]。乙基和乙酰基的取代度分别是1.82和0.26。溶剂均为化学纯试剂。将乙基醋酸纤维素与溶剂按一定的比例混合。对于醋酸和二氯乙酸体系，在50℃下保温10小时，再在室温下放置12小时以上，溶液被密封于试管中。溶液浓度以高聚物重量(g)/溶剂重量(g)为单位。

溶液的粘度用溶液流经1.5cm、与平面呈22.5°角的一斜面的时间表征。溶液的折射率用阿贝折射仪(WZS-1型，上海光学仪器厂)测定。用偏光显微镜(Leitz ORTHOPLAN-POL)观察溶液的双折射。用加热台加热溶液，同时观察溶液双折射变化，测定

* 本文曾在中国化学会精细高分子学术论文报告会上宣读，本刊于1986年7月1日收到。

双折射完全消失时的温度, 升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用小角激光光散射仪 (LS-1 型, 营口市测试仪器厂) 观察溶液的光散射现象。

结果与讨论

溶液流动的相对速度与粘度相关。粘度大, 溶液流动的速率小; 反之亦然。因此溶液流过一段距离所需的时间可以表征粘度的大小。图 1 是乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液流动时间与高聚物浓度的关系。在浓度较低时, 溶液粘度随浓度的升高而增加。 30°C 时, 粘度在 $C = 0.38\text{g/g}$ 达到极大值。此后粘度又随浓度的升高而减小。粘度随浓度的这种变化是溶致性液晶所具有的典型特征^[6]。一般认为, 在粘度达到极大值前, 溶液是各向同性。超过极大值, 溶液中即存在液晶相。对于乙基醋酸纤维素/二氯乙酸体系, 在 30°C 时液晶相形成的临界浓度是 0.38g/g 溶液粘度在 $C = 0.54\text{g/g}$ 时达到极小值。因此, 在 $0.38-0.54\text{g/g}$ 浓度范围内, 溶液是各向同性和液晶相两相共存态。在 0.54g/g 浓度以上, 粘度又随浓度升高而增加, 溶液完全处于液晶态。

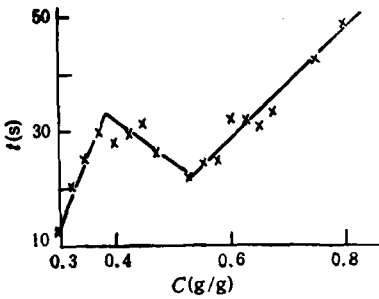


图 1 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸体系的粘度与浓度关系 (30°C)

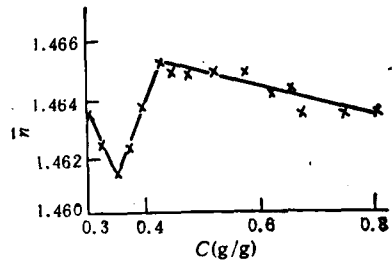


图 2 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液的 $\bar{n}-C$ 曲线

溶液结构状态的变化, 可以从溶液的平均折射率对浓度的关系表现出来^[7]。图 2 中 \bar{n} 是阿贝折射仪数据, 溶液是各向同性时, 在折射仪视场中出现一条直线, 把视场分成明暗两部分, 但当溶液是各向异性时, 分成暗、较暗和亮三部分。从图 2 可以看出, $\bar{n}-C$ 曲线由三段组成。代表了三种状态, 即各向同性、两相共存和液晶态。两个转折点为三种状态间相互转变点。

在阿贝折射仪安装旋转的检偏镜, 可以测定出溶液的 n_e 、 n_o 和双折射 $\Delta n = n_e - n_o$ 值^[8]。可以看到, 溶液的 Δn 值随浓度升高而趋于增大, 说明浓度升高, 溶液的各向异性程度增大。在两相共存态向完全的液晶态转变时, Δn 增大较多, 即两种状态间相互转变时, 溶液各向异性程度会发生较大变化。

溶液在较低浓度下均匀透明, 但在较高浓度时则混浊和不透明。在偏光显微镜下可以观察到, 在浓度低于 0.35g/g 时, 溶液无双折射。当浓度大于 0.55g/g 时, 溶液出现强烈的双折射。在 $0.35-0.55\text{g/g}$ 范围, 是两相共存区。溶液中部分区域出现双折射, 部分区域无双折射。图 3 是乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶溶液的偏光显微镜照片。从图中可以看到, 在两相共存区, 溶液仅部分区域具有双折射, 而另一部分区域无论怎样旋转样品

表 1 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶溶液的 n_e 、 n_o 和 Δn 值 (23℃)

$C(\text{g/g})$	0.375	0.400	0.425	0.450	0.475	0.525	0.575	0.652	0.750	0.800
n_e	1.4623	1.4638	1.4653	1.4649	1.4650	1.4649	1.4640	1.4633	1.4625	1.4625
n_o	1.4625	1.4640	1.4658	1.4673	1.4673	1.4668	1.4660	1.4660	1.4655	1.4667
$\Delta n \times 10^4$	-2	-2	-5	-24	-23	-19	-20	-20	-30	-42

图 3 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液的双折射纹理结构
溶液浓度 (g/g): a. 0.50; b. 0.48; c. 1.8

都看不到双折射的存在。各向同性相和各相异性相之间的界线非常明显,说明相分离的存在。即各向同性和各向异性相之间的相容性很差。在液晶相内,是一些或明或暗的小区域。但转动样品,这些区域的明暗交替变化,说明液晶相由许多更小的取向区域组成。这些区域的取向方向各不相同,因此在正交偏振光下,在不同的角度出现消偏振效应。同时,从图上还可以看到,溶液的双折射纹理表现“指纹”状特征结构。说明该液晶溶液是胆甾型的。在一定范围内,溶液中出现球状液晶结构。从图 3 可以看到球状而带有黑十字的双折射纹理。乙基纤维素^[9]和羟丙基纤维素^[10,11]所形成的溶致性液晶也具有这种球状的单一相的各向异性结构。

在一定浓度范围内,溶液呈现彩虹般的颜色,这些颜色只有从溶液的反射光线中才能观察到,即溶液有选择地反射某些波长的光。而且在不同的角度观察,色彩不同。在同一角度观察时,随着浓度的增加,颜色从长波向短波方向移动。例如乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液,在 $C = 1.2\text{g/g}$ 是红色,在 $C = 1.5\text{g/g}$ 是黄绿色,在 $C = 1.8\text{g/g}$ 是青蓝色。再次说明该液晶是胆甾型的。根据 de Vries 公式^[12], $\lambda_0 = \bar{n}P$, 其中 \bar{n} 是平均折射率, λ_0 是溶液选择性反射光的波长, P 是胆甾型液晶的螺距。溶液浓度越高, P 越小(见表 2)。

表 2 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液的 P 值 (24℃)

溶液浓度 (g/g)	1.2	1.5	1.8
颜色	红	黄绿	青蓝
λ_0 (nm)	650	550	470
P (nm)	444	376	321

图 4 是乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶溶液的小角激光光散射照片。可见 H_V 散射花样呈四叶花瓣状。根据 Stein 等的工作^[13,14], 上述结果说明该液晶是胆甾型。对于两相共存溶液, H_V 散射花样由一个较小而强和一个较大而弱的四叶花瓣组成。小而强的四

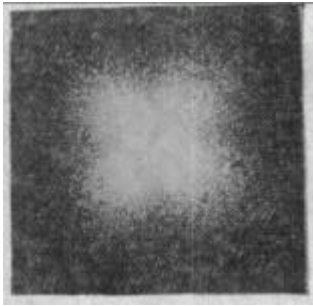


图 4 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸溶液的小角光散射 H_V 图
 $C = 0.55\text{g/g}$

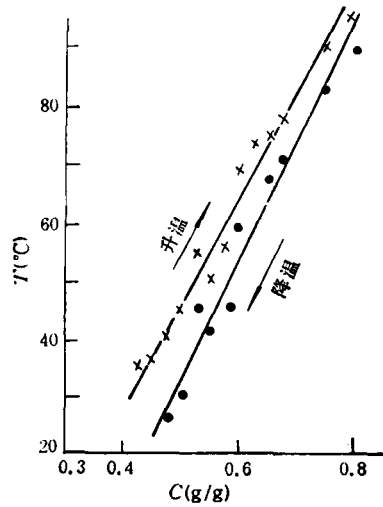


图 5 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶溶液浓度与温度的关系

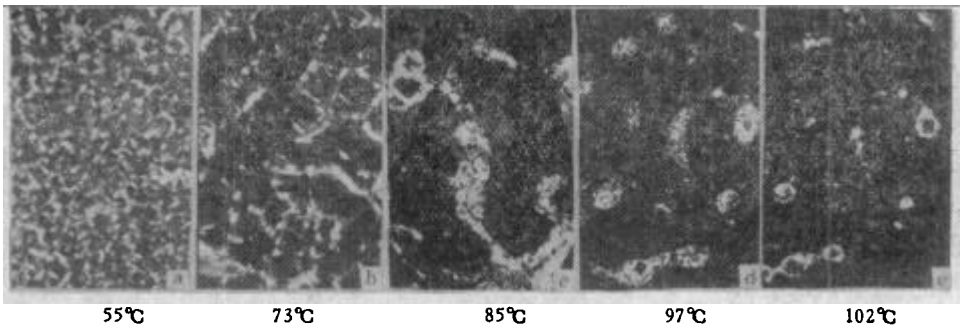


图 6 乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶的双折射纹理

表 3 乙基醋酸纤维素在三种酸中的 C^* 值 (26°C)

溶 剂	醋 酸	二氯乙酸	三氟乙酸
$C^*(\text{g/g})$	>0.80	0.45	0.40
	酸强度增加 →		

叶花瓣衍射花样是球状液晶的贡献，大而弱的是由棒状分子形成的胆甾型液晶的贡献。

溶致性液晶也具有温度依赖性(图 6)。升高温度液晶相消失,降低温度,液晶相再次生成.在生成液晶相过程中,存在过冷现象.在温度达到临界温度 T_c 前,随温度升高,双折射纹理有很大变化,图 6 是乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶溶液在不同温度下的一组偏光显微镜照片。可以看到溶液开始从液晶态转变成为二相共存态,再升高温度,各向同性相越来越多。最后整个溶液成为各向同性体系。

乙基醋酸纤维素在醋酸和三氟乙酸中也可形成液晶态。在醋酸中,浓度达到 0.80g/g

时还没有观察到液晶相生成,而在更高的浓度下才发现液晶相存在。随着有机酸溶剂体系酸强度的增加,形成液晶相的临界浓度 C_1^* 降低(表 3)。二醋酸、三醋酸纤维素^[15,16]以及羟丙基纤维素^[9]形成溶致性液晶的临界浓度也随溶剂的酸强度增加而降低。即溶剂的酸的强度增加,乙基醋酸纤维素大分子链的刚性增大,分子链轴比增大,临界浓度降低。

参 考 文 献

- [1] Werbowyj, R. S. and Cray, D. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, 34, 97.
- [2] Gilbert, R. D. and Patton, P. A., *Prog. Polym. Sci.*, 1983, 9, 115.
- [3] Gray, D. G., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 179.
- [4] Panar, M. and Willcox, O. B., *Ger. Offen.*, 1977, 27 05 382.
- [5] 黄 勇,李泮通,待发表工作.
- [6] Hermans, Jr., J., *J. Colloid Sci.*, 1962, 17, 638.
- [7] 李泮通,黄勇,高分子学报, 1987,(1),51.
- [8] Waters, P. F. and Sarada, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1974, 25, 1.
- [9] Bheda, J., Fellers, J. F. and White, J. L., *Colloid Polym. Sci.*, 1980, 258, 1335.
- [10] Onogi, Y., White, J. L. and Fellers, J. F., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 663.
- [11] Nishio, Y., Yamane, T. and Takahashi, T., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 1043.
- [12] De Vries, A., *Acta Crystallogr.*, 1951, 4, 219.
- [13] Stein, R. S. and Rhodes, M. B. and Potter, R. S., *J. Colloid Interface. Sci.*, 1968, 27, 336.
- [14] Jabarin, S. A. and Stein, R. S., *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 399.
- [15] Patel, D. L. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 1019.
- [16] Aharoni, S. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 56, 237.

STUDIES ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL OF ETHYL-ACETYL CELLULOSE

HUANG Yong, CHEN Mingcai and LI Lisheng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

Ethyl-acetyl cellulose ((E-A)C) could dissolve in organic acid solvent such as trifluoroacetic acid (TFA), dichloroacetic acid (DCA) and acetic acid (AA) and form lyotropic liquid crystal above the critical concentration C_1^* . With increasing concentration the solutions transformed from isotropic to anisotropic phase through a biphasic range. When the anisotropic solutions were heated, they changed first to the biphasic and then to the isotropic phase. The mesomorphic phase could form again when the solutions were cooled. There was a supercooling phenomenon for the solutions in the process of forming the liquid crystal. Birefringence of the solutions varied greatly at the transition between biphasic and anisotropic phases. In some conditions there were spherulitic liquid crystals in the anisotropic solutions. The rigidity of the chains of (E-A)C increased with increasing acidity of the organic acid solvent systems. It caused the critical concentration C_1^* to decrease with increasing the acidity of the solvents.

Key words Ethyl-acetyl Cellulose, Lyotropic Liquid Crystal, Refractive index