

## 羧乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的研究\*

黄 勇 陈鸣才 李历生

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

### 摘 要

本文利用 Abbe' 折射仪, 热台偏光显微镜, 小角光散射等方法研究了羧乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的形成, 形态结构和某些性质。溶液随浓度的增加, 从各向同性态经过两相共存状态, 转变成为单一的液晶态。该液晶是胆甾型的。溶液的双折射  $\Delta n$  随浓度的增加或温度的降低而增大。在无外力作用时, 液晶相由许多无规分布的取向微区组成。液晶溶液受切应力后形成“条纹结构”, 大分子链沿切应力方向取向, 并在各条纹中排列有序。

**关键词** 羧乙基纤维素、液晶溶液、双折射、临界温度、临界浓度、胆甾型的、条纹结构

近十年来, 对纤维素及其衍生物液晶态的研究引起了人们的注意。纤维素及其衍生物的大分子链是半刚性的<sup>[1]</sup>, 在适当的溶剂中可以形成溶致性液晶态<sup>[1-3]</sup>。而其中大多数都是属于胆甾型的。羧乙基纤维素溶于极性溶剂中, 并在高聚物浓度大于临界浓度  $C^*$  时, 形成溶致性液晶态<sup>[4]</sup>。本文对羧乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的形成, 形态结构和若干性质进行了初步的研究。

### 实 验 部 分

羧乙基纤维素由我们自己制备<sup>[5]</sup>。聚合度约为 300, 取代度为 2.5—3。室温下把称重的干燥羧乙基纤维素在试管中与一定量的二甲基乙酰胺混合。用玻璃棒搅拌均匀后, 塞上橡皮塞。在 50℃ 下加热约 10 小时, 然后在室温下放置 12 小时以上。溶液的浓度单位是高聚物重量/溶剂重量。

液晶溶液的双折射纹理用偏光显微镜 (Leitz, ORTHOPLAN-POL) 进行观察。用加热台 (Leitz, Heating Stage-350) 加热溶液, 测定溶液的相转变温度。溶液的折射率用 Abbe' 折射仪测定。在折射仪目镜上装一个可以旋转的偏振镜, 测定溶液的常光折射率  $n_o$  和非常光折射率  $n_e$ <sup>[6]</sup>, 得到双折射值  $\Delta n = n_e - n_o$ 。用小角激光光散射仪 (LS-1 型, 营口市测试仪器厂, 辽宁) 观察液晶溶液的光散射图样。

### 结 果 与 讨 论

随浓度的增加, 从溶液平均折射率的变化可以了解到溶液相态的转变过程<sup>[7]</sup>。在各

\* 中国科学院科学基金资助的课题; 本文曾于 1987 年在“第一届全国高分子液晶会议”; 本刊于 1987 年 2 月 9 日收到。

向同性, 两相共存或单一液晶相态时, 溶液的  $d\bar{n}/dc$  是一常数, 平均折射率与温度呈线性关系; 但是, 在溶液发生相转变时,  $d\bar{n}/dc$  值发生改变. 在  $\bar{n}-C$  曲线上出现转折点. 图 1 是氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺溶液的  $\bar{n}-C$  曲线. 可以看到, 整条曲线由三段直线和两个转折点组成. 配合偏光显微镜观察可以知道, 溶液的结构状态随浓度的增加发生了明显的变化. 即随浓度的增加, 溶液从各向同性态经过液晶相和各向同性相两相共存状态, 转变成了单一的液晶态. 在室温时, 在  $C < 0.50$  克/克时, 溶液是各向同性的; 在  $C > 0.58$  克/克时, 溶液是单一的液晶体系; 在  $0.50 < C < 0.58$  克/克范围内, 溶液中即有液晶相, 又有各向同性相. 因此, 在室温下,  $C_1^* = 0.50$  克/克,  $C_2^* = 0.58$  克/克.

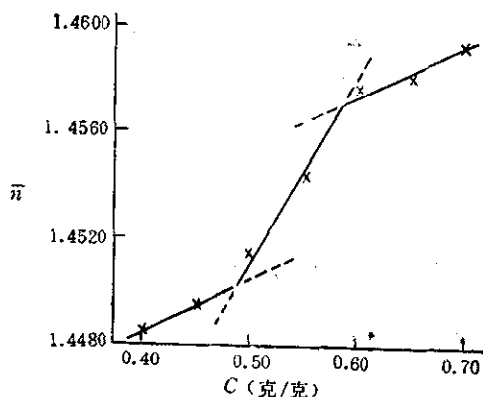


图 1 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺溶液的  $\bar{n}-C$  曲线,  $30^\circ\text{C}$ .

表 1 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的  $n_o$  和  $n_e$  值

| $T(^{\circ}\text{C})$ | $C$ (克/克) | 0.50   | 0.55   | 0.60   | 0.65   | 0.70   |
|-----------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 30                    | $n_o$     | 1.4510 | 1.4525 | 1.4565 | 1.4565 | 1.4570 |
|                       | $n_e$     | 1.4528 | 1.4557 | 1.4620 | 1.4622 | 1.4630 |
| 40                    | $n_o$     | 1.4480 | 1.4500 | 1.4528 | 1.4530 | 1.4542 |
|                       | $n_e$     | 1.4483 | 1.4530 | 1.4588 | 1.4580 | 1.4610 |
| 50                    | $n_o$     | 1.4457 | 1.4470 | 1.4500 | 1.4496 | 1.4503 |
|                       | $n_e$     | 1.4457 | 1.4484 | 1.4550 | 1.4548 | 1.4570 |
| 60                    | $n_o$     | 1.4380 | 1.4435 | 1.4465 | 1.4465 | 1.4480 |
|                       | $n_e$     | 1.4380 | 1.4439 | 1.4475 | 1.4479 | 1.4520 |

浓度和温度的改变, 都会使溶液的  $n_o$  和  $n_e$  值发生变化. 表 1 是氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的  $n_o$  和  $n_e$  值. 溶液浓度增加或温度降低, 使  $n_o$  和  $n_e$  值都增大. 这反映了溶液的密度随体系中液晶相所占比例的增加而增大.

表 2 列出了不同温度和浓度下液晶溶液的双折射  $\Delta n$  值. 随浓度的增加,  $\Delta n$  值趋向于增大. 这说明随浓度增加, 溶液的各向异性程度增强. 当溶液在两相共存状态, 或向单一的液晶态转变时,  $\Delta n$  值随浓度的变化较大. 溶液成为单一的液晶体系后,  $\Delta n$  值随浓度的变化较小. 例如在  $30^\circ\text{C}$  时, 在  $0.50 < C < 0.58$  克/克范围内, 溶液是两相共存的.  $C$  从 0.50 克/克增加到 0.55 克/克时,  $\Delta n$  从  $18 \times 10^{-4}$  增加到  $32 \times 10^{-4}$ . 在

$C > 0.58$  克/克时, 溶液是单一的液晶体系.  $C$  从 0.60 克/克增加到 0.65 克/克时,  $\Delta n$  从  $55 \times 10^{-4}$  仅增加到  $57 \times 10^{-4}$ .

表 2 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的  $\Delta n$  值

|                                      | $C$ (克/克) | 0.50 | 0.55 | 0.60 | 0.65 | 0.70 |
|--------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| $(\Delta n = n_e - n_o) \times 10^4$ | 30 °C     | 18   | 32   | 55   | 57   | 60   |
|                                      | 40 °C     | 3    | 30   | 54   | 50   | 68   |
|                                      | 50 °C     | 0    | 14   | 50   | 52   | 67   |
|                                      | 60 °C     | 0    | 4    | 10   | 14   | 40   |

从表 2 还可以看到, 随温度的升高,  $\Delta n$  值趋向于减小. 这说明温度升高, 体系中液晶相所占的比例降低, 溶液的各向异性程度减弱. 到液晶相完全消失时,  $\Delta n$  值等于零.

溶液中液晶相的存在除与浓度有关外, 还与温度有关. 在临界温度以下, 液晶溶液是各向异性的. 但当升温到临界温度以上时, 液晶相就会消失, 溶液变成各向同性体系. 降低温度, 液晶相又会再产生. 图 2 表示出了液晶溶液对温度的依赖性.

在降低温度形成液晶相的过程中, 存在过冷现象. 表 3 列出了在升温过程中液晶相完全消失时的温度  $T_c$ . 在降温过程中液晶相开始产生时的温度  $T'_c$  和过冷温度  $\Delta T = T_c - T'_c$  的值. 这种过冷现象可以和结晶高聚物在结晶过程中所表现出的过冷现象进行比较. 在结晶过程中, 晶核需要在比熔融温度更低的温度下才能形成. 液晶相的形成与此相似, 首先形成液晶“晶核”, 在此基础上液晶相逐渐长大. 从热力学上来看, 新产生一个相, 由于增加了相界面, 使体系能量增加. 因此, 液晶“晶核”的产生就需要在低于  $T_c$  的温度下进行.

在偏光显微镜下可以观察到不同条件下液晶溶液的双折射纹理. 图 3 是浓度为 0.70

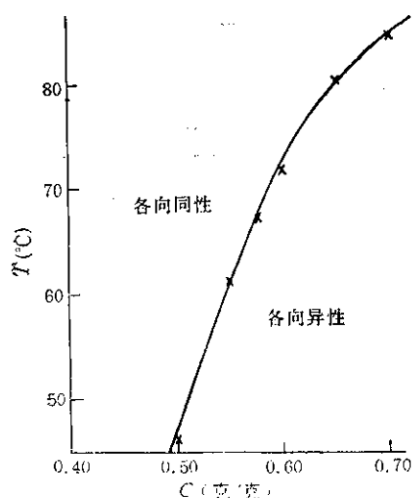


图 2 液晶溶液的  $T$ - $C$  曲线, 升温速率: 5度/分钟.

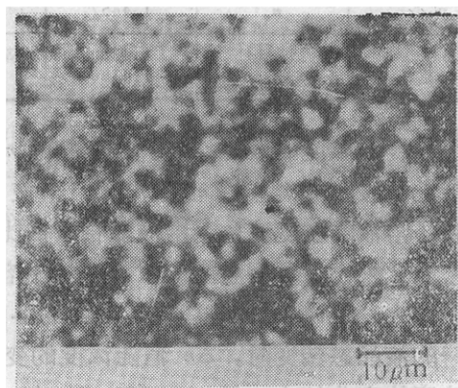


图 3 液晶溶液的双折射纹理,  
 $C = 0.70$  克/克, 35 °C

表 3 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺溶液的  $T_c$ ,  $T'_c$  和  $\Delta T$  值 (5k/min)

| $C$ (克/克)                    | 0.50 | 0.55 | 0.60 | 0.65 | 0.70 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| $T_c(^{\circ}\text{C})$      | 46.5 | 61.0 | 74   | 81   | 85.5 |
| $T'_c(^{\circ}\text{C})$     | 37.5 | 49.0 | 61   | 67.5 | 74   |
| $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | 9    | 12   | 13   | 13.5 | 11.5 |

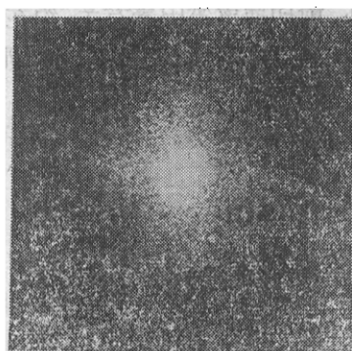
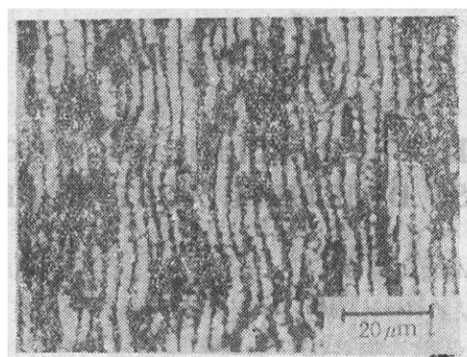
图 4 液晶溶液的小角光散射  $H_v$  图样,  $C = 0.55$  克/克

图 5 受切应力后液晶溶液的双折射纹理, 箭头表示切应力方向

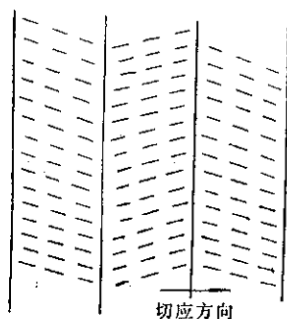


图 6 “条纹结构”中分子链的排列模型, 虚线表示分子链的取向方向

克/克的液晶溶液的双折射纹理。显然溶液中存在许多取向微区。取向微区的形状是无规的, 取向方向各不相同。因此, 溶液的双折射纹理由明暗的微区组成。

液晶溶液的小角光散射  $H_v$  图样在平行于起偏镜和检偏镜的振动方向上呈现出四叶瓣型的散射花样(图 4)。这与胆甾型液晶的小角光散射  $H_v$  图样相同<sup>[7]</sup>。这证明, 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺溶液的液晶相是胆甾型的。

在对夹在两玻璃片之间的液晶溶液作用一切应力后, 溶液的结构会产生明显的变化, 表现出特殊的双折射纹理。图 5 是浓度为 0.80 克/克的溶液在被作用一切应力后的双折射纹理。可以看到, 剪切后的溶液形成了“条纹结构”, 即在垂直于切应力的方向上出现明暗相间的条纹状双折射纹理。条纹宽度约 1—10 微米。根据正交偏振光的消光原理可知, 在各条纹内, 分子链的排列是有序的。转动样品, 在切应力方向与偏振镜振动方向成

45 度左右的角度时,显微镜中视场最亮。这表明分子链的取向方向是与切应力方向一致的。而且,在转动样品时,相邻条纹的明暗发生变化,相邻条纹的明暗程度的不同说明它们当中分子链的取向方向有一定差异。陈寿羲等人<sup>[8]</sup>在研究聚对苯二甲酰对苯二胺取向态结晶的超分子结构时也观察到相似的结构,并提出了一种模型来描述这种结构(图6)。取向液晶溶液的“条纹结构”也可以用这一模型来描述。大分子链除沿切应力方向呈锯齿型排列外,还在各条纹内成有序排列。相邻条纹间分子链取向的方向稍有不同。旋转样品,从条纹明暗程度的变化,可以测定条纹内分子链的取向方向与切应力方向间的夹角。该夹角大小与浓度,切应力大小,剪切速率等因素有关,约在 10—30 度范围内。各向同性溶液受到切应力后并不产生这种结构。因此,在切应力下形成条纹结构可能是高分子液晶溶液的一个特征。

### 参 考 文 献

- [1] Gilbert, R. D. and Patton, P. A., *Prog. Polym. Sci.*, **1983**, 9, 115.
- [2] Panar, M. and Willcox, O. b., *Ger. Offen.*, 1977, 2705, 382.
- [3] Gray, D. G., *Appl. Polym. Symp.*, **1983**, 37, 179.
- [4] 李泮通,黄勇,中国化学会高分子学术论文报告会预印集(北京),**1985**, P. 355.
- [5] 黄勇,李泮通,高分子学报,**1987**(1),57.
- [6] Waters, P. F. and Sarada, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1974**, 25, 1.
- [7] Jabarin, S. A. and Stein, R. S., *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 399.
- [8] 陈寿羲、龙程奋,高分子通讯,**1979**(4),240.

## STUDIES ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE SOLUTIONS OF CYANOETHYL CELLULOSE/DIMETHYL ACETAMIDE

HUANG Yong, CHEN Mingcai and LI Lisheng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

### ABSTRACT

The formation, texture and some properties of cyanoethyl cellulose (CEC)/dimethyl acetamide (DMA) mesomorphic solutions were studied. The solutions could transform from isotropic to anisotropic states through a biphasic range as increasing the concentration. The liquid crystal was cholesteric. Birefringence of the solutions increased with increasing the concentration or dropping of the temperature. The mesomorphic aggregates were composed of many domains whose orientation directions were different when the solutions were in nature. The liquid crystalline solutions which had been sheared could form "band-like" structure in which molecular chains oriented nearly along the lines of the shear. The orientation directions of the molecular chains were different slightly between the neighboring bands.

**Key words** Cyanoethyl cellulose, mesomorphic solution, birefringence, critical concentration, critical temperature, cholesteric, band-like structure