

氰乙基纤维素溶致性液晶的研究*

黄 勇 李 泮 通**

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

氰乙基纤维素在二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙腈以及丙酮等溶剂中可以形成溶致性液晶。随浓度增加, 溶液从各向同性状态经两相共存态转变成完全的液晶态。升高温度到 T_c , 液晶相消失; 降低温度到 T'_c , 液晶相再生成。 T_c 总大于 T'_c 。而且, 浓度越高, 过冷温度 $\Delta T = T_c - T'_c$ 越小。在各向同性, 两相共存或完全的液晶状态, 溶液平均折射率和消光度均与浓度呈线性关系。但在两相间相互转变时, 即在 C_1^* 和 C_2^* 处, $n-C$ 和 $A-C$ 曲线上出现转折点。高聚物与溶剂的相互作用参数 χ_{12} 愈小, 临界浓度 C_1^* 愈小。把描述大分子链柔顺性的参数 f 与 χ_{12} 联系起来, 可用 1956 年 Flory 的理论定性地解释溶剂对高聚物溶致性液晶形成的影响。

关键词 氰乙基纤维素、溶致性液晶、双折射纹理、折射率、消光度、临界浓度、临界温度

纤维素及其衍生物分子主链是半刚性的^[1]。纤维素以及许多衍生物在适当的溶剂中都可以形成溶致性液晶^[1-3]。一些纤维素衍生物还同时可以形成热致性液晶。纤维素以及绝大多数衍生物所形成的液晶态都具有很大的旋光性。因此, 通常认为这些液晶态是胆甾型的。

氰乙基纤维素可以形成溶致性液晶^[2]。本文研究了氰乙基纤维素形成液晶态时的双折射纹理, 光学性质的变化, 液晶态的热稳定性。提出了氰乙基纤维素形成液晶态的过程。文中还讨论了溶剂对氰乙基纤维素形成液晶态的影响, 并用修改后的 Flory 理论对这种影响进行了定性解释。

实 验 部 分

氰乙基纤维素自制^[4], 聚合度约 300, 取代度为 2.5—3。室温下将已称重的干燥氰乙基纤维素放入试管中, 加入溶剂, 用玻璃棒搅拌均匀, 塞上橡皮塞。放置 12 小时以上。高浓度时, 为使样品充分溶解, 可适当加热, 然后再于室温下放置 12 小时以上。溶液的浓度单位是高聚物重量/溶剂重量。

溶液的双折射纹理用偏光显微镜 (Leitz, ORTHOPLAN-POL) 观察。把溶液涂于

* 曾在 1985 年高分子年会(北京)宣读; 本刊于 1985 年 9 月 19 日收到。

** 现在广州市化工研究所。

载玻片上, 盖上盖玻片, 轻压一下, 几分钟后拿到偏光显微镜下观察。开始出现双折射时的浓度即为临界浓度 C^* 。用自制的加热台加热溶液, 双折射完全消失时的温度为临界温度 T_c 。升温速率为 $6-8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。溶液的折射率用 Abbe' 折射仪 (WZS-1 型, 上海光学仪器厂) 测定。溶液的消光度用分光光度计 (751 型, 上海分析仪器厂) 测定。溶液层厚 1mm , 入射光波长 $\lambda = 589\text{nm}$ 。

结 果 与 讨 论

1. 溶液的双折纹理

正交偏振光下可以明显地看到, 氰乙基纤维素溶液在浓度达到某一值时, 开始出现双折射。图 1 是氰乙基纤维素液晶溶液的一组偏光显微镜照片。在二甲基甲酰胺溶剂体系中, 在高聚物浓度小于 0.45g/g 时, 溶液没有双折射的性质。当 $C = 0.45\text{g/g}$ 时, 溶液出现双折射的性质, 体系中已存在液晶相。因此, 可以认为在 29°C 时, $C^* = 0.45\text{g/g}$ 。但在这时, 转动样品, 仍可以看到全黑的区域的存在, 即溶液中还存在有各向同性相。当浓度增加到 0.60g/g 以上时, 通过偏光显微镜就再也见不到各向同性相的存在。旋转样品, 可从偏光显微镜中观察到溶液中各部分都表现出双折射的性质。同样的现象在二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙腈、丙酮等溶剂体系也可观察到。

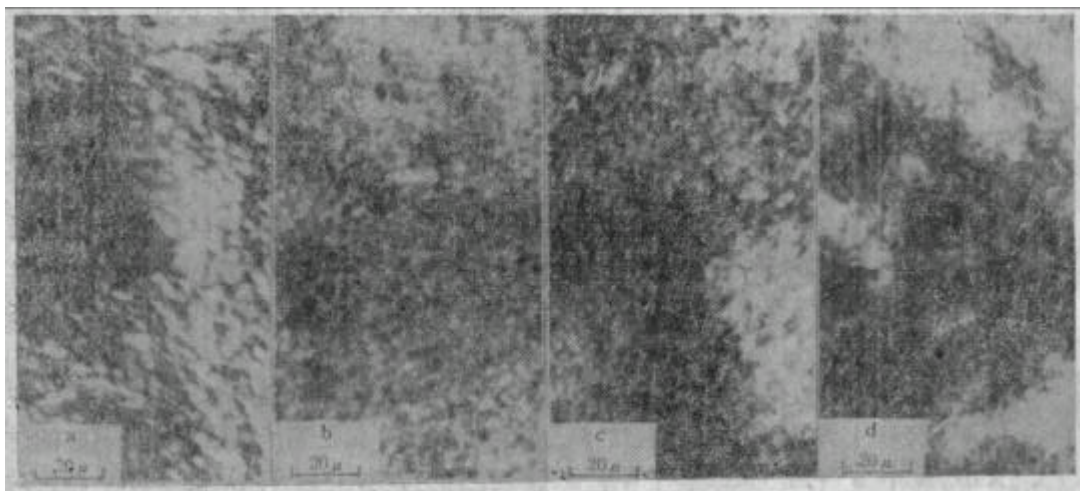


图 1 氰乙基纤维素液晶溶液的双折纹理结构

溶剂: a. DMF; b. DMA; c. DMSO; d. 乙腈 a. $C = 0.45\text{g/g}$, 29°C ;
b. $C = 0.70\text{g/g}$, 20°C ; c. $C = 0.45\text{g/g}$, 20°C ; d. $C = 0.40\text{g/g}$, 20°C

2. 液晶相对温度的依赖性

在加热液晶溶液的过程中, 达到某一温度后, 双折射完全消失。测定了液晶溶液在升温过程中双折射完全消失以及在降温过程中双折射开始出现时的温度 T_c 和 T'_c , 得到了氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液的 $T-C$ 相图(图 2)。从图中可以看到, 各向同性与各向异性相之间相互转变的临界温度与溶液浓度呈线性关系。但是, T'_c 总低于 T_c , 即液晶相生成时的温度总低于它消失时的温度。我们认为, 在液晶的形成过程中, 存在一个“晶核”的生成过程。这里的“晶核”指最初几个分子链段取向排列形成的微小区域。由于界

面能等热力学方面的因素,降温过程中,在 T_c 时,溶液中“晶核”的生成速率为零。此时液晶不能生成。在温度降低到 T'_c 时,“晶核”开始形成,然后才是液晶相的生长。因此,在降低温度,形成液晶相的过程中存在过冷现象。

从图 2 还可见到,随浓度增加,过冷温度 ($T_c - T'_c$) 愈来愈小。在溶液中,“晶核”的形成靠分子链段的聚集取向而发生。溶液的热涨落导致分子的“结晶团簇”不断形成与消失。

当团簇等于或大于某一临界尺寸时,即作为初始“晶核”。因此,高聚物浓度大,大分子链段就容易相互碰撞,排列成为“结晶团簇”,液晶相就容易生成。所以,溶液浓度愈大,过冷温度愈小。

3. 溶液的折射率

图 3 是氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液的 $n-C$ 曲线。

曲线由三段直线和两个转折点组成。在 $C = 0.415\text{g/g}$ 和 $C = 0.600\text{g/g}$ 处, dn/dc 发生了改变。

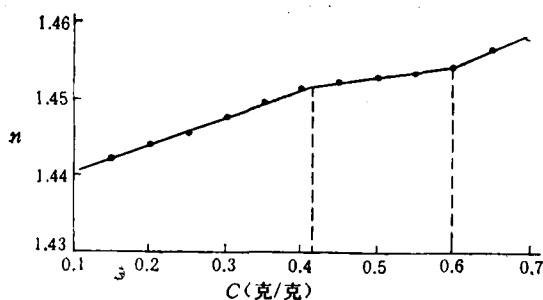


图 3 氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液的 $n-C$ 曲线
 $\lambda = 589\text{nm}$, 24°C

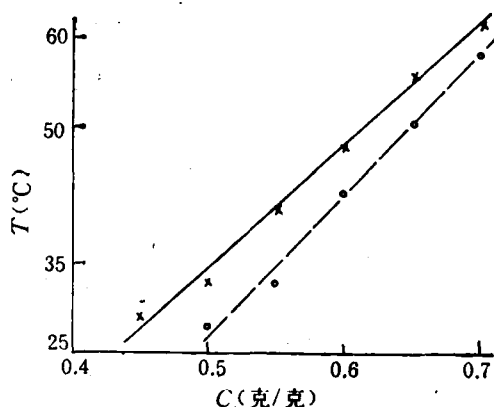


图 2 氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液液晶溶液的 $T-C$ 曲线

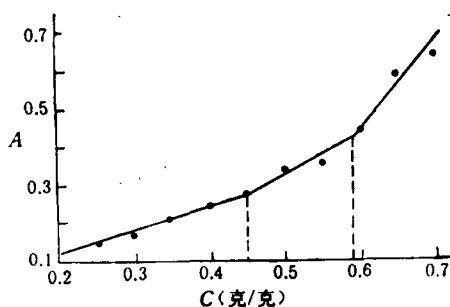


图 4 氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液的 $A-C$ 曲线
 $\lambda = 589\text{nm}$, 28°C

从溶液的 $n-C$ 曲线可以知道液晶相的形成过程^[4]。 $n-C$ 曲线上的三段直线分别代表溶液的三种结构,两个转折点表示溶液结构的两次变化。偏光显微镜观察得知,两转折点分别对应于临界浓度 C_1^* 和 C_2^* 。在 $C < C_1^*$ 时,溶液是各向同性的。在 $C > C_2^*$ 时,溶液完全由液晶相组成。在 $C_1^* < C < C_2^*$ 时,溶液中同时存在各向同性相和液晶相。在上述的三个浓度范围内,溶液的结构不随浓度变化,因此, dn/dc 分别等于常数。但在 $C = C_1^*$ 和 $C = C_2^*$ 时,溶液的相态发生转变,溶液的结构也就发生改变,因此, dn/dc 发生改变。

4. 溶液的消光度

图 4 是氰乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液的消光度 A 与浓度的关系曲线。与 $n-C$ 曲线相似,曲线有三段直线和两转折点。在 $C = 0.452\text{g/g}$ 和 $C = 0.592\text{g/g}$ 时, dA/dc 发

生改变。

消光度与浓度的关系由朗伯-比尔定律给出^[5]:

$$A = k \cdot C \cdot b$$

其中 b 是液层厚度, k 是常数。 k 与入射光波长 λ 、温度 T 和溶液的结构有关。在 b 、 λ 和 T 一定时, 溶液结构不变, 则 A 与 C 呈线性关系, dA/dc 为常数。反之, 若 dA/dc 发生变化, 表明溶液结构发生了变化。因此, 从 $A-C$ 曲线也可以了解液晶相的生成过程, 得到临界浓度 C_1^* 和 C_2^* 。这与小分子液晶态形成时溶液出现浊点这一现象一样。所以, 在 28°C 时, $C < 0.452\text{g/g}$, 溶液是各向同性的; $C > 0.592\text{g/g}$, 溶液是两相共存的。 $C_1^* = 0.452\text{g/g}$, $C_2^* = 0.592\text{g/g}$ 。

5. 溶剂对生成液晶态的影响

氰乙基纤维素形成溶致性液晶时, 在不同的溶剂体系中其临界浓度不同(表 1)。溶剂对形成液晶态的影响主要是由于溶液中各组份间的相互作用不同而产生的。这些相互作用的总效应可以用高聚物和溶剂的相互作用参数 χ_{12} 来表征。从表 1 可以看到, χ_{12} 愈小, C_1^* 愈小。Aharoni 对几种纤维素衍生物进行研究也得到了同样的结果^[6]。

表 1 氰乙基纤维素溶致性液晶的 C_1^* 和 χ_{12} 值

	DMSO	DMF	CH ₃ CN	DMA		DMSO	DMF	CH ₃ CN	DMA
χ_{12}	0.0174	0.0263	0.0489	0.4137	$C_1^*(\text{g/g})$	0.350	0.375	0.450	0.500

Flory 在 1956 年利用格子模型创立了刚性和半刚性高聚物在足够高浓度的溶液中能取向排列的理论^[7,8], 导出了液晶相开始产生时的临界体积分数 φ_A :

$$\varphi_A = \frac{8}{m} \left(1 - \frac{2}{m} \right)$$

$$m = q/d, \quad q = d(2 - f)/f$$

$$f = (Z - 2)e^{-\varepsilon/kT}/1 + (Z - 2)e^{-\varepsilon'/kT}$$

其中 m 是分子链轴比, d 是分子链的平均直径, q 是 Kuhn 链段长, f 是没有取反式构象的链段在总链段中所占的比例, 是用来表征分子链柔顺性的参数。Flory 还假定, 一个链段相对于前一个链段取反式构象时的能量比取其他构象时的能量低 ε 。并假定前一种构象的能量为零, 其他构象的能量为 ε , f 愈大, 链愈柔软, m 就愈小, φ_A 就愈大。

但是, Flory 在推导过程中, 仅仅考虑了大分子链的性质, 而没有考虑到溶剂与高聚物间的相互作用。因此, 溶剂对高聚物形成液晶态的影响在该理论中没有讨论到。这是用 Flory 该理论计算纤维素及其衍生物溶致性液晶的临界体积分数 φ_A , 其结果比实验值低许多的原因之一。

如果把表征分子链柔顺性的参数 f 与体系中各组份间的相互作用联系起来, 问题便可得到解释。在溶液中分子链的构象不仅与大分子链本身的性质有关, 而且与体系中各组份的相互作用有关, 因此, 考虑不同构象的能量变化时, 亦应考虑溶液中大分子链段间、溶剂分子间以及大分子链段和溶剂分子间相互作用的能量。所以 f 可以表示如下:

$$f = (Z - 2)e^{-\varepsilon''/kT}/1 + (Z - 2)e^{-\varepsilon'/kT}$$

$$\epsilon' = \epsilon - a\Delta\epsilon_{12}, \quad \Delta\epsilon_{12} = \epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$$

其中 a 是比例系数, ϵ_{12} 、 ϵ_{22} 和 ϵ_{11} 分别是大分子链段和溶剂分子间、大分子链段间以及溶剂分子间的相互作用能。高聚物与溶剂间的相互作用使分子链段取反式构象时能量更低, 因此在 $\Delta\epsilon_{12}$ 前取负号。把 f 与 $\Delta\epsilon_{12}$ 联系起来可以看到, 大分子链在不同溶剂中的柔顺性不同。根据高分子溶液理论, $\Delta\epsilon_{12}$ 与 χ_{12} 相关^[9]:

$$\chi_{12} = (Z - 2)\Delta\epsilon_{12}/kT$$

其中 k 是 Boltzmann 常数。所以, χ_{12} 愈小, $\Delta\epsilon_{12}$ 就愈小, ϵ' 愈大, f 就愈大。大分子链的刚性增加, 轴比 m 增大, 临界体积分数愈低。因此, χ_{12} 愈小, C_i^* 愈低。由于 χ_{12} 值还与溶液温度和浓度有关^[10], 所以上面仅是一种近似的处理方法。

致谢 本所高洁小组协助测定消光度, 谨致谢意。

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, 2705382, 11Aug.
- [3] Gray, D. G., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 179.
- [4] 黄 勇, 李洋通, 高分子学报, 1987(1), 51.
- [5] 武汉大学等五校编, 分析化学, 人民教育出版社, 1978, p. 374.
- [6] Aharoni, S. M., *J. Macromol. Sci., — Phys.*, 1982, B21(2), 287.
- [7] Flory, P. J., *Proc. Roy. Soc., London*, 1956, A234, 60.
- [8] Flory, P. J., *Proc. Roy. Soc., London*, 1956, A234, 73.
- [9] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., Chap. XII, 1953.
- [10] Frenkel, S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1974, 44, 49.

STUDY ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL OF CYANOETHYL CELLULOSE

HUANG Yong and LI Bantong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

Cyanoethyl cellulose can form lyotropic liquid crystal in some organic solvents above a certain concentration C_i^* . When phase transition occurs, the optical properties of the solutions vary. The existence of the liquid crystalline phase depends on the concentration and temperature of the solutions. The effect of solvent on the formation of lyotropic liquid crystal for the cyanoethyl cellulose is that the critical concentration C_i^* decreases with decreasing the polymersolvent interaction parameter χ_{12} .

Key words Cyanoethyl cellulose, Lyotropic liquid crystal, Birefringent texture, Refractive index, Absorbance, critical concentration, Critical temperature