

乙基醋酸纤维素液晶态条带织构的形成机理*

陈寿羲 金永泽 钱人元

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码:100080)

黄 勇

(中国科学院广州化学研究所,广州,邮政编码:510650)

摘 要

本文应用平行板移动式 and 转动式二种剪切装置研究了乙基醋酸纤维素的二氯乙酸体系液晶态受剪过程形成条带织构的临界剪切速率,条带织构的形成机理以及所形成的条带织构在升降温过程中的变化。结果表明,高分子液晶态受剪过程条带织构不是在受剪时产生,而是在受剪停止后的弛豫过程中形成的。可以观察到条带织构出现的诱导时间(t_b),其值的大小与溶液的浓度、剪切速率等因素有关。最后提出一模型来解释高分子液晶态受剪切过程条带织构的形成机理。

关键词 条带织构、成形机理、乙基醋酸纤维素

主链型高分子液晶无论是向列相或是胆甾相在受切力作用后均可以形成一种特征的条带织构——草席状形态^[1-3],在这种织构中所有的条带都相互平行取向并垂直于受力方向,已经证实条带织构只是内部分子链取向沿受力方向成周期性改变的一种光学效应^[2,10]。尽管高分子液晶取向的条带织构已是很普遍的现象,但其形成过程和机理还不是很清楚,对这种织构也还缺乏满意的解释。最近, Marsano 等^[11,12]用锥板流变仪研究了羧丙基纤维素和聚异氰酸己酯液晶态受剪过程中条带织构的形成机理,结果发现,这种条带织构不是在受剪时产生,而是在受剪停止后的弛豫过程中形成的。Fincher^[13]用光学衍射方法研究了羧丙基纤维素液晶态受剪时条带织构的形成过程,其结果与 Marsano 相一致。前文^[14]我们报道了用平行板转动式剪切装置研究了 PPTA/H₂SO₄ 溶液受剪过程形成条带织构的临界剪切速率和条带织构出现时间与剪切速率的关系,结果也表明了条带织构是在剪切停止后的弛豫过程中形成的。

本文采用平行板移动式和平板转动式剪切装置研究了乙基醋酸纤维素/二氯乙酸(ECA/DCA)体系液晶态受剪过程形成条带织构的临界剪切速率,条带织构的形成机理以及所形成的条带织构在升降温过程中变化。

* 1990年2月16日收到;得到中国科学院重大项目和国家自然科学基金的资助。

实 验 部 分

1) 材料和试样制备:

本工作所用的材料为乙基醋酸纤维素,其中乙基的取代度为 1.82;乙酰基的取代度为 0.26^[4]。经称重的乙基醋酸纤维素溶于二氯乙酸溶剂中,配制成重量百分浓度为 30% 和 40% 的各向异性溶液。

2) 仪器装置:

本工作所用的剪切装置系是自己设计加工的平行板移动式剪切装置如图 1 所示;移动速率范围为 0.34—16 mm/s 分为四档,其相应剪切速率为 3—800 s⁻¹。在本实验溶液试样的厚度是通过螺旋测微计测量,其测量精度为 ±5 微米。

3) 实验步骤:

(1) 形成条带织构的临界剪切速率的测定

取少量试样涂于二片玻片之间,挤压成均匀的液层,放在平板转动式剪切装置^[4]上经一定受剪时间后,迅速移到偏光显微镜下观察,并用带标尺的目镜测量界面位置,取出试样测量液层厚度,计算其临界剪切速率 $\dot{\gamma}^*$ 。

(2) 条带织构出现的时间 t_b 的测定

为了确定试样由于挤压造成的取向对测定 t_b 的影响,我们进行了样品经不同弛豫时间放置后测定 t_b 的重复性试验,结果表明,挤压试样的轻微取向对测定 t_b 没有影响。

取少量试样涂于平板移动式剪切装置的二块玻片之间,挤压成均匀的液层,通过装置上的螺旋测微计调节上下平板之间的平行程度和液层的厚度。打开开关,使下板按选定的移动速度位移 15 mm 后停止,同时按下秒表,通过偏光显微镜观察试样中结构的变化,记录条带织构出现的时间 t_b 和相应的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 。

(3) 加热过程条带织构的变化

经平板转动式剪切装置受剪后形成的条带织构的样品,放在显微镜加热台上缓慢加热,并观察其加热和冷却过程中条带织构的变化。

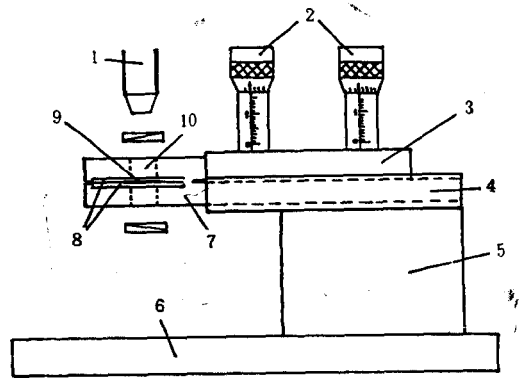


图 1 平行板移动式剪切装置结构示意图

结 果 和 讨 论

乙基醋酸纤维素/二氯乙酸体系液晶态与 PPTA/H₂SO₄ 体系液晶态的性质不同,它是一种呈现胆甾型中介相的高分子液晶,溶液表现出较高的粘度值,应力弛豫的时间也较长;因而,可以比较容易地观察到受剪液晶态条带织构的形成过程。与 PPTA/H₂SO₄ 体系不同,即使在较厚的液层受剪时也可观察到出现条带织构的诱导时间 t_b 。该体系液晶

态在偏光显微镜正交偏振片下不像其他体系的液晶态那样呈现五颜六色的干涉色,而只呈现黑白的双折射图象。当溶液在平板转动式剪切装置上受剪后,可以看到一种有趣的现象,即在正交偏振片下试样呈现清晰的黑十字消光图象,整个试样就像是一个大球晶似的,径向辐射状的条带织构在偏光显微下所起的作用与球晶中的晶片一样如图 2 中所示。用一级红玻片检测为负光性,由于分子链是沿着剪切方向取向排列的缘故。从图 2 中还可以看到,在黑十字叉上沿着径向方向(即剪切速率增加的方向)所形成的条带结构越来越清晰,说明了剪切速率越大越容易形成条带结构。而在黑十字叉的中心区域,由于剪切速率太小而没有出现草席状结构,因而就形成了一明显的界线,该界线所对应的剪切速率即为该体系液晶态受剪时可以形成草席状结构的最小剪切速率,它与液层厚度无关,几乎为一常数值如图 3 所示,该剪切速率值称为其临界剪切速率。

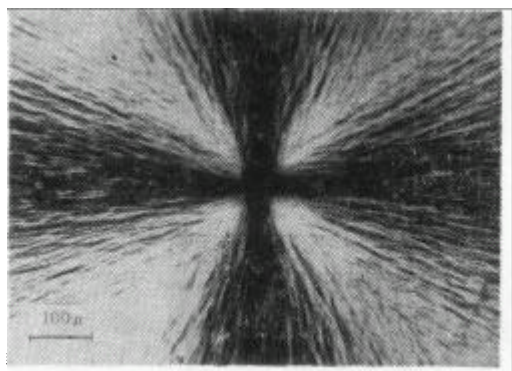


图 2 30 wt% ECA/DCA 溶液经旋转剪切后所形成的条带织构的偏光显微照相(交叉偏振片下)

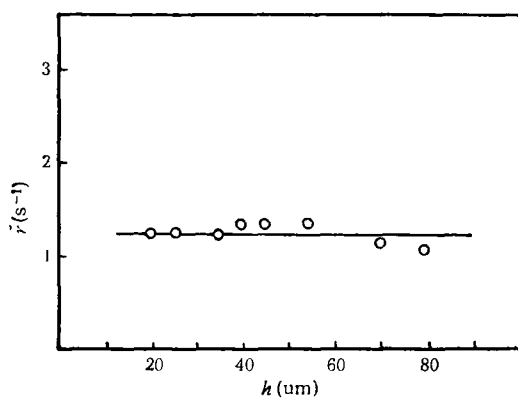


图 3 30 wt% ECA/DCA 溶液条带织构出现的剪切速率随试样厚度的变化

由此可见,当高分子液晶态在高于临界剪切速率下受剪时就可呈现条带织构。从图 2 可知,该临界剪切速率对高分子液晶态来说一般都很小,这就是为什么高分子液晶态受剪时容易得到条带织构的主要原因。虽然高分子液晶态受到很小剪切应力时就可形成条带织构,但往往会发现,当液晶态受剪停止后并不能立即观察到条带织构,而必须经过一定的诱导时间 t_b 后才逐渐出现。图 4 为一组 30 wt% 浓度的乙基醋酸纤维素液晶态在剪切速率为 90 s^{-1} 下受剪后条带织构形成过程的偏光显微照相,从图中可知,当时间小于 t_b 时观察不到草席状结构,只是一种有取向无织构的图象(图 4 a),当时间到达 t_b 时则开始出现不很清晰的条带织构(图 4 b),随后条带织构则越来越清晰(图 4 c, d)。诱导时间 t_b 的大小不但与剪切速率有关,而且与溶液的浓度有关。图 4 为浓度为 30 wt% 的 ECA/DCA 溶液受剪后 t_b 与 $\dot{\gamma}$ 的关系;图 5 为浓度为 40 wt% 的 ECA/DCA 溶液受剪后 t_b 与 $\dot{\gamma}$ 的关系。从图 5 和图 6 中可以看到一个共同特征,即 t_b 随着剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小;同时可以看到,在相同的 $\dot{\gamma}$ 条件下 t_b 随着溶液浓度的增大而显著增加。这个现象只能解释为,由于溶液浓度增加体系粘度增大,受剪后应力弛豫时间增长,因而出现条带织构的诱导时间 t_b 大大增加了。以上结果清楚地表明乙基醋酸纤维素/二氯乙酸液晶态受剪切作用时其条带织构不是在受剪过程中产生的,而是在剪切停止后的应力

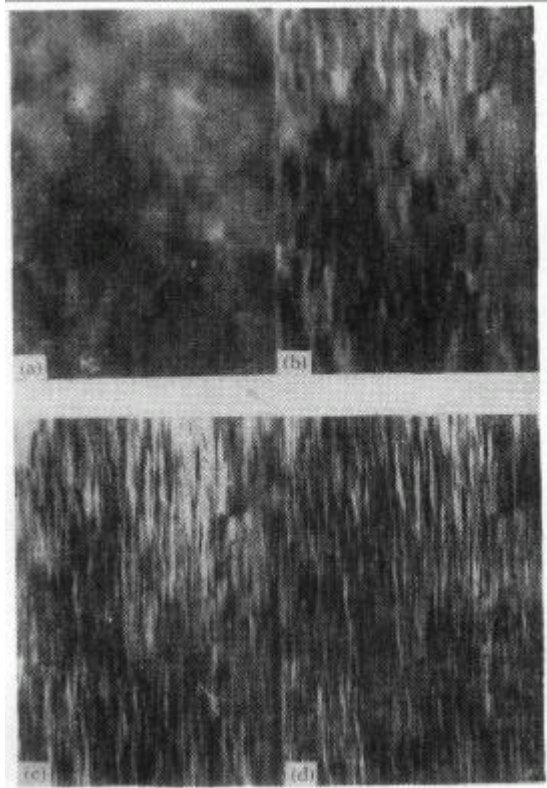


图4 30 wt% ECA/DCA 溶液受剪后条带织构形成过程的偏光显微照相
a) 10s; b) 15s; c) 25s; d) 40s. ($\dot{\gamma} = 90\text{s}^{-1}$)

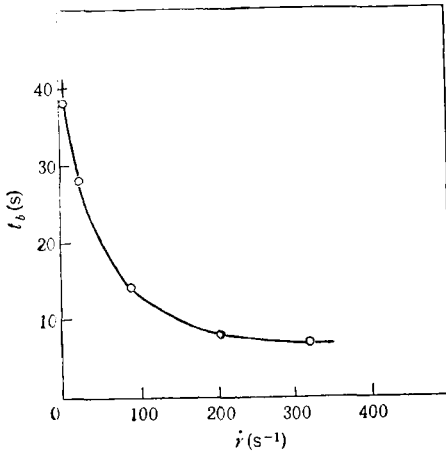


图5 30 wt% ECA/DCA 溶液条带织构出现的时间 t_b 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系

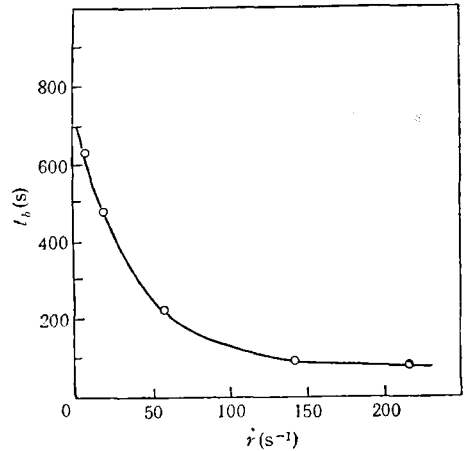


图6 40 wt% ECA/DCA 溶液条带织构出现的时间 t_b 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系

弛豫过程中形成的。这个应力弛豫过程不算太快,特别在溶液浓度较大时,可达到分的数量级。因而,有足够的时间在条带织构出现之前使溶剂挥发而形成无条带织构的高度取向薄膜。当条带织构一旦形成之后,要使条带织构弛豫到受剪前的无取向的微区结构状

态,则需要很长的时间,一般为小时的数量级。条带织构弛豫时间的长短不但与体系的温度有关,而且与溶液在条带织构形成前所受的剪切速率有关。剪切速率愈大,弛豫时间则愈长^[14]。

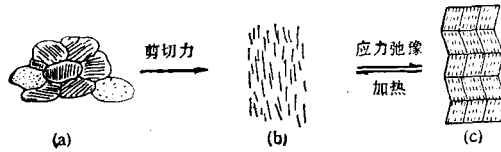


图 7 条带织构形成机理的示意图

从以上的实验观察结果,我们提出了如图 7 的模型来形象地解释高分子液晶态受剪后条带织构的形成过程。在受剪前高分子液晶态是由许多无规则排列的微区结构所组成,

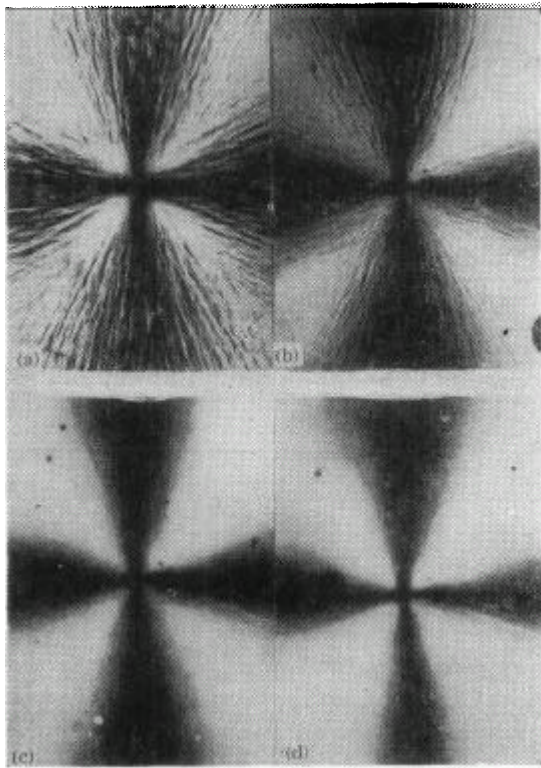


图 8 30 wt% ECA/DCA 溶液形成的条带织构在加热过程的变化状态, a) 室温; b) 30°C; c) 45°C; d) 50°C。

在每个微区结构中分子链是有序取向排列的,因而在偏光显微镜下可观察到具有双折射的图象。当液晶态受剪时,无规取向的微区结构在剪切应力的作用下均朝力的方向取向排列而形成高取向的均一的取向结构;受剪力停止后,在应力弛豫过程中均一取向结构有回复形成微区结构的倾向,形成锯齿状微纤结构(图 7 c)。这种周期性规则弯曲的微纤结构在偏光显微镜下呈现为草席状形态,因此,草席状形态只是一种光学效应^[9,10]。

高分子液晶态受剪后所形成的条带织构的弛豫过程是从图 7 c 逐步回复到图 7 a,不会经过图 7 b 的过程,这是在室温或较低的温度下进行弛豫时的过程。我们发现,在连续升温到转变为各向同性态(T_i)以前,条带织构随温度升高而逐渐消失,但仍有双折射,此时如降温,在降温过程中,条带织构又复现;如升温超过 T_i 时冷却则条带织构不能

回复。图 8 为一组浓度为 30 wt% EAC/DAC 溶液受剪后条带织构加热到不同温度下所呈现结构的偏光显微照相,从照相中可以清楚地看出,在加热过程中条带织构逐渐消失,当温度接近该体系转变为各向同性溶液的温度(54°C)时条带织构完全消失,但还可看到黑十字交叉图象(图 8 d),这表明体系中取向了的分子链仍保持原有的取向状态。降温时又逐渐回复出现条带织构,这个有趣的现象表现出高分子液晶态具有记忆效应的性质。

参 考 文 献

- [1] 陈寿羲、龙程奋, 高分子通讯, 1979, 240.
- [2] Simmens S. C. and Hearle J. W. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 871.
- [3] Viney C., Donald A. M. and Windle A. H., *J. Mater. Sci.*, 1983, 18, 1136.
- [4] Graziano D. J. and Mackley M. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, 106, 73.
- [5] Donald A. M., Viney C. and Windle A. H., *Polymer*, 1983, 24, 155.
- [6] Kiss G. and Porter R. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 60, 267.
- [7] Hu Shiru, Xu Mao, Li Jianchang, Qian Baogong, Wang Xiayu and Lenz R. W., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2387.
- [8] Chen Shouxi, Jin Yongze, Hu Shiru and Xu Mao, *Polym. Commun.*, 1987, 28, 208.
- [9] 陈寿羲、龙程奋、蔡丽英, 高分子通讯, 1981, 424.
- [10] Chen Shouxi, Jin Yongze, Qian Renyuan and Cai Liying, *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2713.
- [11] Marsano E., Carpaneto L. and Ciferri A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 158B, 267.
- [12] Marsano E., Carpaneto L. and Ciferri A., *Liq. Cryst.*, 1988, 3, 1561.
- [13] Jr. Fincher C. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 155, 559.
- [14] Chen Shouxi and Qian Renyuan, *Makromol. Chem.*, 1990, 191, 2475.
- [15] 黄勇、陈鸣才、李历生, 高分子学报, 1988, 411.

FORMATION MECHANISM OF A BAND TEXTURE IN CHOLESTERIC SOLUTION OF ETHYL CELLULOSE ACETATE

CHEN Shouxi, JIN Yongze, QIAN Renyuan and HUANG Yong*

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code 100080)

ABSTRACT

The formation mechanism of a band texture of ethyl cellulose acetate (ECA) in dichloroacetic acid (DCA) which exhibits a cholesteric mesophase has been investigated by using a parallel plates shearing apparatus. A critical shear rate of the band texture formation can be measured to be about 1.5 sec^{-1} for 30 wt% solution of ECA. The result obtained indicates that the band texture of ECA/DCA is not formed during shear, but it is formed during relaxation of shear orientation. The variation of the formed band texture was also studied during heating, and found that the formed band texture will vanish at heating, but the macromolecular chain orientation persists in solution. If the temperature is lower the isotropic temperature of the solution the band texture will reappear during cooling. Finally, a model was suggested to describe the formation mechanism of band texture for liquid crystalline state of polymers by shear.

Key words Formation mechanism; Band texture; Ethyl cellulose acetate; Shearing apparatus

* (Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code 510650)