

氰乙基纤维素溶致性液晶折射率的研究*

黄勇 李泮通

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

本文用折射率法研究了氰乙基纤维素在二甲基甲酰胺和二甲基亚砜中形成溶致性液晶的过程, 测定了临界浓度 C_1^* 和 C_2^* 。对用该方法研究高聚物液晶溶液的有效性以及折射率与其浓度和溶液结构的关系进行了探讨。讨论了各种情况下的 $n-C$ 曲线。

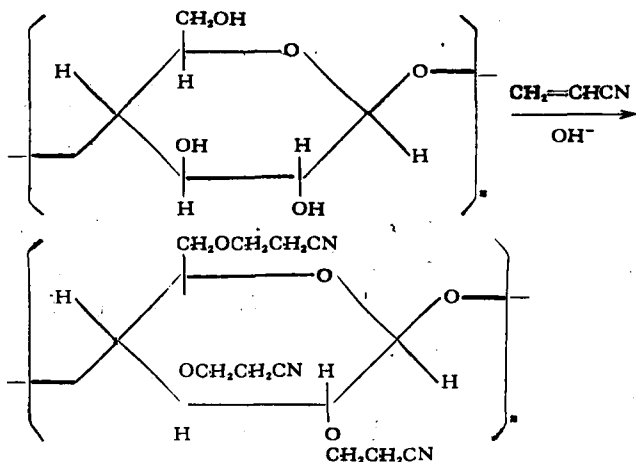
关键词 氰乙基纤维素、溶致性液晶、折射率

已有文献报道氰乙基纤维素在一系列溶剂中, 当高聚物浓度达到一定的临界值 C^* 时, 可以形成液晶溶液^[1]。1982年, Meeten 等人^[2]提出了用测定溶液折射率的方法来研究高聚物液晶溶液的形成并测定了液晶态形成时的临界浓度。本文利用这种方法研究了氰乙基纤维素在二甲基甲酰胺和二甲基亚砜中形成液晶溶液的过程, 并测定了室温下液晶态形成的临界浓度。对几种不同情况下的 $n-C$ 曲线进行了讨论。

实 验 部 分

1. 氰乙基纤维素的制备

氰乙基纤维素由再生纤维素 ($\overline{DP} \sim 300$) 和棉绒浆 ($\overline{DP} \sim 400$) 与丙烯腈在碱催化下反应而得:



* 1984年11月30日收到。

(把由再生纤维素和棉绒浆所得到的产物分别称为氰乙基纤维素 I 和 II) 将反应混合物滴加到沸水中, 除去未反应的丙烯腈。所得到的产物都是高度氰乙基化的(醚化度 > 2.5)。这可以通过产物易溶于乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、吡啶等极性溶剂来鉴定^[3]。

2. 溶液的配制和折射率的测定

室温下, 把称重的干燥氰乙基纤维素放入试管中, 加入溶剂。用玻璃棒搅拌均匀后, 塞上橡皮塞, 放置 12 小时。再把试管放入 $70-80^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热数小时。然后在室温下放置 12 小时以上。溶液的浓度为 $0.05-0.75$, 其单位是高聚物重量/溶剂的重量。溶液的折射率用 Abbe' 折射仪 (WZS-1 型, 上海光学仪器厂) 在波长 $\lambda = 589\text{nm}$ 下测定, 温度控制在 ± 0.1 度以内。

结 果 与 讨 论

溶液的光学性质与其结构有密切的关系。高聚物溶液的折射率与高聚物和溶剂的结构及其性质都有关系。根据马克斯威尔的电磁波理论, 物质的折射率 n 与其介电常数 ϵ 的关系为:

$$\epsilon(\nu) = n^2(\nu)$$

而 ϵ 通过克劳斯-莫索第-德拜方程又与其分子的极化率 α 相联系^[4]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \alpha} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$

式中 M 为分子量, ρ 是密度, N 是阿伏加德罗常数。因此, 物质的折射率的大小与分子的极化率有关。物质的 α 值不仅取决于物质的组成, 也取决于其结构, 即分子聚集排列的方式。物质的组成虽然不变, 但若分子排列的方式发生了变化, 则其分子的极化率也就会发生变化, 从而使其光学性质发生变化。例如结晶聚合物的平均折射率总是大于同种聚合物无定形态下的折射率^[5]。

高聚物溶液的折射率与其浓度有关。Goedhart 提出了计算高聚物溶液的折射率对浓度的变化率 dn/dC 的简单公式^[6]:

$$dn/dC = (n_p - n_s)/\rho_p$$

式中 n_p 和 n_s 分别是高聚物和溶剂的折射率, ρ_p 是高聚物密度。当高聚物和溶剂的结构一定时, n_s , n_p 和 ρ_p 均为常数, 这时, 溶液的 dn/dC 为常数。但是, 当高聚物分子链段的排列方式发生变化时, n_p 就会由于分子极化率的变化而改变。 ρ_p 也会发生变化。甚至溶剂分子的极化率也会改变, 使 n_s 发生改变。根据 Goedhart 的公式, 在一般情况下 dn/dC 也会发生改变。然而, 一旦分子排列的方式被确定下来, n_s , n_p 和 ρ_p 就成为常数, dn/dC 也就不再改变。因此, 从体系的 dn/dC 的变化, 可以了解到体系内分子排列的方式, 即体系的结构发生了变化。

图 1 是氰乙基纤维素 I 和 II 与二甲基甲酰胺所形成的溶液的折射率与其浓度的关系曲线。可以看到, 整个曲线被两个拐点分为三部份, 每一部份均为一直线。在图 1a 中, 在浓度 $C < C_1^* = 0.415$ 时, dn/dC 等于 0.038; 在 $0.415 < C < 0.600$ 时, dn/dC 等于 0.017; 当 $C > C_2^* = 0.60$ 时, $dn/dC = 0.07$ 。在 $C_1^* = 0.415$ 和 $C_2^* = 0.600$ 处,

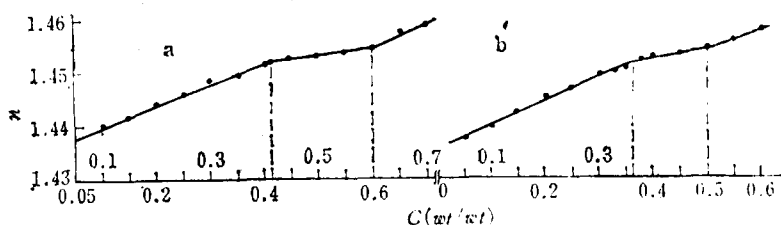


图1 $n-C$ 曲线 (a) 氰乙基纤维素 I/二甲基甲酰胺, $T = 24.5^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 589\text{nm}$;
(b) 氰乙基纤维素 II/二甲基甲酰胺, $T = 23^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 589\text{nm}$.

dn/dC 发生改变。在图 1b 中, $C < C_1^* = 0.360$ 时, $dn/dC = 0.044$; $0.360 < C < 0.500$ 时, $dn/dC = 0.017$; $C > C_2^* = 0.500$ 时, $dn/dC = 0.033$ 。在 $C_1^* = 0.360$ 和 $C_2^* = 0.500$ 处, dn/dC 发生了改变。

图 2 是氰乙基纤维素 I/二甲基亚砜溶液的 $n-C$ 曲线。同样可以看到, 整个曲线被两个拐点分割成为三段直线。

综上所述, 溶液的 dn/dC 的改变, 说明体系内部的结构发生了变化。由于氰乙基纤维素在二甲基甲酰胺, 二甲基亚砜中, 当高聚物浓度达到临界值时, 就会形成液晶相^[1,6]。这时溶液的结构也就发生了变化, 即从完全无序的结构变成一定程度上分子排列有序的结构。因而溶液的性质也会发生变化。这种变化也必然会反映到溶液折射率的变化上。

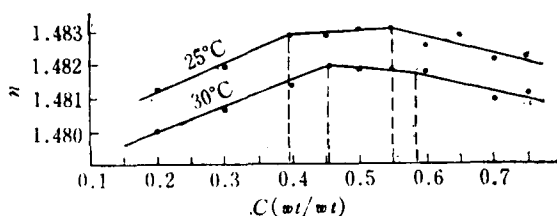


图2 氰乙基纤维素 I/二甲基亚砜溶液的 $n-C$ 曲线, $\lambda = 589\text{nm}$.

因此, 可以认为, $n-C$ 曲线上的三段直线, 分别表示溶液在不同浓度下所具有的三种结构。而曲线上的两个拐点也就表示出, 在这里溶液的结构发生了变化。在 dn/dC 发生第一次变化之前, 即 $C < C_1^*$ 时, 溶液是各向同性的。溶液中分子的排列是杂乱无序的。这时的 dn/dC 为一常数。在 $C = C_1^*$ 时, 溶液中开始出现液晶相。在液晶相内, 分子的排列在一定程度上是有序的。这与各向同性时的分子排列不一样, 使体系的 dn/dC 发生改变。但在 $C_1^* < C < C_2^*$ 浓度范围内, 溶液中还同时存在各向同性相。这时溶液的光学性质由体系中共存的各向同性相和液晶相的综合性质来决定。其 dn/dC 值即与完全各向同性时的值不一样, 也与完全液晶相时的值不一样。而且, 由于溶液始终处于两相共存的结构状态, 因此, 其 dn/dC 值在 $C_1^* < C < C_2^*$ 区域是一常数。当浓度 $C = C_2^*$ 时, 溶液中各向同性相完全消失, 整个体系由单一的液晶相组成。这时, 溶液的性质仅取决于液晶相的性质。因此, dn/dC 再次改变其值。然而, 浓度再增加, 当 $C > C_2^*$ 时, 溶液的结构不再改变, 即始终为单一的液晶相。因此, dn/dC 等于一常数。

总之,溶液在各向同性,两相共存和单一的液晶状态下,其 dn/dC 值均分别是一常数。在发生相转变时,由于溶液中分子排列的方式发生了变化,使 dn/dC 也发生变化。因此,研究溶液折射率的变化,可以确定溶致性液晶的形成过程。用测定折射率的方法所得到的上面的结果与我们用偏光显微镜观察溶液的双折射的结果(图 3)和测定溶液消光度所得到的结果^[6]以及测定溶液的粘度曲线所得到的结果^[7]是完全一致的。

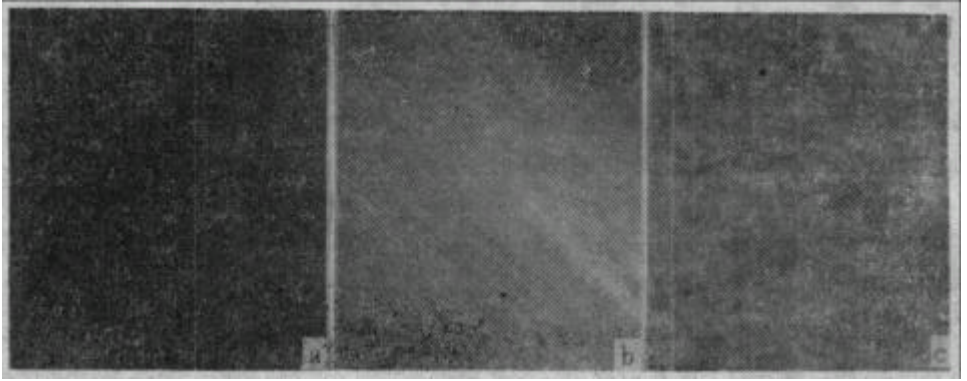


图 3 氟乙基纤维素/二甲基甲酰胺溶液偏光显微镜照片 ($T = 26^\circ\text{C}$)

c : $a = 0.40$; $b = 0.45$; $c = 0.70$

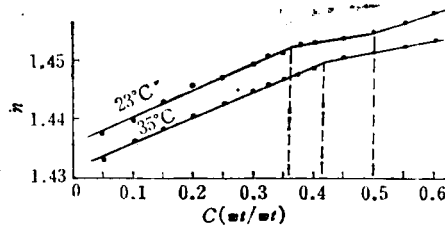


图 4 氟乙基纤维素 II/二甲基甲酰胺溶液 $n-C$ 曲线 ($\lambda = 589\text{nm}$)。

在图 2 中还可以看到,溶液温度发生改变时, $n-C$ 曲线上拐点的位置也会发生变化。温度升高,曲线的拐点向高浓度方向移动。即温度较高时,就需要较高的浓度才能产生液晶相,也需要较高的浓度才能使各向同性相完全消失,使溶液成为单一的液晶体系。氟乙基纤维素 II/二甲基甲酰胺体系也有同样的结果(图 4)。这与一般液晶溶液的实验结果是一致的,温度升高,临界浓度增加。

溶液成为液晶态时,在 $n-C$ 曲线上出现拐点的现象在三醋酸纤维素/三氟乙酸体系^[2]和纤维素三异氰酸酯/甲基乙基酮体系^[8]中也观察到。但是,在这两个体系中,在所测定的浓度范围内,在 $n-C$ 曲线上只观察到一个拐点。G. H. Meeten 等人解释说这大概是由于在这样的体系中不存在两相共存区,溶液从各向同性状态直接转变成了单一的液晶态。

在氟乙基纤维素/二甲基甲酰胺体系中,室温下的 $n-C$ 曲线出现两个拐点,曲线被分为三段直线。因此,对这个体系,随高聚物浓度的增加,溶液从各向同性状态经过一个各向同性和液晶相的两相共存状态,转变成单一的液晶态。然而,若在 $n-C$ 曲线上只有一个拐点,把曲线分割为两段直线时,则存在三种可能性: 1) 溶液随浓度的增加,直接从各

向同性状态转变成单一的液晶态,而经过一个两相共存状态。2) 两相共存区域太小而测定不出来。3) 在所测定的浓度范围内,溶液仅从各向同性状态转变成了两相共存状态。如图 3 所示。在氰乙基纤维素 II/二甲基甲酰胺溶液中,当溶液温度 $T = 23^{\circ}\text{C}$ 时,在 $n-C$ 曲线上有两个拐点,曲线被分为三段直线。但是,当温度升到 35°C 时,在所测定的浓度范围(0.05—0.60)内,在 $n-C$ 曲线上就只有一个拐点了。另外一个拐点跑到了这个浓度范围以外。因此,在这个浓度范围内,在 $T = 35^{\circ}\text{C}$ 时,仅仅可以看到溶液从各向同性状态转变成成为两相共存状态。另外,在 23°C 时,若最大浓度只测到 0.50,则在 $n-C$ 曲线上也只有一个拐点。因此,当 $n-C$ 曲线上只有一个拐点时,则须用其他方法证明溶液是从各向同性状态转变成了单一的液晶态(或两相区太小用折射法测定不出来),还是仅仅从各向同性状态转变成各向同性和液晶相两相共存的状态。

致谢 本工作得到齐庆蕙和陈联谱同志的协助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Panar, M. and Willcox, O. B., German Patent Application, 27 05 328, Feb. 9, 1977 (to dupont).
- [2] Meeten, G H. and Navard, P., *Polymer*, 1982, 23(4), 483.
- [3] E. L. 威特贝克尔编,洪啸吟等译,“高分子合成”,科学出版社,1980,第五卷,33.
- [4] 游效曾,“结构分析导论”,科学出版社,1980,297.
- [5] D. W. 范克雷维伦编著(荷兰),许元泽等译,“聚合物的性质——性质的估算及其与化学结构的关系”,科学出版社,1981,168,173.
- [6] 黄 勇,李泮通,高分子学术论文报告会预印集(北京),1985,355.
- [7] 黄勇,李泮通,未发表工作.
- [8] Vogt, V. and Zugenmaier, P., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, 4, 759.

STUDY ON THE REFRACTIVE INDEX FOR LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL OF CYANOETHYL CELLULOSE

HUANG Yong and LI Bantong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

By means of the method of refractometry, we studied the lyotropic liquid crystal of cyanoethyl cellulose in dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) and measured the critical concentrations of phase transition C_1^* and C_2^* . A series of refractive index-concentration plots were obtained and discussed. It was shown that refractometry was an effective method to research polymer liquid crystalline solutions.

Key words Cyanoethyl cellulose, Lyotropic liquid crystal, Refractive index