

乙基氰乙基纤维素/聚丙烯酸复合物及大分子胆甾型液晶相的形态结构特征

黄勇

(中国科学院广州化学研究所纤维素化学开放研究实验室, 广州, 510650)

提要 对乙基氰乙基纤维素/丙烯酸胆甾型液晶溶液的液晶性, 液晶态的织构特征, 丙烯酸在液晶溶液中的聚合反应及在反应过程中胆甾型液晶相结构和性能的变化等方面进行了研究, 讨论并总结了乙基氰乙基纤维素/聚丙烯酸复合物的性能与聚集态结构的关系和大分子溶致性胆甾型液晶相的结构特征等方面的研究成果。

关键词 大分子胆甾型液晶, 溶致性液晶, 乙基氰乙基纤维素, 形态结构

纤维素及其衍生物是一类天然高分子材料, 广泛地存在于植物之中。纤维素及其衍生物具有半刚性的大分子链, 可以被许多有机和无机溶剂溶解, 并形成胆甾型液晶态^[1]。纤维素及其衍生物大分子胆甾型液晶态的研究从 70 年代中期开始, 得到了迅速的发展。由于具有较强的分子间和分子内氢键, 纤维素及其衍生物主要是形成溶致性液晶体系, 而且, 在大多数情况下都是形成胆甾型液晶, 只有少数可以熔融的纤维素衍生物可以形成热致性液晶。在纤维素衍生物溶致性液晶溶液中, 如果溶剂是可以被聚合成大分子的烯类单体, 通过引发溶剂聚合, 使胆甾型液晶溶液“固化”, 就可以得到具有胆甾型液晶相结构的纤维素衍生物复合材料, 这类材料将具有胆甾型液晶所特有的光学性质。在 80 年代, Nishio 等人^[2]将羟丙基纤维素溶于甲基丙烯酸羟乙酯中, 得到胆甾型液晶溶液, 然后, 利用自由基聚合得到相应的复合物。该复合物具有液晶结构的特征, 认为在胆甾型液晶结构中, 大分子首先形成圆盘结构。Kozakiewicz^[3]将二醋酸纤维素分别溶于丙烯酸和 *N*-乙基吡咯烷酮中, 形成胆甾型液晶溶液后, 自由基聚合。在自由基聚合速度比相分离速度快的条件下, 得到混合状态均匀的只有一个玻璃化转变温度的复合物, 而在聚合速度较慢时, 得到有两个玻璃化转变温度的混合体系。

乙基氰乙基纤维素[(E-CE)C]是纤维素的衍生物, 在大分子链上同时具有乙基和氰乙基两种不同的取代基。它可以溶解在许多有机溶剂体系中, 形成胆甾型液晶相^[4]。乙基氰乙基纤维素还可以溶于烯类单体中, 如苯乙烯、丙烯酸等, 并形成胆甾型液晶溶液^[5,6]。在本文中, 总结了作者等对乙基氰乙基纤维素/丙烯酸胆甾型液晶溶液体系的研究结果, 对作为溶剂的丙烯酸(AA)在胆甾型液晶态下的聚合过程及乙基氰乙基纤维素/聚丙烯酸复合物的制备和表征进行了讨论, 并通过显微技术及多种现代分析手段, 揭示了大分子胆甾型液晶相的形态结构特征。

1 乙基氰乙基纤维素/丙烯酸溶液中液晶相的织构

和其他纤维素衍生物形成溶致性液晶相



黄勇 男, 1957 年出生, 研究员、副所长。主要从事纤维素及其衍生物液晶态, 纤维素衍生物/合成高分子复合材料以及高聚物取向球晶和横晶等方面的研究。发表论文 100 多篇。获中国科学院自然科学三等奖一项。曾获广东省“新长征突击手”称号, “青年化学奖”, “第四届中国青年科技奖”, 和“广东省优秀中青年专家”称号。

同,乙基氰乙基纤维素溶解于丙烯酸以后,在浓度足够高时,形成胆甾型液晶态。利用折射法测定和偏光显微镜观察发现,在室温下,当溶液浓度达到 33.8(wt)%时,液晶相开始出现;在溶液浓度达到 43.1(wt)%时,溶液中的各向同性相完全消失,成为单一的液晶相体系^[5]。偏光显微镜观察表明,在乙基氰乙基纤维素-丙烯酸液晶溶液中,胆甾型液晶相的织态结构随着溶液浓度的变化而变化。随着溶液浓度的增加,液晶相呈现出圆盘织构、条带织构、平面织构、假各向同性织构、多边形织构和液晶微区无规堆积织构等。在溶液浓度比较低时,即液晶相开始形成时,液晶相通常是分散相,悬浮在各向同性相中。这时液晶相通常呈现出圆盘织构。液晶相和各向同性相之间有明显的分界线,表明液晶相和各向同性相之间存在相分离现象。随着浓度的增加,液晶相逐渐由分散相转变为连续相,条带织构开始出现在液晶相中。

在液晶相形成的初期出现的圆盘织构的直径约为 $5\ \mu\text{m}$ 。小角激光光散射(SALS)实验结果证实液晶相是二维的圆盘织构。在具有圆盘织构的两相共存的(E-CE)C/AA溶液中,当入射光与溶液平面垂直时,SALS的 H_v 散射给出X型的四叶瓣散射花样。对于二维的圆盘织构和三维的球状织构,在入射光垂直于溶液平面时, H_v 的散射花样几乎相同。但是,如果入射光与溶液平面不是垂直的,二维圆盘织构的 H_v 散射花样将随着入射光与溶液平面的夹角的变化而变化,而三维的球状结构的 H_v 散射花样却不会随入射光角度的变化而变化。在(E-CE)C/AA液晶溶液中,当倾斜溶液平面时,即入射光与溶液平面的夹角减小, H_v 散射花样由X型四叶瓣花样沿溶液平面倾斜的方向拉长,而且,倾斜的角度越大,四叶瓣散射花样沿倾斜方向被拉长的程度越大。因此,SALS的实验结果证实了此时的液晶相是二维的圆盘织构。

液晶相的圆盘织构在其它纤维素衍生物液晶溶液中也都观察到。在一些体系中还观察到圆盘织构中存在的与胆甾型液晶相螺距相关的

同心圆环和螺旋线结构^[6~8]。在偏光显微镜观察中发现,(E-CE)C/AA液晶相是负光性的。在圆盘织构的胆甾型液晶相,胆甾型液晶相的螺旋轴平行于溶液平面和圆盘织构的径向;取向的大分子链层则垂直于溶液平面和圆盘的径向方向^[7]。

圆盘织构的液晶相区悬浮在各向同性相中,并可以随着溶液的流动而漂动。当它们碰到一起时,可以合并成为一个更大的液晶相区。这种大的液晶相区的织构与单一液晶相体系中的多边形织构相似。多边形织构的液晶相区的SALS的 H_v 散射花样由在较高角度的四叶瓣花样和较低角度的圆斑两部分组成。因此,可以认为胆甾型液晶相的多边形织构是由变形的圆盘织构的液晶相区堆积成的。由于在偏光显微镜下观察时,圆盘织构的液晶相区被消光十字分为四部分,因此在多边形织构中的一个多边形微区就是圆盘织构中的四分之一区域。

溶液浓度在 42~52(wt)% 范围时,由于选择性反射一定波长的光,胆甾型液晶相呈现出具有鲜艳色彩的平面织构。溶液最大反射光波长随着溶液浓度的增大向短波方向移动。在浓度为 42(wt)%时,液晶溶液的色彩是红色,当浓度增加到 52(wt)%时,溶液的色彩是兰色。根据 De Vries 方程^[9], $\lambda = Pn$,其中 P 是胆甾相的螺距, n 是体系的平均折射率。反射光波长与胆甾相的螺距成正比。因此,随着溶液浓度的增加,胆甾型液晶相的螺距减小。

在溶液浓度低于 42(wt)%或高于 52(wt)%时,在液晶溶液中某些液晶相区显示出假各向同性织构。假各向同性织构液晶相区与平面织构相似,是一种层状的各向异性相区。由于双折射非常弱,这种相区在偏光显微镜下观察与各向同性相相似,几乎完全消光。在层状的各向异性相中,取向的大分子链层平行于溶液平面,而胆甾型液晶相的螺旋轴则垂直于溶液平面。层状的胆甾型液晶相选择性反射某一波长的光。当溶液浓度在 42~52(wt)%范围时,选择性反射光的波长位于可见光范围,因此液

晶相呈现出具有鲜明色彩的平面织构。当溶液浓度低于 42(wt)%和高于 52(wt)%时,选择性反射光波长位于可见光波长的范围之外,这时,液晶相呈现出假各向同性织构

2 乙基氰乙基纤维素 聚丙烯酸复合物的制备及结构

在 (E-CE) C/AA 溶液中,如果加入适当的引发剂,就可以将 (E-CE) C/AA 溶液中的 AA 聚合,得到 (E-CE) C 聚丙烯酸 (PAA) 复合物^[10,11]。由于 (E-CE) C 和 PAA 是不相容的两种聚合物,因此在 AA 的聚合过程中会出现相分离。控制聚合反应速度和反应温度,可以得到具有不同结构,即胆甾型液晶相结构、各向同性相结构和两相共存结构的复合物。

光引发聚合得到的 (E-CE) C/PAA 复合物和聚合前 (E-CA) C/AA 溶液的 X 光衍射谱表明,在 AA 聚合反应前后体系的结构特征没有改变。也就是说复合物的结构特征与聚合反应前溶液的结构特征是相同的。如果在聚合前,溶液是各向同性的,聚合以后得到的复合物的结构也是各向同性的。如果溶液具有胆甾型液晶相结构,聚合以后的复合物中就保留了这种胆甾相结构。从胆甾型液晶溶液制备得到的复合物的 X 光衍射谱完全保留了在 $2\theta = 5^\circ$ 这一胆甾相结构的特征衍射峰。

表 1 胆甾型液晶溶液的半螺距 ($P/2$) 和层状结构的周期 ($P.L.$)

溶液浓度 $I/(wt)\%$	半螺距 $/nm$	周期 $P.L. /nm$
44	232	240
50	157	150

通过电子显微镜可以直接观察到复合物的形态结构特征。从透射电子显微镜可以观察到,具有胆甾型液晶相结构的复合物呈现出周期性的层状结构。层状结构的周期与聚合前溶液中所存在的胆甾型液晶相螺旋结构有密切的关系。表 1 的数据表明层状结构的周期等于胆甾

相结构的半螺距。因此,在聚合反应以后,不仅溶液中胆甾型液晶相的结构特征得到了保持,胆甾相的螺距也基本上没有变化。但是,如果是热引发聚合,所得到的复合物的层状结构被部分破坏,层与层之间的界线变得比较模糊。 T_g 测定表明,热引发聚合得到的复合物具有两个 T_g ,而光引发聚合得到的复合物只有一个 T_g (表 2)。这说明在热引发聚合过程中出现了比较明显的相分离。根据 Flory 的理论^[12],在刚性链高分子和柔性链高分子组成的溶液中,当柔性链浓度增大到一定值时,会出现相分离。在 AA 的聚合过程中,溶液是一个 (E-CE) C/AA/PAA 三元体系,在 PAA 浓度达到一定值以后,就会发生相分离,这种相分离会破坏体系中原有的结构。要在聚合反应以后保持聚合前溶液的结构,就必须充分抑制聚合过程中的相分离。在光引发聚合中,一般只需要 10~100s 体系即可固化,几分钟就可以完成整个聚合反应。因此,光引发聚合由于固化时间短,相分离过程得到抑制,在聚合反应以后胆甾型液晶相结构得到较好的保持。在热引发聚合过程中,体系固化的时间比较长(一般需要几个小时),反应温度也比较高,因此出现明显的相分离。这种相分离部分破坏了体系中原有的胆甾型液晶相结构。

表 2 PAA (E-CE) C 和复合物 (50(wt)%) 的玻璃化转变温度

样品	玻璃化转变温度 T_g /K	
PAA	364	
(E-CE) C	400	
复合物 (光引发聚合)	395	
复合物 (热引发聚合)	380	398

具有胆甾型液晶相结构的 (E-CE) C/PAA 复合物保持了胆甾型液晶相的特征,如选择性反射某一波长的光的特性。但是,与聚合前溶液相比较,复合物的选择反射可见光的能力和选择性均略有降低,半峰宽略有增加。同时,选择性反射光的波长向短波方向位移。胆甾相选择性反射可见光是由于周期性的分子层对可见光

的布拉格反射造成的。最强反射光的波长可以由公式 $\lambda_{\max} = Pn \sin h^{13}$ 得到,其中 P 是胆甾相的螺距; n 是体系的平均折射率; h 是入射光与胆甾相中分子层之间的夹角。从表 1 可知,聚合前后胆甾相的螺距几乎不变。体系的平均折射率在聚合以后又增大 11~ 13%。因此,根据上面的公式, $\lambda_{\max}$ 在聚合以后向短波方向位移说明 h 发生了变化。在聚合过程中,由于热效应和收缩应力的影响,胆甾相中大分子链层发生倾斜,即不再与表面平行。当入射光垂直于复合物表面时,入射光与取向大分子链层之间的夹角 h 小于 90° 。随着 h 的减小, $\lambda_{\max}$ 向短波方向位移。在 AA 的聚合过程中,大分子链层的倾斜程度受反应温度和聚合反应前溶液的浓度影响(表 3)。在较低温度下聚合,取向的大分子链层倾斜的程度较小;聚合前溶液的浓度越大,聚合过程中取向大分子链层的倾斜程度也较小。因此,取向大分子链层在聚合过程中倾斜的程度受到动力学因素的影响。

表 3 在溶剂聚合过程中,胆甾型液晶相中取向大分子链层的倾斜角度

聚合温度 /K	溶液浓度 /(wt)%	倾斜角 /(°)
273	0.45	35.9
	0.47	34.1
308	0.42	45.6
	0.45	44.9
	0.47	43.4

(E-CE) C/PAA 复合物的力学性能也与其结构有密切的关系^[14]。当复合物是单一的各向同性结构或胆甾型液晶相结构时,复合物是脆性的,在拉伸过程中出现脆性断裂。当复合物同时具有胆甾型液晶相结构和各向同性相结构时,复合物呈现出一定的韧性,在应力-应变曲线上出现屈服点,最大断裂伸长也出现在复合物同时具有胆甾相结构和各向同性结构时。在复合物完全是各向同性结构或胆甾相结构时,材料的拉伸断裂强度几乎不随组分的变化而改变。但是具有胆甾相结构的复合物的拉伸断裂

强度比各向同性结构的复合物要大得多。当复合物同时具有胆甾相结构和各向同性相结构时,材料的拉伸断裂强度随胆甾相结构所占比例的增加而增大。显然,材料中胆甾型液晶相结构的存在对力学性能的提高起着重要作用。因此,复合物的力学性能的变化反映出了材料结构的变化。

3 大分子胆甾型液晶相的形态结构特征

在一些 (E-CE) C 溶致性液晶体系中,胆甾相的螺距非常小,因此,液晶相中的结构特征和一些缺陷结构不能够直接用偏光显微镜观察到。但是,在 (E-CE) C/AA 液晶溶液中,胆甾型液晶相的结构可以在溶剂快速聚合以后,保留在 (E-CE) C/PAA 复合物中,因此,可以利用电子显微技术和其它现代分析测试方法对大分子溶致性胆甾型液晶相的结构进行更加深入的研究。

具有胆甾型液晶相结构的 (E-EC) C/PAA 复合物在透射显微镜 (TEM) 观察中呈现出周期性的层状结构,而且层间距就等于胆甾相中螺旋结构的二分之一螺距。但是,在这样的层状结构中,电子衍射呈现出无定形的衍射环,表明大分子链在宏观上并没有取向排列^[15]。因此,这样的层状结构和液晶高分子在取向后形成的条带结构不同,后者在宏观上大分子链是取向的。在胆甾型液晶相中,分子的取向方向沿垂直于矢量方向的螺旋轴旋转,因此,在 TEM 观察时,大分子胆甾型液晶相中出现周期性层状结构应该与胆甾相中分子取向方向周期性变化相关。但是,光引发聚合得到的复合物是一个均相的体系,因为在聚合过程中相分离得到了充分的抑制,在 DSC 测定中只出现一个 T_g 。因此,在透射显微镜观察中复合物薄片呈现出的反差的来源是什么呢? 周期性的层状结构是否代表了大分子胆甾型液晶相的形态结构特征? 为回答上述问题,对超薄切片的复合物样品进行 TEM 观察的同时,也利用低压扫描电子显微

镜 (LVSEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对其表面进行观察

从 LVSEM 和 AFM 观察到的复合物薄膜的表面形貌与在 TEM 中观察到的形态相同, 即均呈现出周期性的层状结构^[16, 17]。因此, 周期性的层状结构反映出了具有胆甾型液晶相结构的复合物薄膜的形态。LVSEM 和 AFM 观察到的反差来源于材料表面的起伏。因此, LVSEM 和 AFM 的观察结果表明是复合物薄膜厚度周期性的变化使在 TEM 观察中出现反差。但是, 在具有胆甾型液晶相结构的复合物的自由表面, 即没有被切的表面, 在 LVSEM 观察中并没有看到周期性的层状结构。这表明层状结构很可能是在进行超薄切片过程中产生的。在从胆甾型液晶溶液中浇注出的纤维素衍生物膜中, 通过 TEM 也观察到周期性的层状结构^[18]。

然而, 具有各向同性结构的复合物薄膜在 TEM、LVSEM 和 AFM 观察中, 均没有出现周期性的层状结构。这表明层状结构的出现是与胆甾型液晶相的存在相对应的。在具有胆甾型液晶相结构的复合物被超薄切片的过程时, 由于胆甾相中分子取向方向的周期性变化, 材料会产生非均匀性的形变。形变的程度依赖于在胆甾相中局部分子的取向方向, 即随着大分子链取向方向的变化而周期性的变化。在大分子链垂直于刀口和平行于刀口时, 局部的形变就会从最大变到最小, 薄膜的厚度也会从大变到小。因此, 复合物呈现出的这种周期性的层状结构反映了胆甾相中大分子链的取向方向的变化。当复合物具有各向同性结构时, 在超薄切片过程中产生的形变也是各向同性的, 即均一的, 在 TEM、LVSEM 和 AFM 观察中就不会呈现出周期性的层状结构。

在液晶溶液中利用偏光显微镜观察到的许多液晶相织构也在复合物中观察到, 如指纹结构, 盘状的螺纹形态^[6]等。因此, 电子显微镜观察到的形态反映出了大分子胆甾型液晶相的结构特征。如果是在液晶相形成的初期, 可以看到

液晶相区分散在各向同性相区中。此时液晶相区呈现出螺旋环状的形态, 与在胆甾型液晶溶液中观察到的具有同心或螺旋环的圆盘织构相似。这表明在大分子胆甾型液晶相形成的初期, 除了大分子链呈螺旋状的堆积以外, 取向微区还形成一种螺旋状的形态。在 TEM 和 LVSEM 观察中还可以发现, 具有胆甾型液晶相结构的复合物内部存在许多缺陷结构, 如强度为 1/2 的向错结构。在许多情况下还可以观察到由两个向错组成的向错对和由许多向错和向错对组成的向错群^[19]。液晶相的反转壁也在具有胆甾相结构的复合物中观察到。层状结构在反转壁两侧都非常清晰。但是, 层的排列方向在反转壁两侧发生突变, 表明胆甾相螺旋结构的轴向发生了突变。从层排列方向的改变说明大分子胆甾型液晶相中螺旋结构的轴向在通过反转壁时, 可以在观察的平面内或平面外旋转任意角度。

4 小结

1 纤维素衍生物大分子胆甾型液晶溶液中液晶相呈现出多种织态结构, 并随溶液浓度和温度的改变而改变。

2 在 (E-EC)C/AA 胆甾型液晶溶液中, AA 可以通过光引发快速聚合, 得到具有胆甾相结构或各向同性相结构的 (E-EC)C/PAA 复合物。控制聚合反应条件, 可以将胆甾相的结构特征及胆甾型液晶态的性能较好地保存在复合物中。

3 大分子胆甾型液晶相呈现出周期性的层状结构, 反映出大分子链在胆甾型液晶相中取向方向的周期性变化。层与层之间的距离, 即层状结构的周期等于胆甾相的二分之一螺距。在大分子胆甾型液晶相形成的初期, 液晶微区呈现出螺旋状的形态, 而且, 在液晶相区中存在各种缺陷结构。

致谢 本工作得到了国家基础性重大关键项目 (攀登计划) — 高分子凝聚态基本物理问题研究和国家自然科学基金项目的资助, 特此表示感谢。

5 参考文献

- Gray D G. Appl Polym Symp, 1983, 37 179
- Nishio Y, Yamana T, Takahashi S. J Polym Sci, Polym Phys, Ed, 1985, 223 1043
- Kozakiewicz J J. J Appl Polym Sci, 1987, 34 1109
- 黄勇, 陈鸣才, 李历生. 化学学报, 1988, 46 367
- Huang Y, Chen M C, Li L S. Chin J Polym Sci, 1989, 7 340
- Jiang S H, Huang Y. J Appl Polym Sci, 1993, 50 607
- Huang Y. J Macromol Sci, Phys, 1989, B28 131
- Huang Y, Wu B K, Jiang S H. Mol Cryst Liq Cryst, 1990, 188 177
- De Vries A. Acta Crystallogr, 1951, 4 219
- Jiang S H, Huang Y. J Appl Polym Sci, 1993, 49 125
- Huang Y, Jiang S H. Liquid Crystalline Polymers, Edited by C Carfagna, PERGAMON, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1994, 189
- Flory P J. Macromolecules, 1978, 11 139
- 王新久. 物理, 1991, 19 685
- Jiang S H, Huang Y, Shen J R. J Appl Polym Sci, 1995, 57 493
- Huang Y, Jiang S H. Polym Bull, 1992, 27 535
- Huang Y, Loos J, Yang Y Q, Petermann J. J Polym Sci Polym Phys Ed, in press
- Huang Y, Yang Y Q, Petermann J. Polymer, in press
- Gasson J, Revol J F, Ritcey A M, Gray D G. Biopolym, 1988, 27 1999
- Huang Y, Shen J R. Liq Cryst, 1995, 19 313

Ehtyl-cyanoethy Cellulose/Polyacrylic Acid Composites and the Morphology and Structure of Macromolecular Cholesteric Liquid Crystals

Huang Yong

(Laboratory of Cellulose & Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 1122, Guangzhou 510650)

Summary Liquid crystalline behavior and mesophase textures of ethyl-cyanoethyl cellulose/acrylic acid liquid crystalline solutions, the polymerization of acrylic acid in the liquid crystalline solutions and the variation of the structure during the polymerization were reviewed in this paper. The relationship between the properties and the structures of the composites, and the structural features of macromolecular cholesteric liquid crystals were also discussed.

Key words Macromolecular cholesteric liquid crystals, Lyotropic liquid crystals, Ethylcyanoethyl cellulose, Morphology and structure

(上接第 50页)

The Free Radical Copolymerization of Styrene-Maleic Anhydride (I) The Charge Transfer Complex of Styrene and Maleic Anhydride

Dong Yuping, Feng Linxian, Yang Shilin

(Department of Macromolecular Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Summary This article reviews the charge transfer complex between styrene and maleic anhydride, and molecular structure of the complex.

Key words Styrene, Maleic anhydride, Charge transfer complex