

用条带装饰技术研究乙基纤维素溶致液晶结构*

董炎明 张世英

【摘要】 本文将乙基纤维素(简称 EC)-乙酸、EC-间甲酚溶液膜在液晶态下长时间静置(即所谓“退火”),在非取向膜中得到条带装饰的丝状向列结构,用偏光显微镜观察到向错强度 $S=1/2$ 和 $-1/2$ 的线头,以及 Neel 微区壁. 在取向膜中直接观察到锯齿形微纤的形态. 这些实验结果与热致液晶聚芳酯类似,说明 EC 溶致液晶在一定条件下存在向列态.

主题词 乙基纤维素;溶致液晶;退火;向列相;条带结构;向错

分类号 O631.13

条带装饰技术已用来研究热致性聚芳酯向列液晶的结构. 所谓条带装饰技术是指光学结构在退火后出现了条带结构(banded texture)叠加在原光学结构上的图形. 由于条带中微纤内的分子方向是基本垂直于条带的,因而根据条带组成的图形,可以直观地解释原结构中微区和向错附近分子指向矢的分布. 这是近年来在液晶结构研究中的一项有价值的显微技术. 条带结构通常是在受剪切力作用后的取向膜中出现的. 但是聚芳酯的所谓“非取向膜”在液晶温区下退火往往也会产生条带结构^[1]. 因为实际上非取向膜的制作过程中熔体受压而流动也会存在内应力,退火使内应力释放而导致条带结构的产生. 另一方面,将已经有条带结构的取向膜退火,会使条带内微纤显而易见^[2],这是由于微纤内分子排列完善性提高而增加反差. 也就是说聚芳酯非取向膜和取向膜经退火后得到两种不同的结果,前者是条带装饰的向列结构(如丝状、纹影状等),后者则是微纤装饰的条带结构.

溶致液晶还未见到这方面的研究. 本文将乙基纤维素溶致液晶体系也进行了相似的“退火”处理. 虽然这种退火只是在室温下长时间静置,但由于它处于临界温度和临界浓度以上,所以是在液晶态下的处理. 结果发现也得到与上述聚芳酯退火有非常类似的两种不同形态.

1 实验部分

1.1 材料

乙基纤维素:昆山市年沙化工厂. 用粘度法在苯溶液中 25 °C 下测得数均分子量为 9.4×10^3 . 计算公式引用 Moore^[3]的工作.

$$[\eta] = 2.92 \times 10^{-4} \cdot Mn^{0.81}$$

用 Perkin Elmer 公司 2400 CHN 元素分析仪测得取代度为 2.13.

冰乙酸:C. P. 湖南试剂厂;间甲酚:C. P 上海亭新化工厂

1.2 仪器

光学显微镜:OLYMPUS BHT(自配偏振镜)

* 国家教育委员会留学人员资助项目
作者单位:厦门大学化学系,厦门,361005
收稿日期:1994-05-19

1.3 样品制备

(1) 溶液的配制:

按 50% 重量百分比浓度配制乙基纤维素的各溶剂的溶液, 隔天搅拌 1 次, 3 天后使用. 用显微镜方法测得 EC-间甲酚和 EC-乙酸两种溶液在室温 (30 °C) 时的临界浓度分别为 30% 和 36%.

(2) 非取向膜:

放少量溶液于盖玻片和载玻片之间, 用手垂直施压使溶液流平. 将制得的溶液膜于室温 (30 °C) 静置 (即所谓“退火”) 10 天后使用. 虽然长时间静置会使溶液膜的实际浓度有所增加, 但仍是处于液晶态下的处理.

(3) 取向膜:

放少量溶液于盖玻片和载玻片间, 用力往一个方向推压以取得剪切取向膜. 同样也在室温 (30 °C) 静置“退火”10 天后使用.

2 结果与讨论

2.1 非取向膜

众所周知, 纤维素衍生物形成的液晶态绝大多数是胆甾型的^[4-6]. 乙基纤维素就能形成典型的指纹状胆甾结构. 但这并不意味着纤维素衍生物在任何场合下都形成胆甾结构. 本文观察到乙基纤维形成的向列型丝状结构. 图 1 是经退火后的 EC-乙酸溶液非取向膜中有条带装饰的丝状结构. 图中黑的丝状物将向列相分为若干微区, 这些丝是明显的线向错. 微区内条带有较统一的取向, 说明微区内分子的取向基本一致. 尽管没有特意朝某一方向剪切取向, 但由于溶液流动时的应力, 形成的条带基本上是与流动方向垂直的, 在样品边缘处看得特别清楚. 条带



图 1 50% EC-乙酸溶液非取向膜中的条带装饰的丝状结构照片 (正交偏光 9460X)

在退火前就已存在, 由于 50% 的浓溶液的高粘度允许长时间的室温静置退火处理而不使条带发生明显松弛, 相反观察到条带反差进一步增加, 这些规整的条带装饰在向列丝状结构上, 从而可以进行下面进一步的研究.

2.1.1 线向错的强度 在 EC 溶致液晶的丝状结构中向错线的强度可以通过向错线头部 (即图 1 中丝状物的端部) 的分子指向矢图来分析. 线头可以看成是个点向错. 图 2(a) 和 (b) 是两类不同强度的线头. 由于条带装饰在线头周围, 因而可以方便地通过分析条带组成的图形而判断出分子指向矢图, 同时确定其所代表的向错强度. 图 2(a) 对应于 $S = +1/2$ 的向错, 而图 2(b) 是 $S = -1/2$ 的向错. 聚合物液晶一般常出现 $S = \pm 1/2$ 的向错, 而强度为 ± 1 的向错较少见. 聚芳酯已报道了类似的情况^[7].

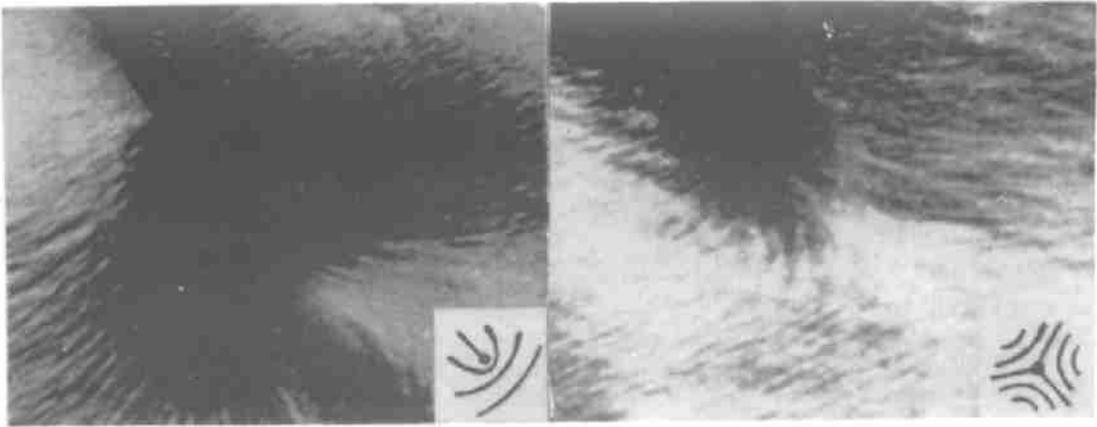
(a) $S = +1/2$ 的线头(814X)(b) $S = -1/2$ 的线头(1040X)

图2 50%EC-乙酸溶液非取向膜的丝状结构中,条带结构装饰了线头,正交偏光显微镜照片的右下角的小方块内是根据分子与条带垂直而绘出的分子指向矢图

2.1.2 微区壁周围的分子指向矢图 二维线向错和三维的微区壁(domain wall)在二维观察时是难以区分的,都看到丝状暗线,只不过后者多半更直,用非偏振光观察时暗线更粗.图3的暗线就更象是壁而不仅是二维平面上的向错线.在转动样品时,暗线始终存在,但两侧微区内的条带的明暗交替发生变化.壁左右两边微区的条带相当整齐,意味着分子有相当一致的择优取向,分子越过微区壁时取向发生了明显的转折,从而相邻两个微区的分子指向矢方向转了180度.这是典型的Neel微区壁,热致液晶聚芳酯也观察到这类微区壁^[7].从图4还可看出分子指向矢在微区壁转弯时角度变化是较突然的,整个变向区只有几微米宽.

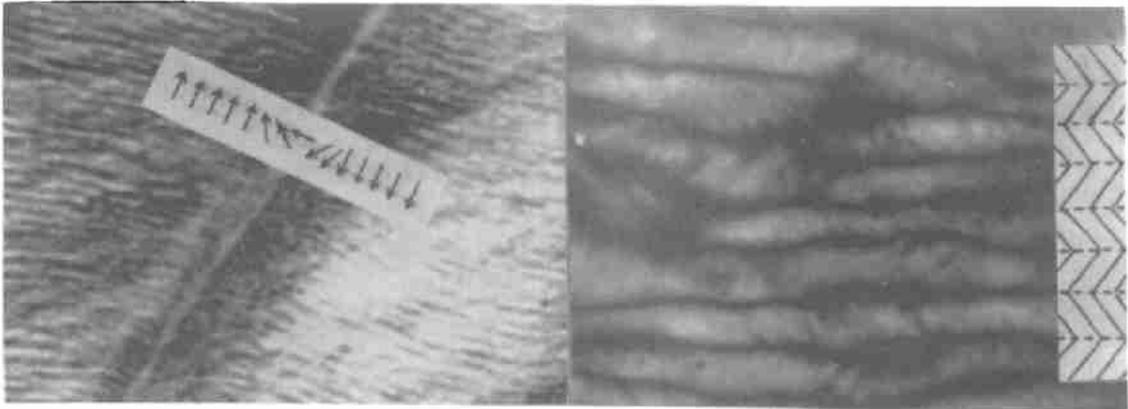


图3 50%EC-乙酸溶液非取向膜中微区壁的正交偏光显微镜照片(图中用箭头表示分子指向矢1040X)

图4 50%EC-间甲酚溶液取向膜中有微纤装饰的条带结构的正交偏光显微镜照片

剪切方向为垂直方向,图右的长方形是微纤形态的模型,虚线为微纤转折而出现向错线的位置(2600X)

2.2 取向膜

取向膜采用间甲酚溶液制备是由于EC-间甲酚溶液的条带宽度比较大,退火后易于观察内部的微纤形态.

从图4可以清楚地看到条带由微纤组成,微纤平均直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右,微纤在一个条带内的方向是一致的,总体上微纤呈锯齿形,微纤的方向与剪切方向的夹角约为 45° .这些结果与SEM揭示的聚芳酯条带内的微纤形态^[8],以及OM揭示的聚芳酯的微纤形态^[2]相似,与乙基氰乙基纤维素/尼龙1010/二氯乙酸液晶溶液中观察到的现象一致^[9].

3 结 语

退火成功地用于研究乙基纤维素的取向和非取向态结构,揭示了非取向结构中的向错和微区的分子指向矢分布,以及取向态结构中微纤的形态.这些结构都是向列结构.无论取向或非取向的EC溶致液晶膜在制样过程中实际上都存在应力,应力的松弛导致条带的产生,使原本应产生胆甾型结构的乙基纤维素溶液转变为向列结构(可以看成是应力诱导的胆甾——向列相转变).当然它只是亚稳态,只要进一步退火足够长时间令条带完全松弛,最终还是形成更为稳定的胆甾液晶结构.

参 考 文 献

- 1 陈寿羲.热致芳香共聚酯结晶形态的研究.第三届全国高分子液晶学术会议论文集,1991.72
- 2 Chen S, Jin Y, Hu S et al. Fibrillar structure in the oriented films of a thermotropic aromatic polyester. *Polymer communications*, 1987, 28: 209
- 3 Moore W R, Brown A M. Relationship between viscosity and molecular weight of ethyl cellulose. *J Appl Chem*, 1958, 8: 503
- 4 杨治中.纤维素及其衍生物液晶——具有应用经济价值的潜在高分子液晶. *化学通讯*, 1984, 1: 66
- 5 宫本武明, 山岸忠明.纤维素液晶(D). *功能高分子*, 1989, 38(4): 12
- 6 李新贵, 黄美荣.液晶纤维素及其衍生物的进展. *高分子通报*, 1990, 4: 213
- 7 董炎明, 邓红英.芳香聚酯B-N多种向列织物的形态研究. *高分子学报*, 1991, 5: 584
- 8 Windle A H, Dong Y, Lemmon T J et al. *Frontiers of macromolecular science*. London: Blackwell Scientific Publications, 1989. 343
- 9 黄勇, 蒋苏洪, 曾君.尼龙1010对乙基氰乙基纤维素液晶态的影响. *广州化学*, 1992, 2: 30

STUDIES ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE TEXTURE OF ETHYL CELLULOSE USING BANDED TEXTURE DECORATION TECHNIQUE

Dony Yanming Zhang Shiyong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

[Abstract] "Annealing" (i. e. treatment in liquid crystalline temperature region) studies of ethyl cellulose (EC)-acetic acid and EC-m-cresol solution films in mesophase were reported. In unoriented film, the nematic thread texture decorated by banded texture was obtained. The thread heads with disclination strength $S=1/2$ and $S=-1/2$ and Neel domain wall were observed by polarized microscopy. In oriented film, fibrils with zigzag form were observed directly in bands. These results were similar to the observation on thermotropic liquid crystalline polyester. They implied that nematic phase could present under some condition (e. g. stress) on lyotropic EC, although normal texture of EC is cholesteric fingerprint texture.

Subject words: ethyl cellulose, lyotropic liquid crystal, annealing, nematic, banded texture