

知识介绍

纤维素胆甾型液晶研究进展

薛 岚, 银 鹏, 徐 杰, 郭 斌*

(南京林业大学理学院化学与材料系, 南京 210037)

摘要: 主要介绍了近年来在纤维素胆甾型液晶领域的研究进展, 包括其制备、形成机理、织构特性及其影响因素等方面。

关键词: 纤维素; 胆甾型液晶; 织构; 应用

引言

纤维素是一种来源丰富、价廉、可再生、可降解、可生物相容的天然高分子材料。纤维素液晶是具有独特优点的纤维素功能材料之一, 主要有溶致和热致性液晶^[1]。由于液晶高分子的特征有序性, 将赋予材料特有的高取向性、光学性质、熔体和溶液的低粘性、剪切变稀性和良好加工性。因此, 纤维素液晶材料在超高强度纤维、光电功能材料、膜分离材料和液晶复合材料^[2~4]等方面都具有潜在的应用前景。

自 1976 年 Gray 等^[5]首次报道羟丙基纤维素在水溶液中可形成胆甾型液晶相后, 有关纤维素及其衍生物液晶的研究便十分活跃^[3, 6~18]。研究表明, 纤维素及其绝大多数衍生物在适当的溶剂中都可以形成胆甾型液晶态。胆甾型液晶由于具有特殊的螺旋结构, 其突出的光学性质表现为选择性反射、强的旋光性、圆二色性等。这些特点有望开拓纤维素功能材料在光学及光电子材料领域中的应用。本文主要系统介绍了近年来在纤维素胆甾型液晶领域的研究进展, 包括制备、形成机理、织构特性及其影响因素等方面。

1 纤维素液晶

纤维素基本的化学结构, 见图 1。由于 β -1-4-*D* 糖苷键的存在, 使得相邻两环之间可以形成氢键, 糖苷键的氧原子与相邻环上的 C-3 羟基上的氢原子形成氢键。同时, 氢键的形成使糖苷键不能自由旋转。因此, 纤维素链变得僵硬。同理, 相邻的纤维素链也可以紧密结合形成有序结晶区。氢键的形成也使纤维素不易溶解在一般的溶剂中, 但一些酸可以破坏分子内氢键^[19]。

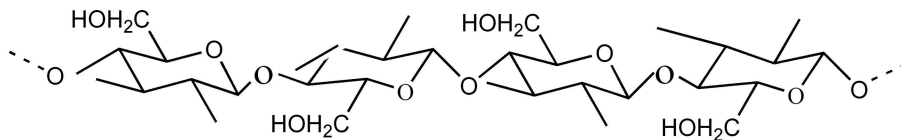


图 1 纤维素的化学结构

Figure 1 The structure of cellulose

1953 年, 就有报道^[20]用强酸水解的方法得到纤维素晶体的电中性水溶液悬浮液, 并首次得到纤维素

收稿: 2010-09-07; 修回: 2010-11-25;

基金项目: 国家自然科学基金(资助项目 NO. 20904022);

作者简介: 薛岚(1987—), 女, 江苏江阴人, 材料专业硕士研究生, 研究方向为天然高分子材料;

* 通讯联系人, gbm@ustc.edu 或 gbm@njfu.com.cn.

纳米晶体电镜图。1959年, Marchessault^[21]用此方法制备了纤维素和甲壳素的胶状晶体悬浮液。在电镜下观察,两种晶体呈现棒状。偏光显微镜下,在缓慢挥发溶剂的过程中,这些长棒状的晶体出现消光性双折射,即存在一个临界浓度。此时,胶体出现液晶性质的临界浓度为13%~15%,在加入盐类电解质后,该值更大^[21]。近年来, Gray 和 Araki 领导的研究小组分别对这种酸水解条件下形成的纤维素液晶开展了系统的研究。

2 纤维素液晶的制备及其影响因素

2.1 纤维素悬浮液的制备

纤维素悬浮液的制备的一般步骤^[12,13,17,21,22]: 酸水解——加水终止反应——离心去酸——渗析至 pH 值为一常数。

酸水解的机理^[19,23]: 纤维素大分子中的 β -1,4-苷键是一种缩醛键,对酸特别敏感,结晶度低的无定型区的糖苷键较结晶度高的结晶区易受到 H_3O^+ 的水解而断裂(见图2),最终释放单独的晶体(见图3)。水解纤维素原料最常用的酸是盐酸、硫酸。

事实上^[22],用硫酸进行水解时,硫酸与纤维素晶体表面上的 $-CH_2-OH$ 发生反应,形成硫酸酯,表面10%的脱水葡萄糖单元含有硫酸盐基团。而在用盐酸水解之后在用硫酸酯化的纤维素晶体表面的硫酸盐含量仅为其的三分之一。

2.2 影响因素

纤维素原料的类型,酸的类型、酸的浓度、水解时间和温度等制备条件对最终水解产物棒状颗粒,悬浮液的性质起着决定性作用^[11,17,23]。

通过酸水解来获得天然纤维素悬浮液的原料有一系列,包括细菌纤维素,棉花,藻类,被囊动物纤维,木材纸浆等。水解后的棒状颗粒的尺寸、形状等性质由提供的纤维素原料来决定。通常高结晶度的原料水解后的颗粒尺寸较大,反之则小。见表1。

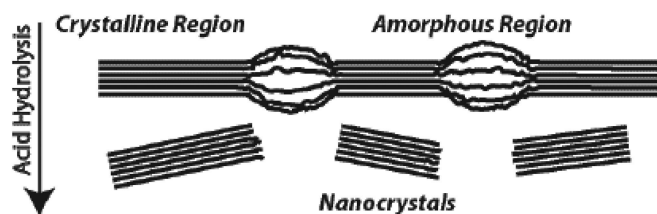


图2 酸水解^[23]

Figure 2 Acid hydrolysis



图3 微晶纤维素 TEM 图^[24]

Figure 3 TEM micrographs of microcrystallites of cellulose

表1 各类纤维素原料的纳米纤维素的尺寸^[17]

Table 1 Dimensions of cellulose nanocrystals from various sources

纤维素类型	长度	横截面
被囊类	100nm~几微米	10~20nm
细菌	100nm~几微米	5~10nm 或 30~50nm
藻类	>1000nm	10~20nm
棉花	200~350nm	5nm
木材	100~300nm	3~5nm

Dong 等^[11]采用硫酸对滤纸纤维素进行水解,在避免完全水解成葡萄糖的硫酸最佳反应浓度60%~

70%中取值 64%条件下,研究了一系列反应温度,时间对颗粒尺寸、表面硫酸盐含量和悬浮液表观颜色、黏度、产量、有无有序相形成等性质的影响。研究发现,随着实验温度的增加($26^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$),悬浮液的表观颜色从白色逐渐加深至黑色,黏度逐渐增加,而产量逐渐减少,从 89.8% (w/v) 降至 48.1%。在 45°C 时,悬浮液性质最佳。固定反应温度,随着反应时间的增加,水解得到的棒状颗粒的尺寸逐渐减小,表面所带的电荷增加,两者分别从 10min 时 390nm 和 0.30% 变化至 240min 时的 177nm 和 0.62%;水解反应时间的增加在降低尺寸的同时,也会使棒状颗粒长度的多分散性降低^[11,17]。

另外,Stphanie 等^[17]研究了不同的酸质比(8.75mL/1g, 17.5mL/1g)对颗粒和悬浮液性质的比较。在其它条件相同的情况下,高的酸质比可以降低棒状颗粒的长度及长度上的多分散性。相较于 8.75mL/1g 的酸质比,17.5mL/1g 的酸质比在 45min 的反应时间下,颗粒长度下降了 12.5%。

不同酸类型影响纤维素悬浮液的性质。硫酸、盐酸、磷酸等都可对纤维素原料进行水解反应。用电导率滴定法和 X 射线荧光分析法分别测定表面酸性基团含量和硫酸盐含量^[12,19];盐酸水解后的纤维素棒状颗粒带有最少的表面电荷,而经过硫酸水解后的纤维素棒状颗粒会因为表面羟基基团的酯化而带上硫酸盐基团,因此能够稳定的悬浮。也有采用在盐酸水解之后再经硫酸水解制备纤维素悬浮液^[13]。经不同酸水解的相同原料的悬浮液在黏度上也有差异,Araki^[12]等比较了用盐酸水解、盐酸水解后用硫酸酯化(40°C 2h, 60°C 2h),硫酸水解的四组样品的黏度。虽然在颗粒表观尺寸上四者近似,但是黏度区别很大。黏度随着酯化程度而降低,原因是因酯化后在颗粒表面上接枝上了硫酸盐。表面电荷诱导了盐酸水解的无表面电荷的纤维素棒状颗粒聚集体的分散,从而使得黏度下降,四者表面含硫量(mmol/kg)分别为 2、240、101、158。

Daniel 等^[25]优化了实验条件以制得快速、高产的稳定纳米纤维素水相胶状悬浮液。在硫酸浓度为 63.5%(w/w)时,在反应两个小时后可以制得长在 200~400nm 之间,宽小于 10nm,产量约为纤维素原料 30%的纳米纤维素。

3 纤维素胆甾型液晶

在发现纤维素悬浮液能够形成液晶的几十年后,Revol 等^[6]才发现纤维素可以形成稳定的胆甾型(cholesteric 或称手征向列型 chiral nematic)液晶。这类液晶具有螺旋结构,其分子分层排列,分子躺在层中,层与层平行,在每层中分子像向列相一样彼此倾向与某一方向平行排列,这个方向就是指向矢。

3.1 相分离及其影响因素

3.1.1 相分离 对于溶致液晶,存在一个临界浓度 C_1^* ,在溶液浓度大于 C_1^* 时,各向异性的液晶相开始出现。当溶液浓度大于 C_1^* ,小于 C_2^* 的一段浓度区间内,各向异性的液晶相和各向同性相共存,形成处于平衡态的两相,即相分离。当溶液浓度大于某一临界浓度 C_2^* 后,溶液成为单一的各向异性相。相分离的出现也就意味着液晶相的出现。

通过使酸水解后得到的浓度较小的各向同性悬浮液在室温下进行水分的挥发来逐步增加悬浮液浓度,可以观察到各向同性相和各向异性相的分离——相分离,见图 4。尺寸小的棒状颗粒处于上层的各向同性相中,尺寸大的棒状颗粒处于下层的各向异性中^[11]。

3.1.2 影响因素 美国物理学家 Onsager 最先对高度非等轴颗粒的相分离思考,他预测,对于电中性长为 L 、直径为 D 的刚棒状颗粒而言,有序相形成时的临界浓度仅取决于棒状颗粒的长径比, L/D 。然而,对于带电的颗粒,静电作用在体系的自由能上起了很大的作用。Onsager 的理论不能很精确的预测相分离^[7]。Stroobants、Lekkerkerker 和 Odijk (SLO)等提出了一些关于棒状聚电解质相分离的理论。在 Onsager 的理论的基础上进行了修改,引入了两个因素,由静电排斥产生的扭转因素和有效直径的增加。指出体系在外加一价电解质后,静电对相分离的作用会加倍。首先,有效直径的增加会增加自由能;其次,静电排斥倾向于在颗粒的垂直方向上取



图 4 相分离^[13]

Figure 4 Phase separation

向,这看起来就像是棒状之间的扭转,它被度量成扭转因素^[7]。

由于纤维素表面的羟基在水解过程中与硫酸基团反应,水解之后的棒状微晶纤维素具有聚电解质的性质。棒状颗粒聚电解质的相分离很大程度上取决于制备条件和颗粒的性质^[11]。棒状聚电解质的空间排斥、静电排斥、水合作用、疏水作用等粒子间的相互作用共同影响着相分离。任何一种力的改变都会使两相平衡的改变^[8]。

3.1.2.1 悬浮液本身对相分离的影响 对于悬浮液本身,颗粒性质对相分离起着重要的作用。不同原料制得的微晶纤维素棒状颗粒在长度上都存在多分散性^[11,17,19],即尺寸宽分布。可能的原因是非晶区的随机分布,纤维素链的堆积结构,酸水解的条件和水解时反应点的随机性。通常情况下,水解反应之后得到的悬浮液中棒状颗粒尺寸越小,尺寸分布越窄,在水分挥发来提高溶液浓度的过程中相分离越晚出现,也就是说液晶相形成的临界浓度越高^[17]。

Bai 等^[26]采用一种特殊的离心技术用于制得窄分布的纳米纤维素晶体,Lima 等^[27]利用梯度超速离心法也实现了被囊动物纤维素棒状颗粒的分级。

另外,超声波震荡也会影响相分离。在悬浮液浓度一定时,随着超声波震荡时间的增加,各向异性相的体积逐渐减小。相同震荡时间下,各向异性相随悬浮液总体浓度增加而线性增加^[12]。

3.1.2.2 外加物质对相分离的影响 Dong 等^[7]研究发现酸水解制得的纤维素悬浮液的相分离是一个与纤维素晶体浓度和外加电解质(HCl、NaCl、KCl)浓度有关的函数。他指出,颗粒的几何尺寸和离子强度是决定相分离的两个重要的因素。当增加悬浮液的浓度或是增加离子强度时,共存的两相中的浓度都增加,但是各向异性相中胆甾相的螺距减小。对于一个两相试样,在一个固定的浓度下,增加外加电解质的量使各向异性形成的临界浓度减小,但是共存的两相的浓度都会微小增加。随后,Dong 等^[8]又系统地分析了反离子对带电棒状纤维素悬浮液相分离的影响。研究了一价的无机反离子(H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+)、弱有机反离子、强有机反离子三个系列反离子对相分离的影响。实验数据表明,一价无机反离子相分离的趋势大小为 $S-H > S-Na > S-K > S-Cs$ 。一价弱有机反离子相分离趋势为 $S-NH_4 > S-Tri-MA > S-Tri-EA$,对于一价的强有机反离子,相分离的趋势会随着有机链的增长而降低,趋势大小为 $S-TMA > S-TEA \approx S-TBA > S-TPA$ 。二价反离子 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等对相分离的影响^[8]比一价离子更加敏感。

Candanedo 等^[28]发现染料分子也可以诱导相分离的发生,其作用是使在已出现的各向异性相中发生进一步诱导,再次出现两相分离。对于天然纤维素,无论是在宏观状态还是在胶体状态都能够在外加电场中取向,同时在电场中还能诱导两相提前出现^[18]。

Edgar 等^[16]在纳米纤维素悬浮液中加入葡聚糖观察悬浮液的相变化。当葡萄糖加入各向同性的纤维素悬浮液中时,不会引发两相的分离;当加入到两相悬浮液中时,葡萄糖更倾向与进入各向同性相中;当加入到完全各向异性相中时,会引发葡萄糖富集的各向同性相和葡萄糖很少的各向异性相的相分离。在手征向列相中加入葡萄糖会使液晶结构中的缺陷更明显。

3.2 纤维素胆甾型液晶的特性

取相分离后在下层的各向异性相于偏光显微镜下,最常观察到平面织构或是指纹织构胆甾型液晶。平面织构^[29]中(见图5),螺旋轴垂直于基片,大分子链所在的分子层则与它平行。指纹织构^[29]中(见图6),螺旋轴平行与基片,大分子链所在的分子层则与它垂直。这两中织构的出现与液晶盒的边界条件有关^[30]。一般通过基片面垂直取向处理,使有利于形成如指纹织构一类的焦锥排列。基片面平行取向处理有利于形成平面排列,形成平面织构。

带电棒状颗粒出现这种手征向列相有序排列的原因可能是:(1)微晶的几何螺旋扭转;(2)表面电荷的螺旋分布^[15]。Araki 等^[15]用既能够形成向列相又能够形成手征向列相液晶的细菌纤维素,在未加入电解质时呈非手征向列相来说明颗粒的几何扭转是形成手征序的起因。

平面织构由于布拉格反射会出现虹彩色^[19]。根据布拉格公式: $\lambda = nP \sin \phi$, λ 为反射光波长, ϕ 为入射角, n 为平均折射率, P 为螺距。随着入射角的变化会出现不同的反射光波长,因此,观察到颜色变化^[31]。另外,螺距的变化也会改变反射光的波长。通过加入盐类可以增加离子强度使螺距减小^[7]或是增加浓度

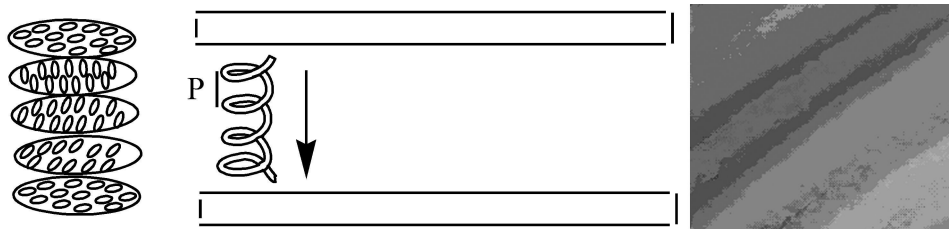
图 5 (a) 平面织构中纤维素大分子的排列, (b) 平面织构^[19]

Figure 5 (a) The arrangement of cellulose molecules in graphic texture, (b) cellulose graphic texture

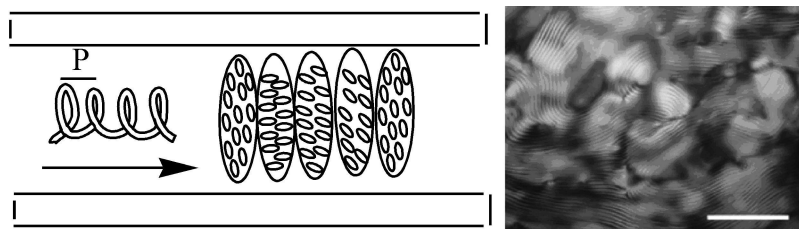
图 6 (a) 指纹织构中纤维素大分子的排列, (b) 指纹织构^[17]

Figure 6 (a) The arrangement of cellulose molecules in fingerprint texture, (b) fingerprint texture

也可以达到使螺距减小的效果^[29]。由此, 可以通过改变控制影响螺距的因素来改变螺距的大小, 从而来调制在红外区、可见光区、紫外光区选择吸收光, 利用这一特性可以制得选择性吸收光的纤维素薄膜^[31,32]。对于指纹织构, 能够在显微镜下观察到螺距并能够用标尺直接进行测量。利用胆甾相的这一特性, 还可以制成安全油墨等。

螺距变化受到多种因素影响。棒状颗粒长度的减小和浓度的增加会使螺距减小^[17], 由于长的棒状更倾向于非扭转排列。当离子强度减小时, 螺距也会增大^[7]。

另外, 在外加条件的作用下, 如电场、磁场、剪切条件下, 织构会发生改变。在磁场作用下^[22,33,34], 胆甾相液晶的指纹织构被取向, 但其胆甾相结构得到了保持, 其螺旋轴方向取向于平行磁场排列。在剪切条件下, 随着剪切速率的增加, 微纤的方向从手征向列相转变为向列相^[34]。

用硫酸水解后得到的悬浮液进行冷干, 然后用超声波震荡使其重新分散在有机极性溶剂 DMSO、DMF 中^[35], 也能够形成有序相并且观察到双折射现象, 通过室温挥发溶剂或是真空干燥都可以成膜。

3.3 接枝改性对纤维素胆甾型液晶的影响

对酸水解的纤维素进行表面接枝改性, 可以提高纳米纤维素与其它材料的相容性。接枝改性后的纤维素会对其形成的液晶相产生影响。用聚乙烯醇接枝后依然能够相分离并形成手征向列中间相, 但是减少了指纹织构的间距^[36]。硫酸水解的可自发形成手征向列相液晶的纳米纤维素棒状经冷干处理后用聚苯乙烯接枝, 得到的改性纳米纤维素即可以形成热致液晶, 又可以形成溶致液晶^[37]。

4 结束语

加强纤维素资源的开发和利用, 是当前纤维素科学研究发展的目标和趋势, 也是 21 世纪国民经济可持续发展的需要。纤维素胆甾型液晶以其独有的特点开辟了纤维素高附加值利用的一个新的发展方向, 因此, 深入研究纤维素胆甾型液晶的相转变、形成机理、织构与性能之间的联系, 是今后一段时间该领域研究的重点; 同时, 这些工作将有利于进一步拓宽其应用领域, 包括显色薄膜制备、生物医学检测、光信息存储、显示材料和防伪材料等诸多方面。

参考文献:

- [1] 王蕙芳. 中国塑料, 1999, 13(9):20.
- [2] Wang L G, Huang Y. Macromolecules, 2000, 33(19):7062~7065.

- [3] Wang L G, Huang Y. *Macromolecules*, 2002, 35(8);3111~3116.
- [4] Wang L G, Huang Y. *Macromolecules*, 2004, 37(2);303~309.
- [5] Werbowyj R S, Gray D G. *Mol Cryst Liq Lett*, 1976, 34;97.
- [6] Revol J F, Bradford H, Giasson J, Marchessault R H, Gray D G. *Int J Biol Macromol*, 1992, 14;170~172.
- [7] Dong X M, Kimura T, Revol J F, Gray D G. *Langmuir*, 1996, 12; 2076~2082.
- [8] Dong X M, Gray D G. *Langmuir*, 1997, 13; 2404~2409.
- [9] Orts W J, Godbout L, Marchessault, Revol J F. *Macromolecules*, 1998, 31;5717~5725.
- [10] Kryszewski M, Wojciechowski P. *Polym Adv Technol*, 1998, 9;654~658.
- [11] Dong X M, Revol J F, Gray D G. *Cellulose*, 1998, 5;19~32.
- [12] Araki J, Wada M, Kuga S, Okano T. *J Wood Sci*, 1999, 45;258~261.
- [13] Araki J, Wada M, Kuga S, Okano T. *Langmuir*, 2000, 16; 2413~2415.
- [14] Heux L, Chauve G, Bonini C. *Langmuir*, 2000, 16; 8210~8212.
- [15] Araki J, Kuga S. *Langmuir*, 2001, 17;4493~4496.
- [16] Edgar C D, Gray D G. *Macromolecules*, 2002, 35;7400~7406.
- [17] Candanedo S B, Roman M, Gray D G. *Biomacromolecules*, 2005, 6;1048~1054.
- [18] Bordel D, Putaux J L, Heux L. *Langmuir*, 2006, 22; 4899~4901.
- [19] Lima M. M, Borsali R. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25;771~787.
- [20] Mukherjee S M, Woods H J. *Biochim and Biophys Acta*, 1953, 10;499~511.
- [21] Marchessault R H, Morehead F F, Walter N M. *Nature*, 1959, 184; 632~633.
- [22] Fleming K, Gray D G, Matthews S. *Chem Eur J*, 2001, 7;1831~1835.
- [23] Oke I. *Studies by Undergraduate Researchers at Guelph*, Vol. 3, No. 2. Winter 2010, 77~80.
- [24] Kryszewski M, Wojciechowski P. *Polym Adv Technol*, 1998, 9;654~658.
- [25] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. *Cellulose*, 2006, 13; 171~180.
- [26] Bai W, Holbery J, Li K C. *Cellulose*, 2009, 16; 455~465.
- [27] Lima M. M, Borsali R. *Langmuir*, 2002, 18; 992.
- [28] Candanedo S B, Viet D, Gray D G. *Cellulose*, 2006, 13; 629~635.
- [29] 曾加, 黄勇. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16 (6);13~17.
- [30] 王林格, 黄勇. *纤维素科学与技术*, 2000, 8(3);1~5.
- [31] Edgar C D, Gray D G. *Cellulose*, 2001, 8; 5~12.
- [32] Revol J F, Godbout L, Gray D G. *USP*, 5629055, 1997.
- [33] 王林格, 黄勇. *高分子学报*, 2005, 3;476~480.
- [34] Orts W J. *Macromolecules*, 1998, 31;5717~5725.
- [35] Viet D, Candanedo S B, Gray D G. *Cellulose*, 2007, 14; 109~113.
- [36] Araki J, Wada M, Kuga S. *Langmuir*, 2001, 17; 21~27.
- [37] Yi J, Xu Q X, Zhang X F. *Polymer*, 2008, 49; 4406~4412.

Research Progress of Cellulose Cholesteric Liquid Crystal

XUE Lan, YIN Peng, XU Jie, GUO Bin*

(College of science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: This paper introduces the preparation of cellulose cholesteric liquid crystal by hydrolysis, the formation mechanism of phase separation, the texture and factors of liquid crystal and the applications.

Key words: Cellulose; Cholesteric liquid crystal; Texture; Application