

·研究简报·

磁场对乙基纤维素胆甾型液晶相的影响*

王林格¹ 黄 勇^{1,2**}

(¹ 中国科学院广州化学研究所 纤维素化学重点实验室 广州 510650)

(² 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

关键词 乙基纤维素, 胆甾相, 磁场, 磁化率各向异性

高分子胆甾型液晶相是一个在分子和液晶领域都引起广泛兴趣的课题, 不仅因为自然界中的多种生物大分子, 如纤维素, 多肽, DNA 等可以形成胆甾型液晶相; 而且由于胆甾相具有特殊的螺旋结构(如图 1 所示), 能产生一些特殊的光学性能^[1], 如强烈的旋光性, 圆二色性和选择性反射光性能等; 并带来相应的应用. 正是由于高分子胆甾相材料的性能和应用, 使得高分子胆甾相液晶的相态转变和结构变化也一直倍受关注. 由于液晶是各向异性的物质, 在外界电、磁场的作用下, 其分子排列会因其介电各向异性或磁化率各向异性的不同而发生变化.

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^[2]. 在磁场对纤维素物质的作用方面已有了一些研究和报道, Sugiyama 等利用强磁场对纤维素溶液膜中的微晶纤维素纤维进行了取向^[3]. Liepins 等研究了磁场对羟丙基纤维素材料的作用^[4], 发现其机械性能有所提高, 但可能由于所用磁场强度太小, 提高的幅度很小. 然而, 对纤维素胆甾相在磁场作用下的研究相对还较少. Revol 等报道了微晶纤维素形成的胆甾相在磁场作用下, 其胆甾相螺旋轴会转向平行于磁场方向排列, 其分子呈负的磁化率各向异性^[5]. 我们小组也对一种纤维素衍生物, 乙基氰乙基纤维素(E-CE)C 形成的胆甾相液晶溶液在磁场作用下的变化进行了详细的研究^[6,7]. 发现磁场作用的大小受(E-CE)C 的胆甾相溶液的浓度、螺距、表面张力等多种条件影响, 发现(E-CE)C 的磁化率各向异性也呈负性.

为了进一步探讨磁场对纤维素衍生物胆甾相

溶液的作用与其分子结构的关系, 本文选择了乙基纤维素(EC)的胆甾相液晶溶液进行磁场取向的研究. 选择 EC 纤维素衍生物的原因是 EC 和(E-CE)C 这两种纤维素衍生物的结构比较接近. (E-CE)C 在大分子链上同时具有乙基和氰乙基两种不同的取代基(氰乙基上的 CN 基是个强极性的基团, 它能在磁场中平行于磁场方向排列而使大分子产生相应的排列). EC 分子的取代基团只有乙基, 没有氰乙基取代基, 其大分子链结构如图 1 所示. 这样, 通过考察 EC 的胆甾相液晶溶液在强磁场作用下变化, 可以从分子结构上研究和讨论纤维素主链和取代基在纤维素衍生物被磁场取向时的贡献.

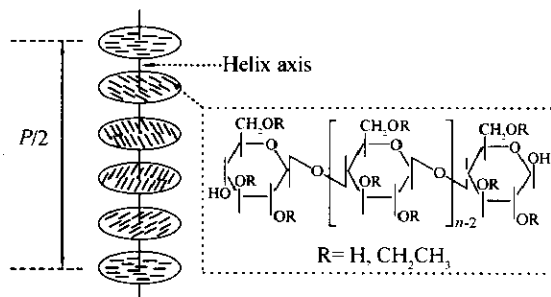


Fig. 1 Schematic arrangement of the molecules in the cholesteric structure and the molecular formula of EC

乙基纤维素由泸州化工厂生产提供, 乙基取代度为 2.1, 以聚苯乙烯为标样, 通过凝胶色谱(Waters 515-410, WATERS, USA)测得 EC 的数均分子量 $\bar{M}_n$ 为 9.8×10^4 , 重均分子量 $\bar{M}_w$ 为 1.8×10^5 . 二氯乙酸(DCA)为化学纯试剂. 室温下, 分别把一定量 EC 与 DCA 混合配成的液晶溶液, 然后在室温下放置 20 天左右以得到平衡均匀的

* 2004-10-26 收稿, 2004-12-20 修稿; 国家杰出青年基金(基金号 29925411)以及中国科学院纤维素化学重点实验室基金(基金号 LCLC-2003-142)资助项目; ** 通讯联系人

溶液.当 EC/DCA 溶液的浓度超过 25 wt% (质量分数)时,液晶相开始出现,并且随着溶液浓度的升高而呈现不同的织构,圆盘织构 (Disk-like texture)、指纹织构 (Fingerprint texture)、平面织构 (Planar texture)、油丝织构 (Oily streaks texture) 等.本次实验选用的是 29 wt% EC/DCA 液晶溶液,此时胆甾相液晶溶液呈现的是非常特征的指纹织构,并且其螺距较大,易于通过偏光显微镜 (Leitz, Orthoplan-POL, Germany) 直接观察磁场作用前后其形态和结构的变化.把 EC/DCA 溶液夹在盖玻片和载玻片之间形成长 15 mm,宽 7 mm,厚约 20 μm 的液膜,用固体石蜡把玻片的边缘密封,静置 3 天后将样品装入直径 1 cm 的核磁管内并放入 400 兆超导核磁共振谱仪 (DRX-400, Bruker, Germany) 的磁场 (强度为 9.4 T) 中 68 h 左右,磁场方向平行于玻璃基片长轴方向.样品取出后立刻通过偏光显微镜进行观察.

对 EC/DCA 溶液,当液晶相浓度超过临界浓度 (25 wt%) 时,胆甾相作为分散相开始出现在各向同性相中间,由于液晶相与各向同性相界面表面张力的作用,为达到能量上最小,此时液晶区通常为球形或圆形,呈现出圆盘织构.随着浓度的增加,圆形的液晶区会增大或相互聚集在一起.当 EC/DCA 溶液浓度为 29 wt% 时,胆甾相呈现为特征的指纹织构.在偏光显微镜下,可以看到一些周期性明暗相间的条纹.由于胆甾相中大分子链与

螺旋轴垂直,如图 1 所示,并在沿着螺旋轴方向上,相邻平面的分子链择优取向以一恒定的夹角连续扭转形成螺旋结构.这样在指纹织构中一个周期范围 (螺距) 内,大分子链的排列造成光学的周期性变化,形成明暗相间的条纹.螺旋轴的方向垂直于条纹方向 (即纤维素分子链的方向平行与条纹方向) 且平行于玻璃基片面;相邻两条纹的间距为螺距的二分之一. EC/DCA 指纹织构中的条纹方向 (螺旋轴方向) 在没有加磁场前是任意的,其螺距约为 3.3 μm ,如图 2 所示.在磁场作用后,可以观察到 EC/DCA 指纹织构没有被取向成向列相,周期性明暗相间的条纹仍然存在,但其排列方向已趋向一致,呈垂直于磁场方向排列,如图 3 所示.这说明 EC/DCA 胆甾相中螺旋轴的方向平行于磁场方向排列,即纤维素分子链的方向垂直于磁场方向排列.这与微晶纤维素^[5]和 (E-CE)C^[6,7]形成的胆甾相液晶的被磁场取向时的现象一致.

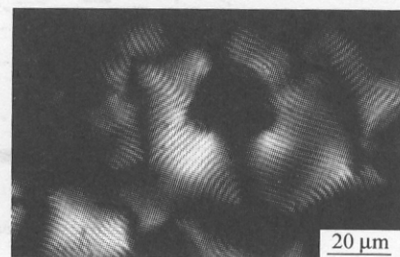


Fig. 2 Photomicrographs of the fingerprint texture of EC/DCA cholesteric solution

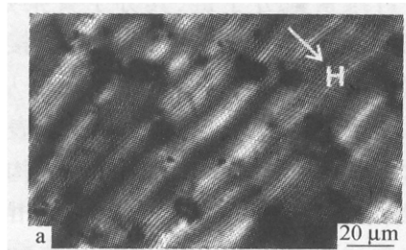


Fig. 3 Effect of magnetic field on the fingerprint texture of the EC/DCA cholesteric solution: micrographs of high (a) and low (b) magnification

在磁场移去后,被磁场取向的排列方向整齐均匀指纹织构会变的不稳定,将重新进行排列以达到稳定平衡的状态.在磁场刚除去时,指纹织构还比较整齐,如图 3 所示.随着松弛时间的增加,在指纹织构的边缘和缺陷处,分子先开始重新排列.大约 3 h 左右,整齐的指纹织构开始出现明显的不规则,如图 4(a) 所示.其后,整齐织构变得越来越松散,大约 1 天以后,指纹织构的变化稳定下来,如图 4(b) 所示.这说明大分子胆甾相结构在被外磁场取向后,其分子的松弛时间与小分子的

(几十秒以内)相比是非常长的.

根据液晶的弹性理论^[8],在磁场作用下,胆甾相液晶的自由能密度为 $G = G_0 + G_H$, G_0 为液晶分子的弹性能, G_H 为液晶分子受外磁场影响的磁能密度:

$$G_H = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \chi_{\parallel} (n \cdot H)^2 \quad (1)$$

式中,第一项是与指向矢 n 的方向无关的项,第二项是决定于 n 的方向的项,其中 $\chi_{\parallel} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, ($\parallel$ 与 $\perp$ 分别表示平行与垂直液晶分子指

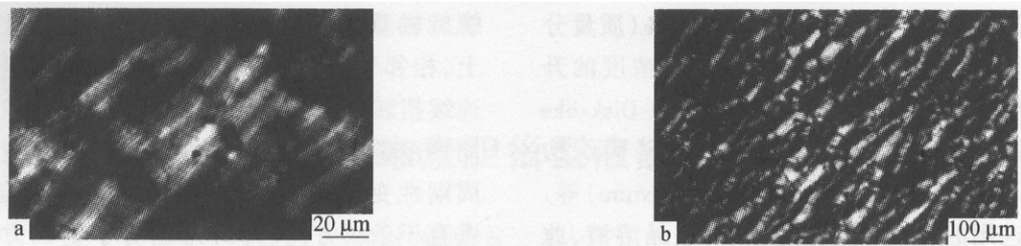


Fig. 4 Optical texture of EC/DCA cholesteric solution after removal of the magnetic field for (a) 3 h and (b) 24 h

向矢 n 的方向)是磁化率各向异性系数, H 表示磁场矢量. 当液晶处于平衡状态, 液晶分子稳定排列时, 自由能将达到最小值, 即自由能密度为最小值, 则磁能密度也要达到最小. 在磁场作用下, 如液晶分子的磁化率各向异性系数为正时 ($\chi_a > 0$), 由 (1) 式可知, 只有 n 与 H 平行 (液晶分子平行磁场排列), 磁能密度 G_H 才最小. 因此, 在磁场作用下, 胆甾相液晶分子会沿平行于磁场方向排列, 并且其螺

距会增大. 在场强足够大的情况下, 会出现胆甾相向列相的相态转变情况^[8,9], 如图 5(a). 反之, 如胆甾相液晶分子的磁化率各向异性为负时 ($\chi_a < 0$), 只有 n 与 H 垂直时 (液晶分子垂直磁场排列), 磁能密度 G_H 才最小. 液晶分子会沿垂直于磁场方向排列, 但同时液晶分子还能在胆甾相扭转力的作用下形成螺旋轴平行于磁场方向的螺旋结构, 从而保持胆甾相的结构, 如图 5(b).

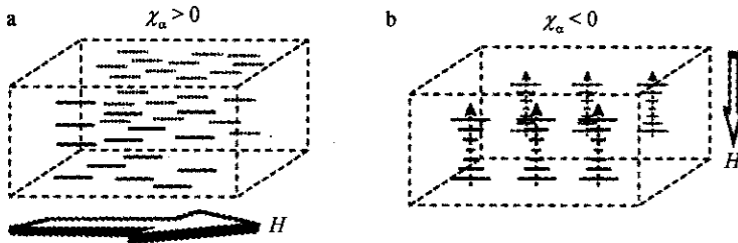


Fig. 5 Schematic of the effects of magnetic field on the cholesteric liquid crystalline phase with positive (a) and negative (b) diamagnetic anisotropy, respectively

由上述液晶的弹性理论可知, EC/DCA 指织构在磁场中螺旋轴方向平行于磁场方向排列, 胆甾相结构保持, 该情况表明 EC 分子的磁化率各向异性为负. 下面从分子结构上加以解释.

对于液晶分子来说, 磁化率各向异性的正负是与其分子结构相关的, 它很大程度上受苯环上的共轭 π 电子和氰基影响^[10-12]. 在小分子液晶研究中发现, 对于分子长轴骨架或主链有苯环的液晶分子, 由于苯环的共轭 π 电子引起的环电流有抵消外加磁场的作用, 结果使液晶分子长轴总是沿磁场方向取向, 而呈现正磁化率各向异性. 对分子长轴上的六元环或多元环为非苯环的一类液晶分子, 如环己基或环己烷类, 液晶分子长轴会垂直于磁场方向排列呈现负的磁化率各向异性. 另外, 对于强极性 (偶极矩) 的氰基, 如果氰基接在液晶分子长轴骨架或主链的端基上, 分子将趋向于平行磁场方向排列; 如果氰基接在侧链上, 它将使分子垂直于磁场方向排列. 但与苯环或环己基等六元环相比较, 氰基对磁化率各向异性的贡献要小

许多^[11,12].

对于纤维素大分子链, 其分子骨架是一种由 D-脱水吡喃葡萄糖通过 β -1,4 苷键连接起来的, 许多构象由于空间阻碍而不能实现, 从能量计算^[13-15], 电子和 X 光衍射^[16,17] 的结果表明, 纤维素链通常采取一个较为伸直的螺旋链构象, 呈半刚性. 纤维素衍生物的分子骨架是一种由 D-脱水吡喃葡萄糖通过 β -1,4 苷键连接起来的, 其上没有苯环. 对 (E-CE)C 分子, 其氰基取代基连接在纤维素骨架的侧链上, 这样从分子骨架和侧基基团上氰基两方面的作用都使 (E-CE)C 的分子显示负的磁化率各向异性^[6]. 而 EC 分子没有侧链上的氰基也呈现负的磁化率各向异性, 说明纤维素的分子骨架本身是决定其负性磁化率各向异性的主要因素, 这与在小分子液晶中发现的苯环对磁化率各向异性的影响大于氰基的规律一致. 对于其它生物大分子中, Van Winkle 等人的研究发现在磁场下^[18], DNA 分子片段所形成的胆甾相液晶溶液的螺旋轴也平行磁场方向排列, DNA 分子磁

化率各向异性为负,这应该也是由于其呈双螺旋链构相的分子骨架中没有苯环而引起的.同样是呈螺旋链构象结构(α -螺旋结构)的聚-L-谷氨酸苜脂(PBLG)分子^[19,20],其大分子主链由肽键(酰胺键)连接而成,其侧链上带有一 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 基团.侧链上的苯环本来是有利于侧链平行磁场排列,即大分子主链垂直于磁场方向排列,而使分子呈现负性磁化率各向异性的;但由于 PBLG 分子侧链上连接苯环的柔性间隔基团足够长,并形成从 PBLG 分子螺旋链结构上呈辐射状伸展开的构象,使得苯环的磁化率各向异性在沿 PBLG 分子主链方向的贡献更大,造成 PBLG 分子整体的磁化率各向异性为正^[20].由此可以较大胆的推论,对于纤维素及其衍生物,除了分子侧链上带有苯环并有连接足够长柔性基团,使得苯环对分子整体的磁化率各向

异性贡献大于主链骨架(*D*-脱水吡喃葡萄糖)以外,纤维素衍生物分子的磁化率各向异性都是负性的($\chi_a < 0$).同样的原因可以预见,具有类似大分子骨架结构的甲壳素及其衍生物(可以看成是吡喃葡萄糖环上 2 位碳上羟基被乙酰氨基取代的纤维素衍生物)的磁化率各向异性也是负的.

综上所述,在强磁场作用下,EC/DCA 胆甾相液晶溶液的指纹织构被取向了,但其胆甾相结构得到了保持,其螺旋轴方向趋向于平行磁场排列,说明它们的磁化率各向异性为负.在除去外磁场后,被整齐取向排列的胆甾相指纹织构会在长时间的松弛后,变的松散,达到新的平衡状态.纤维素分子骨架上的 *D*-脱水吡喃葡萄糖单元是使纤维素及其衍生物的磁化率各向异性呈负性的主要因素.

REFERENCES

- 1 de Vries H. Acta Crystallogr, 1951, 4: 219 ~ 226
- 2 Gray D G. J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp, 1983, 37: 179 ~ 192
- 3 Sugiyama J, Chanzy H, Maret G. Macromolecules, 1992, 25: 4232 ~ 4234
- 4 Liepins R, Jahn R K, Elliott N E, Hubbard K M. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1141 ~ 1149
- 5 Revol J F, Godbout L, Dong X M, Gray D G, Chanzy H, Maret G. Liq Cryst, 1994, 16: 127 ~ 134
- 6 Wang L, Huang Y. Macromolecules, 2000, 33: 7062 ~ 7065
- 7 Wang L, Huang Y. Liq Cryst, 2001, 28: 1673 ~ 1677
- 8 de Gennes P G. Solid State Commun, 1968, 6: 163 ~ 165
- 9 Meyer R B. Appl Phys Lett, 1968, 12: 281 ~ 282
- 10 Pohl L, Eidenschink R, Krause J, Weber G. Phys Lett A, 1978, 65(2): 169 ~ 172
- 11 Schad Hp, Baur G, Meier G. J Chem Phys, 1979, 71(8): 3174 ~ 3181
- 12 Schad Hp, Osman M A. J Chem Phys, 1981, 75(2): 880 ~ 885
- 13 Rees D A, Skerret R J. Carbohydr Res, 1968, 7: 334 ~ 348
- 14 Pizzi A, Eaton N. J Macromol Sci-Chem, 1985, A22: 105 ~ 137
- 15 Simon I, Scheraga H A, Manley R St J. Macromolecules, 1988, 21: 983 ~ 990
- 16 Zugenmaier P. Appl Polym Symp, 1983, 37: 223 ~ 238
- 17 Steinmeier H, Zugenmaier P. Carbohydr Res, 1987, 164: 97 ~ 105
- 18 Van Winkle D H, Davidson M W, Chen W X, Rill R L. Macromolecules, 1990, 23: 4140 ~ 4148
- 19 Duke R W, Dupré D B. J Chem Phys, 1974, 60(7): 2759 ~ 2761
- 20 Duke R W, Dupré D B, Hines W A, Samulski E T. J Am Chem Soc, 1976, 98(11): 3094 ~ 3101

EFFECTS OF MAGNETIC FIELD ON THE CHOLESTERIC PHASE OF ETHYLCELLULOSE

WANG Ling¹, HUANG Yong^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Liquid crystals are always composed of anisotropic constituents. In the presence of an electric or magnetic field, the arrangement of liquid crystalline molecules may be varied according to their different dielectric or diamagnetic anisotropy. The effect of a high magnetic field (9.4 T) on the cholesteric structure of ethyl cellulose (EC)/dichloroacetic acid (DCA) was investigated. The direction of cholesteric helix axis aligned parallel to the direction of the magnetic field after the cholesteric solutions with fingerprint texture was treated in the magnetic field. It indicates that the diamagnetic anisotropy of the EC molecules is negative, which is caused by the conformation of the β -D-glucose backbone of the cellulose molecule.

Key words Ethylcellulose, Cholesteric, Magnetic field, Diamagnetic anisotropy