

·研究简报·

电场对聚肽液晶相行为的影响*

陈涛¹ 林嘉平^{1**} 田晓慧¹ 刘培海² 林绍梁¹ 鲁习文² 周达飞¹

(华东理工大学¹ 高分子材料系² 应用数学系 上海 200237)

关键词 聚肽, 分子链构象转变, 电场

聚合物液晶的相转变不仅可以通过溶液温度或聚合物的浓度的改变来实现,也可以通过施加外电场、磁场等取向场来达到.在二氧六环、氯仿、间甲酚等支持聚肽 α -螺旋构象的溶剂中,当PBLG(聚L-谷氨酸 γ -苯甲酯)达到一定的浓度会形成胆甾型溶致液晶.对这种液晶施加强度足够的外加电场或磁场,液晶会由胆甾型向向列型转变^[1],同时液晶相-非液晶相转变温度向高温迁移^[2].Aikawa等以Flory的格子模型为基础^[3],通过理论计算和实验研究探讨了外场对溶致型聚肽液晶相转变的影响,发现外场的加入使聚肽溶液形成液晶相的临界体积浓度降低,两相区变窄,并移向低浓度区.

如果聚肽液晶溶液中含有支持无规线团构象的有机酸,降低溶液的温度,溶液中的酸分子会进攻聚肽分子内用于形成刚性螺旋链构象的氢键,使其转变为柔性的无规线团构象.由于无规线团构象不能支持液晶相的存在,溶液因此发生了由液晶相向非液晶相的转变.这一转变被称为 Re-entrant 非液晶相相转变^[4],在此相变过程中,伴随着分子链构象的转变.这种构象偶合相转变现象具有普遍性^[5,6].

由于采取 α -螺旋构象的聚肽分子链的累积偶极矩很大(3.5 debye/repeating unit)^[7],对聚肽溶液施加一外加取向场后,构象偶合相转变的性质会发生非常显著的变化.作者等人应用格子理论已对此进行了理论探讨^[8].

研究外加取向场作用下分子链构象偶合相转变,所得到的结果对设计新的途径来加工刚性-柔性嵌段共聚物,以获得更好的力学性能,或制造用于信息存储和处理的分子器件都具有重要的指导

意义.此外,由于在生命现象中起关键作用的蛋白质、核酸、病毒、细胞等在一定条件下都表现了液晶态的特征,而生物体的许多功能都是在生物电场刺激下进行的,因此研究电场作用下聚肽液晶分子链构象变化以及由此引起的相态变化具有重要意义,可以帮助人们了解生物体的生长、运动机理,从而进一步了解生命现象.

本文通过对PBLG溶液施加外电场,研究了外电场强度、有机酸及溶液浓度对PBLG液晶溶液液晶相-非液晶相相转变以及分子链构象偶合相转变的影响.此外,本文还对实验结论与先期的理论研究^[8]进行了定性比较,实验结果与理论计算结果相吻合.

1 实验

首先由L-谷氨酸和苯甲醇反应合成L-谷氨酸 γ -苯甲酯,再与双三氯甲基碳酸酯(三光气)反应生成L-谷氨酸 γ -苯甲酯五元环酸酐化合物,然后用三乙胺引发,室温下开环聚合,得到PBLG.将PBLG配制成一定浓度的溶液,吸取少量于玻璃毛细管中,封闭后施加场强方向垂直于毛细管径向的稳定电场,2 h后在电场存在下用带热台(Mettler FP82HT型)的Leiz-Ortholux II型偏光显微镜观察液晶相转变过程.实验中通过控温仪(Mettler Toledo FP90型)控制升温速率.降温过程则通过电热丝加热液氮产生低温氮气来实现,结合控温仪,调节电热丝的电压来改变流过热台的气体流量可以控制降温速率.实验中所有温变速率均控制在1 K/min.

考虑到毛细管玻璃的介电性,需对施加于液晶溶液的电场强度进行校正.在校正中,忽略毛细管壁的弧度,简化为两片平面玻璃,同时忽略聚肽

* 2003-06-06 收稿, 2003-08-31 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50273011), 教育部博士点基金资助项目(基金号 20010251008);

** 通讯联系人

溶液介电常数的影响,将毛细管视为空心.根据高斯定理可得两极板间电位差 U 为:

$$U = E_1 d_1 + 2E_2 d_2 + E_3 d_3 = \sigma \left(\frac{d_1}{\epsilon_1} + 2 \frac{d_2}{\epsilon_2} + \frac{d_3}{\epsilon_3} \right) \quad (1)$$

上式中 σ 为极板上的电荷面密度; d_1 为毛细管与极板间间隙, E_1 为间隙中空气的电场强度, ϵ_1 为空气的介电常数, $\epsilon_1 = 1$; d_2 为毛细管壁厚, E_2 为玻璃中的场强, ϵ_2 为玻璃的介电常数; d_3 为毛细管内径, E_3 为毛细管内腔的电场场强, 根据所作简化, $\epsilon_3 = \epsilon_1 = 1$. 则施加于液晶溶液的电场强度为:

$$E_3 = \frac{\sigma}{\epsilon_3} = \frac{U}{d_1 + 2 \frac{d_2}{\epsilon_2} + d_3} \quad (2)$$

文中所提电场强度均为校正后的强度.

2 讨论

PBLG 在 TCE(四氯乙烷)中保持 α -螺旋刚性链构象. 图 1 为外加电场强度对 PBLG/TCE 溶液液晶相-非液晶相相转变温度的影响, PBLG 体积分分数固定为 0.145, E 为外加电场强度. 在 $E = 0$ V/cm 时, 溶液在室温下呈现完全的胆甾型液晶态. 随着温度的上升, 溶液进入液晶相与非液晶相共存的两相区. 当温度升高到 360 K 时, 溶液由两相区进入完全的非液晶相.

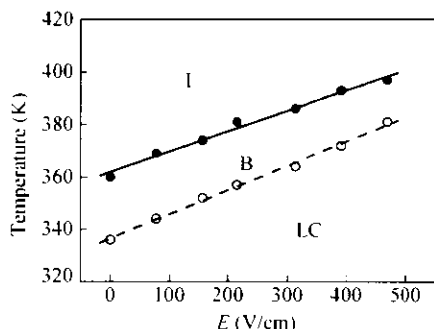


Fig. 1 Phase diagram of PBLG/TCE solution under external electric fields

The molecular weight of PBLG is 50,000; the polymer volume fraction is 0.145.

I: Isotropic phase; B: Biphasic phase; LC: Liquid crystal phase; ○: Transition temperature from the LC to the biphasic phase; ●: Transition temperature from the biphasic phase to the isotropic phase

当对体系施加一外加电场后, 整个变化过程类似, 不同的是在高场强下, 于较低的温度下即出

现指纹螺距的加宽、消失, 液晶由胆甾型转变为向列型. 同时随场强的增大, 相转变温度逐步增加. 和 $E = 0$ V/cm 时相比, $E = 468$ V/cm 处相转变温度向高温迁移了 37 K.

升高温度引发的相转变主要是由于体系热能增加, 分子热运动加剧, PBLG 分子刚性螺旋链变柔, 不能支持液晶相的长程取向有序, 最终使液晶相消失^[5,6]. 由于 PBLG 分子累积偶极矩很大, 施加电场后, 分子沿电场方向取向排列, 液晶相由胆甾型向向列型转变. 同时由于聚肽分子沿电场方向的取向排列, 使系统有序度增加, 液晶场得到增强, 从而更有利于液晶相的存在^[10], 延缓了向非液晶态的转变. 破坏此有序结构, 使之由液晶态转变为非液晶态就需要提供更多的能量, 在宏观上就体现为相转变温度的上升.

如前所述, 在有机酸存在下, PBLG 液晶溶液会发生分子链构象偶合液晶相-非液晶相转变. 图 2 为外加电场强度对 PBLG/CHCl₃/TFA(三氟醋酸)溶液相转变温度的影响, 溶剂中 TFA 的摩尔分数固定为 0.309. $E = 0$ V/cm 时, 在室温下, 溶液形成均一的胆甾型液晶. 随着温度的降低, 溶液开始进入两相区. 当温度降到 263 K 时, 溶液完全进入非液晶相.

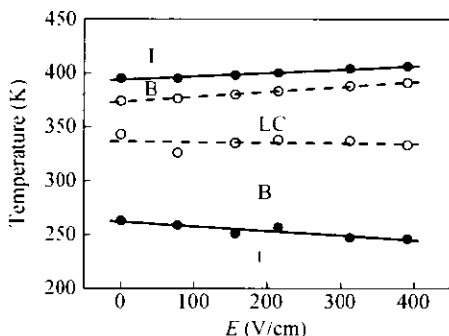


Fig. 2 Phase diagram of PBLG/CHCl₃/TFA solution under external electric fields

The molecular weight of PBLG is 204,300; the polymer volume fraction is 0.203; the mole fraction of TFA is 0.309.

I: Isotropic phase; B: Biphasic phase; LC: Liquid crystal phase; ○: Transition temperature from the LC to the biphasic phase; ●: Transition temperature from the biphasic phase to the isotropic phase

在低温下, 有机酸分子会进攻 PBLG 分子螺旋构象中的氢键, 发生解螺旋, 从而引起刚性螺旋构象向无规线团构象转变, 链的柔性增加^[5,6]. 由于柔性的分子链无法支持液晶相的存在, 因此发

生由液晶相向非液晶相的转变,即发生了 Re-entrant 非液晶相相转变.

将上述溶液升温,可以观察到另一个与 PBLG/TCE 体系相似的液晶相-非液晶相转变过程.在此过程中,除了温度使螺旋分子链柔性增加外,酸的存在也增加了分子链的柔性^[5].

施加外电场后,PBLG/ CHCl_3 /TFA 溶液相转变过程基本相同,但相转变温度发生了迁移.随电场强度的增加,低温区液晶相-非液晶相转变温度降低,高温区的相转变温度升高.外电场的引入使 PBLG 分子沿外场方向排列,系统有序度提高,液晶场得到增强,液晶相更为稳定,导致了高温区相转变温度升高.另外,由于液晶相对螺旋分子链构象有支持作用(即 Conformational ordering 概念)^[10],因此,液晶场的增强也使得螺旋构象更稳定地存在,延缓了螺旋构象-无规线团构象的转变,宏观上造成低温区构象偶合液晶态-非液晶态相转变温度的降低.

溶液的浓度也是影响溶致液晶相转变的一个主要因素.图 3 为外电场作用下 PBLG/ CHCl_3 /TFA 溶液在不同聚合物浓度条件下的相图,溶剂中 TFA 摩尔分量固定为 0.320.由图可见,在溶液浓度较低时,溶液完全处于两相区.随着溶液中 PBLG 含量的增加,发生了非液晶相-液晶相转变,液晶相稳定存在的温度范围随之增加.施加外电场后,高温区相转变温度升高,低温区相转变温度降低.

外电场的加入提高系统有序度,进一步增加分子链的刚性,液晶场得到加强,使高温相转变温度升高,低温相转变温度降低.

最近,作者等在格子模型理论的基础上,引入一个与四极场相关的能量项,提出了一个有关外场对聚肽相行为影响的理论^[8].理论计算结果表明,对构象偶合非液晶相-液晶相相转变,外加取向场的介入可以促进转变的发生,只要外场足够强,就可以形成液晶相.图 4 为该理论的一个计算结果, ϵ_0 为外场强度.从图中可以看出,随着外场强度的增加,高温区相转变温度逐渐升高,两相区逐渐减小,这与图 1、图 2 高温区相转变的结论一致.比较图 4 低温区相图与图 2 低温区相图,低温区相转变温度随外场强度增加而逐步降低.因此从定性角度上,实验结果与理论计算能够很好地

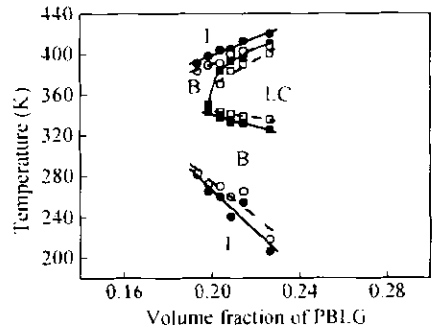


Fig. 3 The effect of polymer concentration on phase transition in PBLG/ CHCl_3 /TFA system under external electric field.

The molecular weight of PBLG is 204,300; the mole fraction of TFA is 0.320.

I: Isotropic phase; B: Biphasic phase; LC: Liquid crystal phase; Broken line: $E = 0 \text{ V/cm}$; Solid line: $E = 391 \text{ V/cm}$; $\blacksquare$ $\square$: Transition temperature from LC to biphasic phase; $\bullet$ $\circ$: Transition temperature from biphasic phase to isotropic phase

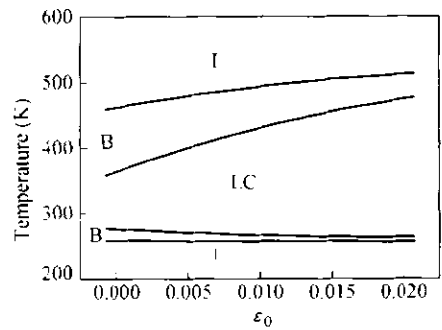


Fig. 4 Calculation results for the phase transition temperatures as a function of the external field at a given polymer concentration of $x_p = 0.25$; the mole fraction of acid is 0.84.

I: Isotropic phase; B: Biphasic region; LC: Liquid crystalline phase

吻合,理论得到了实验结果的验证.

实验结果表明,无论是含酸体系还是无酸体系,外加电场的引入都有利于液晶相的稳定存在,表现为高温区液晶相-非液晶相相转变温度升高,对含酸体系还使得分子链构象偶合低温液晶相-非液晶相相转变温度降低.定性比较理论计算结果和实验相图,理论计算得到的外电场对聚肽溶液相转变的影响趋势和实验结果相吻合,理论得到了初步的验证.

REFERENCES

- 1 (a) Toth W J, Tobolsky A V. *Polymer Letters*, 1970, 8: 531 ~ 536; (b) Duke R W, DuPré D B. *Macromolecules*, 1974, 7(3): 374 ~ 376
- 2 Toyoshima Y, Minami N, Sukigara M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1976, 35: 325 ~ 335
- 3 Aikawa Y, Minami N, Sukigara M. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1981, 70(1 ~ 4): 1393 ~ 1405
- 4 (a) Subramanian R, Wittehort R J, DuPré D B. *J Chem Phys*, 1982, 77(9): 4694 ~ 4697; (b) Subramanian R, DuPré D B. *J Chem Phys*, 1984, 81(10): 4626 ~ 4629
- 5 (a) Lin Jiaping(林嘉平), Zhou Dafei(周达飞). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1999, (4): 436 ~ 443; (b) Lin Jiaping, Liu Ning, Chen Jianding, Zhou Dafei. *Polymer*, 2000, 41: 6189 ~ 6194; (c) Liu Ning, Lin Jiaping, Chen Tao, Chen Jianding, Zhou Dafei, Li Le. *Polymer J*, 2001, 33(11): 898 ~ 901
- 6 (a) Lin Jiaping. *Polymer*, 1998, 39: 5495 ~ 5500; (b) Lin Jiaping. *Polymer*, 1997, 38: 4837 ~ 4841; (c) Lin Jiaping, Abe A, Furuya H, Okamoto S. *Macromolecules*, 1996, 29: 2584 ~ 2589
- 7 Wada A. *J Polymer Sci*, 1960, 45: 145 ~ 154
- 8 Lin Jiaping, Zhou Huajian, Zhou Dafei. *Polymer*, 2001, 42: 549 ~ 554
- 9 (a) Maier W, Saupe A Z. *Naturforsch*, 1959, 14a: 882 ~ 889; (b) Maier W, Saupe A Z. *Naturforsch*, 1960, 15a: 287 ~ 292
- 10 (a) Flory P J. *Adv Polym Sci*, 1984, 59: 1 ~ 36; (b) Abe A, Ballauf M. *Liquid Crystallinity in Polymers*. New York: VCH, 1991. 131 ~ 167

EFFECT OF ELECTRIC FIELD ON PHASE BEHAVIOR OF POLYPEPTIDE LIQUID CRYSTALS

CHEN Tao¹, LIN Jiaping¹, TIAN Xiaohui¹, LIU Peihai², LIN Shaoliang¹, LU Xiwen², ZHOU Dafei¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, ² Department of Applied Mathematics,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Phase transitions of polymer liquid crystals may be induced not only by changes of temperature or polymer concentration, but also by external electric, magnetic or other orientational fields. In this paper the phase behavior of polypeptide liquid crystal solutions, such as PBLG/TCE and PBLG/CHCl₃/TFA solutions, was studied in the presence of an external electric field. It was found that the liquid crystal phase was stabilized when the external electrical field was applied and the area of liquid crystal phase was broadened. Qualitatively, the experimental results are in good agreement with the theoretical results calculated by a lattice model previously. The information obtained may be used to develop new routes for processing rigid-flexible block copolymers with better mechanical properties and to construct molecular devices for processing and storing information.

Key words Polypeptide, Chain conformational change, Electric field