

黄原胶溶致液晶行为的研究*

王德润 左集
(南开大学中心实验室, 天津) (南开大学化学系)

赵大键 黄新辉
(南开大学生物系)

摘 要

以小角激光光散射法、偏光显微镜法及旋转粘度计法研究了黄原胶水溶液在不同浓度和温度下的光学性质、结构区域及粘性行为。发现当溶液浓度达到3% (临界浓度值) 时, 呈现胆甾型液晶特征, 液晶的形成对温度有显著的依赖性。

关键词 黄原胶、液晶、溶致液晶、胆甾型液晶

黄原胶 (Xanthan) 系一种生物高分子。X 射线衍射表明, 固体状态黄原胶分子呈螺距为 5_1 的右螺旋, 象棒状结构, 并证明相似的分子构象在溶液条件下同样存在^[1,2]。文献指出, 只有具条棒状和板状的分子 (分子长度和宽度的比 $R \gg 1$) 才具有液晶特征的有序排列^[3]。因而黄原胶分子具备形成液晶的几何形状。Maret 等^[2]用偏光显微镜证明, 黄原胶水溶液 (7.5%) 有近似于胆甾型液晶的长程有序。Salamone 等^[4]研究了黄原胶形成液晶的临界浓度。本文以小角激光光散射法等不同手段, 研究了自制黄原胶的光学性质、结构区域和粘性行为, 确定了黄原胶形成液晶的条件及液晶的类型。

实 验 部 分

1. 试样

黄原胶 (简称 C. P.) 自制并经提纯^[5], 美制黄原胶对比试样 (简称 U. S.), 结构如图 1^[5-7]。经 CAP-9000 型分析 C. P. 含 K: 0.48%, Ca: 1.8, U. S. 含 K: 0.86%, Ca: 0.43%, Na: 0.15%。

2. 样品的测试

小角激光光散射 (SALS) 测定, 以氦氖激光器 (波长: 6328 Å、功率: 2MW) 为光源。试样置正交的起偏振片和检偏振片之间的热台上, 等速升温 (2.5°C/min), 记录升温过程中试样的 Hv 散射图象变化。

偏光显微镜 (ZEISS winked) 观察; 在室温下, 观察试样双折射现象并照相 (100倍)。

* 1975年7月2日收到。

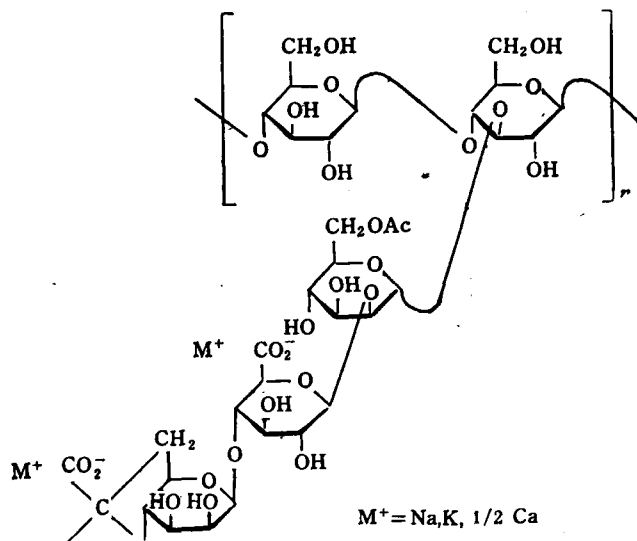


图1 黄原胶分子重复单元

光散射强度观察:试样置于加热台上,等速升温($2.5^\circ\text{C}/\text{min}$),He-Ne 激光束直接照射试样,带有光电倍增管的检测器小角放置、通过双笔毫伏记录温度与散射强度的变化,从而确定各向异性与温度的依赖关系。

粘度的测定:用 RT-2 型旋转式粘度计同轴圆筒测量系统测定。选用 S/S_1 型圆筒,加入 25ml 黄原胶水溶液,恒温 20 分钟,测量轴及内筒旋转 2 分钟后记录 α 值。测量范围为室温至 90°C ,测定间隔 10°C ,按下式计算粘度值(泊):

$$\eta = \sigma_s / \dot{\gamma},$$

其中 $\sigma_s = z \cdot \alpha$ (单位 dyn/cm^2); z 为圆筒常数,对于 S/S_1 测量系统, $z_1 = 5.70$ $z_{11} = 56.6$; σ_s 剪切应力; $\dot{\gamma}$ 剪切速率; α 为模拟电讯号。

结 果 与 讨 论

1. 黄原胶水溶液的液晶特征

1. 小角激光光散射法

Stein 等^[9]曾用小角激光光散射法研究小分子液晶,并以四叶瓣型的 Hv 图象来辨别胆甾型液晶。图 2a b 分别为自制和自制浓度为 3.5% 的黄原胶水溶液 Hv 图型,两种试样均趋现四叶瓣图象,表明 C. P. 和 U. S. 试样均形成胆甾型液晶。但 U. S 的 Hv 图比 C. P. 试样更为典型,这与两者存在某些差别有关,如所含金属离子、分子量及其分布、试样的纯度等。另外 3.5% 的黄原胶溶液光散射照片呈现指纹状的图象(图 2c)正是黄原胶胆甾型液晶的存在所致。这种液晶在任何给定体积单元中,分子的长轴彼此平行排列成层状结构,而相邻两层之间依次规则扭转成一定角度,层层累加而形成螺旋面结构。从一个区域到另一个区域,这种螺旋轴的取向变化则以连续的方式发生,当在正交偏振片观察这些双折射溶液时,出现图 2c 所示图象。

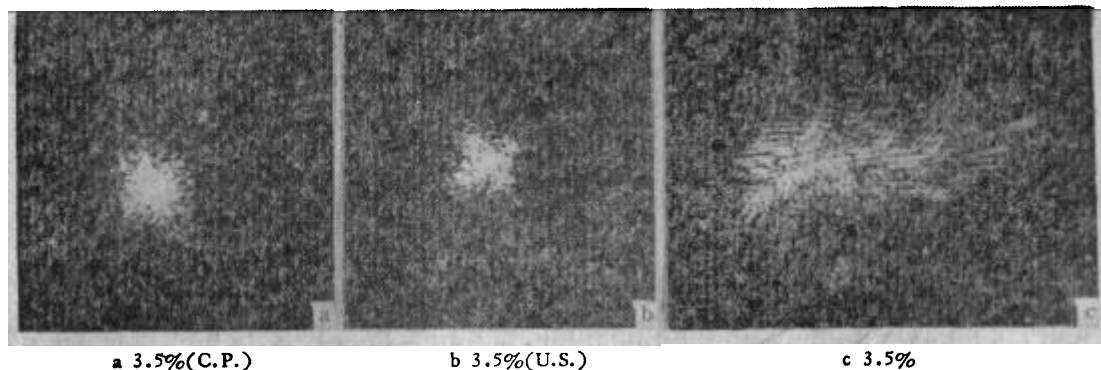


图2 黄原胶水溶液的 Hv 图

2. 偏光显微镜观察

偏光显微镜观察证明,黄原胶形成胆甾型液晶。从图3可见,视野中出现较大的结构单元即胆甾型液晶。

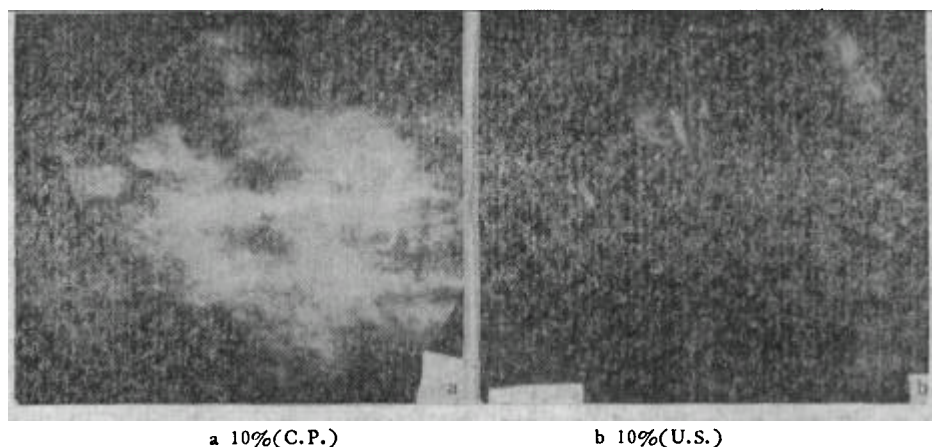


图3 黄原胶水溶液偏光显微镜照片

2. 黄原胶液晶形成的浓度依赖性

1. 黄原胶溶液粘度与剪切速率的关系

图4是黄原胶溶液粘度与剪切速率的关系。其粘度随剪切速率的增加而降低,属于假塑性流体。从图中可以看出,在剪切速率较小时,6%、4%、3%黄原胶溶液的粘度降低大于2%和1%的溶液,显然是3—6%的溶液存在液晶所致。因为液晶内流动单元更易取向,当剪切速率大到一定值时,这种差别消失。因为在高剪切速率下,液晶态和一般高分子溶液中的流动单元都已全部取向。这和 Porter 等^[10]提出的胆甾型中介相的粘度强烈依赖于切变速率的观点相吻合。实验证明,3%及3%以上的黄原胶水溶液粘度都强烈依赖切变速率,而3%以下浓度的黄原胶水溶液却没有这种现象。由此推断,黄原胶水溶液形成液晶的临界浓度为3%。这个结论与 Salamone 等^[4]提出的临界浓度为2.9%是一致的。

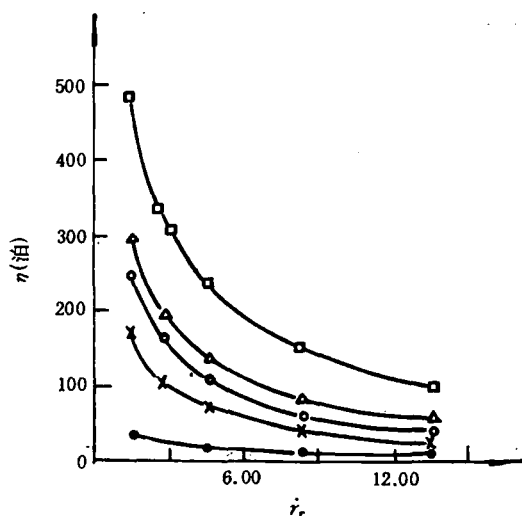


图4 黄原胶溶液粘度与剪切速率关系
浓度: $\square$ 6%, $\triangle$ 4%, $\circ$ 3%, $\times$ 2%, $\bullet$ 1%

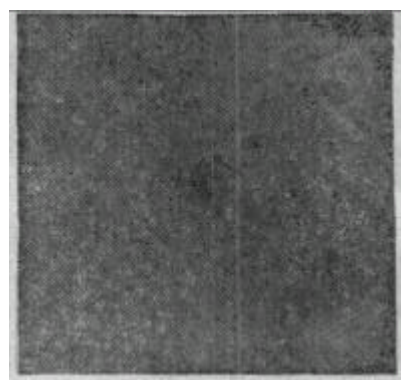


图5 黄原胶水溶液偏光显微镜照片
浓度 0.93%

2. 偏光显微镜的观察

从一系列不同浓度的黄原胶水溶液的偏光显微照片可以看到, 在浓度低于3%的范围内, 整个视野全为暗场(图5), 由此可见, 浓度低于3%时, 黄原胶水溶液处于各向同性。达到3%时分子取向而成为各向异性, 即形成胆甾型液晶。也证明其临界浓度为3%。

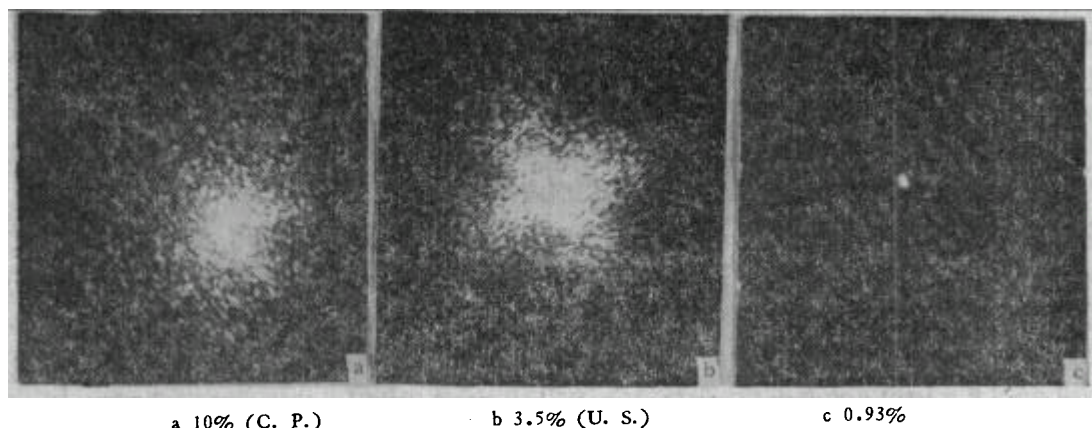
3. 小角激光光散射测定

不同浓度的黄原胶水溶液所得 H_v 散射图象如图6所示。浓度为10%和3.5%的溶液均出现四叶瓣图形, 而0.93%的溶液 H_v 图象四叶瓣消失, 成为各向同性状态。

3. 黄原胶液晶形成的温度依赖性

1. 黄原胶液晶态溶液的粘度与温度依赖性

图7是黄原胶溶液粘度与温度的关系, 当浓度低于43℃时, 粘度-温度的依赖性符合一般高分子溶液的规律。高于此温度时, 粘度反而增大, 显然是由于各向异性溶液向各向



a 10% (C. P.)

b 3.5% (U. S.)

c 0.93%

图6 不同浓度的黄原胶水溶液的 H_v 图

同性转变引起的。在 64°C 附近粘度达到最大值。此时溶液基本上转变成均匀的各向同性状态。随后又随温度升高粘度降低的规律变化。

比较图 7 中 4% 和 5% 的黄原胶水溶液的粘度-温度关系曲线可知, 5% 溶液出现的粘度极小值、极大值时的温度分别为 45°C 和 66°C , 比 4% 的黄原胶溶液相应的温度高 2°C 。由此可见, 溶液的浓度增大, 粘度出现最大值和最小值的温度向高温方向移动。

2. 光散射强度与温度的依赖性

在程序温度下, 对几种不同浓度的黄原胶水溶液做了光散射实验, 虽然很多因素都能影响光的散射, 但在条件相同, 只是被测试样的浓度不同时, 将光散射强度随温度的变化加以比较, 实验结果应是合理的。由图 8 可见, 3.5% 的黄原胶水溶液在室温下就有较大的散射光强, 这是因为黄原胶已形成胆甾型液晶(见图 6b)。随温度的升高, 体系获得一定能量, 使大分子易于运动而取向, 溶液中胆甾型结构区域扩大, 而散射强度变强, 直到 68°C 时(图 9)胆甾型液晶仍然存在。这与 Salamone 等^[4]提出黄原胶水溶液 66°C 时液晶不见减少的现象一致。温度继续上升, 体系熵值增大, 分子混乱程度增加, 溶液有序性降低, 因而光散射强度变小, 在 95°C 出现最小值。当降温时, 分子逐渐取向形成液晶, 散射光强度再次增大。而 0.39%、0.2% 的黄原胶水溶液, 在室温下只有较小的散射光强, 因为两者基本上都处于各向同性状态。温度升高 0.2% 的散射强度无明显变化。0.39% 的散射强度在 60°C 时出现最大值。可以认为, 0.2% 的黄原胶溶液浓度过低, 即使升温也不容易形成有序结构。0.39% 的溶液则不同, 当温度升至 50°C 时, 黄原胶分子获得一定能量而取向, 形成一定程度的有序排列, 因而散

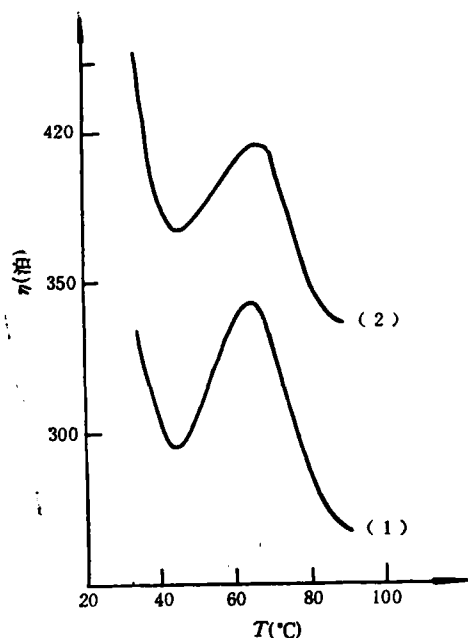


图 7 黄原胶溶液粘度与温度的关系
曲线: 1. 浓度 4%; 2. 浓度 5%

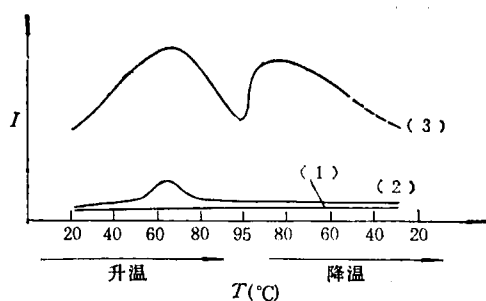


图 8 黄原胶水溶液散射光强与温度关系
曲线: 1. 浓度 0.2%; 2. 浓度 0.39%; 3. 浓度 3.5%



图 9 68°C 时黄原胶水溶液的 H v 图
浓度: 3.5%

射强度有所增加,当 75℃ 时,分子混乱程度增大,体系又趋于各向同性,散射光强又恢复到原来的强度。

应当指出,图 7 和图 8 的实验结果有一定差别,这可能是实验方法、条件、试样所处的环境有关。

致谢 张敏、杨映松同志参加了部分工作,冯锦秋同志协助做 ICP 实验,米江林同志协助作粘度实验,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Moorhouse, R., Walkinsham, M. D. and Arnott, S., *ACS Symp. Ser.*, 1977, 45, 7.
- [2] Maret, G., Milas, M. and Riando, M., *Polymer Bulletin*, 1981, (4), 291—297.
- [3] 周其凤, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 1983, p. 2.
- [4] Salamone, J. C., Clough, S. B., Salamone, A. B., Reid, K. I. G., Jamison, D. E., *SPEJ Soc., Pet. Eng. J.*, 1982, 22(4), 555.
- [5] Hsia, C. S., Sheppard, E. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1980, 20(7), 512.
- [6] Prud'homme, R. K., Ftoiman, G., Hoagland, D. A., *Carbohydr. Res.*, 1982, 106, 225.
- [7] Southwick, J. G., Lee, H., Jamieson, A. M., Blackwell, J., *Carbohydr. Res.*, 1980, 84, 287.
- [8] 王德闰, 左渠, 赵大键, 黄新辉, 张敏, 杨映松, 南开大学学报, 1986,
- [9] Stein, R. S., Rhodes, M. B., Porter, R. S., *J. Colloid, Interface Sci.*, 1986, 27, 336.
- [10] Porter, R. S., Barrall, E. M., Jounson, J. F., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 1452.

STUDIES ON THE BEHAVIOUR OF LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL OF XANTHAN IN THE AQUEOUS SOLUTION

WANG Derun

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin)

ZUO Ju

(Department of Chemistry, Nankai University)

ZHAO Dajian and HUANG Xinhui

(Department of Biology, Nankai University)

ABSTRACT

The optical properties and viscosity behaviour of xanthan in the aqueous solution were studied at different concentrations and temperatures by polarized light microscope, Rheotest-2 viscometer and small angle light scattering methods. The aqueous solution of the xanthan shows the characteristics of cholesteric liquid crystal at a concentration of 3%. Formation of cholesteric liquid crystal depends on temperature.

Key words Xanthan Liquid Crystalline, Lyotropic Liquid Crystalline, Cholesteric Liquid Crystalline