

文章编号:1005-0523(2011)05-0071-06

阔叶材纸浆纤维素制备胆甾型液晶的研究

薛 岚,徐 杰,银 鹏,郭 斌

(南京林业大学理学院,江苏 南京,210037)

摘要:以阔叶材纸浆板为原料,研究硫酸水解条件下纤维素微晶悬浮液制备的实验条件,以及纤维素胆甾型液晶织态结构的形成、影响因素及其机理。设计两组实验,通过光学显微镜研究了温度变化对水解后纤维素微晶粒径分布的影响;通过FTIR表征水解前后纤维素微晶表面官能团的变化;通过偏光显微镜确定纤维素胆甾型液晶织构形成的临界浓度。结果表明:在60%,65%酸浓度,反应温度在60℃以上能得到稳定的纤维素微晶悬浮液;可确定出现胆甾型液晶相时的临界浓度,在此浓度之上,能有效形成胆甾型的液晶平面织构。

关键词:纸浆纤维素;胆甾型液晶;织态结构

中图分类号:O636.1

文献标志码:A

纤维素是一种资源丰富、可再生、可生物降解的天然高分子材料。加强纤维素资源的开发和利用,是该领域研究发展的目标和趋势,也是国民经济可持续发展的需要。自1976年Gray等^[1]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^[2-9]。研究发现^[10-13],许多纤维素及其衍生物都在适当的溶剂中可形成胆甾型的溶致性液晶,由于胆甾相液晶具有特殊的螺旋结构,使它具有一些特有和优异的光学性能,如:选择性反射、强的旋光性、圆二色性等。尤其是选择性反射光的性质,在光子学领域具有较大的应用潜力,可应用于光电子、生物医学检测、信息存储和装饰材料等方面。

1953年,就有报道^[14]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,并首次得到纤维素纳米晶体电镜图。1959年,Marchessault^[15]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。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研究。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^[3,9]: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,因此能够稳定地悬浮。

本文主要研究硫酸水解纸浆纤维素制备胆甾型液晶。通过在不同的温度、时间、酸浓度条件下,得到稳定性较好的纤维素微晶悬浮液,进行纤维素微晶的液晶性质观察;讨论出现液晶相时的悬浮液浓度,反应条件对胆甾型液晶相形成的影响及机理。

1 实验部分

1.1 纤维素微晶悬浮液的制备

尾巨桉(广东,纤维含量82%)阔叶材纸浆板用15%~20%的NaOH溶液,在25℃水浴条件下浸泡

收稿日期:2011-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目(20904022)

作者简介:薛岚(1987—),女,硕士研究生,研究方向为天然高分子材料。

30 min;加入水、不同浓度的浓硫酸、经处理的阔叶材纤维(纤维与酸之比约为 $1:8.75\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$);酸水解之后,进行离心去除部分酸液;得到纤维素微晶的悬浮液,装入透析袋透析数天至水pH值为7后取出,静置备用。具体实验方案见表1。

表1 实验方案

Tab.1 Experimental program

反应时间/h	酸浓度/%	反应温度/℃	样品编号
0.5	60	45 60 70 75	(1)(2)(3)(4)
1.0	60	45 60 70 75	(5)(6)(7)(8)
0.5	65	45 60 70 75	(9)(10)(11)(12)
1.0	65	45 60 70 75	(13)(14)(15)(16)
0.5	70	45 60 70 75	(17)(18)(19)(20)
1.0	70	45 60 70 75	(21)(22)(23)(24)

1.2 纤维素液晶的形成

用滴管取能够稳定悬浮的纤维素微晶的悬浮液加于两载玻片形成的空腔中(约为 0.5 mm),在偏光显微镜下观察其形态随着水分挥发的变化,并测定其有明显变化时的溶液浓度(即临界浓度)。具体的测定方法是:同时进行用于固含量和实验观察的悬浮液的称量,当水分完全挥发尽时,测得固含量;当在偏光显微镜下观察到有变化时,立即称量,记下读数 m_1 ,根据已测得的固含量可以计算出用于观察的悬浮液中纤维素微晶的含量 m_2 , m_2/m_1 之值即为此时纤维素微晶悬浮液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 酸水解机理

纤维素原纤由结晶区和无定型区组成,如图1,无定型区的偶然取向使该区的密度较小,因此,无定型区易被酸进攻。纤维素大分子中的 β -1,4-苷键是一中缩醛键,对酸特别敏感,在适当的氢离子浓度、温度和时间作用下, H_3O^+ (水和氢离子)穿过纤维素长链进入到无定型区促使糖苷键的水解断裂,聚合度下降,最终释放出单独的晶体。此时,经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。

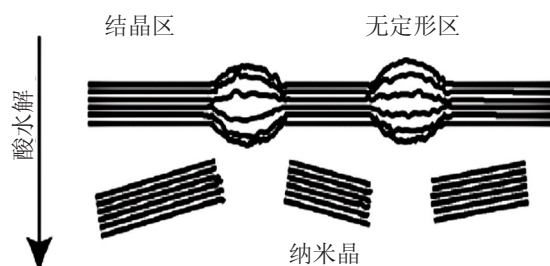
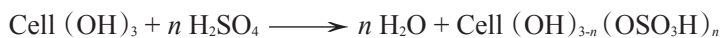
图1 纤维素原纤^[16]

Fig.1 Cellulose fibril



2.2 纤维素悬浮液的性质

在透析过后,样品的悬浮状态如表2。

表2 悬浮液悬浮状况

Tab.2 Suspended condition of suspending liquid

编号	颜色	悬浮状况	编号	颜色	悬浮状况	编号	颜色	悬浮状况
(1)	白色	分层	(9)	白色	分层	(17)	微透明白	分层
(2)	白色	分层	(10)	白色	分层	(18)	微透明红棕	不分层
(3)	微透明,白色	不分层	(11)	微透明白色	不分层	(19)	红棕	不分层
(4)	微透明略带棕色	不分层	(12)	微透明棕色	不分层	(20)	棕色	不分层
(5)	白色	分层	(13)	白色	分层	(21)	微透明白色	不分层
(6)	白色	分层	(14)	白色	分层	(22)	棕色	不分层
(7)	微透明略带棕色	不分层	(15)	微透明白色	不分层	(23)	棕色	不分层
(8)	微透明略带棕色	不分层	(16)	微透明棕色	不分层	(24)	棕色	不分层

2.3 温度变化的影响

通过观察水解后试样悬浮情况,发现温度对酸水解后悬浮液表观颜色、颗粒大小、稳定性影响最大,浓度次之,时间最小。并且随着温度的上升,表观颜色加深,颗粒尺寸减小,稳定性增强。

如图2,原样中纤维素为长的束状透明晶体,在45℃条件下,长的纤维束变为短的棒状晶体,且棒状长轴长度在5~15 μm不等,即分散性较大且晶体变得不透明。60℃条件下,长纤维束也形成了短的棒状晶体,尺寸较45℃时变小,在5~8 μm左右,分散性也相对提高。在70℃条件下,棒状晶体的尺寸在5~6 μm,尺寸分散性较小。在75℃条件下,可形成短棒状,但是数量下降,可能是因为温度的升高,水解反应的副产物增多。因此,在颗粒尺寸减小的同时,棒状颗粒尺寸的分布也逐渐变窄,即颗粒尺寸大小均一性增加。

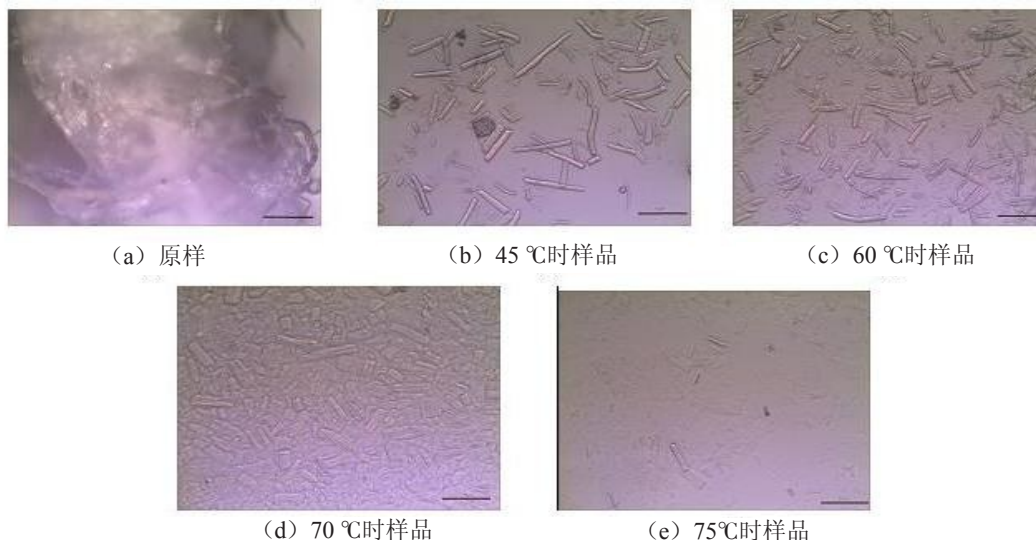


图2 65% 1 h反应时间系列在不同温度下样品的显微镜反射光图像(图中标尺为10 μm)
Fig.2 Samples of 65% 1 h different temperature under microscope (Scale bar = 10 μm)

如图3,对于原样,3 423 cm⁻¹附近有很强很宽的谱带是羟基的伸缩振动,另一个强峰则位于1 055 cm⁻¹,且在主峰两侧还有很多弱的肩峰,这些谱带对应于纤维素分子中的醚键和羟基的吸收,在1 112 cm⁻¹附近峰形较明显,归属于纤维素分子内醚键的伸缩振动,1 167 cm⁻¹为C-C骨架振动,在2 900 cm⁻¹附近表现为一个强的-CH的伸缩振动峰和一个微弱的-CH₂的不对称伸缩振动峰^[17]。

对于用硫酸进行水解后的纤维素,在1 720 cm⁻¹波数附近出现一个明显的肩峰,表明在产物中可能有纤维素硫酸酯的存在。当纤维素的羟基被硫酸酯化后,纤维素微晶表面改性为-OSO₃⁻基团,对于形成稳定的纤维素微晶悬浮液影响较大。

2.4 酸浓度的影响

随着酸浓度的增加(60%,65%,70%),形成的纤维素悬浮液的颜色逐渐变深,颗粒的尺寸大小随着酸浓度的增加而减小,表面基团数量增加;但随酸浓度的增加,纤维素被强酸水解成为葡萄糖等副产物增加,且样品的颜色变成红棕色,水解效果下降。图4为75℃ 1 h不同浓度产品及与原样比较的红外图,由图可知,当酸的浓度增加到70%时,产物的红外与原样红外谱图发生明显变化。

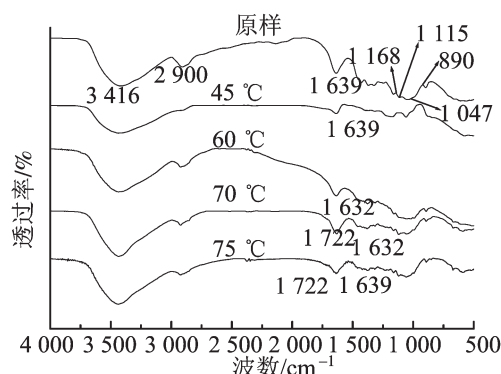


图3 60% 0.5 h不同温度时产物与原样比较红外图
Fig.3 FT-IR spectra of 60% 0.5 h different temperature and original samples

2.5 时间的影响

由反应后样品的状态可知,时间(0.5,1 h)对于纤维素悬浮液的颜色、颗粒大小、溶液的稳定性影响不大,各组对比不明显。在相同温度、酸浓度情况下,不同时间的产物颜色、颗粒、稳定性差异不明显。

2.6 胆甾型液晶的形成

2.6.1 液晶相的形成过程

随着水分的挥发,在载玻片中的纤维素悬浮液的体积会发生变化,逐渐减小。纤维素微晶液晶相在形成过程中会不断地发生变化。以样品(16)为例(如图5),在偏光显微镜下观察到纤维素微晶悬浮液随着水分的挥发,其形态及颜色发生变化,原因是螺距发生了变化。对于纤维素溶致性液晶而言,随着水分的挥发,纤维素微晶悬浮液浓度增大,纤维素微晶棒状颗粒之间的排列变得紧密,所以螺距变小,发生形态和颜色上的变化。

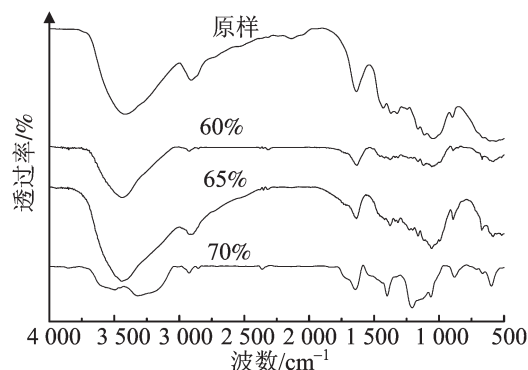


图4 75 °C 1 h不同浓度产品及与原样比较的红外图

Fig.4 FT-IR spectra of 75 °C 1 h different concentrations and original samples

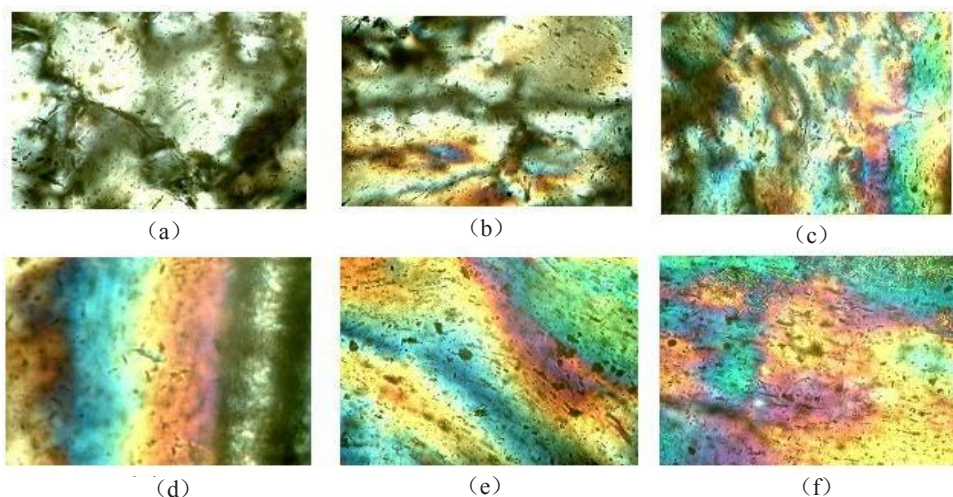


图5 偏光显微镜下纤维素微晶悬浮液形成胆甾型液晶过程

Fig.5 Process of cellulose microcrystalline suspension transforming cholesteric liquid crystal under polarizing microscope

在这种平面织构中,螺旋轴垂直于基片,分子层则与基片平行(如图6,箭头方向为螺旋轴方向, P 为螺距),溶液的双折射强度非常低。但随着浓度的进一步提高,胆甾相结构的螺距变短,其选择反射的可见光的波长也向短波方向移动,由红外区进入可见光区,因而出现具有鲜明色彩的平面织构^[10]。

胆甾相液晶的“选择性反射”特性会选择反射某些波长的光,使其在自然光照射下呈现美丽的色彩。该现象可用布拉格公式 $\lambda = 2np\sin\phi$ 解释(λ 为反射光的波长; p 表示胆甾相液晶的螺距; n 为平均折射率; ϕ 是入射光与液晶表面间的夹角),因此,沿不同角度可以观察到不同颜色的光。

2.6.2 液晶相转变浓度(临界浓度)的测定

不同反应条件得到的纤维素微晶悬浮液的临界浓度,即相转变浓度见表3。

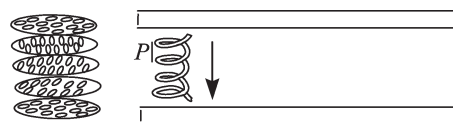


图6 平面织构螺旋轴与分子层排列示意图

Fig.6 The helical axis of planar texture and arrangement of molecular layer

表3 相转变浓度
Tab.3 Concentration of phase transition

样品编号	浓度/%	样品编号	浓度/%	样品编号	浓度/%	样品编号	浓度/%
(3)	4.40	(7)	4.417	(11)	5.9	(15)	5.546
(4)	4.95	(8)	5.95	(12)	6.19	(16)	6.619

由表3可知,当水解反应温度增加时(如:(3)与(4),(7)与(8),(11)与(12),(15)与(16)),相转变浓度明显增加;当时间增长时(如:(3)与(7),(4)与(8),(11)与(15),(12)与(16)),相转变浓度也随之增加;当酸浓度增加时(如:(3)与(11),(4)与(12),(7)与(15),(8)与(16)),相转变浓度也明显增加。其原因在于,温度、时间、酸浓度的增加^[4,8,13],使纤维素微晶的尺寸减小,表面包覆的 $-\text{OSO}_3^-$ 也增加。研究表明^[8],对于这种带电棒状颗粒的相分离,其发生取决于棒状颗粒的长径比和表面包覆的电荷,长时间水解形成的窄分布会使相转变浓度明显增加。

3 结论

反应温度、浓度对于纤维素胆甾型液晶相形成影响较大,时间则影响较小。在以尾巨桉纸浆板为纤维素原料的实验中,当浓度为60%,65%,温度为70℃时的反应条件为形成稳定纤维素微晶悬浮液的最佳条件;纤维素微晶悬浮液出现胆甾型液晶相时的浓度与颗粒的尺寸和表面电荷有关,随着颗粒尺寸的减小,表面电荷的增加,液晶相出现的临界浓度增加;可观察到纤维素胆甾型液晶的平面型织构。

参考文献:

- [1] WERBOWYJ R S, GRAY D G. Liquid crystalline structure in aqueous hydroxypropyl cellulose solutions[J]. Mol Cryst Liq Cryst (Letters), 1976, 34: 97-103.
- [2] DONG X M, KIMURA T, REVOL J F, GRAY D G. Effects of ionic strength on the phase separation of suspensions of cellulose crystallites [J]. Langmuir, 1996, 12: 2076-2082.
- [3] DONG X M, GRAY D G. Effect of counterions on ordered phase formation in suspension of charged rodlike cellulose crystallites[J]. Langmuir, 1997, 13: 2404-2409.
- [4] DONG X M, REVOL J F, GRAY D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose[J]. Cellulose, 1998, 5: 19-32.
- [5] ARAKI J, WADA M, KUGA S, OKANO T. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension[J]. Langmuir, 2000, 16: 2413-2415.
- [6] ARAKI J, KUGA S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting[J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4493-4496.
- [7] EDGAR C D, GRAY D G. Influence of dextran on phase behavior suspension of cellulose nanocrystals[J]. Macromolecules, 2002, 35: 7400-7406.
- [8] CANDANEDO S B, ROMAN M, GRAY D G. Effect of conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspension[J]. Biomacromolecules, 2005, 6: 1048-1054.
- [9] BORDEL D, PUTAUX J L, HEUX L. Orientation of native cellulose in an electric field[J]. Langmuir, 2006, 22: 4899-4901.
- [10] 曾加, 黄勇. 纤维素及其衍生物的胆甾型液晶结构[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 13-17.
- [11] 王林格, 黄勇. 浓度和边界条件对纤维素胆甾相聚集态结构的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2000, 8(3): 1-5.
- [12] 王林格, 黄勇. 磁场对乙基纤维素胆甾型液晶相的影响[J]. 高分子学报, 2005(3): 476-480.

- [13] MMIRIAM DE SOUZA LIMA, Redouane borsali. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications, macromol[J].Rapid Commun, 2004, 25: 771-787
- [14] MUKHERJEE S M, WOODS H J. X-ray and electron-microscope studies of the degradation of cellulose by sulfuric acid[J]. Biochim and Biophys Acta, 1953, 10: 499-511.
- [15] MARCHESSAULT R H, MOREHEAD F F, WALTER N M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides[J]. Nature, 1959, 184: 632-633.
- [16] OKE I. Nanoscience in nature: cellulose nanocrystals[J]. Studies by Undergraduate Researchers at Guelph, 2010, 3 (2) : 77-80.
- [17] 王能, 丁恩勇. 纳米纤维素微晶表面改性研究[J]. 高分子学报, 2006(8): 982-987.

A Study of Cellulose Cholesteric Liquid Crystal Texture from Paper Pulp

Xue Lan, Xu Jie, Yin Peng, Guo Bin

(Department of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Preparation of cellulose microcrystalline suspension, formation, influencing factor and mechanism of cellulose cholesteric liquid crystal are studied from broad leaf wood pulp. Cellulose microcrystalline size distributions under different hydrolysis temperature are observed by optical microscopy. The surface of cellulose microcrystalline is characterized by FTIR. When the liquid crystal phase appears, the critical suspension concentration is confirmed by polarizing microscope. The results show that the stable suspension of cellulose microcrystalline with the acid concentration of 60% or 65% and temperature above 60 °C can be obtained, and that the cholesteric liquid crystal texture can be formed above a critical concentration.

Key words: paper pulp cellulose; cholesteric liquid crystal; texture