

文章编号:1007-2780(2015)02-0229-05

超声对纤维素纳米晶体的溶致胆甾相液晶的影响

刘思彤, 张大为, 朴光哲*

(青岛科技大学 橡塑材料工程教育部重点实验室 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:通过偏光显微镜法、紫外-可见光光谱学、XRD 和电导率分析方法研究了大功率超声对纤维素纳米晶体(CNC)的溶致胆甾相液晶(N^* -LC)螺距的影响及其在干燥状态下所制得薄膜的光学性能。研究表明,溶致 N^* -LC 的螺距随着超声功率的增大而增大,其干燥薄膜的反射波波长红移,且红移幅度与超声功率有关。但是,CNC 的晶型和尺寸没有明显变化。电导率测试结果表明,超声处理使溶致 N^* -LC 的电导率提高。由此推测溶致 N^* -LC 的螺距增大的主要原因是大功率超声处理使束缚在双电层中的带电离子释放出来,进而 CNC 粒子之间的静电斥力变大所致。

关键词:纤维素纳米晶体;胆甾相液晶;超声处理;螺距

中图分类号: TN141 **文献标识码:** A **doi:**10.3788/YJYXS20153002.0229

Ultrasonic effect on lyotropic chiral nematic liquid crystal of cellulose nanocrystal

LIU Si-tong, ZHANG Da-wei, PIAO Guang-zhe*

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science & Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The ultrasonic effect on the lyotropic chiral nematic liquid crystal (N^* -LC) of cellulose nanocrystal(CNC) and optical properties of the solid N^* -LC film were investigated by using polarized light microscopy(POM), UV-visible spectroscopy(UV-vis), X-ray diffraction(XRD) analysis, and electric conductivity, etc. It is found that the pitch of the N^* -LC was stretched with the increase of the ultrasonic power. The reflection wave length of the N^* -LC solid film was red-shifted with the increase of the ultrasonic power. The amplitude of the red-shift of reflection wave length depended on the applied ultrasonic power. The conductivity of the lyotropic N^* -LC increased after ultrasound treatment. As a consequence, it is speculated that the high power ultrasonic treatment releases some of the ions trapped in the bounded electric double layer on the surface of CNC particles, which make the electrostatic repulsion between CNC increasing. So the increase in the repulsion force resulted in a larger pitch and a red-shift of the iridescence wavelength of the resulting solid film.

Key words: cellulose nanocrystal; chiral nematic liquid crystal; ultrasonic treatment; pitch

收稿日期:2014-10-01;修订日期:2014-11-03.

基金项目:科技部国际合作计划(No. 2011DFA50430)

* 通信联系人, E-mail: piao@qust.edu.cn

1 引言

纤维素是地球上储量最大的天然可再生高分子材料,每年通过光合作用便可合成大约 1 000 亿吨。其广泛存在于高等植物(如棉花和树木)、各种藻类中,在部分真菌、细菌和背囊类动物(如海鞘)中也有其踪迹。因其来源广泛、可降解、可再生以及优良的物理化学性能,得到了广泛的研究与利用^[1]。

通过酸水解纤维素的方法可以制备纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystal, CNC)。CNC 具有许多非常优良的性能,如低密度、高亲水性、高强度和较好的生物相容性、尺寸稳定性等,与传统的增强材料相比,还具有可降解性^[2]。因此被广泛应用于医疗、食品、化工和复合材料等领域。使用硫酸进行水解时,CNC 表面会发生酯化反应从而带有硫酸酯基,并形成稳定的 CNC 胶体悬浮液。当悬浮液达到一定的临界浓度后,可以自发地形成溶致胆甾相液晶(chiral nematic liquid crystal, N^* -LC)。因为 N^* -LC 具有特殊的螺旋结构,所以在偏光显微镜下可以观察到其特征织构,即指纹织构^[3]。指纹织构的螺距是表征 N^* -LC 的一个重要参数,而螺距的大小会受到多方面因素的影响。影响 N^* -LC 的因素可归结为如下几方面^[4-8]。

酸种类的影响:CNC 可以由多种无机酸水解制备。但是,只有用硫酸水解制备法才能形成溶致 N^* -LC。盐酸、磷酸等水解制备的 CNC 则不能形成 N^* -LC。因为盐酸等水解制备的 CNC 表面不带离子基团(即不带电荷),在水相体系中会发生强烈的聚集。硫酸和纤维素表面的-OH 发生酯化反应生成硫酸酯基,使其表面带有负电荷。当 CNC 的胶体悬浮液达到临界浓度时,自发形成 N^* -LC^[4]。

水解温度的影响:随着水解温度升高,螺距减小。因为当反应温度升高时,水解更加激烈,纤维素降解程度增大,水解后得到的 CNC 的尺寸也会相应减小,使螺距减小。

水解时间的影响:随着水解时间增长, N^* -LC 的螺距会增大。这归因于当水解时间延长,纤维素棒状分子表面上接枝的硫酸酯基数量增多,CNC 的表面电荷密度变大,分子间的排斥力

增大,因而使螺距增大^[5]。

悬浮液浓度的影响:CNC 悬浮液浓度变大,螺距减小;反之,螺距变大。因为 CNC 悬浮液浓度增大,CNC 棒状颗粒之间的排列会变得更加紧密, N^* -LC 螺旋结构被压缩,所以其螺距减小^[6]。

离子强度的影响:CNC 悬浮液的离子强度会影响其相分离行为,进而影响各向异性的形成。硫酸制备的 CNC 表面带负电荷,电解质中的阳离子与 CNC 棒表面发生强烈的相互作用,屏蔽了表面电荷,从而减小了纤维素分子间的静电斥力。随着电解质浓度的增大,自发形成各向异性所需的临界浓度也随之增大。同时临界浓度越大,螺距越小;各向异性相的体积分数减小,致使 N^* -LC 的螺距减小^[3,7-8]。

磁场取向的影响:磁场强度增加, N^* -LC 的螺距变大;磁场取向时间延长,螺距也增大。这可能是由于 CNC 的 N^* -LCs 在磁场中发生取向,纤维素层旋转的扭曲力减小,使得每个纤维素分子层扭转角度的减小,最终导致螺距增大^[6]。

超声波处理通常是作为获得良好分散性 CNC 悬浮液的一项处理手段。超声波可以破坏氢键,从而破坏纤维素的聚集态结构,使 CNC 粒子更加细化,尺寸减小,得到稳定的胶体悬浮液^[5,9-11]。本论文中,首次采用大功率超声波对制备的 CNC 的溶致 N^* -LC 进行超声波处理,观察其对 N^* -LC 螺距的影响规律,进而提出了超声波对 N^* -LC 螺距的调控机理,为纤维素 N^* -LC 材料在光电领域的广泛应用提供了实验数据和理论依据。

2 实验部分

2.1 CNC 的制备

参考文献[3]报道的方法,将 Whatman CF11 纤维素和质量分数为 64% 的硫酸(分析纯,烟台三和化学试剂有限公司)按 1 g : 17.5 mL 的比例混合放入 200 mL 烧杯中,并在 45 °C 加热搅拌水解 7 h 后,加入去离子水终止反应。然后,对悬浮液进行离心处理,弃去上层酸液,用去离子水洗涤沉淀物。再将悬浮液加入透析袋中进行透析,除去悬浮液中多余的酸,直至透析袋外液体呈中性为止。然后,将透析袋放入聚乙二醇溶液中进行浓缩处理,便得到 CNC 的悬浮液。

2.2 超声处理 CNC 悬浮液

将浓缩后得到的 CNC 悬浮液平均分成 4 份,其中一份作为未超声样品,其余 3 份采用超声波细胞粉碎机(SCIENTZ-IIID,宁波新芝生物科技股份有限公司)进行处理;超声频率为 20 kHz,振幅杆直径为 6 mm,在冰水浴中超声处理 8 min,3 个样品的超声功率分别为 100 W、400 W、600 W。分别取 CNC 悬浮液 5 mL 注入直径 30 mm 的聚苯乙烯培养皿中,室温下自然干燥,均可得到较透明彩色薄膜,测试待用。

2.3 表征

2.3.1 POM

用滴管吸取少量不同浓度 CNC 的溶致 N^* -LC 悬浮液,滴一滴于载玻片上,然后用偏光显微镜(XP213,江南光学仪器厂)观察干燥过程中液晶的光学结构。

2.3.2 UV-Vis 反射光谱

分别取 3 mL 超声波处理后的溶致 N^* -LC 悬浮液,加入聚苯乙烯培养皿中,使其自然干燥得到透明彩色薄膜。然后,在 200~900 nm 的波长范围内,测定彩色薄膜的 UV-Vis 反射光谱(U-4100,Hitachi 公司),采用入射光与薄膜垂直模式。

2.3.3 XRD

将干燥彩色薄膜平铺于测试基板上进行 XRD(D-Max 2500/PC,日本理学株式会社)测试。选用 Ni 滤波铜靶 $K\alpha$ 辐射射线, $\lambda = 0.15418$ nm,扫描 2θ 范围 $5\sim 60^\circ$ 。

2.3.4 电导率

分别取 3 mL 3%(质量分数)的 CNC 溶致 N^* -LCs 悬浮液,加入适量去离子水将其稀释到 20 mL,摇匀后倒入小烧杯中,将电导率仪(FE30,梅特勒-托利多仪器)的电极用去离子水冲洗干净后浸入配置好的悬浮液,待仪器示数稳定后读数(电极常数是 0.994)。

3 结果与讨论

3.1 液晶结构

图 1 为用不同功率的超声处理 3% CNC 的溶致 N^* -LC 的 POM 照片。从图 1 可知,未经超声处理的溶致 N^* -LC 没有观察到指纹结构,而

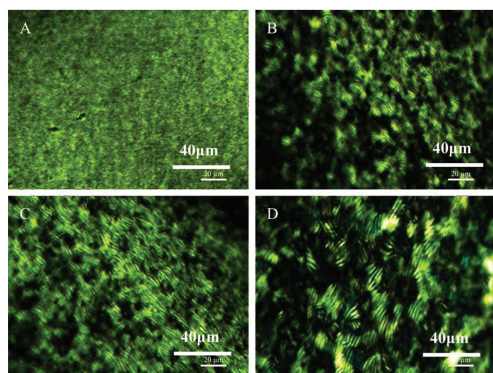


图 1 超声处理前后的 3% 浓度的 CNC 溶致 N^* -LC 的 POM 照片。(A) 未超声,0 W,(B) 100 W,(C) 400 W,(D) 600 W。超声时间为 8 min。

Fig. 1 POM images of lyotropic N^* -LC of 3wt% CNC without and with the ultrasonic treatment. The ultrasonic power of 0 W (A), 100 W (B), 400 W (C) and 600 W (D). The ultrasonic treatment time is 8 min.

经过 100、400 W 和 600 W 超声处理后的 CNC 溶致 N^* -LCs 都观察到 N^* -LC 所特有的指纹结构,其平均螺距分别为 $4.6\ \mu\text{m}$ 、 $8.3\ \mu\text{m}$ 和 $10.4\ \mu\text{m}$ 。经过超声处理后,自发形成 N^* -LC 的临界浓度不但不增反而降低,这与文献报道结果恰好相反^[11],其原因有待于进一步研究。

3.2 光学性能

3% 的 CNC 溶致 N^* -LC 经不同超声功率处理后,在蒸发干燥下可以得到 N^* -LC 固体薄膜。图 2 是所得 N^* -LC 固体薄膜的反射光谱和数码照片。由图 2 可知,随着超声功率从 0 W 提高到 600 W, N^* -LC 的固体薄膜的反射波长的峰值从 383 nm 红移到 724 nm。在 400~760 nm 的可见光波长范围内,383 nm 对应为蓝色,724 nm 对应为红色,这与相对应的 N^* -LC 固体薄膜数码照片 A、D 中我们肉眼看到的颜色相一致。这表明在相同浓度下,反射波长的红移量取决于输入超声能量的大小。根据布拉格反射公式 $\lambda_{\text{max}} = nP \sin \theta$,反射波波长 λ_{max} 与 N^* -LC 的螺距 P 成正比。所以,可以通过提高超声波功率来调节 CNC 的溶致 N^* -LC 螺距,进而控制其固体薄膜的反射波波长,从而自由地调控它的外观颜色。超声功率对其固体薄膜的反射波长影响的原因将于 3.4 节讨论。

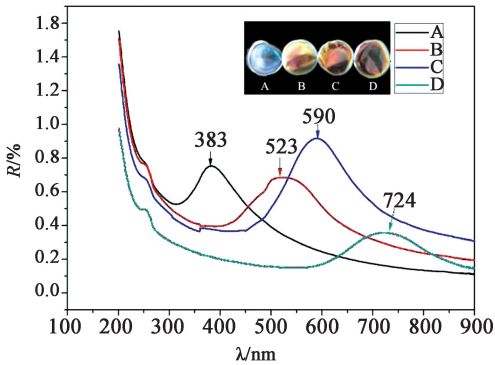


图 2 超声处理前后的 3%浓度的 CNC 溶致 N⁺-LC 在干燥状态下得到的固体薄膜的反射光谱和数码照片：(A)未超声, 0 W；(B)100 W；(C) 400 W；(D)600 W. 超声时间为 8 min.

Fig. 2 Reflection spectra and digital photos of solid films derived from dried N⁺-LCs of 3% CNC without and with the ultrasonic treatment. The ultrasonic power of 0 W (A), 100 W (B), 400 W (C) and 600 W (D). The ultrasonic treatment time is 8 min.

3.3 XRD

大功率超声波处理溶液过程中,由于超声空化的作用,会在瞬间局部产生 5 000 K 以上的高

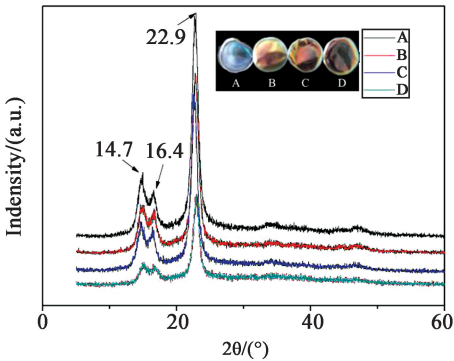


图 3 超声处理前后的 3%浓度的 CNC 溶致 N⁺-LC 在干燥状态下得到的固体薄膜的 XRD 谱：(A)未超声；(B)100 W；(C)400 W；(D)600 W. 超声时间为 8 min.

Fig. 3 XRD patterns and digital photos of the solid films derived from N⁺-LC of 3% CNC without and with the ultrasonic treatment. The ultrasonic power of 0 W (A), 100 W (B), 400 W (C) and 600 W (D). The ultrasonic treatment time is 8 min.

温^[12],在此条件下可能会引起 CNC 晶体结构的变化。因此,有必要对超声处理前后样品的干燥 N⁺-LC 的固体薄膜进行 XRD 测试,分析超声处理对 CNC 晶型的影响。图 3 为用不同功率处理的 3% 浓度的 CNC 溶致 N⁺-LC 在干燥状态下制得的 N⁺-LC 固体薄膜的 XRD 谱。

由图 3 可知,超声处理前后的 4 个 N⁺-LC 固体薄膜的 XRD 谱在 14.7°、16.4°和 22.9°处均出现强峰,这 3 个峰均为 I 型纤维素的衍射峰,对应的晶面分别是 (110)、(110)和 (200)。分析 XRD 谱图得出的结果表明,在本实验超声处理条件下,纤维素的晶型并没有发生变化,仍以 I 型纤维素为主。

3.4 超声作用机理

在本实验条件下,超声处理前后 CNC 的尺寸、晶型等都没有发生明显的变化^[13]。因此,可以推测 N⁺-LC 螺距的变化是由于超声处理使溶致 N⁺-LC 的 CNC 表面电荷发生变化引起的。为了验证上述推测,用电导率仪测定了不同能量超声处理 3% CNC 的溶致 N⁺-LC 的电导率,结果如图 4 所示:在未超声和 100、400、600 W 功率下超声处理 8 min 后,溶致 N⁺-LC 的平均电导率依次为 132.6、136.3、138.1 和 147.0 μS/cm。以上结果表明,溶致 N⁺-LC 的电导率随着超声功率的增加而近似线性增加。

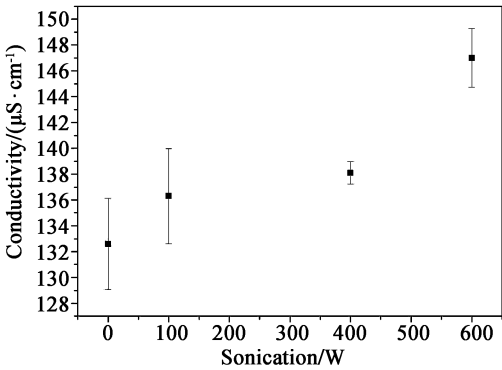


图 4 3%的 CNC 溶致 N⁺-LC 的电导率与超声功率的关系

Fig. 4 Relationship between electrical conductivity of the lyotropic N⁺-LC of 3% CNC and the ultrasonic power

本实验采用硫酸水解法处理制备 CNC,其表面因为引入硫酸酯基而带部分负电荷。为保持电荷平衡,CNC 会与溶致 N⁺-LC 中的未被完全透

析提纯出去的氢离子结合,从而形成双电层结构^[11]。当利用大功率超声对 CNC 的溶致 N*-LC 处理时,超声提供的能量使被束缚在 CNC 表面的双电层中的一些离子释放出来,并在溶致 N*-LC 中均匀分布表现为电导率增加,从而使双电层结构进一步变得疏松,CNC 粒子之间的静电斥力变大,最终导致溶致 N*-LC 螺距变大。随后,溶致 N*-LC 在干燥过程中其螺旋结构固定在固体薄膜中。所以这个机理可以解释 N*-LC 薄膜的反射波波长随超声功率的增加而发生红移,颜色由蓝色变为红色的现象。

4 结 论

利用不同功率超声对 CNC 溶致 N*-LC 进行处理不会改变 CNC 的晶型,但是会影响其螺距的大小。随着超声功率的增加,螺距也会相应增大。超声处理后,N*-LC 经干燥得到的固体薄膜其反射波波长红移,红移幅度与超声功率有关。超声处理使束缚在 CNC 表面的双电层中的带电离子释放出来,CNC 粒子之间的静电斥力变大,是导致 N*-LC 的螺距增大的主要原因。

参 考 文 献:

- [1] 张金明,张军. 基于纤维素的先进功能材料 [J]. 高分子学报, 2010, 12(12): 1376-1398.
Zhang J M, Zhang J. Advanced functional materials based on cellulose [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2010, 12(12): 1376-1398. (in Chinese)
- [2] Moon R J, Martini A, Nairn J, *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40: 3941-3994.
- [3] Revol J F, Bradford H, Giasson J, *et al.* Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170-172.
- [4] Camarero E S, Kuhnt T, Foster E J, *et al.* Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(4): 1223-1230.
- [5] Dong X M, Revol J, Gray D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose [J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19-32.
- [6] Pan J, Hamad W, Straus S K. Parameters affecting the chiral nematic phase of nanocrystalline cellulose films [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(8): 3851-3858.
- [7] Araki J, Kuga S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals [J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4493-4496.
- [8] Hirai A, Inui O, Horii F, *et al.* Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment [J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 497-502.
- [9] Dong X M, Kimura T, Revol J F, *et al.* Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites [J]. *Langmuir*, 1996, 12(8): 2076-2082.
- [10] Liu D G, Wang S, Ma Z S, *et al.* Structure-color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 39322-39331.
- [11] Beck S, Bouchard J, Berry R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12:167-172.
- [12] 赵强,蒲俊文. 超声波处理对植物纤维的影响研究进展 [J]. 中华纸业, 2008, 15: 62-66.
Zhao Q, Pu J W. Review on application of ultrasonic treatment for natural fibers [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2008, 15: 62-66. (in Chinese)
- [13] 张大为. 海鞘纤维素溶致胆甾型液晶及海鞘纤维素复合材料的制备[D]. 青岛:青岛科技大学,2014.
Zhang D W. Preparation of lyotropic chiral nematic liquid crystals and composites of tunicate cellulose [D]. Qingdao: Science and Technology University of Qingdao, 2014. (in Chinese).