

液晶纤维素及其衍生物的进展

李新贵 黄美荣*

(天津纺织工学院膜分离工程研究所*纺化系, 天津, 300160)

提要 本文讨论了纤维素及其衍生物形成液晶态的准则, 综述了它们的溶致和热致液晶性能、流变性能、成型加工特性及纤维和薄膜的结构与力学性能, 指出了进一步的研究方向。

关键词 纤维素及其衍生物、液晶性能、流变性能、成型加工、力学性能

纤维素是一种古老的天然高聚物, 而纤维素及其衍生物却是一类新颖的液晶高聚物, 与其它液晶高聚物相比, 它有四个显著特点: 1. 既可显示热致液晶性^[1,2], 又可显示溶致液晶性^[3-5]; 2. 液晶态通常为胆甾型, 仅苯甲酸纤维素的液晶态为近晶型^[6]; 3. 既可制成高强高模材料, 又可制成特殊光学材料; 4. 来源十分广泛, 价格低廉。因此, 自1976年Gray等报道纤维素衍生物的液晶性能以来^[3], 纤维素及其衍生物液晶已引起了高分子界的瞩目^[1-20]。

在过去的14年中, 液晶纤维素及其衍生物的研究取得了很大进展^[20-24], 但至今很少见到有关的系统综述报道。为促进液晶纤维素及其衍生物理论和应用研究的开展, 本文试图就其液晶性能、流变性能、成型加工及纤维和薄膜的结构与力学性能进行综述评。

一、纤维素及其衍生物形成液晶态的准则

Mark-Houwink方程中的指数 α 值可作为判定高聚物能否形成液晶态的准则之一。理论上, 柔性链高聚物的 α 为0.5, 刚性链高聚物的 α 为1.8^[25], 只有 $0.5 < \alpha < 1.8$ 的

半刚性链高聚物可能形成液晶态。如 $\alpha = 1.09$ 的聚对苯二甲酰对苯二胺呈现溶致液晶态^[25], $\alpha = 0.98$ 和 0.66 的Vectra和X7G共聚酯均呈现热致液晶态^[26]。9种纤维素及其衍生物的 α 值列于表1, 发现其 α 值介于 $0.706 \sim 1.00$ 之间^[35], 故属半刚性链高聚物。Gilbert等认为这种半刚性是由分子内氢键和空间阻碍作用减弱了围绕甬键的自由旋转程度所致。纤维素及其衍生物具备形成液晶态的条件之一。

大分子链的轴比 ρ (链长度与直径之比) 也可作为判定高聚物能否形成液晶态的准则, 当 $\rho \gg 1$ 时, 高聚物才有可能形成液晶态。 ρ 与形成液晶态临界浓度 c_1^* 的关系遵循Flory方程:

$$c_1^* \approx \frac{8}{\rho} \left(1 - \frac{2}{\rho} \right)$$

表2列出了4种纤维素及其衍生物的 ρ 值和 c_1^* 值^[24,27], 可见其 $\rho \geq 17$ 即已 $\gg 1$, 说明在一定浓度下它们能形成液晶态。实验已表明, 表1和表2所列纤维素及其衍生物的确能形成液晶态。同时发现, 纤维素醚和酯比纤维素本身更易形成液晶态, 表明纤维素衍生物链刚性更强; 纤维素及大多数纤维素脂族酯仅显示溶致液晶性^[4,15,36,37], 不显示热致液

表 1 纤维素及其衍生物的 K 和 α

$$([\eta](\text{ml/g}) = K \cdot \overline{M}_w^{\alpha}, 25^{\circ}\text{C})$$

纤维素及其衍生物	K	α	溶 剂	参考文献
苯甲酰氧丙基纤维素	0.000675(0.000576)	0.936(0.930)	苯(丙酮)	[28]
羟丙基纤维素	0.0026	0.915(0.90)	乙醇(水)	[14,27]
三苯胺基甲酸纤维素	0.201~0.530	0.84~0.92	四氢呋喃	[29]
硝酸纤维素	0.0028	0.76~1.00	丙酮	[29,30]
乙酰氧丙基纤维素		0.88	苯二酸二甲酯	[31]
醋酸纤维素	0.0134	0.82	二甲基乙酰胺	[32]
二醋酸纤维素	0.0143	0.805	丙酮	[33]
三醋酸纤维素		0.706	三氟乙酸	[15]
纤 维 素	0.00018	0.77	镉乙二胺溶液	[34]

表 2 纤维素及其衍生物的 ρ 值和 c_1^* 值

纤维素及其衍生物	链长, nm	链直径 nm	ρ	c_1^* , V%
纤维素硝酸盐	33~35	0.6	55~58	13~14
羟乙基纤维素	22	0.6	37	20
羟丙基纤维素	21	0.6	35	22
纤维素	10	0.6	17	42

二、纤维素及其衍生物 的液晶性能

1. 纤维素及其衍生物的溶致液晶性能

晶性,因为它们的热稳定性较差;纤维素醚及纤维素芳族酯中的侧链好似溶剂或内增塑剂,使纤维素主链即使在无溶剂时也能运动以获得取向有序,既显示溶致液晶性,又显示热致液晶性^[1,6,9]。

纤维素及其大多数衍生物都可显示溶致液晶性,表3和表4分别列出了可使纤维素及其衍生物显示溶致液晶性的溶剂和溶致液晶纤维素及其衍生物。许多人研究了纤维素及其衍生物的分子量和取代度、温度和溶剂对液晶性的影响^[15,31,43,48,52,55~58],发现分子量上升、取代度下降或温度下降均有利于液晶相的形成,导致 c_1^* 下降,因为分子量上升、取代度或温度下降均有利于链刚性的提

表 3 纤维素及其衍生物的溶致液晶性溶剂

编号	溶 剂	编号	溶 剂	编号	溶 剂
1	水	17	二甲基亚砷	33	四氢呋喃
2	乙酸	18	二噁烷	34	甲苯
3	丙酮	19	乙醇	35	磷酸三甲(乙)酯
4	乙腈	20	甲酸(FA)	36	三氟乙酸(TFA)
5	苯	21	FA/DCA	37	TFA/氯化乙烯
6	乙酸酯类	22	甲醇	38	TFA/DCM
7	氯仿	23	甲乙酮	39	TFA/三氯乙烷
8	间甲酚	24	N-甲基吗啉-N-氧/(水)	40	三氟乙醇
9	苯二酸二丁酯	25	DMAc/LiCl	41	异丁酸/(水)
10	二氯乙酸(DCA)	26	N-甲基吡咯烷酮	42	DCA/TFA
11	二氯甲烷(DCM)	27	正戊醇	43	硝酸/水
12	DCM/甲醇	28	苯酚	44	环己醇
13	二氟乙酸	29	甲基吡啶	45	甲基丙烯酸酯类
14	二甲基乙酰胺(DMAc)	30	丙醇	46	苄醇
15	二甲基甲酰胺	31	吡啶	47	溴仿
16	1,5-二甲基吡咯烷酮	32	四氯乙烷	48	TFA/氯仿

表 4 溶致液晶纤维素及其衍生物

纤维素及其衍生物	英文缩写	对应于表 3 的溶剂编号	文 献
羟丙基纤维素	HPC	1~4, 8, 10, 11, 14, 15, 17~20, 22, 23, 27, 28, 30, 31, 33, 35, 36, 41	[23, 38, 39]
1-甲基-2-羟丙基纤维素	MHPC	1, 15, 22	[23]
2-羟丁基纤维素	HBC	1, 15, 17, 20, 22	[23]
2-羟丁烯纤维素	HBEC	1, 15, 22	[23]
三羟丁基纤维素	THBC	1, 15, 22	[23]
2-羟基-3-氯丁基纤维素	HCBC	1, 15, 22	[23]
2,3-二羟基-4-溴丁纤维素	DHBBC	1, 15, 22	[23]
2-羟基-3-甲氧基丙基纤维素	HMOPC	1, 15, 22	[23]
2-羟丁酸纤维素	HBRC	1, 15, 22	[23]
羟甲基纤维素	MC	17,	[40]
乙酰氧丙基纤维素	APC	2, 3, 9, 14	[23]
三氟乙酰氧丙基纤维素	TFAPC	3	[41]
丙酰氧丙基纤维素	PPC	3	[23]
苯甲酰氧丙基纤维素	BzPC	3, 5~7, 14, 18, 34	[23, 42]
苯二酸羟丙基纤维素	HPCPA	3, 7	[23]
乙酰氧乙基纤维素	AE $\bar{C}$	36	[23]
乙基羟乙基纤维素	EHEC	7, 12, 36	[23]
乙基纤维素	EC	2, 7, 8, 10~12, 16, 18, 20, 28, 36, 40, 46	[23, 43]
正己基纤维素	THC	7	[6]
正庚基纤维素	THPC	7	[6]
正辛基纤维素	TOC	7	[6]
正癸基纤维素	TDC	7	[6]
2,3-二乙基-6-三苯甲基纤维素	TEtC	18, 33	[44]
2,3-二苄基-6-三苯甲基纤维素	TBzC	5, 7, 11, 33, 34, 47	[44]
三醋酸纤维素	CTA	2, 3, 6, 8, 10~15, 17, 18, 21, 29, 31, 36, 38, 40, 42	[4, 23]
二醋酸纤维素	CDA	14, 43	[5, 23]
醋酸纤维素	CA	2, 3, 8, 10, 13~18, 20, 26, 28, 31, 36, 40	[23]
三苯胺基甲酸纤维素	CTC	23	[45]
乙酸丁酸纤维素	CAB	2, 14, 20, 23, 28, 36	[23, 46]
乙酸硬脂酸纤维素	CAS	36	[23]
乙基苯二酸纤维素	CEP	12, 36	[23]
纤维素硫酸酯钠盐	CSS	1	[23]
硝酸纤维素	CN	3, 6, 14, 15, 17, 23, 26, 27, 31	[23]
乙基醋酸纤维素	(E-A)C	10, 36	[7, 47]
乙基氰乙基纤维素	(E-CE)C	2, 4, 5, 10, 18, 32, 36, 44~46	[48, 49]
氰乙基纤维素	CEC	14, 22	[47, 50]
乙氧丙基纤维素	EPC	4, 18, 22	[51]
苯乙酰氧纤维素	PAC	11	[12]
对甲氧苯乙酰氧纤维素	PMPAC	11	[12]
对甲苯乙酰氧纤维素	TAC	11	[12]
三甲硅纤维素	TMSC	11	[12]
纤维素	Cell	24, 25, 37~39,	[15, 23, 52~54]

高，温度对 c^* 的作用是可逆的。从表 5 可看出^[40, 43, 48, 49]，溶剂酸性和极性、溶 剂 与 纤 维 素 之间的相互作用对液晶性有明显影响，

溶剂酸性越强、极性越小，在溶剂中添加无机盐^[59]或溶剂与纤维素之间的相互 作用越 强，都将易于拆散纤维素醚分子内氢键，使

表 5 液晶纤维素醚在25℃时的临界浓度 c_1^* 及有序参数 S

溶致液晶体系	c_1^* (wt%)	S	溶致液晶体系	c_1^* (wt%)
HPC/丙醇	49.0		(E-CE)C/乙酸	50
HPC/DMAc	47.5	0.56	(E-CE)C/DCA	35
HPC/DMF	46.5	0.72	(E-CE)C/TFA	30
HPC/水	43.3	0.56	(E-CE)C/乙腈	70
HPC/乙酸	32.5	0.76	(E-CE)C/苯醇	65
HPC/甲酸	28.0		(E-CE)C/四氯乙烷	40
			(E-CE)C/环己醇	35
EC/二噁烷	50~55	0.77	(E-CE)C/甲基丙烯酸甲酯	38.0
EC/乙酸	45.5	0.69	(E-CE)C/甲基丙烯酸乙酯	35.5
EC/氯仿	33.0	0.52	(E-CE)C/甲基丙烯酸丁酯	33.5
EC/间甲酚	32.0	0.75		

纤维素醚主链更加伸展,链刚性及轴比加大, c_1^* 下降。

影响 c_1^* 的因素对胆甾液晶相的有序参数(表5)、各向异性度和胆甾螺距也产生明显影响。对CEC/DMAc体系^[48],浓度加大或温度降低,液晶溶液的双折射加强,各向异性度加大;对APC/苯二酸二丁酯和CTC/甲乙酮体系^[60~62],分子量上升、浓度加大或温度上升都使胆甾螺距加大,这种螺距变化是不可逆的;对CTA/TFA-DCM、TBzC/溴仿、HPC/水和APC/丙酮体系,胆甾螺距虽然随浓度加大而减小^[27,44,63,64],但随温度上升而线性加大^[40,44,63],随时间呈指数规律加大^[40],随溶剂酸性加强而快速加大。Patel等和Gilbert等指出^[35,40],对CTA或EC胆甾液晶溶液施加磁场或直流电场,将使胆甾螺距变成无限大,实际上胆甾液晶已转变成了向列液晶。但有关纤维素及其衍生物的胆甾-向列液晶相转变的研究报道还相当少。

溶液浓度将影响液晶相-各向同性相转变温度^[60],浓度加大使该转变温度上升,液晶相更稳定。应看到,有些溶剂与纤维素衍生物发生反应而强烈地影响液晶性能。如CA在TFA中将发生快速酯交换^[61],生成醋酸三氯乙酸纤维素,使胆甾液晶性发生显著变化。

Marsano等较早研究了溶致液晶纤维素衍生物的相容性,发现即使在两种液晶性能相似的纤维素衍生物之间的相容性也很差^[65,66]。CA和HPC在DMAc中都形成胆甾液晶态,但CA/HPC/DMAc三元体系在 c_1^* 以下呈现两个相分离的各向同性相,一相中含CA,另一相含HPC;在 c_1^* 以上,体系将为三相共存,即一个各向同性相和两个相分离的CA液晶相和HPC液晶相。

2. 纤维素衍生物的热致液晶性能

很多溶致液晶纤维素醚和纤维素芳族酯也显示热致液晶性能(表6)。由于取代基结构差异,从固体转变成液晶熔体的温度 T_{SL} 可高达196℃,也可低至20℃;显示液晶的温度范围 ΔT 最小为10℃,最大为150℃。显然其 T_{SL} 及 ΔT 比热致液晶聚酯的 T_{SL} 和 ΔT 低^[68],却与侧链液晶高聚物和液晶弹性体的 T_{SL} 和 ΔT 接近^[69,70]。

从表6可看出,通过醚键引入含7~16个亚甲基的长柔性链可明显降低 T_{SL} ,引入含6~10个亚甲基的柔性链还可明显加大 ΔT 。不象大多数纤维素衍生物均显示热致胆甾液晶态,苯甲酸纤维素和萘甲基纤维素显示热致近晶液晶态和向列液晶态。

纤维素衍生物的分子量、温度和加工时间也将影响热致液晶性能。岛村等指出^[2,8,29,31,55],加大分子量将使HPC、APC和

表 6 纤维素衍生物的热致液晶性能

纤维素衍生物	$T_{sL}, ^\circ\text{C}$	$T_{Li}, ^\circ\text{C}$	$T_{Li}-T_{sL}=\Delta T$	文 献
正十二烷基纤维素TDHC	40	50	10	[9]
EC	<196	215	>10	[2]
正丁基纤维素 BC	165	185	20	[6]
正十六烷基纤维素THDC	40	60	20	[9]
PMPAC	91	112	21	[12]
TAC	102	123	21	[12]
正十六酸纤维素TPC	100	125	25	[9]
PAC	87	120	33	[12]
HPC	155	190	35	[2]
TFAPC	115	155	40	[41]
BzPC		≤ 172		[28]
THC	80	130	50	[9, 42, 67]
THPC	70	130	60	[9]
TDC	20	100	80	[9]
APC	85	175	90	[19, 60]
EPC	<79	160	>81	[51]
甲基三甘醇纤维素TMEFC	30	125	95	[9]
丁氧乙基纤维素TBC	35	165	130	[9, 67]
甲基二甘醇基纤维素TMEC	<30	180	>150	[9, 67]
对甲苯甲酸纤维素PMBC	170(近晶)	<215	<45	[6]
对甲氧苯甲酸纤维素PMOBC	140(近晶)	<200	<60	[6]
α -萘甲基纤维素P α NMC	140(近晶)-160(向列)	200	60	[6]
对溴苯甲酸纤维素PBBC	160(近晶)	240	80	[6]

BzPC的 T_{Li} 和 ΔT 均明显上升,使APC和EPC热致胆甾螺距减小^[51, 55, 60];温度下降也使APC、EPC和PPC的胆甾螺距减小^[71, 72],且螺距随温度发生可逆变化,与APC溶致液晶性和HPC热致液晶性均不同^[51]。Kyu等指出^[73],HPC在110℃时转变成向列液晶态,他认为不显示胆甾液晶态的原因是所有样品在压模时没有时间获得平衡胆甾液晶结构。

三、纤维素及其衍生物 液晶态的流变性能

1. 纤维素及其衍生物液晶溶液的流变性能^[4, 11, 12, 39, 41, 50, 58, 74-77]

纤维素及其衍生物液晶溶液是一种假塑性流体,高浓度时存在屈服现象,屈服力(100~1000Pa)的大小与浓度 c 及温度 T

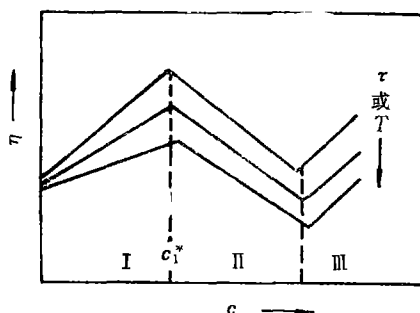


图 1 纤维素衍生物液晶溶液的
通用粘度-浓度-应力-温度关系图

I区:各向同性相;II区:各向同性相与液晶相共存;III区:液晶相;箭头方向代表增大方向

相关^[74],其粘度 η 与浓度 c 的关系曲线与聚酰胺液晶溶液的 η - c 曲线类似。HPC/DMSO、HPC/DMAc、HPC/水、HPC/间甲酚、HPC/FA、CTA/DCA-FA、EC/FA、TMSC/DCM、CEC/DMF和TFAPC/丙酮等液晶溶液的通用 η - c - τ - T 关系图见图1;Suto

等研究了 HPC/DMAc、HPC/DMSO 和 EC/间甲酚等液晶溶液的流变性能,找到了

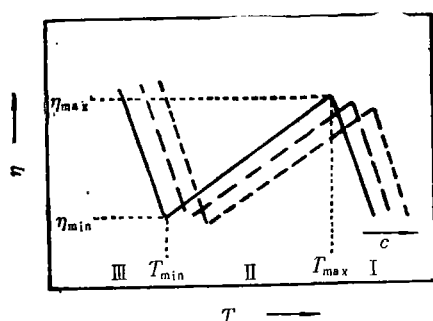


图 2 纤维素衍生物液晶溶液的
通用粘度-温度-浓度关系图
(箭头方向代表增大方向)

η - T - c 依赖关系如图 2, 发现可将 $(\eta - \eta_{\min}) / (\eta_{\max} - \eta_{\min})$ 与 $(T - T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min})$ 作图获得纤维素衍生物液晶溶液流变性能的叠合曲线。

纤维素衍生物液晶溶液通常具有剪切变稀特性^[4,11,36,78]。对 300K 的 60HPC/水液晶溶液, 当剪切速率 $\dot{\gamma}$ 小于 $0.3s^{-1}$ 或位于 $3 \sim 100s^{-1}$ 时, 溶液具有显著剪切变稀特性, 但当 $\dot{\gamma}$ 位于 $0.3 \sim 3s^{-1}$ 时, 溶液呈现准牛顿行为; 当 $\dot{\gamma}$ 足够大时^[78,79], 液晶溶液中的许多有序微区将变成连续单一的有序区, 这显然有利于制备高取向纤维素纤维。

对 HPC 液晶溶液的弹性研究发现^[11], 其弹性参数与粘度具有类似的浓度依赖性, 但具有相反的剪切应力依赖性; 其 Bagley 校正因子的剪切依赖性主要取决于浓度; 在所测浓度范围内, 入口压降随剪切速率加大而加大; 孔口膨化随剪切应力的加大而加大 (单相溶液, 最大为 1.7) 或减小 (双相溶液, 最为小 1.05)。Ernst 等研究了 HPC/水液晶溶液的动态粘弹性和流变光学^[80~82], 低变形时, 液晶溶液的损耗和储能模量比高变形时要高二个数量级。纤维素/MMNO 液晶溶液的孔口膨化值为 1.2~1.6^[24]。总之纤维素及其衍生物液晶溶液具有较小弹性。

2. 纤维素衍生物液晶熔体的

流变性能^[1,8]

纤维素衍生物液晶熔体与聚酯液晶熔体具有类似的流变性能^[83,84]。如 HPC 液晶熔体在 $180^{\circ}C$ 时随 $\dot{\gamma}$ 或 τ 的加大而连续下降, 象液晶溶液一样, HPC 液晶熔体也存在约 100 Pa 的屈服应力。

Farell 发现, HPC、EC 和 CAB 熔体孔口膨化值分别为 0.88、1.08 和 1.16, 可见非液晶性 CAB 熔体具有最大值^[2], 液晶性最强的 HPC 熔体具有最小值。纤维素及其衍生物液晶态的较小弹性对其成型加工十分有利。

四、液晶纤维素及其衍生物的成型加工

1. 纤维素及其衍生物液晶溶液的

成型加工^[4,5,36,46,52,85]

纤维素及其衍生物液晶溶液比其各向同性溶液具有更好的可纺性^[52], 借助干湿纺丝法易获得长纤维。如将纤维素、CDA、CTA、CAB 和 HPC 液晶溶液从喷丝孔挤出后, 先经 $2 \sim 20mm$ 的空气层, 再进入 $10^{\circ}C$ 的凝固浴中进行卷绕。冈岛等研究了各种纺丝条件对 CDA 纤维力学性能的影响^[5], 指出以 $70HNO_3$ /水为溶剂, 配成 50% 的液晶溶液, 空气层为 10mm 时, 可获力学性能较高的 CDA 纤维。

借助干湿法或湿法可制备液晶纤维素及其衍生物的双轴或单轴取向膜。Omatete 等设计了一种凝固浴循环的干湿法^[4], 使挤出的管形 CTA 膜内部充满凝固浴, 外部与一段空气层接触, 然后膜全部进入凝固浴中。所制膜厚度约 $40\mu m$ 。与液晶溶液的成型加工过程相比, 液晶熔体的成型加工具有较大的优越性, 遗憾的是有关其研究报道还相当少。

2. 纤维素衍生物液晶熔体的

成型加工^[1,8]

纤维素衍生物液晶熔体纺丝与常规熔纺

并无实质区别。岛村等最早以长径比为20、直径为0.76mm的喷丝孔进行了HPC液晶熔体纺丝^[8],卷绕速率和张力的分别为24m/min和1.7MPa,发现卷绕张力将明显影响纤维的取向结构。

为通过液晶熔体制双轴取向膜,Farell等设计了一种旋转环形孔^[1],孔外环内径为2.46cm,内环外径为2.17cm,两环间隙为0.145cm,内外环进行相反旋转,转速为17.2 r/min。使用该制膜装置,分别控制液晶熔体挤出温度为170℃和180℃,可制得厚约0.2mm的双轴取向HPC和EC膜。液晶态成型加工将赋予成型材料高取向结构和较高力学性能。

五、液晶纤维素及其衍生物纤维的结构与力学性能^[5,8,27,46,52,86]

液晶纤维素及其衍生物纤维均具有很高取向度和结晶度,液晶熔纺HPC纤维不存在皮芯结构,液晶干湿纺HPC纤维中的HPC分子呈现棒状三股螺旋,螺旋棒之间相互沿纤维轴向无规平行排列,螺旋棒分子直径为0.8nm。HPC晶胞属正方晶系, $a=b=1.133\text{nm}$, $c=1.506\text{nm}$ 。液晶熔纺HPC纤维的最大拉伸强度及模量分别为80MPa和3GPa,具有中等模量,但纤维呈脆性。

液晶干湿纺CAB和CTA纤维都具有皮芯结构,皮层由微纤组成,这与“干喷”过程有关,Bheda等研究了CAB和CTA纤维的广角X衍射特征^[46]。液晶干湿纺CDA纤维具有类似Kevlar纤维的高取向结构。CAB、CDA和CTA纤维的最大拉伸强度分别为110MPa、489MPa和1200MPa,其模量分别为2.3GPa、20.2GPa和32.1GPa。

可见,纤维素衍生物的液晶纺丝纤维虽然具有很高取向度,但具有比其它液晶纺丝纤维低得多的强度和模量。这可能由于:1.

在纤维素衍生物胆甾液晶纺丝过程中,大分子链的定向有序运动较困难;2.液晶纤维素衍生物链结构的多分散性,因为均匀取代的CTA具有最高力学性能。所以有待改进纤维素衍生物的结构及液晶纺丝工艺。比如先将胆甾液晶态转变成向列液晶态,后再进行分子链易于取向的向列液晶纺丝,以获得高强度高模纤维素衍生物纤维。

六、液晶纤维素及其衍生物挤出物和薄膜的结构与力学性能^[8,47,48,85,87,88]

与HPC纤维不同,HPC液晶熔体挤出物具有明显皮芯结构,皮层由高取向微纤组成,芯层取向较低。如果将这种挤出物经受大于17倍的拉伸,则芯层结构消失。

Kyu等发现,HPC液晶熔体挤压膜中存在由向列液晶棒状聚集体组成的自偏振层^[73],而更多的人认为HPC液晶熔体或溶液成膜中存在微纤和原纤结构^[2,85,89],在偏光显微镜下呈现条状织物,条带宽约1.5 μm ,条状织物长方向与应力方向垂直,但分子链沿应力方向高度取向。这些特征的结构在热致液晶聚酯^[90]、溶致液晶聚酰胺^[91]和聚苯撑苯并二噻唑^[92]中被观察到,故可认为:条状织物是液晶高聚物所共有的结构。

干湿法和湿法所制纤维素和CTA膜均具有微纤结构且含有10~50nm的微孔^[4,52],双轴取向CTA膜比单轴取向CTA膜具有较小的孔隙率,液晶溶液浓度加大既可使微纤增多,又可使孔隙率加大。双轴取向CTA膜显示平衡力学性能,但单轴取向CTA膜显示各向异性的力学性能,在275℃对膜热处理半分钟可明显提高力学性能。单轴取向CTA膜的最高拉伸强度和模量分别为82MPa和0.93GPa;双轴取向CTA膜的最高拉伸强度和模量分别为220MPa和2.9GPa;热处理双轴取向膜的强度和模量为310MPa和6.3GPa。

七、结 束 语

国外已对液晶纤维素及其衍生物进行了广泛且较深入的基础研究。我国仅在溶致液晶纤维素衍生物方面进行了一些探讨,至今尚未见到热致液晶纤维素衍生物的研究报道。液晶纤维素及其衍生物材料的应用开发研究国内外尚属空白。为充分利用丰富的纤维素资源,开发出成本低、性能优的纤维素材料(如高强高模纤维和特殊光学材料),使之与成本高的液晶聚酯胺和聚酯材料抗衡,必须加强液晶纤维素及其衍生物的胆甾相向列液晶相转变、成型加工及应用研究。

参 考 文 献

- [1] Farrell, G. W. and Fellers, J. F., *J. Polym. Eng.*, 1986, 6, 263.
- [2] 梁伯润, *J. of East China Institute of Textile Sci. and Technol.*, 1985, (1), 1.
- [3] Werbowyj, R. S. and Gray, D. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1975, 34, 97.
- [4] Omatete, O. O., Bodaghi, H., Fellers, J. F. and Browne, C. L., *J. Rheol.*, 1986, 30, 629.
- [5] 岡島邦彦、栗木登美男、梶田修司、上出健二, 纤维机械学会志, 1989, 42(3), 56.
- [6] Isogai, A., Ishizu, A. and Nakano, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 2097; 1985, 30, 345; 1986, 31, 341.
- [7] 陈鸣才、黄勇、李历生, 第一届全国高分子液晶学术会议论文集, 上海, 1987, 209; 化学通讯, 1987, (2), 10.
- [8] Shimamura, K., White, J. L. and Fellers, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 2165.
- [9] 宫本武明、山岸忠明, 高分子加工, 1989, 38, 168.
- [10] Onogi, Y., White, J. L. and Fellers, J. F., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1980, 18, 663.
- [11] Suto, S., Ohshiro, M., Ito, R. and Karasawa, M., *Polymer*, 1987, 28, 23.
- [12] Pawlowski, W. P., Gilbert, R. D., Fornes, R. E. and Furrington, S. T., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1988, 26, 1101.
- [13] Pawlowski, W. P., Sankar, S. S., Gilbert, R. D. and Fornes, R. E., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1987, 25, 3355.
- [14] Wirick, M. G. and Waldman, M. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 575.
- [15] Patel, D. L. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1981, 19, 1231; 1449.
- [16] Werbowyj, R. S. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1984, 17, 1512.
- [17] Bheda, J., Fellers, J. F. and White, J. L., *Coll. Polym. Sci.*, 1980, 258, 1335.
- [18] Suto, S., Ise, H. and Karasawa, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1986, 24, 1515.
- [19] Navard, P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1986, 24, 435.
- [20] 小野木禎、西島安則, 高分子论文集, 1986, 43, 223.
- [21] Meeten, G. H. and Navard, P., *Polymer*, 1982, 23, 483.
- [22] Aspler, J. S. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1981, 14, 1546.
- [23] Gray, D. G., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 179.
- [24] 王乃静、曹正祥译, 人造纤维, 1985, (1), 50.
- [25] Chung, T. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 901.
- [26] 李新贵、黄美荣、关桂荷、孙桐, 天津纺织工学院学报, 1990, 9(1), 86.
- [27] Werbowyj, R. S. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1980, 13, 69.
- [28] Bhadani, S. N., Tseng, S. L. and Gray, D. G., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 1727.
- [29] Cael, J. J., Cietek, D. J. and Kolpak, F. J., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 509.
- [30] Meyerhoff, G., *J. Polym. Sci.*, 1958, 29, 399.
- [31] Laivins, G. V. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1985, 18, 1746; 1753.
- [32] Kamide, K. and Saito, M., *Polym. J.*, 1982, 14, 517.
- [33] 上出健二, 纤维学会志, 1977, 33, P101.
- [34] Henley, D., *Ark. Kemi.*, 1961, 18, 327.
- [35] Gilbert, R. D. and Patton, P. A., *Prog. Polym. Sci.*, 1983, 9, 115.
- [36] 高桥重三, 纤维机械学会志, 1985, 38, 217.
- [37] Hammer, R. B., O'shaughnessy, M. E., Strauch, E. R. and Turback, A. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 485.
- [38] Laivins, G. V. and Sixou, P., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1988, 26, 113.
- [39] Suto, S., Gotoh, H., Nishibori, W. and Karasawa, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 37, 1147.
- [40] Patel, D. L. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1983, 21, 516; 1079.
- [41] Aharoni, S. M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn.*, 1981, 19, 495.
- [42] Bhadani, S. N. and Gray, D. G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 449.
- [43] Suto, S., Kimura, S. and Karasawa, M.,

- J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 3019.
- [44] Harkness, B. R. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1990, 23, 1452.
- [45] Zugenmaier, P., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 223.
- [46] Bheda, J., Fellers, J. F. and White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 3955.
- [47] 黄勇、李历生, 高分子学术论文报告会预印集, 武汉, 1987, 755; 757; 成都, 1989, 917; 化学通讯, 1987, (4), 6; 第二届全国高分子液晶学术会议预印集, 郑州, 1989, 58; 119.
- [48] 黄勇、陈鸣才、李历生, 第一届全国高分子液晶学术会议论文集, 上海, 1987, 215; 化学通讯, 1986, (4), 1; 1987, (3), 60; 高分子学报, 1989 (1), 70.
- [49] 张光华、杨玉芹、刘倩、黄勇等, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 11, 915.
- [50] 黄勇、李洋通, 化学通讯, 1985, (2), 19; 1986, (1), 1.
- [51] Ritcey, A. M. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1988, 21, 1251.
- [52] Chanzy, H., Peguy, A., Chaunis, S. and Monzie, P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1980, 18, 1137.
- [53] McCormick, C. L., Callais, P. A. and Hutchison, Jr, B. H., *Polym. Prepr.*, 1983, 24(2), 271.
- [54] Conio, G., Corazza, P., Biarchi, E., Tealdi, A. and Ciferri, A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn.*, 1984, 22, 273.
- [55] Lai vins, G. V., Sixou, P. and Grav, D. G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1986, 24, 2779.
- [56] 陈莉、王乃昌, 天津纺织工学院学报, 1989, 8(4), 130.
- [57] Navard, P., Haudin, J. M., Dayan, S. and Sixou, P., *Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 211.
- [58] Dayan, S., Maissa, P., Vellutini, M. J. and Sixou, P., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn.*, 1982, 20, 33.
- [59] Suto, S., Nishibori, W., Kudo, K. and Karasawa, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 37, 737.
- [60] Lai vins, G. V. and Gray, D. G., *Polymer*, 1985, 26, 1435.
- [61] Siekmeyer, S. and Zugenmaier, P., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 8, 511.
- [62] Vogt, U. and Zugenmaier, P., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, 4, 759.
- [63] Conio, G., Bianchi, E., Ciferri, A., Tealdi, A. and Aden, M. A., *Macromolecules*, 1983, 16, 1264.
- [64] Ritcey, A. M., Holne, K. R. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1988, 21, 2914.
- [65] Marsano, E., Bianchi, E. and Ciferri, A., *Macromolecules*, 1984, 17, 2886.
- [66] Lai vins, G. V. and Sixou, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, 163, 119.
- [67] Yamagishi, T., Fukuda, T., Miyamoto, T. and Watanabe, J., *Polym. Bull.*, 1988, 20, 373.
- [68] 孙桐、李新贵、周征龙、武秀阁, 中国纺织大学学报, 1988, 14(2), 10.
- [69] 周其凤, 高分子通报, 1988, (2), 1.
- [70] 李新贵, 高分子通报, 1990, (1), 40.
- [71] Tseng, S. L., Valente, A. and Grav, D. G., *Macromolecules*, 1981, 14, 715.
- [72] Tseng, S. L., Lai vins, G. V. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1982, 15, 1262.
- [73] Kyu, T., Mukherjee, P. and Park, H. S., *Macromolecules*, 1985, 18, 2331.
- [74] Kulichikhin, V. G., Petrova, L. V., Khanich, O. A., Dibrova, A. K. and Kogan, E. G., *Fibre Chem.*, 1985, 17, 148.
- [75] Suto, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 34, 1773.
- [76] Suto, S., Obara, K., Nishitani, S. and Karasawa, M., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1986, 24, 1849.
- [77] 须藤新一、小原一宏、唐沢幹雄, 高分子论文集, 1986, 43, 231.
- [78] Ernst, B., Navard, P., Hashimoto, T. and Takebe, T., *Macromolecules*, 1990, 23, 1370.
- [79] Peuvrel, E. and Navard, P., *Polym. Prepr.*, 1989, 30(2), 454.
- [80] Ernst, B., Navard, P. and Haudin, J. M., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1988, 26, 211.
- [81] Ernst, B. and Navard, P., *Polym. Prepr.*, 1989, 30(2), 456.
- [82] Asada, T., Toda, K. and Onogi, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 68, 231.
- [83] 孙桐、李新贵、周征龙、武秀阁, 中国纺织大学学报, 1989, 15(5), 29.
- [84] 周征龙、武秀阁、黄美荣, *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28, 136.
- [85] 高桥重三、柴田健一、野村春治、黑川正隆, 纤维学会志, 1982, 38, T375.
- [86] O'Brien, J. P., *U. S. Pat.*, 4501886, 1985.
- [87] Charlet, G. and Gray, D. G., *Macromolecules*, 1987, 20, 33.
- [88] Ernst, B. and Navard, P., *Macromolecules*, 1989, 22, 1419.
- [89] Meeten, G. H. and Navard, P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1988, 26, 413.
- [90] 李新贵、孙桐, 第一届全国高分子液晶学术会议论文集, 上海, 1987, 191.
- [91] Dobb, M. G., Johnson, D. J. and Saville, B. P., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1977, 58, 237.
- [92] 吴平平、韩哲文、韩玉谦, 李学明, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 873; 高分子学报, 1990, (1), 81.

(下转第252页)

甲酸烷基酯和4-甲氧基丁二酰基甲苯胺对铝离子引发丙烯酸酯聚合的影响”、5. 张丰志教授(台湾)的“预开裂对假韧性基质的影响, 韧-脆转变”、6. 今西幸男教授(日)的“合成生物相容性聚合物材料的新进展”、7. 卓仁禧教授的“高分子抗癌药的研究”、8. 佃田耕一教授(日)的“核磁共振光谱法进行聚合物的详尽结构分析”、9. 黄葆同教授的“极低密度聚乙烯和其它聚乙烯的共混、用拉曼光谱研究聚乙烯共混物之相图”、10. 马振基教授(台湾)的“长纤维增强可冲压热塑性复合材料的某些问题”、11. 小宫启义教授(日)的“大规模集成电路的材料和制造技术”、12. 沈家骢教授的“甲基丙烯酸甲酯本体自由基聚合的模型化和动力学”、13. 曾我和雄教授(日)的“齐格勒-纳塔催

化剂中的等规特异活性点”、14. 林尚安教授的“丁二烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的合成、表征及其透过性”、15. 陈刘旺教授(台湾)的“多官能团界面缩聚、反应条件的影响”、16. 山下晋三教授(日)的“功能化双烯橡胶的特性”等, 都获得代表们的欢迎和好评。

中日两国高分子学术交流, 老一辈科学家从1956年开始到现在已有31年历史, 第一次中日双边学术会议是1981年, 第二次是1984年, 这次是第三次。代表们一致认为, 中日学术会议和中日友好一样, 应世代相传下去, 源远流长。会议组委会建议, 3年以后再在中国召开南亚国际高分子学术会议, 欢迎更多的科学家参加。

(李预枝)

1991年在我国召开的国际高分子学术会议信息

国际生物材料与精细高分子讨论会

1991年10月3~7日在中国桂林市桂林国际会议中心举行。组委会共同主席: 南开大学, 何炳林教授; 北京大学, 冯新德教授。联系人: 南开大学分子生物学研究所, 俞耀庭教授, 天津300071。

(丘坤元)

IUPAC国际烯烃与乙烯类聚合及功能化——反应、机理与工业应用讨论会

1991年10月14~18日在我国杭州浙江大学举行。组委会共同主席: 北京大学, 冯新德教授; 浙江大学, 杨士林教授。联系人: 北京大学化学系, 丘坤元教授, 北京100871。

(丘坤元)

(上接第221页)

Recent Developments of Liquid Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives

Li Xingui and Huang Meirong*

(Institute of Membrane Separation Engineering, *Department of Textile Chemical Technology, Tianjin Institute of Textile Sci. and Technol., Tianjin 300160)

Summary The criteria for cellulose and its derivatives to form a liquid crystalline (LC) phase are discussed. Both lyotropic and thermotropic LC properties are reviewed. The rheological properties, formation and processing of LC cellulose and its derivatives are introduced. Fibrillar and banded structure are observed for the fibres and films which have medium mechanical properties. The understanding of cholesteric-nematic phase transition has not been completely explained. Future research activity on LC cellulose and its derivatives is mentioned in this article.

Key words cellulose and its derivative, liquid crystalline property, rheological property, formation and processing, mechanical property