

纤维素及其衍生物液晶研究近况

王家芳 章文贡

(福建师范大学高分子所,福州,350007)

提要 就纤维素及其衍生物溶致性液晶和热致性液晶的液晶性及其影响因素、和流变性能等方面的研究作了较为详尽的综述。

关键词 纤维素及其衍生物,溶致性液晶,热致性液晶,胆甾型液晶,流变性能

在石油资源日益枯竭的今天,纤维素作为一种最丰富的古老的天然高分子材料,以它卓著的再生速度(10^{11} t/年 $\sim 10^{12}$ t/年)而在现代化工工业中起着越来越重要的作用,有望作为石油资源的代用品。纤维素及其衍生物的研究和利用很早就开始了,它对高分子学科的发展起过重要作用。但纤维素及其衍生物液晶态的研究还是近20年的事。1976年加拿大的Gray等人首先报道了羟丙基纤维素HPC的水溶液在足够大浓度下可观察到胆甾型液晶形成^[1]。此后,纤维素及其衍生物液晶的研究引起高分子液晶研究者的高度兴趣,近十几年来在这方面已取得很大进展。

纤维素及其衍生物作为液晶与其它高分子液晶相比具有显著的特点:(1)来源广泛,价格低廉;(2)既可显示溶致性液晶,又可显示热致性液晶;(3)液晶态通常为胆甾型,但也可以为近晶型及向列型;(4)可用于液晶纺丝、制膜,产品为高取向态;(5)既可以制成高模高强的材料也可制成特殊光学材料。

本文在前人研究的基础上,试从纤维素及其衍生物的液晶性及其影响因素和流变性等方面进行比较为详尽的综述。

1 纤维素及其衍生物的结构和液晶性

1.1 纤维素及其衍生物的致晶性

研究表明形成液晶态的分子要具有适当的刚性和较大的长径比^[2]。高分子链的刚性可以由Mark-Houwink方程 $[\eta] = K M^\alpha$ 中的 α 值来反映,其中 $[\eta]$ 为特征粘度; M 为粘均分子量; K 和 α 为与分子量无关的常数。理论上完全柔性链 α 为0.5,刚性链 α 为1.8^[3],而 $0.5 < \alpha < 1.8$ 时分子为半刚性,这样的分子有可能形成液晶态。对半刚性高分子,其长径比 X_k 与形成液晶态的临界浓度 C_l^* 的关系遵循Flory半经验方程^[4,5];

$$C_l^* = 8/X_k(1 - 2/X_k)$$

式中 长径比 $X_k = 2q/d$;

q ——持续长度,是表征链刚性的参数;

d ——Kuhn链段直径,则 $d = (M_0/\rho N_A L_0)^{1/2}$

式中 ρ ——密度;

N_A ——Avogadro常数;

M_0 ——重复单元分子量;

L_0 ——重复单元沿链轴方向的投影。

王家芳 男,1975年出生,1996年毕业于华南理工大学高分子系,同年到福建师范大学高分子所工作。现为该所高分子化学与物理专业的在职硕士研究生,导师为章文贡教授。从事溶胶-凝胶法制备有机/无机杂化材料的研究。

实验结果^[5,6]表明理论值比实验值大 1 倍左右,而采用 Kuhn 统计链段长度 $\bar{\lambda}^1(=2q)$ 代替 q 值计算结果较符合。则:

$$X_k = \bar{\lambda}^1/(d/2) = 4q/d$$

因此可得出:

$$C_1^* = (2d/q)(1 - d/2q)$$

当 q 很大时上式可转化为:

$$C_1^* = (2d/q)$$

可见,分子链刚性大,持续长度大时,其 C_1^* 就较小;而 Kuhn 链段直径越小时,其 C_1^* 也越小。
纤维素是一种 D-脱水吡喃葡萄糖通过 β -1,4 苷键连结起来的聚合物,其结构如图 1^[7]。纤维素衍生物是纤维素的 C2、C3 或 C6 位上部分取代的纤维素。由于分子内氢键、分子间氢键和空间位阻而阻碍了苷键的自由旋转,限制了其构象转变,通常呈较为伸直的螺旋结构。所以纤维素及其大多数衍生物都是半刚性的分子。纤维素及其衍生物的 α 值介于 0.706~1.00 间(见表 1)说明了这一点^[8]。所以它们可以在适当条件下形成液晶。

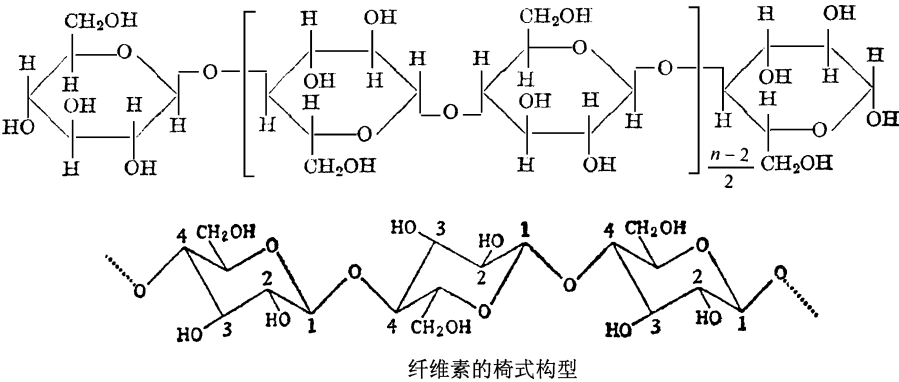


图 1 纤维素的分子结构

表 1 纤维素及其部分纤维素衍生物的 燧值(25℃)

纤维素及其衍生物	溶剂	α	参考文献
苯甲酰氧丙基纤维素	苯(丙酮)	0.936(0.930)	9
羟丙基纤维素	乙醇(水)	0.915(0.90)	10,11
三苯胺基甲酸纤维素	四氢呋喃	0.84~0.92	12
硝酸纤维素	丙酮	0.76~1.00	12,13
乙酰氧丙基纤维素	苯二酸二甲酯	0.88	14
醋酸纤维素	二甲基乙酰胺	0.82	15
二醋酸纤维素	丙酮	0.805	16
三醋酸纤维素	三氟乙酸	0.706	17
纤维素	镉乙二胺溶液	0.77	18

1.2 纤维素及其衍生物的溶致性液晶性

纤维素及其绝大多数衍生物在适当的溶剂中都可以形成胆甾型液晶态。例如纤维素本身在 N-

甲基马啡啉氧化物(MMNO)/H₂O, 三氟乙酸/氯代烷烃, 氯化锂/二甲基乙酰胺等混合溶剂中形成胆甾型液晶; 而最早发现的羟丙基纤维素^[1] (分子量为 10⁵, 每个葡萄糖单元上有 4 个取代基) 在 20%~50% 的水溶液中也都可以形成胆甾型液晶。

纤维素及其衍生物的液晶体系的相图见图 2。从相图中可知: (1) 沿路径 A 等温增大浓度, 体系由各向同性态经两相态向各向异性态转变, 其临界转变浓度分别为 C_1^* 与 C_2^* ; (2) 沿路径 B 恒浓度升高温度, 体系将发生相反方向的相转变。

两相共存时由于各向同性相与各向异性相相容性较差, 会发生相分离。浓度较低时, 液晶相为分散相, 出现圆盘状织构的液晶聚集体; 而浓度增大, 液晶相转化为连续相在溶液中形成线条织构。液晶相是由许多取向微区组成的, 各微区取向程度和方向不同, 浓度较低时其总的取向度较低, 这时无双折射; 随着浓度的提高, 液晶内的有序程度逐渐提高, 各微区的取向方向逐渐一致, 总取向度升高。

大量的研究表明纤维素及其衍生物的溶致性液晶体系中大分子结构、溶剂、温度、柔性链大分子和外加电场磁场都对其液晶性有显著影响。

大分子结构影响主要有取代基的种类、取代度及其分布、分子量及其分布等因素。取代基主要影响分子的刚性。由于分子链上引入取代基使原来纤维素分子内氢键、分子间氢键被破坏或被改变, 同时使空间位阻和分子间相互作用发生改变, 这种大多数衍生物分子链更加舒展, 刚性增大, 更易形成液晶。这可从表 1 中大多数纤维素衍生物的 α 都大于纤维素的 α 值(0.77) 可以看出。取代度也会影响大分子的刚性, 从而影响其临界浓度。一般, 同样取代基的取代度越大越有利于液晶性, 如氨基甲酰乙基纤维素液晶溶液的临界浓度在取代度从 1.0 增加到 2.3 时从 50wt % 降低到 35wt %^[19]。而对于不同取代基的衍生物还与其取代基的种类有关, 例如文献^[20]用乙基纤维素(EC) 来制备乙基丁基纤维素(BEC)、乙基庚基纤维素(HEC) 和乙基苄基纤维素(BZEC), 虽后三者的取代度高于前者, 然而其临界浓度分别为 25%、35% 和 35% 都不小于 EC 的临界浓度 25%。

对纤维素及其大多数衍生物液晶溶液, 其临界浓度随分子量增大而下降^[21~24]但对于多分散性的纤维素衍生物分子量的影响较少^[25,26]。

溶剂的影响包括溶剂的酸性、极性和溶剂分子与大分子间的相互作用等因素。对于羟丙基甲基纤维素(HPMC) 溶液, 溶剂的酸性的影响可以从表 2 中溶剂的酸度 P_{Ka} 与形成液晶溶液的临界浓度 C_1^* 的线性关系看出^[27]。Ahoroniv 发现对于二醋酸纤维素溶液临界浓度依赖于溶液的酸度并与溶剂的 P_{Ka} 值成线性关系。可见溶剂酸性越强, 临界浓度越低。表 3 反映极性的影响^[28]。甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA) 三种单体的极性依次减小, 而它们与乙基氰乙基纤维素(ECEC) 构成的溶液的临界浓度却依次降低, 可见极性越小, C_1^* 越低。这因为酸性越强、极性越小, 越容易折散纤维素分子内氢键, 使高分子链刚性增大的缘故。

溶剂分子与大分子间相互作用还可以用溶剂浓度参数 δ 来表征。当溶剂的 δ 与纤维素的及其衍生物的 δ 越相近, 其相互作用也越强, 这样纤维素及其衍生物分子间氢键或其它作用越弱, C_1^* 也下降。文献^[27]报道了羟丙基甲纤维素溶致性液晶溶液的临界浓度 C_1^* 与 δ 的线性关系如表 2。随着溶剂从乙酸、一氯乙酸、二氯乙酸向三氯乙酸变化, 其溶剂的 δ 增大并越来越接近于 HPMC 的 δ

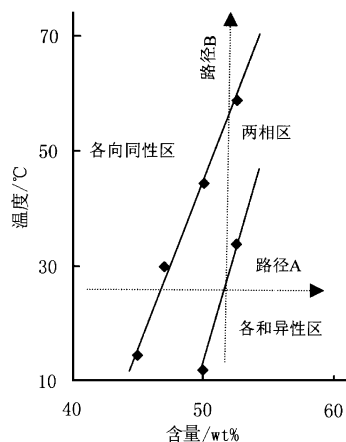


图 2 纤维素及其衍生物的溶液体系相图^[46]

从而其 C_1^* 下降。

表 2 HPMC 溶液的临界浓度与溶剂的 P_{Ka} 的关系

溶剂或聚合物	溶度参数 δ	P_{Ka}	C_1^*	
			PM *	Abbe **
丙烯酸	20.8	4.25	40	40
吡啶	21.8	—	34	难测
醋酸	21.9	4.75	40	40
m-甲酚	22.7	—	38	38
氯乙酸	24.2	2.85	难测	24
二氯乙酸	24.9	1.48	20	20
甲酸	25.0	3.75	34	36
三氯乙酸	25.4	0.70	16	15
苯酚	25.6	—	32	34
二甲基亚砷	26.6	—	16	—
HPMC	30.0	—		
甲酰胺	36.7	—	32	34
水	48.0	—	40	40

* PM 代表用显微镜直接观察法测定; * * Abbe 代表用阿贝尔折射仪测定。

表 3 乙基氰乙基纤维素/甲基丙烯酸酯溶液的临界浓度(g/g)

	MMA	EMA	BMA
C_1^*	0.380	0.355	0.335
C_2^*	0.435	0.420	0.405

液晶溶液中加入柔性链高分子会影响液晶态的形成。Wang 等人^[29]发现羟丙基纤维素溶液的临界浓度随着柔性高分子链的加入而降低。黄勇等人^[30]发现尼龙 1010/乙基氰乙基纤维素/二氯乙酸体系中尼龙 1010/二氯乙酸溶液相与乙基氰乙基纤维素/二氯乙酸溶液相不相容,所以尼龙 1010 的加入占用部分溶剂分子形成柔性链大分溶液相,从而使半刚性高分子链溶液相的浓度相对提高。总的表现出较低的临界浓度。

温度的影响可从图 2 中看出。温度升高 C_1^* 也升高,这是因为温度升高大分子链运动增强,刚性下降。

上述的影响因素也会对纤维素及其衍生物液晶体系的其它性质产生影响。溶剂的类型对形成液晶的胆甾型螺旋结构有影响。

此外,外加电场,磁场等也会对液晶织态结构产生影响。将乙基纤维素(EC)/冰醋酸(HAc)液晶溶液样品经电场处理后用小角激光散射观察到不同结构^[31]。这是由于液晶分子具有各向异性,电场磁场会使分子取向排列,从而使胆甾螺旋结构发生轴向变化使织态改变。

1 3 纤维素衍生物的热致液晶性

纤维素及大多数纤维素脂肪酯由于热稳定性较差,所以只显示溶致液晶性而不显示热致液晶性。而纤维素醚由于侧链易于旋转起增塑作用,使纤维素主链即使无溶剂时也能运动获得分子的有

序排列,故既显示溶致液晶性,又显示热致液晶性。纤维素芳香酯由于引入芳香基团而提高耐热性也可以在较高温度下呈现热致液晶性。

影响纤维素衍生物热致液晶性的因素有取代基、取代度及其分布,分子量及其分布等。

从表 4 可以看出纤维素醚中烷基对其热致液晶性的影响。随着烷基链长的增加,支链活动性增强,也利于整个大分子的有序排列,所以有较低的 T_{sl} 和 T_{li} 。含 6~7 个亚甲基的分子可明显地增大 ΔT 。取代基的性质及其与主链的连接方式对热致液晶性也有很大的影响。乙酰氧丙基纤维素 (APC) 的 T_{sl} 为 85℃、 ΔT 为 90℃^[32,33],而三氟乙酰丙基纤维素 (TFAPC) 的 T_{sl} 为 115℃、 ΔT 为 40℃^[34]。正庚基纤维素的 T_{sl} 为 70℃,而纤维素庚酸酯的 T_{sl} 在 100℃ 左右^[39]。

表 4 烷基对纤维素烷基醚的 T_{sl} 、 T_{li} 及 ΔT 的影响

纤维素衍生物	$T_{sl}^*/^{\circ}\text{C}$	$T_{li}^*/^{\circ}\text{C}$	$T_{li}-T_{sl}=\Delta T,^{\circ}\text{C}$	参考文献
乙基纤维素 EC	<196	215	>19	35
正丁基纤维素 BC	165	185	20	36
正己基纤维素 THC	80	130	50	37,38,39
正庚基纤维素 THPC	70	130	60	37
正癸基纤维素 TDC	20	100	80	37
正十二烷基纤维素 TDDC	40	50	10	37
正十六烷基纤维素 THDC	40	60	20	37

* T_{sl} 为固态向液晶态转变的临界温度; * T_{li} 为液晶态向液态转变的临界温度。

取代基的类型还会影响形成液晶的类型。纤维素醚呈胆甾型液晶。纤维素芳香酯一般呈胆甾型液晶,但当酰基长度超过 7 个亚甲基时则形成六方柱状的向列型液晶^[40]。苯甲酸纤维素和萘甲酸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及其分布也会影响液晶性。一般,分子量增大, T_{sl} 也随之增大,而分子量分布增大会引起相转变温度范围变宽^[41]。对于乙酰丙氧基纤维素 (APC) 和乙氧丙基纤维素 (EPC),增大分子量还会使胆甾螺距减小^[33,42,43]。

温度及加工条件也会影响液晶性。温度的下降会使 APC、EPC 和丙氧丙基纤维素 (PPC) 等胆甾螺距减少,且胆甾螺距随温度可逆变化^[44,45]。

2 纤维素及其衍生物液晶的流变性能

2.1 纤维素及其衍生物溶液的流变性能

对纤维素及其衍生物的溶液的流变性能的广泛研究表明粘度与浓度的关系与一般的液晶溶液相似,如图 3 所示。由于在浓度增大到 C_l^* 时,液晶相的形成使粘度随浓度增大而降低,所以它是一种假塑性流体,在高浓度时存在屈服现象。通常还具有剪切稀化特性。温度升高也会降低粘度。对于 HPC/二甲基乙酰胺 (DMAC) 体系,Suto 对粘度与温度的关系进行无量化处理发现各个浓度下的 $(\eta-\eta_{lin})/(\eta_{max}-\eta_{lin})\sim(T-T_{min})/(T_{max}-T_{min})$ 曲线会叠合^[46]。

由于纤维素衍生物分子的弹性,其溶液经挤出后会膨大现象。这种弹性引起的口模膨大与浓度的关系类似于粘度与浓度的关

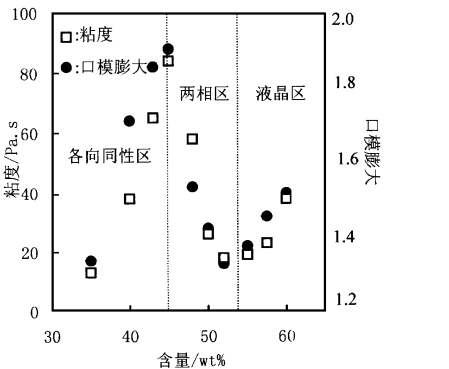


图 3 纤维素及其衍生物液晶溶液的流变性能^[46]

系^[47]。Suto 对 HPC 液晶溶液研究发现在 C_1^* 处口模膨大达到最大值,在 C_2^* 处达到最小值,如图 3 所示。而口模膨大对剪切应力的关系受溶液相形态的影响很大。在 $C < C_1^*$ 的各向同性相中,口模膨大随剪切应力单调增大在 C_1^* 附近有最大值;在 $C_1^* < C < C_2^*$ 的两相区内,口模膨大随剪切单调减少;而在 $C = C_2^*$ 的各向异性的单相中,口模膨大达到最小值;在 $C > C_2^*$ 以上观察到挤出扭曲,且挤出扭曲在口模膨大达到最小值时消失。

在纤维素及其衍生物液晶溶液中添加小分子电解质、表面活性剂也会对溶液的流变性能产生影响。Prevys 等人^[48]发现带有可极化离子的盐能溶于具有微结构的 HPC 溶液中,并影响溶液的相行为和流变性能。在各向同性的 HPC/H₂O 溶液中添加 CuSCN 会使剪切模量 G 发生数量级的增大;但在各向异性的体系中添加 CuSCN 会由于体系在手性向列型介晶相中微结构的变化而引起剪切模量 G 的大幅度下降。这说明通过盐溶液可以改变具有超分子结构的可溶性高分子的微结构。利用这可望在高固含量的情况下对 HPC 进行加工。

表面活性剂对液晶溶液的流变性能也有影响^[49]。表面活性剂的类型和浓度对 HPC 水溶液的浊点和剪切粘度都会产生影响。阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)可使体系的浊点增大;而非离子型或阳离子型表面活性剂则没有那么明显的作用。浓表面活性剂的体系的透光性和粘度与相态密切相关。在各向同性的单相体系中,它们随 SDBS 浓度增大而增大;而在各向异性的两相区中,变化却没有那么简单。这可通过表现分子量和有序度的变化来解释。还发现含 SDBS 的体系的相转变似乎对温度不怎么敏感。

对于纤维素混合醚体系和纤维素衍生物的混合物体系的流变性能也作了研究。

刘跃平等人^[50]研究了羧甲基羟丙基纤维素混合醚(CMHPC)水溶液的流变性能。发现 CMHPC 的粘流活化能介于离子型羧甲基纤维素(PAC)和非离子型羟乙基纤维素醚(HEC)之间。CMHPC 体系中羧甲基含量较高时流动曲线类似于 PAC,符合 Ostwald-Der Waele 模型;而羟丙基含量较高时流动曲线类似于 HEC,偏离幂律模型。并表明在给定条件下,CMHPC 水溶液为假塑性非牛顿流体,其粘温效应介于 HEC 与 PAC 之间,即其粘流活化能也介于 PAC 与 HEC 之间。此外还发现在 CMHPC 中加入小分子电解质时羧甲基受屏蔽,流变性能主要受羟丙基的影响,使曲线发生偏离。

Ambrosino 等人^[51]研究了 HPC/EC 二元混合物溶液的流变性能。把 HPC 和 EC 溶于丙酮中,总浓度保持在 40%,但两组分比例可改变。在组分比例发生变化时溶液可以是各向同性、各向异性或两相并存的,这取决于两者浓度比例的大小。在恒剪切速率情况下,粘度与两组分的重量比的关系偏离了两组分粘度的加和性。并在临界浓度附近,剪切作用可使各向同性溶液变为各向异性。

纤维素及其衍生物液晶溶液在受单轴拉伸、单向剪切或注射成型时可形成一维周期性的微结构。该微结构在正交偏振器中产生带状结构。带状织构中分子链沿切应力方向呈锯齿形取向,而且浓度越高取向度越高,取向液晶溶液中大分子有序性也越高,条带的宽度也越窄。ECEC/丙烯酸 AA 溶液体系^[52]当溶液为各向同性态时不形成带状织构;浓度稍高于临界浓度时也不会形成垂直于切应力方向的带状织构,只有沿切应力方向出现一些稀疏的亮条纹。只有浓度较高的溶液在切应力的作用下才形成带状织构。

Marrucci^[53]认为液晶在剪切下形成带状结构是 Frank 弹性作用的结果。即受外力作用时,液晶溶液中各取向微区分子链取向方向均匀分布受到破坏,这时存在使取向恢复均匀的趋势。认为只有当剪切速率与粘度满足下列条件时才形成带状结构。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \geq K / a_0^2$$

式中 τ — 剪切应力;

η — 粘度;

$\dot{\gamma}$ — 剪切速率;

K — 力常数;

a_0 — 静态时微区平均尺寸, 这样的带状结构的宽度 $a = (K/\tau)^{1/2} = (K/\eta\dot{\gamma})^{1/2}$ 。

可见剪切速率和粘度的增大都会使条带宽度减小。文献^[52]指出浓度升高引起粘度上升从而使条带宽度变小。

许多分子参数和加工参数对带状结构的形成有影响。Viney 等人^[54]研究了 HPC/H₂O、HPC/甲醇、HPC/丙酮 3 个 HPC 液晶溶液中带状结构的形成。发现带状结构的形成速率与剪切速率、样品厚度、溶剂类型和浓度等综合因素相关。尤其是溶剂的类型尤为敏感。JD Ding 等人^[55]用 SEM、POM 观察了剪切后带状结构的形成, 认为在带状结构形成过程中具有显著的引流效应。

取向液晶溶液的带状结构会随时间变化, 这是由于切应力撤消后取向分子链的取向松弛过程。松弛的难易程度与粘度有关, 浓度大, 粘度也大, 分子链难以松弛; 反之, 分子链则易松弛。开始形成的条带结构是垂直于切应力方向, 且其中大分子链沿同一方向取向。即沿切应力方向呈锯齿形取向的。经过足够长时间的松弛后这种条带结构消失, 而形成平行于切应力方向的较宽的带状结构, 其大分子并没沿同一方向取向。

2.2 纤维素衍生物液晶熔体的流变性能

纤维素衍生物液晶熔体的流变性能与聚酯等热致性液晶熔体的流变性能相似。在液晶范围内其剪切粘度随剪切力或剪切速率的增大而降低, 也存在屈服现象。

对于口模膨大, 发现液晶性强的 HPC 其口模膨大为 0.88, 液晶性较弱的 EC 的口模膨大为 1.08, 而非液晶性的乙酸丁酸纤维素 CAB 为 1.16, 这说明液晶态的纤维素衍生物有较少的弹性有利于加工。

MT Cidade 等人^[56]研究了热致性手性向列型液晶乙酰氧丙基纤维素 APC 的流变性能。发现 APC 在 $(0.01 \sim 10) \text{ s}^{-1}$ 剪切速率范围内表现出显著的剪切稀化现象; 在 $(0.1 \sim 0.2) \text{ s}^{-1}$ 内有屈服现象, 屈服点的剪切速率取决于分子量, 且随着剪切速率的增大伴随更高数量级剪切速率的屈服(例 $1 \sim 2 \text{ s}^{-1}$), 其值也取决于分子量, 第一正应力差 $N-L$ 只表现出正值; 随着分子量的增大, 屈服点向低剪切速率方向变化。在较低或适中的剪切速率下, 较高分子量样品的剪切粘度比相应的低分子量的样品大, 但这关系在高的剪切速率下发生逆转, 其逆转点大约在 1.5 s^{-1} 。第一正应力差与分子量的关系也遵循相似的关系。

Ambrosino^[51]对于 HPC/EC 二元共混物熔体研究发现 HPC 和 EC 二元混合物熔体的粘度与两组分的粘度的加和有偏差。

对于致晶性的纤维素衍生物与高聚物的复合物的流变性能也作了研究。李白千等人^[57]研究了乙基纤维素(EC)与高密度聚乙烯(HDPE)复合物及纤维素芳香酯(CAE)与聚碳酸酯(PC)的复合物的流变性能和机理。结果表明 EC 对 HDPE/EC 复合物粘度影响不大; 而少量的 CAE(5%) 的加入使 PC/CAE 复合物的粘度大降, 且复合物的流变曲线呈新的特征。认为极性的 EC 与非极性的 HDPE 相容性差, 在流动过程两者分层流动, 低粘度的 EC 在外层, 高粘度的 HDPE 在内层, 但 EC 不能渗入内层故复合物粘度下降不多, 也不会随 EC 含量增加而趋于明显。而 PC 与 CAE 两者相容性好, CAE 能均匀分散在 CAE 中易于取向的 CAE 液晶分子在流动中诱使复合物两相界面层滑移, 有利于 PC 分子的滑移和取向, 减少了流动阻力, 使粘度下降。结果说明了复合物组分良好的相

容性是复合物有低粘度的必要条件。

3 结束语

纤维素及其衍生物作为液晶由于其独特的优点而越来越受人们的关注,自 1976 年以来已有很大的发展。今后继续加强纤维素及其衍生物的研究和应用开发具有重大意义。应逐步拓宽其应用领域,开发出更多性质更好的液晶纤维素产品如高强高模纤维、高性能纤维素液晶复合材料、高性能纤维素液晶分离膜及特殊光学材料。

4 参考文献

- 1 Werbowyi R S, Gray D G, Mol Cryst Liq(Lett) , 1976, 34: 97
- 2 何曼君,陈维孝,董西侠等,高分子物理(修订版),上海:复旦大学出版社,1990
- 3 Chung T S·Polym Eng Sci, 1986, 26: 901
- 4 Flory P J·Proc R Soc, London, Ser A, 1956, 234: 73
- 5 Conio G , Bianchi E, Ciferri A, et al·Macromolecules, 1983, 16: 1264
- 6 Brain A A, Frish H L, Lezmarc L S·Biopolymer, 1982, 20: 1305
- 7 刘仁庆编·纤维素化学基础·北京:科学出版社,1985
- 8 Gibert R D, Patton P A·Prog Polym Sci, 1983, 9: 115
- 9 Bhadani S N, Tseng S L, Gray D G·Makromol Chem, 1983, 184: 1727
- 10 Wirick M K, Waldman M H·J Appl Polym Sci, 1970, 14: 579
- 11 Werbowyj R S, Gray D G·Macromolecules, 1980, 13: 69
- 12 Cael J J, Cietek D J, Kolpak F J·Appl Polym Symp, 1983, 37: 509
- 13 Meyerhoff G·J Polym Sci, 1958, 29: 399
- 14 Laivins G V, Gray D G·Macromolecules, 1985, 18: 1746; 1758
- 15 Kamide K, Saito M·Polym J, 1982, 14: 517
- 16 上出健二·纤维学会志, 1977, 33: 217
- 17 Patel D L, Gilbert R D·J Polym Sci, Polym Phys Edn, 1981, 19: 1231; 1449
- 18 Henley D·Ark Kemi, 1961, 18: 327
- 19 Takahashi S·in Cellulose Structural and Functional Aspects (eds Kennedy J F et al) , Ellis Horwood Chichester, 1989: 403
- 20 董炎明,成志锋·湘潭大学自然科学学报, 1994, 16(3) : 40~44
- 21 Huang Y, Jiang S H, Shen J R·Polym Bull, 1995, 34: 203
- 22 Navard P, Huadin J M·J Polym Sci, Polym Lett 1981, 19: 319
- 23 Patel D L, Gilbert R D, J Polym Sci, Polym Phys, 1983, 21: 1079
- 24 Godincox M H, Searin M J, Massia P, et al·Liq Cryst, 1989, 5: 1711
- 25 Werbowyj R S, Gray D G·Macromolecules, 1980, 13: 69
- 26 Laivins G V, Gray D G·Macromolecules, 1985, 18: 1753
- 27 董炎明,洪肇昭·高等学校化学学报, 1996, 17(6) : 993
- 28 张光华,黄勇,杨玉芹,刘倩,林瑛·高分子材料科学与工程, 1991, 5: 52
- 29 Wang L F, Pearce E M, Kwei T K·Polymer, 1991, 32: 249
- 30 黄勇,蒋苏洪,曾君·广州化学, 1992, 2: 30
- 31 陈莉,王乃昌,天津纺织工学院学报, 1989(4) : 130
- 32 Navard P·J Polym Sci, Polym Phys Edn, 1986, 24: 435
- 33 Laivins G V, Gray D G·Polymer, 1985, 26: 1435
- 34 Suto S, Gotoh H, Nishibori W, Karasawa M·J Appl Polym Sci, 1989, 37: 1147
- 35 梁伯润, J of East China Institute of Textile Sci Nd Technol, 1985, (1) : 1

36 Isogai A, Ishizu A, and Nakano J. J Appl Polym Sci, 1984, 29:2097;1985, 30:345;1986, 31:341

37 宫本武明, 山岸忠明. 高分子加工, 1989, 38:168

38 Bhadani S N, Gray D G. MaKromol Chem Rapid Commun, 1982, 3:449

39 Yamagishi T, Fukuda T, Miyamoto T, Watanabe J. Polym Bull, 1988, 20:373

40 Yamagishi T, Fukuda T, Miyamoto T, et al. Liq Cryst 1991, 10:467

41 Huang Y. J Appl Polym Sci, 1994, 51:1979

42 Ritcey A M, Gray D G. Macromolecules, 1988, 21:1251

43 Laivins G V, Sixou P, Gray D G. J Polym Sci. Polym Phys Edn 1986, 24:1719

44 Tseng S C, Vatable A, Gray D G. Macromolecules, 1981, 14:715

45 Tseng S C, Laivins G, Gray D G. Macromolecules, 1982, 15:1262

46 须腾新一. GAKKASHI, 1997, 53(10) :16

47 S suto, S Yoshida. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1995, 226:89

48 Prevys V A, Wang B C, Khan S A, et al. Colloid and Polymer Science, 1997, 275(3) :284

49 Suto S, Iwasawa I. J Polym Sci. Polym Chem, 1993, 31(6) :1599

50 刘跃平, 王恩浦等. 广州化学, 1991, (1) :68

51 Ambrosino S, Sixou P. J Polym Sci. Polym Phys, 1994, 32(1) :77

52 蒋苏洪, 黄勇, 曾君. 广州化学, 1991, 4:20

53 Marrucci G. Pure Appl Chem, 1985, 57:1535

54 Viney C, Putnam W S. Polymer, 1995, 36:1731

55 Jing I D, Feng J, Yang Y L. Polym Bull, 1996, 36(6) :773

56 Cidade M T, Leal C R, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A-Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1995, 261:617

57 李白千, 阮文红, 沈经纬. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2) :109

Advance in Liquid Crystals of Cellulose and Its Derivatives

Wang Jiafang, Zhang Wengong

(*Institute of Polymer Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Summary In this paper, The study on lyotropic crystals and thermotropic crystals of cellulose and its derivatives is reviewed in detail, including liquid crystalline properties, and rheological properties.

Key words Cellulose and its derivatives, Lyotropic liquid crystals, Thermotropic liquid crystals, Cholesteric liquid crystals, Rheological property

《化学通报》网络版开始使用国际顶级域名

《化学通报》网络版(CHEMISTRY Online) 自 1997 年 1 月 9 日创办以来, 迄今已在 Internet 出版了 20 多期。两年来, 《化学通报》网络版作为中国科学院、中国化学会的学术期刊中第一个全文内容上网的期刊, 受到了科技出版界和化学化工界的关注。1998 年, 国家科委委托其下属的中国科技信息研究所开设中国科技期刊网站(ChinaInfo), 《化学通报》编辑部第一个向其发送网络版内容, 该网站成为《化学通报》网络版的一个镜像站点。

为方便广大读者浏览, 《化学通报》网络版主网站从 1999 年开始正式使用国际顶级域名 China. chemistrymag. org, 该域名易于记忆[中国(China) 化学杂志(chemistrymag) 是由非盈利机构(org) 主办的]。在该主网站内, 有指向本刊在其他网络上的镜像站点的超链接: 中国科技网(CST Net)、中国信息网(ChinaInfo) 以及即将建立的美国镜像站点(www. chemistrymag. org) 和欧洲镜像站点, 读者可根据自己的需要灵活选择。