

聚芳酯纤维表面改性及其增强树脂基复合材料研究进展

黄凯生 杨华伟 栾世方 高军鹏 王兆阳

Progress of surface modification of polyarylate fibers and their reinforced resin matrix composites

HUANG Kaisheng, YANG Huawei, LUAN Shifang, GAO Junpeng, WANG Zhaoyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241121.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳纳米管改性连续纤维增强树脂基复合材料层间性能的研究进展

Research progress on interlaminar property of carbon nanotube-continuous fiber reinforced resin matrix composites

复合材料学报. 2022, 39(3): 863-883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211027.004>

纳米SiO₂-NaOH-有机硅烷偶联剂表面改性对苧麻纤维/乙烯基酯树脂复合材料性能的影响

Effects of nano SiO₂-NaOH-silane coupling agent surface treatment on behavior of ramie fiber/vinyl ester resin composite

复合材料学报. 2019, 36(11): 2579-2586 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190430.001>

热塑性树脂基复合材料用碳纤维上浆剂研究进展

Research progress of carbon fiber sizing agents for thermoplastic composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1785-1795 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200507.001>

多酚改性纤维增强聚合物基复合材料研究进展

Research progress on polyphenols modified fiber reinforced polymer composites

复合材料学报. 2023, 40(10): 5529-5541 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230413.001>

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维表面处理对UHMWPE/环氧树脂复合材料界面性能的影响机制

Influence mechanism of ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE) fiber surface modification on interfacial performance of UHMWPE/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 573-580 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190705.001>

碳纤维增强热塑性复合材料的制备与性能研究进展

Research progress on preparation and properties of carbon fiber reinforced thermoplastic composites

复合材料学报. 2023, 40(3): 1229-1247 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220815.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

聚芳酯纤维表面改性及其增强树脂基复合材料研究进展



分享本文

黄凯生^{1,2}, 杨华伟¹, 栾世方^{1,2}, 高军鹏^{*3}, 王兆阳^{*1}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院, 合肥 230026; 3. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

摘要: 聚芳酯纤维及其复合材料因具有独特的性能优势而在航空航天等军事制造业相关领域占据重要的地位。目前, 聚芳酯纤维在复合材料应用中主要的不足是表面活性过低, 无法与树脂基体形成较好的界面结合, 需要通过表面处理改善这一问题。本文从聚芳酯纤维研究进展作为切入点, 介绍了聚芳酯纤维制备工艺及性能优化的手段与思路, 总结了聚芳酯纤维的表面改性技术, 包括等离子处理法、硅烷偶联剂法和表面涂层法等。本文重点探讨了聚芳酯纤维表面改性研究的最新进展, 强调了这些改性技术在提高聚芳酯纤维增强树脂基复合材料性能方面的重要作用, 并指出聚芳酯纤维表面改性技术后续的研究思路应着重于寻求更适用于规模化生产及多场景应用的表面处理工艺。

关键词: 聚芳酯纤维; 复合材料; 表面改性; 分子设计; 纤维制备工艺

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)05-2377-15

Progress of surface modification of polyarylate fibers and their reinforced resin matrix composites

HUANG Kaisheng^{1,2}, YANG Huawei¹, LUAN Shifang^{1,2}, GAO Junpeng^{*3}, WANG Zhaoyang^{*1}

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. China Aviation Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Polyarylate fibers and their composites occupy an important position in aerospace and other military manufacturing related fields due to their unique performance advantages. At present, the main deficiency of polyarylate fibers in composites application is that the surface activity is too low to form a good interfacial bond with the resin matrix, which needs to be improved by surface treatment. This paper takes the research progress of polyarylate fiber as an entry point, introduces the means and ideas of the preparation process and performance optimization of polyarylate fiber, and summarizes the surface modification technology of polyarylate fiber, including plasma treatment method, silane coupling agent method and surface coating method. This paper focuses on the latest progress of surface modification research on polyarylate fibers, emphasizes the important role of these modification technologies in improving the performance of polyarylate fiber reinforced resin matrix composites, and points out that the subsequent research ideas of surface modification technology of polyarylate fibers should focus on seeking surface treatment processes that are more suitable for large-scale production and multi-scenario

收稿日期: 2024-09-09; 修回日期: 2024-10-19; 录用日期: 2024-11-09; 网络首发时间: 2024-11-22 10:06:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241121.002>

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC2406104); 中科院-威高计划

National Key R&D Program of China (2022YFC2406104); Chinese Academy of Sciences-Weigao Program

通信作者: 高军鹏, 博士, 高级工程师, 研究方向为复合材料 E-mail: jphnper@163.com;

王兆阳, 博士, 助理研究员, 研究方向为高性能高分子材料的制备与性能研究 E-mail: wzhaoyang2012@ciac.ac.cn

引用格式: 黄凯生, 杨华伟, 栾世方, 等. 聚芳酯纤维表面改性及其增强树脂基复合材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2377-2391.

HUANG Kaisheng, YANG Huawei, LUAN Shifang, et al. Progress of surface modification of polyarylate fibers and their reinforced resin matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2377-2391(in Chinese).

applications.

Keywords: polyarylate fiber; composite materials; surface modification; molecular design; fiber preparation process

复合材料在人类社会中的应用已有千年历史,但对纤维增强复合材料的系统研究至今不过百年。上世纪 30 年代,美国 Owens-Illinois 公司将玻璃拉伸为细条状纤维并将其与树脂相结合,得到更轻巧且坚固的复合纤维^[1],开创了纤维增强复合材料的应用历史。高性能纤维可分为有机和无机高性能纤维两大类,高性能有机纤维如芳纶、超高分子量聚乙烯、聚对苯撑苯并二噁唑纤维及聚芳酯纤维;高性能无机纤维如碳纤维、玻璃纤维及玄武岩纤维等^[2]。

在工业上,所有的高性能纤维中只有聚芳酯纤维实现了熔融纺丝制备,其制备成本较低,污染也比较小,且无需进行后拉伸工艺^[3]。但是,由于聚芳酯纤维产量低,通常作为增强体材料与其他材料复合以制备具有增强力学性能与化学性能的复合材料。而在复合过程中,聚芳酯纤维表面活性低,不易与树脂基体混溶,导致其难以与树脂基体产生较强的结合力,需对其进行表面改性,使复合材料间应力能够更好地传递。因此,如何提高聚芳酯纤维与树脂基体的复合能力是当下研究的重点方向。本文从基础研究和工业发展两方面入手,对聚芳酯纤维的发展历史、结构特点及成型原理进行总结,对聚芳酯纤维增强树脂基复合材料及表面改性策略的研究进展进行阐述,指出了聚芳酯纤维复合材料在应用中面临的主要问题与未来的发展方向。

1 聚芳酯纤维研究进展

1.1 聚芳酯纤维简介

聚芳酯 (PAR) 是一种通过酯键直接连接芳环聚合而成的高分子,图 1 展示了一种 PAR 分子的基本结构,其分子链通常由长刚棒状的结构单元连接而成,并且主链中不含或仅含有少量的脂肪族链段^[4]。在不同的温度下,PAR 会呈现出不同的形态,通常在加热过程中会形成热致液晶高分子 (TLCP)^[5]。在液晶聚芳酯 (LCP) 冷却至固态的过程中,由于分子链的刚性较大,链段运动能力差,分子链段弛豫时间长,分子链可保持高度取向,整体结构仍然具有各向异性^[6]。由于上述结构特点,PAR 分子链中的酯键容易与芳环形成 p- π 共轭,并且芳环与芳环之间存在 π - π 共轭^[7],使

整个分子链转动能垒升高,宏观特点表现为强度升高。高性能纤维在诸多领域的应用已越来越常见,对材料的性能要求也越来越高且趋于多样化。聚芳酯纤维具备高强、高模、耐高温和高尺寸稳定性等属性。与工程材料相比,聚芳酯纤维的拉伸强度是铝的 5 倍,但密度只有铝的一半^[8]。与芳纶相比,聚芳酯纤维拥有与其相似的阻燃性能及尺寸稳定性,但在相同的纤维间摩擦下其耐摩擦性能及抗弯曲疲劳性能远比芳纶纤维更强^[9]。此外,在 9 600 rad/h 的 X 射线下曝光 30 min 后,LCP 纤维强度几乎不受影响,而芳纶的性能则迅速下降^[9]。除上述特性外,如图 2 所示,聚芳酯纤维在化学稳定性^[9]、抗疲劳性^[9]、减震性能^[10]、抗蠕变性^[9]等方面拥有突出优势。

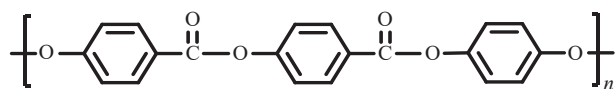


图 1 一种聚芳酯结构

Fig. 1 Structure of polyarylate

1.2 聚芳酯纤维国内外发展状况

LCP 纤维由 LCP 原料经熔融纺丝制得,1957 年,比利时人 Couix 利用对苯二甲酸和间苯二甲酸同双酚 A 以界面缩聚的方式制得 LCP^[11]后,苏联、英、美、日等国都纷纷展开对 LCP 的研究。1972 年,Carborundum 公司开发了对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和对联苯二酚的共聚物 Ekkcel® I-2000,随后几年,伊士曼柯达^[12]、住友化学^[13] 等公司都推出了不同种类的 LCP,但都未能实现工业化生产。1973 年,日本 Unitika 公司采用异丙基环己烷 (IPC)、对苯二甲酸 (TPC) 和双酚 A (BPA) 单体界面聚合,率先实现了 LCP 工业化生产,其商品名为 U-Polymer^[14]。之后的几十年内,针对 LCP 的研究成百家争鸣之势,现阶段已经有几种 LCP 实现工业化生产^[15]。其中 Vectra® (Celanese) 和 Rodrunm® (Unitika) 分别在 TLCP 和无定形 PAR 方面具有领先地位。

在开发 LCP 纤维制备技术时,Calundann 等^[16]领导的 Celanese 采取了与杜邦公司开发芳纶纤维 Kevlar® 时不同的方法,即先通过熔融缩聚获得高分子化合物,在此基础上得到的 LCP 能够保持更

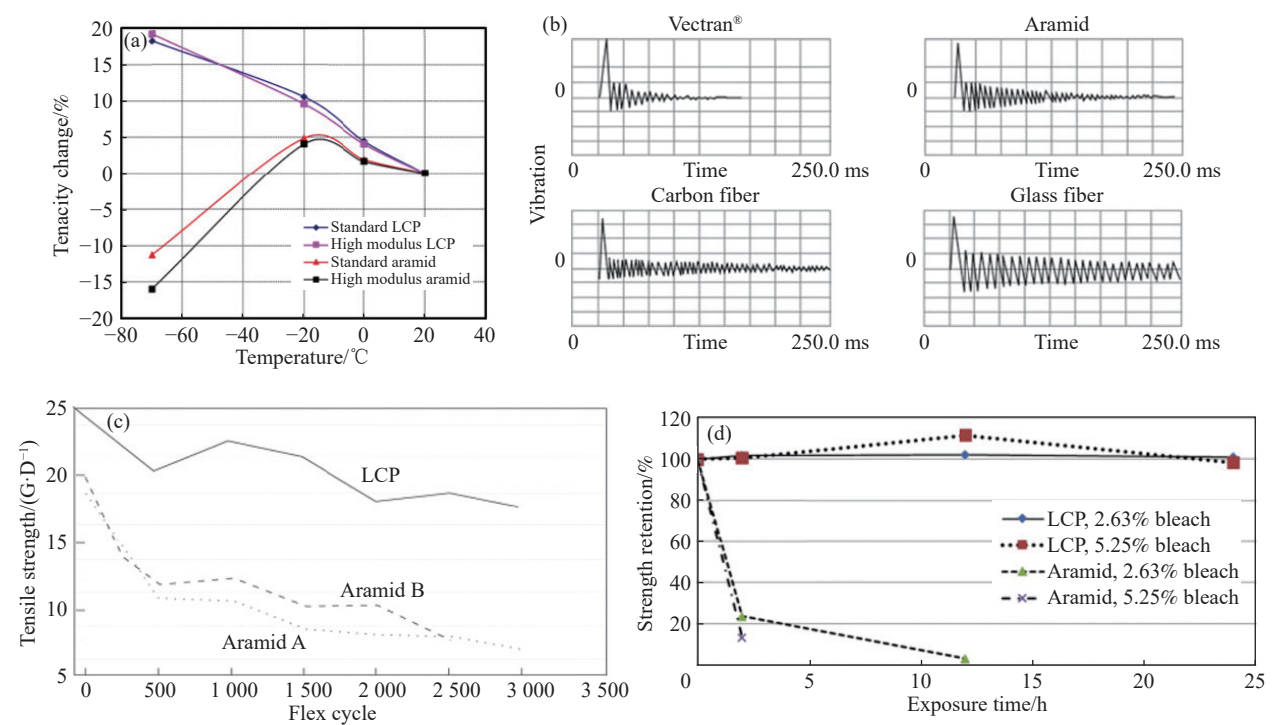


图2 (a) 聚芳酯 (PAR) 纤维在低温环境下的强度特性^[3]; (b) 液晶聚芳酯 (LCP) 初生纤维与其他纤维的减震效果对比^[10]; (c) LCP 纤维抗弯曲疲劳性能^[9]; (d) LCP 纤维化学耐性^[9]

Fig. 2 (a) Strength characteristics of polyarylate (PAR) fibers in low-temperature environments^[3]; (b) Comparison of vibration damping effects between liquid crystal polyarylate (LCP) precursor fibers and other fibers^[10]; (c) Flexural fatigue resistance of LCP fibers^[9]; (d) Chemical resistance of LCP fibers^[9]

好的热稳定性。随后，将这种拥有高热稳定性的 LCP 通过熔融纺丝拉成纤维，得到了世界上第一款能够工业化生产的 LCP 纤维 Vectran[®]，并于 1985 年实现了商业化生产。1990 年开始，日本可乐丽株式会社研发出高性能 LCP 纤维 Vectran[®] HT，在 2005 年收购 Celanese 相关纤维业务，成为目前全球市场上最大的 LCP 纤维生产商，垄断了商业化 LCP 纤维市场数十年。直到 2017 年，日本东丽株式会社凭借多年来研发与销售 LCP 的原料优势，开发了牌号为 Siveras[®] 的 LCP 纤维。该纤维自 2018 年开始销售，销售额已达十万亿日元。目前东丽株式会社是世界上唯一一家能够实现 LCP 纤维全链条大规模工业生产的企业。

1972 年，国内液晶聚合物的研究由中国科学院化学研究所牵头发起，不久后，北京大学、东华大学及复旦大学等高校与研究所都开始了对液晶 LCP 的研究并取得重要进展。近年来，我国科学家对 LCP 纤维的研究不再局限于基础科研，而是希望能够突破国外技术垄断，在工业上对 LCP 纤维的研究集中在突破纤维的合成方法和工业化生产上，LCP 纤维复合材料的应用研究也在同步进行。

21 世纪初上海科谷化学与复旦大学联手，开发了牌号为 KG300 的液晶产品，填补了我国在 LCP 领域知识产权的空白。但由于技术还不够成熟，产品的产量和质量局限性比较大，市场接受度比较低。在不久后，该公司被上海普利特复合材料有限公司收购。在这之后，普利特公司研发出了国产的 LCP 纤维^[17]，该纤维在 180~240℃ 下通过熔融纺丝制备，减少了由于气泡产生而造成的纤维断裂问题。宁波聚嘉生产的 Copolymer[®] 聚芳酯^[18] 则解决了复旦大学池振国等^[19] 采用熔融聚合后预聚体需要进行数十小时的固态聚合来制备高分子量的液晶聚酯的问题，其纤维产品也已经开始进行工业化生产。

1.3 聚芳酯纤维制备工艺及性能优化

1.3.1 纺丝方式

目前已实现工业化生产的 LCP 纤维主要是由 TLCP 通过熔融纺丝制备而成。TLCP 熔体经过喷丝孔喷出，在剪应力作用下，其分子结构保持高度取向，并呈现出很长的取向松弛时间。LCP 纤维的结构与根据其分子式和分子特点预测的刚性棒状结构并不完全相同，而是略微蜿蜒地向前延伸，呈蠕虫状，并且有许多如图 3 所示的“Y”型

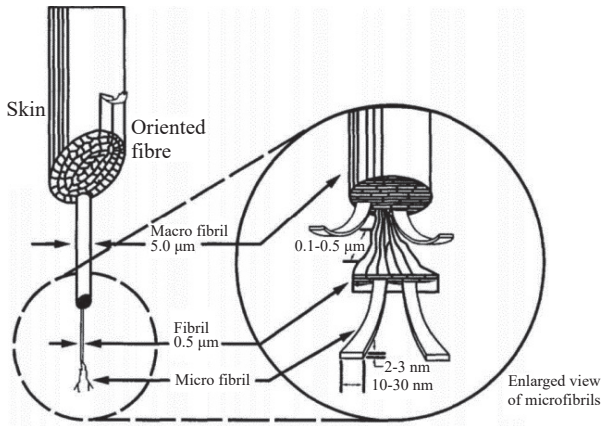


图 3 LCP 纤维的微纤结构^[20]
Fig. 3 Microfibrillar structure of LCP fibers^[20]

分叉结构^[20]。这样的结构特性使其具有十分优良的理化性质。

高性能纤维由于高模量、高耐热、耐腐蚀及耐辐射的特性在极端服役环境中表现亮眼，在国防军工等领域得到广泛应用。20 世纪 60 年代，

人们多采用溶液纺丝的方法制备高性能纤维，但溶液纺丝进行工业生产时需要用到大量有机溶剂，纺丝液难以回收，且容易腐蚀设备，提高生产成本。静电纺丝则是近年新兴的一种纺丝方式，通过高电场将聚合物溶液拉成超细纤维。但静电纺丝的方式对不溶于溶剂的 LCP 而言并不适用。

LCP 纤维适用于更简便的熔融纺丝^[11,21]。纤维能以传统方式拉伸，其纤维直径由聚合物直径直接决定，无需进行后拉伸工艺。熔体通过喷丝孔挤出成形后，采用固相缩聚增加纤维的分子量并完善结晶^[22]，这一流程使聚合物沿纤维轴向排列固定，经冷却固化后仍然保持这种稳定的高取向结构。并且，熔融纺丝过程中熔体成丝时所受到的阻力远小于溶液纺丝，纺出纤维结构会更加均匀，且表面光滑。用熔融纺丝方法可以解决其他纺丝方法中工艺复杂、环境污染大的问题，是非常适合工业化生产的纺丝方式。

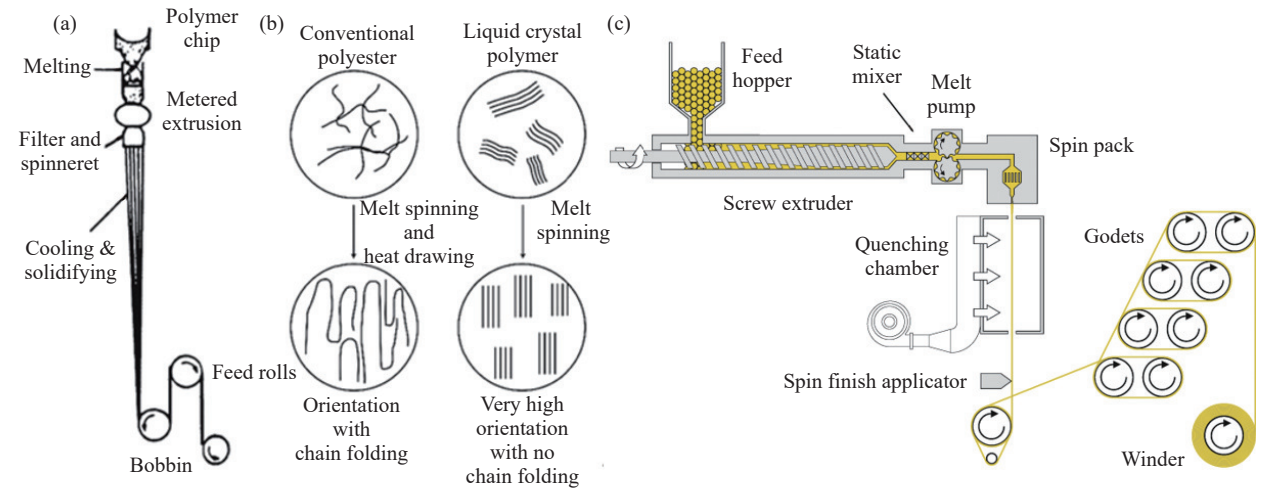


图 4 (a) 用于 LCP 聚合物的熔融纺丝工艺^[11]；(b) 纺丝聚合物中的分子和晶体取向；(c) 熔融纺丝完整生产工艺^[21]
Fig. 4 (a) Melt spinning process for LCP polymers^[11]；(b) Molecular and crystalline orientation in spun polymers；
(c) Complete melt spinning production process^[21]

1.3.2 热处理

由于采用熔融纺丝工艺，LCP 纤维的初生纤维结晶度已经很高，力学性能和化学稳定性水平已经较高，可以直接应用于低力学性能领域。但不同于柔性链段分子，后拉伸处理对已高度取向的 LCP 纤维的力学性能提升极其有限^[23]。为了进一步增强 LCP 纤维的力学性能，已有大量的实验表明在 LCP 纤维复合之前进行低于其熔点的热处理可以提高复合材料的热稳定性和尺寸稳定性^[24]。

Nicholson 等^[25]研究了热处理对 Vectran 纤维的性能影响，发现热处理能够使纤维的堆砌程度增加，使纤维强度和剪切模量增加。Park 等^[24]发现对 TLCP 进行热处理时间的长短几乎不会对其模量变化造成影响，而热处理时间的对数则与拉伸强度呈线性关系，但是，热处理时间过长，则会如图 5 所示导致力学性能的迅速下降^[26]。Saw 等^[27]提出了取向缠结点概念，指的是纤维中转递拉伸能力的因素。并说明了热处理能够使在纤维中分

散的缠结点连接起来，阻止拉伸作用下的分子链滑移。覃俊等^[28]研究了 Vectran®纤维成型与热处理过程中的纤维取向结构变化。表明 Vectran®初生纤维的取向度随喷丝头牵伸比的增大先增大后不变，晶区取向度先增大后不变。目前对 LCP 纤维的热处理方法已经比较成熟，但热处理的作用机制仍未得到统一的认知。当前主流的观点是在热处理过程中 LCP 纤维会发生材料内部的物理转变。这是一种特殊的玻璃化转变，与一般玻璃化转变不同，LCP 纤维的这种转变存在多种中间状态，并在高温下迅速转变成单一态^[29-30]。由于这种相态的转变促进了分子链段末端基团的运动，使整个交联网络发生了进一步的固态缩聚，同时也引起了结晶的进一步完善，使结晶度进一步加大^[31]。

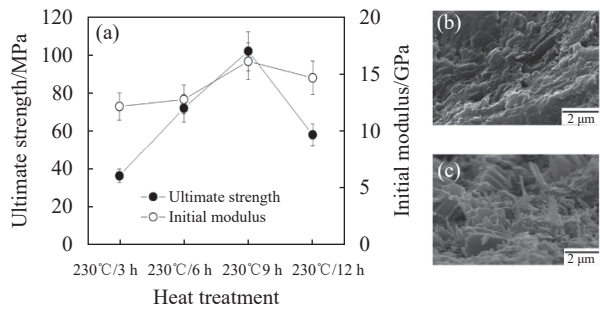


图5 (a) 热处理时间与温度对纤维力学性能的影响；(b) 原纤形貌；(c) 240℃/9 h 热处理后纤维形貌^[26]

Fig. 5 (a) Effect of heat treatment time and temperature on fiber mechanical properties; (b) Morphology of the as-spun fibers; (c) Fiber morphology after heat treatment at 240℃ for 9 h^[26]

1.3.3 分子设计

TLCP 的刚性棒状分子虽然赋予了其良好的热学和力学性能，但也使 LCP 纤维在树脂基体中相容性极低，且不容易与其他材料复合。为了弥补这一缺点，许多研究对 LCP 的分子结构进行了不同的设计，主要的思路有：引入刚性异种单元、引入柔性单元、引入柔性侧基或取代基及引入特定的扭曲结构破坏分子链的规整性^{[图 6]^[32-33]}。Higashi 等^[34]利用吡啶作为溶剂，三聚氯化磷腈作为缩合剂，使对羟基苯甲酸 (HBA) 或其衍生物在 120℃ 缩合成功合成芳香聚酯。但由于分子结构高度对称，并且具有分子间氢键，使其熔融温度升高，熔融温度高于分解温度，不能使用熔融纺丝的方法制备。因此，各公司开始试图寻找别的单体用于制备 TLCP。

通常，基于对苯二甲酸 (TA)、HBA 或对苯二

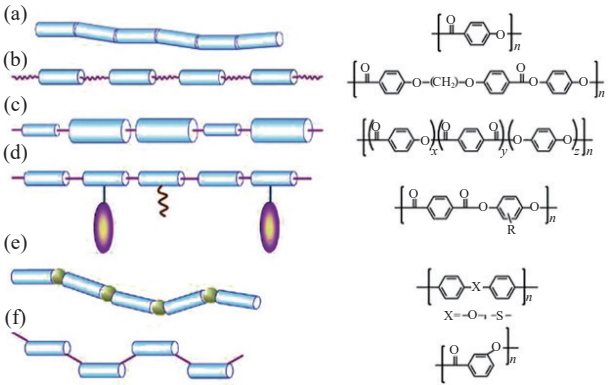


图6 (a) 完全刚性链；(b) 引入柔性结构单元；(c) 引入异种刚性成分；(d) 引入取代基；(e) 引入扭结基团；(f) 引入侧步基团^[32-33]

Fig. 6 (a) Completely rigid chains; (b) Introduction of flexible structural units; (c) Introduction of heterogeneous rigid components; (d) Introduction of substituents; (e) Introduction of kink groups; (f) Introduction of side groups^[32-33]

酚 (HQ) 的简单重复单体的均聚物往往因其高度结晶结构导致的高熔融温度而难以加工。为了在不破坏热致液晶结构的情况下降低熔融温度，人们开始研究如何更改聚合物骨架。1965 年，ICI 公司在了一项专利中首次报道了使用不对称取代的对苯二酚的方法。为了破坏结晶，Calundann 等将一些苯环用萘或单元取代。Vecran A-950 正是基于 HBA 和 4-羟基-2-萘甲酸 (HNA) 的无规共聚酯。利用其低结晶度及两种单体混合后熔融温度低于纯的单体的特点在较低的温度进行熔融纺丝。之后，Donald 等^[35]又通过将 HNA、对氨基苯酚和 TA 组成酯酰胺，证明了在酯聚合物骨架中存在的酰胺键会很大程度提高液晶 LCP 纤维的热变形温度。

为了进一步降低 LCP 纤维的熔融温度，Tendolkar 等^[36]基于聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、乙氧基-二乙烯氧基对苯二酚 (EDEH) 和乙二醇合成了不同主链规整度的液晶共聚物，命名为 LCP (P(EDEPT))，并且对其热力学性质和液晶结构做了详细表征，实验表明主链的规整性和侧链的长度对液晶聚酯的性能有极大的影响，从此人们开始了对 LCP 分子结构进行设计^[图 7]。

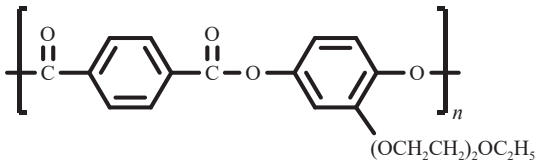


图7 P(EDEPT) 结构式^[36]

Fig. 7 Structure of P(EDEPT)^[36]

Lenz 等^[37] 在主链中结合刚性介晶单元和柔性间隔基团试图控制液晶的性能时发现了一种奇偶效应: 具有偶数柔性单元聚合物的相转变温度高于具有奇数柔性单元的同系列聚合物。产生这种现象的主要原因是偶数链沿分子轴的极化率大于垂直于轴的极化率, 但对于奇数链则大致相等。具有偶数末端基团的介晶之间存在较强的吸引力, 具体体现为相转变温度升高。这种现象也与 Marcelja 和 Pink 基于 Maier-Saupe 理论^[38] 预测的结果一致。

在此基础上 Nayaku 等^[39] 合成并表征了一系列由双(4-羟基苯甲酰氧基)-2 甲基-1,4-苯(BHBOMB)介晶基团组成的新组合型液晶聚酯, 并通过改变柔性间隔单元的长度证明了随着柔性间隔单元长度的增加, 聚酯在液晶相转变温度方面显示出中等程度的奇偶波动^[40]。介晶相的稳定性随着亚甲基单元的增加而规律性地下降。此外, 分子结晶度随着分子量的增加而降低。Park 等^[41] 比较了对苯二酚(HQ)与 2,7-二羟基萘(DHN)对 TLCP 的影响。实验结果表明, 在组分含量不变的情况下, 含 DHN 的共聚物具有更好的热性能。

对于结构规整的 TLCP 而言, 在骨架苯环上引入取代基形成单取代或多取代的不对称单体可以有效降低 TLCP 的相转变温度^[39]。Krigbaum 等^[42] 研究了 Cl—、Br—、C₆H₅—和 C₆H₁₃—取代基对聚对苯二甲酸酯转变温度的影响。取代后的聚酯是热致液晶的向列相, 单一取代基将晶体向列相转变温度从 600℃ 降低到 290~405℃ 范围内, 而在两个环上取代会将转变温度进一步降低到 205~235℃。除了简单的卤素取代外, Ballauff 等^[43] 利用 2,5-二-*n*-烷氧基对苯二甲酸和对苯二酚合成 LCP, 并在骨架上添加了柔性侧链基团。实验表明, 随着侧链长度的增加, 熔点降低。并根据 X 射线衍射结果提出了介晶相中分子堆积的模型, 说明了侧基的引入能够有效地增加链间距离, 降低分子链的堆积密度。

总而言之, LCP 的纺丝方式、热处理及分子结构设计的发展推动了 LCP 纤维的工业化及商品化进程。这些研究主要集中在热处理温度对纤维结构性能的影响及通过分子设计方式优化 LCP 加工过程中出现的熔融温度过高、成纤分子量不均衡等问题, 特别是在分子设计方面形成了较系统的研究思路: 即通过破坏长链分子的规整性以实

现加工性能的优化。但在 LCP 纤维热处理的结果成因及如何精确提升某项力学性能的方法分析较少, 特别是如何通过热处理或分子设计手段从分子结构上提升 LCP 纤维的减震性能问题鲜有报道, 有待于进一步研究。

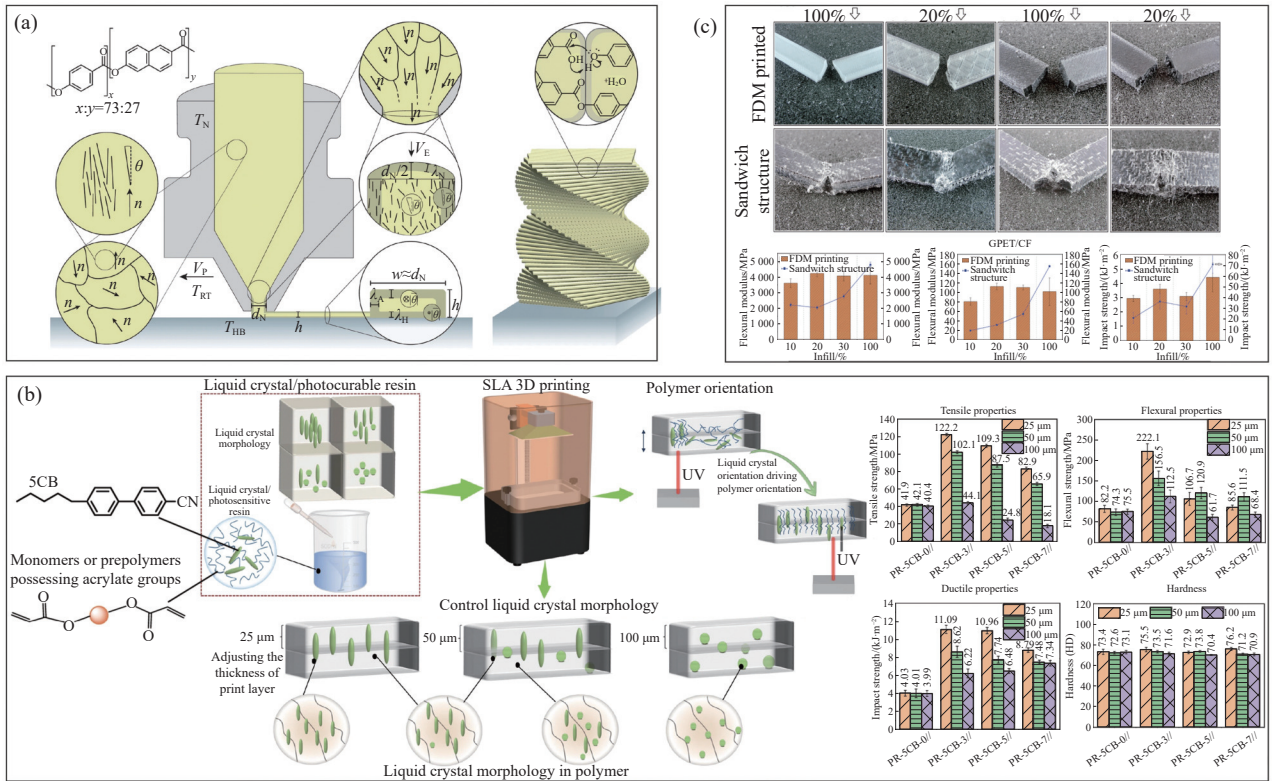
2 聚芳酯纤维增强树脂基复合材料研究进展

2.1 聚芳酯纤维增强树脂基复合材料种类及其应用领域

LCP 纤维具有独特的性能特征, 包括高强度、高刚度、高耐热、低吸湿和低蠕变等。因此能够应用于动态和静态纤维绳索, 例如系泊线、深水起重中的起重绳索、多用途绳索和机器人系绳。由于具有良好的耐热性, 它还应用于飞机和航空应用。LCP 纤维拥有能够进行反复低半径弯折而不会出现结构性破坏的优势, 这一特性使其与柔性材料复合后的应用前景十分广泛, 特别是在制备需要进行多次弯折的材料时, 其优势更明显。在军事和工业应用中有许多充气设备, 在不使用时常被折叠以进行小容量存储, 且需要反复展开、充气、放气和再次包装。LCP 纤维卓越的抗弯曲疲劳性为飞艇、临时屏障、应急结构等充气设备提供了更长的使用寿命^[9]。

随着 LCP 纤维的应用越来越广泛, 人们对其性能也提出了更高的要求, 例如用作起重绳索时需求更高的拉伸强度和耐摩擦能力。用于防弹或防爆装备时需要更强的抗冲击能力, 这要求纤维在冲击中具有柔性弯折能力。针对不同应用领域的 LCP 纤维需要针对性地提升不同的性能, 仅在 LCP 分子层面进行设计较难根据具体需求客制化 LCP 纤维, 同时提升纤维的所有性能在当下也较难做到。因此一般通过将 LCP 纤维与其他树脂基材料进行复合使其在强度、韧性、阻尼系数和高低温稳定性中定向提升。并且, 这种复合而成的刚性-柔性界面能够实现应力传递效率与能量吸收效率的平衡^[43], 刚性部分能够增加应力的传递能力, 而柔性部分可以有效释放界面残余应力, 减少热膨胀系数不匹配带来的问题。

LCP 纤维树脂基复合材料可以很好地应用于 3D 打印(图 8(a)), 目前仅限于 3D 打印能够制造高度取向的复杂刚性聚合物^[42]。但是, 想要获得结构复杂的高度取向聚合物仍然十分困难^[44]。利用 LCP 纤维优异的力学性能, 将其与 3D 打印结合起来^[45], 可以实现利用 3D 打印制造结构复杂



n —Alignment direction of the rigid polymer rod in the melt; θ —Dislocation angle; T_N —Temperature of heated nozzle; d_N —Diameter of heated nozzle; λ_N —Thickness of shell; h —Height of deposited material; T_{HB} —Temperature of the heated bed or substrate; T_{RT} —Temperature of the environment (Room temperature); V_E —Velocity of extrusion; V_P —Printing velocity; w —Print width; λ_A —Thickness of skin aligned towards air; λ_H —Thickness of skin aligned towards the heated bed or substrate; FDM—Fused deposition modeling; SLA—Stereolithography; PR-5CB—Photosensitive resin/4'-pentyl-4-cyanobiphenyl; GPET/CF—Copolymer of polyethylene terephthalate/carbon fiber

图 8 (a) LCP 纤维 3D 打印原理图^[45]; (b) 液晶分散于光敏树脂示意图及其在不同打印分辨率和含量下的力学性能^[46]; (c) 冲击测试后 FDM 打印样品和压缩成型三明治样品缺口外观及力学性能对比^[47]

Fig. 8 (a) Schematic diagram of the 3D printing principle for LCP fibers^[45]; (b) Schematic diagram of liquid crystal dispersed in photosensitive resin, and their mechanical properties at different printing resolutions and concentrations^[46]; (c) Comparison of notch appearance and mechanical properties between FDM-printed samples and compression-molded sandwich samples after impact testing^[47]

的聚合物。4'-戊基-4-氰基联苯 (5CB) 就是一种与树脂复合的优秀材料, 如图 8(b) 所示, 将其与丙烯酸基光敏树脂 (PR) 复合形成 PR-5CB 可以实现整个体系交联, 可以完成高精度打印^[46]。为了进一步提高 LCP 纤维 3D 打印产品的性能, Andrzejewski 等^[47] 使用“三明治”法制备了基于 LCP/碳纤维 (CF)/热塑性材料三元复合材料来增强 3D 打印的零件, 成功制备更复杂的 3D 打印结构。研究过程中制备了如图 8(c) 的夹层结构, 该结构表现出高抗冲击强度, 证明该方法制备的复合材料有良好的应用潜力。在穿透测试中即使是填充率为 10% 的夹层样品, 抗冲击强度也相比碳纤维/热塑性材料复合物提高了 10 倍。

在此经验基础上, Kim 等^[48] 采用 LCP/CF/聚苯硫醚 (PPS) 三元复合的方法制备并表征了一种复合材料, 通过加入 2wt% 的环氧树脂作为相容

剂, 很好地改善了聚合物的粘合性。这种新材料弯曲模量可达 30 GPa, 冲击强度可达 5.75 kg/cm², 可代替传统不锈钢或者铝等金属制品用作便携式电子设备的外壳。

三元共混物为开发 LCP 增强原位复合材料提供了一种全新的方法。在二元 LCP/热塑性共混物中引入合适的第三种聚合物组分是提高此类共混物力学性能的有效途径。开发多元液晶共聚酯也是目前研究的新方向, 能够使纤维中各种单体取长补短, 提高整体性能。

目前, 针对 LCP 纤维/树脂基复合材料的研究主要集中在热固性聚合物领域。热固性树脂基复合材料主要依托环氧树脂、酚醛树脂、双马来酰亚胺树脂等树脂体系^[49]。热固性聚合物具有优异的力学性能、耐化学性等特点, 但未改性的热固性树脂具有脆性、抗疲劳性差、冲击韧性低等缺

点^[50]。LCP 纤维在作为增强体时，能够增强热固性树脂基体的拉伸、弯曲性能^[51]和抗冲击性^[52]。在热固性聚合物热固化成型过程中无小分子释放^[53]，对树脂基体的性能几乎没有影响，因此复合材料的稳定性极佳。

Abdullah 等^[54]采用构造非卷曲织物 (NCF) 的方法制备了如图 9 所示的 Vectran/环氧树脂 (Epoxy) 并比较了其与玻璃纤维 (GF)/Epoxy 的力学性能和抗冲击性能，结果表明 Vectran/Epoxy 层压板在高速冲击载荷下明显优于 GF/Epoxy。原因可能是 Vectran/Epoxy 的弯曲刚度较低，这使层压板可以通过弯曲变形吸收更多的冲击能量。同时由于非卷曲织物结构中固有的缝合线的存在，大大抑制了由于冲击载荷引起的损伤。这一 LCP 纤维复合材料可以替代玻璃纤维复合材料用于防弹设备或其他需要抗冲击的材料中。

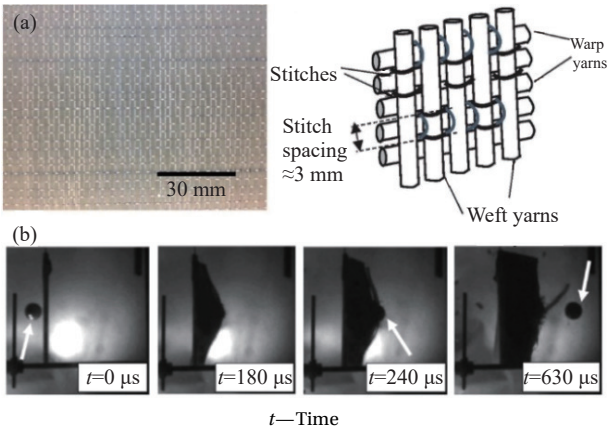


图 9 (a) Vectran 非卷曲织物 (NCF) 实际织物与结构示意图；
(b) Vectran/环氧树脂在高速冲击下的弹道曲线^[54]

Fig. 9 (a) Actual fabric and structural diagram of Vectran non-crimped fabric (NCF); (b) Ballistic curves of Vectran/Epoxy under high-speed impact^[54]

另一种制备 LCP 纤维的技术称为无纺布技术，能应用于与热固性聚合物复合，专利 CN116766637A 在热固性聚合物纤维层中间插入 LCP 纤维无纺布增韧层^[55]，通过预浸料工艺实现了在不影响树脂基体其他性能的同时增强了韧性，该方法可以在航空航天和军工复合材料中制备高性能复合纤维。但预浸料成型工艺需要先对 LCP 无纺布进行裁剪、铺贴等复杂工序，再对两种体系进行热压固化成型。这种复杂的工序并不适合连续的、大规模的工业生产。如何简化生产流程、实现大规模的复合材料生产仍在探索当中。

本节主要以 LCP 与热固性树脂的复合纤维为

例，简述了 LCP 对树脂基材料的性能增强及应用方向。但是目前对如何有效地构建复合材料体系仍未有明确的方法。加入环氧树脂等相容剂在 LCP 纤维与树脂基材料之间构建“桥梁”以使材料稳定结合是一个值得探索的方向。同时，科学家也在积极寻求简便的方法生产不同的复合材料^[56]，以满足目前工业界对 LCP 纤维的大量需求^[57-58]。另外，由于一些国家陆续打破了美国、日本对 LCP 纤维制备技术的垄断，LCP 纤维复合材料的应用研究在世界范围内不断增大。目前已经开发出阻燃材料^[59]、摄像头模块^[60]、耐热餐具^[61]等实际应用场景。

2.2 聚芳酯纤维表面处理及复合材料性能研究进展

LCP 纤维作为高度取向的刚性纤维，其含水量低、表面光滑、浸润性差^[62]。在与其他材料进行复合的时候，常常由于芳香链表面的化学活性低导致复合效果较差。在其他材料与 LCP 纤维进行复合时，低表面自由能常常带来的复合不稳或无法复合的问题。因此需要对 LCP 纤维进行表面处理，以提高化学活性，改善复合性能。目前最普遍的表面处理思路有两种：在 LCP 纤维表面加入偶联剂或进行表面接枝，使纤维表面伸出“手”从而抓住树脂基材料；另一种思路是通过物理或者化学手段将纤维表面处理出微腔，增加表面的粗糙度，降低光滑表面低自由能的影响。

2.2.1 表面涂层法

表面涂层处理是在纤维表面涂覆一层薄膜，以改善纤维的物理和化学性能。涂层材料可以是聚合物、纳米材料或其他功能性材料，通过涂层可以增强纤维的耐磨性、抗氧化性和功能性。

LCP 纤维与橡胶材料复合时，由于双方极性与模量差异巨大，界面粘合能力很低^[63]。间苯二酚-甲醛-乳胶 (RFL) 浸胶体系是一种常见的粘合体系，广泛用于增强纤维与橡胶之间的粘合性。其中间苯二酚 (R) 与甲醛 (F) 反应，形成具有交联结构的树脂，共同作为粘合剂促进纤维与橡胶复合。沈梅课题组详细研究了 RFL 浸胶体系的作用机制，乳胶 (L) 作为橡胶的分散体，在体系中承担分散剂的作用，赋予整个体系一定的韧性和更好的复合能力。图 10(a) 展示了 RFL 浸胶在纤维与橡胶之间的作用机制。但传统的 RFL 浸胶体系使用甲醛作为粘合剂之一，对环境污染较严重。当前使用 RFL 浸胶体系对纤维进行表面改性时的重点在

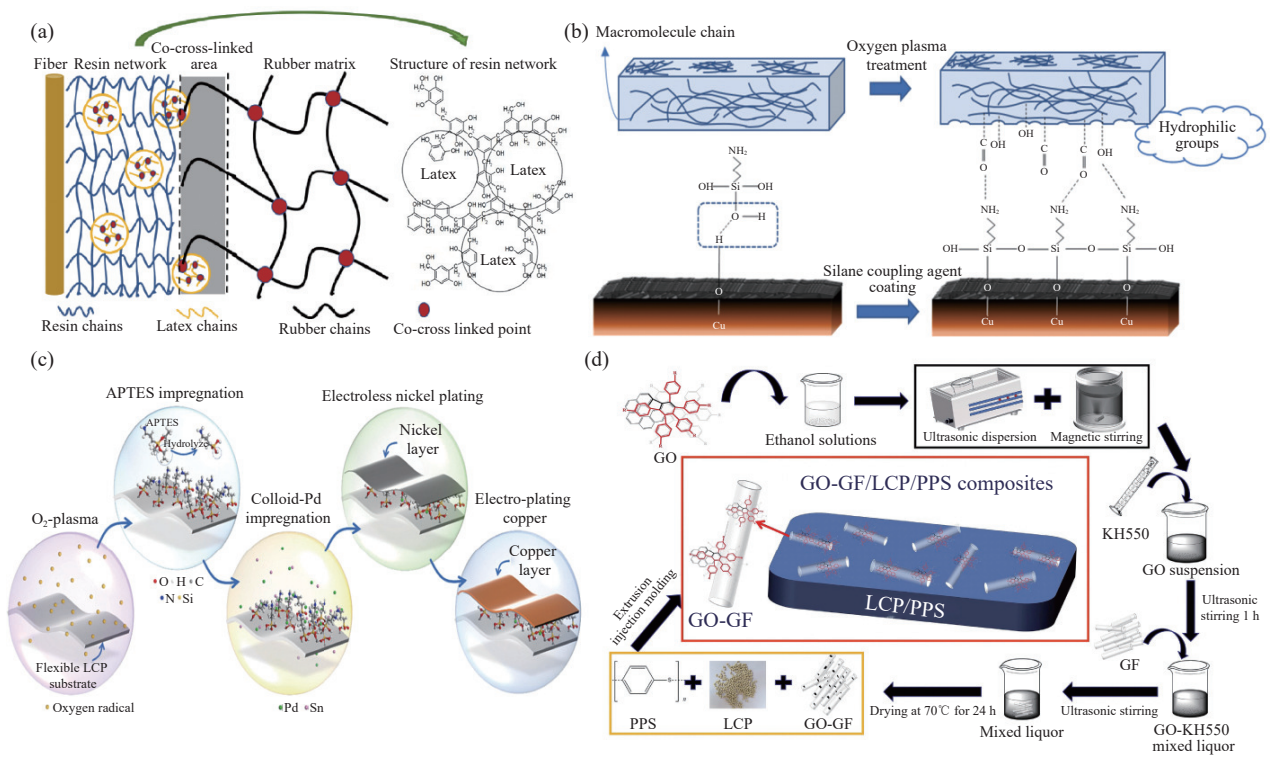


图 10 (a) 间苯二酚-甲醛-乳胶 (RFL) 浸胶体系机制示意图^[64]; (b) 硅烷偶联剂 KH570 在酸碱溶液中惰性长丝表面的化学键合机制^[65]; (c) 涂有硅烷的 LCP 与铜的键合机制^[65]; (d) 氧化石墨烯-玻璃纤维-聚芳酯纤维-聚苯硫醚 (GO-GF/LCP/PPS) 表面接枝复合材料的制备工艺^[74]

Fig. 10 (a) Mechanism of the resorcinol-formaldehyde-latex (RFL) adhesion system^[64]; (b) Chemical bonding mechanism of silane coupling agent KH570 on inert fiber surfaces in acidic and alkaline solutions^[65]; (c) Bonding mechanism between silane-coated LCP and copper^[65]; (d) Preparation process of GO-GF/LCP/PPS surface-grafted composite materials^[74]

于如何将甲醛用量减少或替换为无毒试剂。崔佳宁^[64] 利用羟基丙烯酸树脂与高亚氨基甲基化三聚氰胺树脂反应制备了羟烷基酰胺 (HAA) 树脂, 替换酚醛 (RF) 体系, 加入乳胶制备了羟烷基酰胺-乳胶 (HAAL) 浸胶体系。该体系在最佳实验条件下达到了 RFL 浸胶体系 89% 的耐疲劳性能、91% 的橡胶剥离力, 为探索低毒浸胶体系提供了思路。

硅烷偶联剂主要用于增强有机材料和无机材料 (如玻璃纤维、矿物填料、金属氧化物等) 之间的粘附力^[63]。图 10(b) 展示了硅烷偶联剂的简要作用机制。其原理是利用硅烷偶联剂 (SCA) 的双官能团结构同时与纤维和树脂基发生反应, 在有机和无机材料界面上分别形成化学键^[65] 或氢键^[66], 从而增强两者之间的结合力。李梦鸽^[67] 研究了硅烷偶联剂 KH560 与 LCP 纤维的结合效果, 利用正交实验测定最佳处理条件并对 LCP 纤维进行处理。所得处理后的纤维与原纤维相比, 与环氧树脂基体材料的界面剪切强度提高 55%, 纤维表面粗糙度增大; 与水的接触角由 106.1° 降至 89.5°, 浸润

性变好。值得注意的是, 硅烷偶联剂处理后的 LCP 纤维不仅提高了表面粗糙度, 其化学性质也变得更加稳定。表 1 展示了一种 LCP/聚碳酸酯 (PC) 复合材料的热降解温度^[68], 可以看出 LCP 纤维复合后及增加硅烷偶联剂后热稳定性均有提升。这种现象可以从氢键结合与物理分散两方面解释: (1) 硅烷偶联剂中的 Si—OEt 在适当条件下水解形成 S—OH, 后者再与纤维表面形成氢键与基材结合。硅烷偶联剂形成的 Si—OH 键越多, 则与纤维表面结合越牢固; (2) 硅烷偶联剂在 LCP 纤维及树脂基材料中分散性都很好, 能够作为相容剂使整个体系分散性更好。

表 1 不同复合状态 LCP 纤维材料热性能^[68]

Table 1 Thermal properties of LCP fiber materials in different composite states^[68]

Type of material	5% degradation temperature/℃	50% degradation temperature/℃
LCP	438.1	493.8
LCP/PC	468.6	510.2
LCP/PC/SCA	518.0	560.4

Notes: PC—Polycarbonate; SCA—Silane coupling agent.

2.2.2 等离子体法

等离子体处理是利用低温等离子体对纤维表面进行物理和化学改性, 可以提高纤维表面的活性和粘结性。这种方法通过引入等离子体来轰击纤维表面, 导致表面产生自由基, 形成新的化学键, 从而改变表面的化学组成和物理特性^[67]。等离子体处理并不会破坏纤维本体结构, 对纤维的力学性能基本不造成影响^[67]。此外也因操作简单、环保而备受青睐^[69-70]。Zeng 等^[71]利用脉冲 XeCl 准分子激光处理 Vectran® 表面, 在原子力显微镜 (AFM) 中显示其粗糙度增加 3.5 倍。魏取福课题组^[72]利用氦等离子体处理了 LCP 纤维的表面, 发现处理后的纤维比处理前更粗糙, 并且表面能有所降低。但等离子体法处理效果时效性短, 因而常和其他改性方法如硅烷偶联剂法和表面接枝法结合使用。He 等^[73]先是探索了用氧等离子体活化 LCP 表面, 生成更多的亲水基团, 成为硅烷偶联剂的结合位点。这是一种具有很大应用前景的表面改性技术。吕银祥课题组^[74]进一步探索了这种技术的应用, 通过将 LCP 底物暴露于 100 W 的氧等离子体中改性, 再将其浸入 15% 体积的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 中。然后利用盐基胶体钯催化剂溶液活化, 最后进行镀镍和镀铜得到 Ni-LCP 和 Cu-LCP。如图 10(c) 所示, 该技术克服了现有技术, 有望在各种基材上实现高频电子器件的可扩展制造, 对 5G 技术的发展具有重要意义。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察, LCP 纤维表面通过等离子处理后表面受创, 他们将其归因于等离子体的蚀刻效应。X 射线光电子能谱 (XPS) 谱图表示 LCP 表面 C 和 O 原子的原子比为 80 : 20, 等离子体处理后比值变为 65 : 35, 表明活性氧自由基与悬挂的碳键相互作用形成亲水基团, 为分子接枝奠定了基础。

2.2.3 表面接枝法

表面接枝法是通过酸碱处理、氧化处理等化学作用引入新的官能团, 以改善纤维材料的化学惰性, 增强纤维与其他材料的结合力。施伟利^[75]通过采用傅克化学反应修饰 LCP 纤维的表面, 将其引入环氧极性基团。在表面接枝后相对于未修饰的纤维, 其与环氧树脂的粘合力提升了 52%, 并且在修饰过后并没有对纤维表面造成蚀刻, 对纤维的力学性能影响较小。过氧化二异丙苯

(DCP) 也可以作为 LCP 与高密度聚乙烯 (HDPE) 接枝的引发剂, 其机制是通过 DCP 与 HDPE 表面进行的自由基反应^[76]。Xu 等^[77]将氧化石墨烯-碳纤维 (GO-GF) 接枝到 LCP 和 PPS 的复合材料中 (图 10(d)), 使其冲击强度提高了 50%, 摩擦系数从 0.28 降低到 0.22。为了开发高导热系数 (TC) 的高分子材料, Masatoshi 等^[78]制备了由硫醇-烯型单体组成的 LCP (PThE5b3), 以硫脲和 2, 2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 作为表面处理剂, 与烯丙基修饰的氧化镁制备了 PThE5b3-g-MgO, 再与 PThE5b3 单元复合制备了 PThE5b3-g-MgO/PThE5b3 复合材料。通过调控液晶的平均取向方向, 使 LCP 在 MgO 颗粒之间形成热路径来提高 TC。这为利用 LCP 增强复合物 TC 提供了一种新思路。例如将 LCP 分散在环氧树脂/MgO 复合材料中形成三元体系以提高 TC^[79]。

2.2.4 化学蚀刻法

化学蚀刻法是指利用高锰酸钾、磷酸等具有强氧化性的试剂处理纤维的表面, 使其表面发生氧化, 或者利用碱性试剂与纤维表面的酯基发生反应。在酸性环境下 H^+ 会进攻酯结构中的 O 原子发生水解, 而在碱性环境下 OH^- 则会进攻羰基上的 C 原子, 使表面的聚芳酯结构碱性水解 (图 11)。化学蚀刻会破坏纤维表面的结晶度, 增强纤维与树脂间的化学键合作用^[80]。化学蚀刻法是一种湿法处理工艺, 原则上是一种均匀处理, 使材料趋于各向同性的工艺。然而, LCP 纤维本身作为一种共聚物, 溶剂对表面的蚀刻速度相异, 从而能够形成不同的粗糙表面。目前有关化学蚀刻法处理 LCP 纤维的案例较少, Kivilahti 等^[81]研究了不同方法处理 LCP 表面后形成复合材料时的附着性能差异。研究发现, LCP 表面具有一定的粗糙度, 有助于界面间的粘附力增强。与利用等离子体法进行表面改性的 LCP 相比, 化学蚀刻法处理后的 LCP 能更有效地与其他材料界面复合。原因是化学蚀刻法能够更大程度地形成表面微坑, 引起表面接触面积增大, 并能够在界面分子间形成机械互锁。即使在不进行预处理的情况下也能通过该工艺得到高度稳定复合的纤维材料, 适合投入大规模的应用。但后续的实验研究表明, 化学蚀刻法对纤维表面造成破坏较大, 过度处理纤维表面容易导致原纤裸露, 造成机械性能下降。王雪冰^[82]利用高锰酸钾与硫酸处理 LCP 纤维表面时, 为了

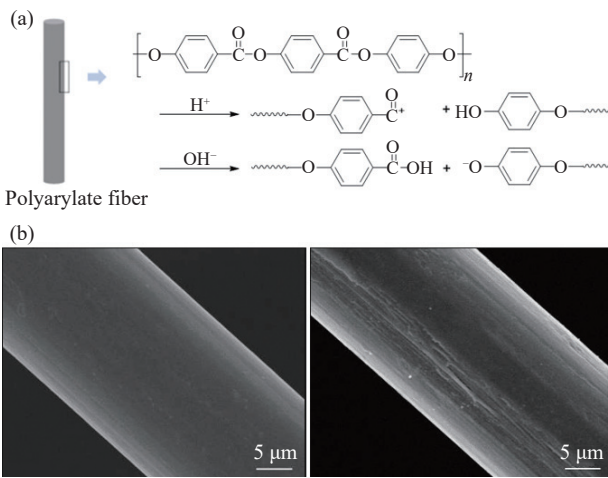


图 11 (a) LCP 纤维酸碱处理机制示意图^[60]; (b) 高锰酸钾处理 30 min 后 LCP 纤维表面扫描电子显微镜图^[62]

Fig. 11 (a) Schematic diagram of the acid-base treatment mechanism of LCP fibers^[60]; (b) SEM images of fiber surface after 30 min of potassium permanganate treatment^[62]

降低酸处理带来的纤维过度破坏，采用了低浓度室温处理方法，使纤维与复合材料的界面剪切强度达到 16.7 MPa，与改性前相比提高了 51%，且力学性能能够维持在改性前的 90% 左右。不足的是，该工作没有继续探索合适的涂层工艺以修复这些表面损伤带来的损失。这也是目前对化学蚀刻 LCP 纤维的探索方向，即不单独使用强酸试剂处理纤维表面，而是以酸性试剂处理作为整体表面处理工序的前处理，与其他修复表面力学性能的涂层联用进行表面改性。这种工艺同样具有大规模应用的潜力，是纤维表面处理的重要发展方向。

2.2.5 本章小结

在上述方法中，等离子体法需要的操作条件苛刻，表面活性有效期不易控制，工业生产受限较大^[83]；化学蚀刻法可有效提高 LCP 纤维的表面活性，但该方法对 LCP 纤维的结构具有一定程度的破坏，改性产品目前难以投入实际应用^[84]；表面接枝法^[85]也处于基础研究阶段，距离实际应用道阻且长。对比碳纤维及芳纶纤维现有的表面改性方法，综合考虑表面改性效果及生产工艺，表面涂层法(上浆剂处理)仍为主流工艺^[86]，因此，在 LCP 纤维表面处理方法中，表面涂层法具有一定的应用潜力。在未来的工作中，如何在 LCP 纤维表面构建亲纤维与亲树脂基体的涂层是 LCP 纤维表面改性探索的一个重要方向。

3 结论与展望

聚芳酯(LCP)纤维作为新型高性能纤维，具有高强度、高模量、高耐热和尺寸稳定等独特性能，在多个领域拥有巨大的应用潜力。本文简要介绍了 LCP 纤维的发展历程及相关研究进展，并对 LCP 纤维表面改性及复合材料研究进展进行综述。LCP 纤维与树脂基体复合的主要挑战是其表面活性低，与树脂基体相容性差。本文总结了 LCP 纤维表面处理的思路与方法，虽然大部分研究距离实际应用较远，但也为 LCP 纤维表面活化提供了新的思路，为将来的工业化生产奠定基础。针对 LCP 纤维的表面改性，应借鉴芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维或其他高性能有机纤维表面改性的相关研究经验，科研机构与生产企业协同攻关，为 LCP 纤维开发改性效果好、生产连续性高及绿色无污染的表面处理工艺。同时，在人工智能(AI)与自然科学结合越来越紧密的背景下，针对 LCP 纤维的表面改性有望通过 AI 辅助解决。AI 强大的数据处理能力将推动 LCP 纤维增强复合材料界面相的智能设计，厘清界面相设计与复合材料整体性能的复杂关系，加快高性能复合材料研发进程。相信在未来几年，随着越来越多的学科领域、科研机构及生产厂家进入 LCP 纤维相关领域，有关该材料的研究会越来越深入，应用场景也将多元化发展。

参考文献:

[1] STENGLE J R E J. Heat-resistant composite material and method of making same: RU2558783C2 [P]. 2015-08-10.

[2] RAJAK D K, WAGH P H, LINUL E. A review on synthetic fibers for polymer matrix composites: Performance, failure modes and applications[J]. *Materials*, 2022, 15(14): 4790.

[3] AYREY B, HEWES L. The age of plastic: Ingenuity and responsibility [M]. Washington: Smithsonian Institution-Scholarly Press, 2017: 61-76.

[4] 刘金刚, 范琳, 杨士勇. 特种工程塑料市场与应用 [J]. *合成树脂及塑料*, 2005(6): 67-70.

LIU Jingang, FAN Lin, YANG Shiyong. Market and application of special engineering plastics[J]. *Synthetic Resins and Plastics*, 2005(6): 67-70(in Chinese).

[5] COLLYER A A. Liquid crystal polymers: From structures to applications [M]. Tokyo: Springer Dordrecht, 2012: 88-96.

[6] WANG X, LENG J, LIU C. Liquid crystal polymer (LCP) for MEMS: Processes and applications[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2003, 13(5): 628.

[7] YANG R, WANG Y, YAO H, et al. Dynamic shape change of

- liquid crystal polymer based on an order-order phase transition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(9): e202314859.
- [8] FERRANTE L. Product design and testing of polymeric materials [M]. Boca Raton: CRC Press, 2020: 101-105.
- [9] SLOAN F. Liquid crystal aromatic polyester-arylate (LCP) fibers: Structure, properties, and applications [M]. Amsterdam: Elsevier, 2017: 113-140.
- [10] STAFF S. High performance and specialty fibers: Concepts, technology and modern applications of man-made fibers for the future [M]. Tokyo: Springer, 2016: 73-77.
- [11] 林卓然. 聚芳酯在国外的发展 [J]. 广州化工, 1980(3): 42-43.
LIN Zhuoran. The development of polyarylate abroad[J]. Guangzhou Chemical Industry, 1980(3): 42-43(in Chinese).
- [12] BARNES H A, HUTTON J F, WALTERS K. An introduction to rheology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1989: 62-66.
- [13] BAWDEN F C, PIRIE N W. The isolation and some properties of liquid crystalline substances from solanaceous plants infected with three strains of tobacco mosaic virus[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 1937, 123(832): 274-320.
- [14] 黄汉生. 适合高性能用途的新聚芳酯 [J]. 化工新型材料, 1995(8): 28-31.
HUANG Hansheng. New polyarylates suitable for high performance applications[J]. *New Chemical Materials*, 1995(8): 28-31(in Chinese).
- [15] 严兵, 王飞, 缪从兵, 等. 热致性芳香族聚酯液晶的发展 [J]. 化工中间体, 2010, 6(5): 10-14.
YAN Bing, WANG Fei, MIU Congbing, et al. Development of thermotropic aromatic polyester liquid crystals[J]. *Chemical Intermediates*, 2010, 6(5): 10-14(in Chinese).
- [16] CALUNDANN G, JAFFE M, JONES R, et al. High-performance organic fibres for composite reinforcement [J]. *Composite Materials Series*, 1988, 2: 211-248.
- [17] 魏伟, 李宏, 周文. 一种全芳香族液晶聚酯初生纤维的制备方法: CN111139547A[P]. 2020-05-12.
WEI Wei, LI Hong, ZHOU Wen. A method for preparing primary fibers of wholly aromatic liquid crystal polyester: CN111139547A [P]. 2020-05-12(in Chinese).
- [18] 王阳, 王卉, 王丹, 等. 一种热致液晶聚芳酯的制备方法: CN109535404B[P]. 2021-10-08.
WANG Yang, WANG Hui, WANG Dan, et al. A method for preparing thermotropic liquid crystal polyarylate: CN109535404B [P]. 2021-10-08(in Chinese).
- [19] 潘欣蔚, 池振国, 程丹, 等. 一种液晶共聚酯的固态聚合制备方法: CN1257927C[P]. 2006-05-31.
PAN Xinwei, CHI Zhenguo, CHENG Dan, et al. Solid-state polymerization method for preparing liquid crystal copolyester: CN1257927C [P]. 2006-05-31(in Chinese).
- [20] SAWYER L, CHEN R, JAMIESON M, et al. The fibrillar hierarchy in liquid crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 225-238.
- [21] HUFENUS R, YAN Y, DAUNER M, et al. Melt-spun fibers for textile applications[J]. *Materials*, 2020, 13(19): 4298.
- [22] 王桦, 陈丽萍, 覃俊, 等. 热致液晶聚芳酯 Vectran 纤维的结构与性能 [J]. 合成纤维, 2016, 45(12): 18-22.
WANG Hua, CHEN Liping, QIN Jun, et al. Structure and properties of thermotropic liquid crystal polyarylate Vectran fibers[J]. *Synthetic Fibers*, 2016, 45(12): 18-22 (in Chinese).
- [23] SARLIN J, TÖRMÄLÄ P. Heat treatment studies of a TLCP fiber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50(7): 1225-1231.
- [24] PARK S, NA Y, KIM A Y, et al. Annealing effect of thermotropic liquid crystalline copolyester fibers on thermomechanical properties and morphology[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 13100.
- [25] ZHANG W, NICHOLSON T, DAVIES G, et al. The effect of branching on the mechanical properties of HBA/HNA copolymer[J]. *Polymer*, 1996, 37(13): 2653-2656.
- [26] LEE W J, KWAC L K, KIM H G, et al. Thermotropic liquid crystalline copolyester fibers according to various heat treatment conditions[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 11654.
- [27] SAW C, COLLINS G, MENCZEL J, et al. Thermally induced reorganization in LCP fibers: Molecular origin of mechanical strength[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 93(1): 175-182.
- [28] 覃俊, 王桦. 聚芳酯液晶纤维的成形与热处理 [J]. 纺织科技进展, 2012(6): 4-6.
QIN Jun, WANG Hua. Forming and heat treatment of polyarylate liquid crystal fibers[J]. *Progress in Textile Science and Technology*, 2012(6): 4-6(in Chinese).
- [29] CHRYSAFII A, AINALI N M, BIKIARIS D N. Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(lactic acid) and its copolymers with poly (hexylene succinate)[J]. *Polymers*, 2021, 13(9): 1365.
- [30] OBA K, ISHIDA Y, OHTANI H, et al. Characterization of abnormal structures in thermally treated liquid crystalline aromatic polyesters by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76(1): 85-94.
- [31] BLUNDELL D. The nature of crystallites in solidified, rigid-chain, liquid crystal polymers[J]. *Polymer*, 1982, 23(3): 359-364.
- [32] YANG R, CHEN L, RUAN C, et al. Chain folding in main-chain liquid crystalline polyesters: From π - π stacking toward shape memory[J]. *Journal of Materials Chemistry C*,

- 2014, 2(30): 6155-6164.
- [33] MOELLER M, MATYJASZEWSKI K. Polymer science: A comprehensive reference [M]. Newnes: Elsevier, 2012: 249-275.
- [34] HIGASHI F, AKIYAMA N, TAKAHASHI I, et al. Direct polycondensation of aromatic dicarboxylic acids and bisphenols with tosyl chloride and N, N-dimethylformamide in pyridine[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1984, 22(7): 1653-1660.
- [35] DONALD A M, WINDLE A H, HANNA S. Liquid crystalline polymers[M]. London: Cambridge University Press, 2006: 52-57.
- [36] TENDOLKAR A, NARAYAN-SARATHY S, KANTOR S, et al. Thermotropic random copolyesters containing ethoxydiethyleneoxy-1, 4-phenylene and ethylene terephthalate units[J]. *Polymer*, 1995, 36(12): 2463-2466.
- [37] LENZ R W. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystal polymers with main chain mesogenic units[J]. *Polymer Journal*, 1985, 17(1): 105-115.
- [38] PINK D. The even-odd effect in liquid crystals: A simple model[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, 63(6): 2533-2539.
- [39] NAYAKU C, MOMIN M, GANJAVE N, et al. Thermotropic liquid crystalline polyesters derived from bis-(4-hydroxybenzoyloxy)-2-methyl-1, 4-benzene and aliphatic dicarboxylic acid chlorides[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38: 1301-1308.
- [40] 李山, 陈宏, 郭金宝. 聚芳酯类热致液晶聚合物的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2022, 37(2): 138-155.
- LI Shan, CHEN Hong, GUO Jinbao. Research progress of thermotropic liquid crystal polymers based on polyarylates[J]. *Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 138-155(in Chinese).
- [41] PARK G T, LEE W J, CHANG J H, et al. Dependence of the physical properties and molecular dynamics of thermotropic liquid crystalline copolyesters on p-hydroxybenzoic acid content[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 198.
- [42] BALLAUFF M, SCHMIDT G F. Rigid rod polymers with flexible side chains, 2. Observation of a novel type of layered mesophase[J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1987, 8(2): 93-97.
- [43] KRIGBAUM W, HAKEMI H, KOTEK R. Nematogenic polymers having rigid chains: Substituted poly (p-phenylene terephthalates)[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(5): 965-973.
- [44] ZHENG H, SONG G, ZHU J, et al. Constructing "nunchaku-like" multi-stage gradient interface via covalently grafting rigid-flexible-rigid structures onto carbon fibers: An effect strategy to improve interfacial properties of composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 263: 110883.
- [45] ZHAI F, FENG W. 4D printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396.
- [46] WITIK R A, PAYET J, MICHAUD V, et al. Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(11): 1694-1709.
- [47] GANTENBEIN S, MASANIA K, WOIGK W, et al. Three-dimensional printing of hierarchical liquid crystal polymer structures[J]. *Nature*, 2018, 561(7722): 226-230.
- [48] KIM M H, KIM S H, KIM B S, et al. Characterization of injection-molded high-strength/high-stiffness thermoplastic hybrid materials containing thermotropic liquid crystal polymer (LCP), polyphenylene sulfide (PPS) with carbon fibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 272-278.
- [49] SUN X, CHEN S, QU B, et al. Light-oriented 3D printing of liquid crystal/photocurable resins and in-situ enhancement of mechanical performance[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6586.
- [50] ANDRZEJEWSKI J, GRONIKOWSKI M, ANIŠKO J. A novel manufacturing concept of LCP fiber-reinforced GPET-based sandwich structures with an FDM 3D-printed core[J]. *Materials*, 2022, 15(15): 5405.
- [51] AZIZ T, HAQ F, FARID A, et al. The epoxy resin system: Function and role of curing agents[J]. *Carbon Letters*, 2024, 34(1): 477-494.
- [52] ZHOU J W, YI R J, WANG H. Practical technology of toughening epoxy resin (II): Modification effects of special engineering plastics on epoxy resin[J]. *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2024, 9(1): 10-22.
- [53] LIU X F, LUO X, LIU B W, et al. Toughening epoxy resin using a liquid crystalline elastomer for versatile application[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(9): 2291-2301.
- [54] ABDULLAH S S, IANNUCCI L, GREENHALGH E, et al. A plane-stress damage model for vectran laminated composite[J]. *Applied Composite Materials*, 2021, 28(4): 1255-1276.
- [55] QI Y, FAN Q, LI J, et al. Toughened and reinforced the petroleum-based epoxy resin via thermotropic liquid crystal bio-based counterpart[J]. *Composites Communications*, 2023, 44: 101771.
- [56] 粉宏充, 原节幸, 齐藤慎太郎. 液晶聚酯组合物、液晶聚酯组合物的制造方法以及注射成型体的制造方法: CN1168479-67A[P]. 2023-10-03.

- HIROMITSU F, SETSUYUKI H, SHINTARO S. Liquid crystal polyester composition, method for producing liquid crystal polyester composition, and method for producing injection molded body: CN116847967A [P]. 2023-10-03(in Chinese).
- [57] PICKEN S, SIKKEMA D, BOERSTOEL H, et al. Liquid crystal main-chain polymers for high-performance fibre applications[J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(11-12): 1591-1605.
- [58] 杜加伟, 李忠姝. 一种高韧性纤维增强热固性树脂基复合材料的制备方法: CN116766637A [P]. 2023-09-19.
- DU Jiawei, LI Zhongshu. Preparation method of high-toughness fiber-reinforced thermosetting resin based composite material: CN116766637A [P]. 2023-09-19(in Chinese).
- [59] 小松原义彰, 秋山努, 安田和治, 等. 复合丝及其制造方法、连续纤维增强树脂成型体、复合材料成型体的制造方法: CN111670274B [P]. 2022-07-01.
- KOMATSUHARA Y, AKIYAMA T, YASUDA K, et al. Composite yarn and its manufacturing method, continuous fiber reinforced resin molded body, and composite molded body manufacturing method: CN111670274B [P]. 2022-07-01(in Chinese).
- [60] NAGANO S, NOMURA H. Liquid crystal polyester resin composition: JP3677888B2 [P]. 2005-08-03.
- [61] NAKAYAMA T, MUROUCHI S. Liquid crystal polyester resin composition: JP20092424 53A [P]. 2011-05-06.
- [62] MUROUCHI S, NAKAYAMA T, KITAI T. Liquid crystal polyester resin composition for camera module: US20110114883 [P]. 2011-05-19.
- [63] TJONG S. Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003, 41(1-2): 51-60.
- [64] 崔佳宁. 高性能聚芳酯纤维和橡胶界面粘合性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- CUI Jianing. Study on the interfacial bonding properties of high performance polyarylate fiber and rubber [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023(in Chinese).
- [65] CHOWDHURY S C, PROSSER R, SIRK T W, et al. Glass fiber-epoxy interactions in the presence of silane: A molecular dynamics study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148738.
- [66] ZHANG C C, YUAN S, LOU Y H, et al. Perovskite films with reduced interfacial strains via a molecular-level flexible interlayer for photovoltaic application[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(38): 2001479.
- [67] 李梦鸽. 热致液晶聚芳酯纤维的表面改性及其与环氧树脂复合材料界面粘结性能的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2020.
- LI Mengge. Surface modification of thermotropic liquid crystal polyarylate fibers and study on their interfacial bonding properties with epoxy resin composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2020(in Chinese).
- [68] XIA X, WANG H, HUANG F, et al. Surface characterization of aromatic thermotropic liquid crystalline fiber deposited by nanostructured silver[J]. *Fibers and Polymers*, 2010, 11: 813-819.
- [69] MUKHERJEE M, NAYAK G, BOSE S, et al. Improvement of the properties of PC/LCP/MWCNT with or without silane coupling agents[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48(11): 1107-1112.
- [70] SHEN T, LIU Y, ZHU Y, et al. Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface via atmospheric plasma treatment and surface functionalization[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411: 411-418.
- [71] ZENG J, NETRAVALI A. Effects of XeCl excimer laser treatment of Vectran® fibers and their adhesion to epoxy resin[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2006, 20(5): 387-409.
- [72] WANG Z, CHEN J, WEI Q, et al. Plasma-enabled synthesis and modification of advanced materials for electrochemical energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 161-185.
- [73] HE W, CHEN Y, FENG H, et al. Enhancing peel strength between liquid crystal polymer and copper with plasma treatment, surface oxidation, and silane coating[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(29): e52644.
- [74] DUAN Q Y, LYU Y X. Metallized liquid crystal polymer with low interfacial roughness and excellent adhesive strength based on semi-additive process for high-frequency signal transmission[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 649: 159144.
- [75] 施伟利. 热致性液晶聚芳酯初生纤维的热处理与表面修饰 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013.
- SHI Weili. Heat treatment and surface modification of thermotropic liquid crystal polyarylate as-spun fibers [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2013(in Chinese).
- [76] SEN B O, CETIN S, YAHŞI U, et al. Role of free volume in mechanical behaviors of side chain LCP grafted products of high density polyethylene[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28: 1-18.
- [77] XU K, GUAN S, XU J, et al. Enhanced mechanical properties of polyphenylene sulfide and liquid crystal polymer composites by interfacial bonding capacity of graft-modified graphene oxide and glass fibers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35(4): e6363.
- [78] MASATOSHI T, KAWAHARA K, TOMIZAWA S, et al. Thermal conductivity enhancement of liquid crystal

polymer-solid particle composites by grafting a main-chain-type liquid crystal polymer onto particle surfaces[J]. [ACS Applied Polymer Materials](#), 2022, 4(10): 6908-6915.

[79] OTA S, HARADA M. Filler surface adsorption of mesogenic epoxy for LC epoxy/MgO composites with high thermal conductivity[J]. [Composites Part C: Open Access](#), 2021, 4: 100087.

[80] 赵忠政, 罗培栋, 王依民, 等. 热致液晶聚芳酯纤维的性能及其应用 [J]. 中国个体防护装备, 2020(6): 9-13.
ZHAO Zhongzheng, LUO Peidong, WANG Yimin, et al. Properties and applications of thermotropic liquid crystal polyarylate fibers[J]. Chinese Journal of Personal Protective Equipment, 2020(6): 9-13(in Chinese).

[81] KIVILAHTI J, LIU J, MORRIS J, et al. Panel-size component integration (PCI) with molded liquid crystal polymer (LCP) substrates[C]//Proceedings of the 52nd Electronic Components and Technology Conference. San Diego: IEEE, 2002: 955-961.

[82] 王雪冰. 聚芳酯纤维/双马树脂复合材料的制备与性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2022.
WANG Xuebing. Preparation and properties of polyarylate fiber/bismaleimide resin composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2022 (in Chinese).

[83] PALOLA S, VUORINEN J, NOORDERMEER J W, et al. Development in additive methods in Aramid fiber surface modification to increase fiber-matrix adhesion: A review[J]. [Coatings](#), 2020, 10(6): 556.

[84] LIU Y, LIU Y, LIN J, et al. UV-protective treatment for Vectran® fibers with hybrid coatings of TiO₂/organic UV absorbers[J]. [Journal of Adhesion Science and Technology](#), 2014, 28(18): 1773-1782.

[85] 刘柳薪, 卢晓英, 吴颖, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料界面改性及应用进展 [J]. [材料工程](#), 2024(9): 70-81.
LIU Liuxin, LU Xiaoying, WU Ying, et al. Progress in interface modification and application of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. [Materials Engineering](#), 2024(9): 70-81(in Chinese).

[86] 李杉杉, 尚诗杰, 王娜娜, 等. 对位芳纶纤维界面改性技术研究进展 [J]. [复合材料学报](#), 2025, 42(3):1192-1206.
LI Shanshan, SHANG Shijie, WANG Nana, et al. Research progress on interface modification technology of para-aramid fiber[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2025, 42(3):1192-1206(in Chinese).