

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.001

GF 增强 PPS/LCP 复合材料的结晶行为和力学性能

麦杰鸿¹, 杨硕^{1,2}, 龙杰明¹, 姜苏俊¹, 曹民¹, 徐显骏¹

(1. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050; 2. 金发科技股份有限公司, 广东省特种工程塑料重点实验室, 广州 510663)

摘要: 液晶聚合物 (LCP) 的低熔接线强度是限制 LCP 应用的重要因素。为了提升 LCP 材料的力学性能, 利用熔融加工方式制备不同 LCP 含量的聚苯硫醚 (PPS)/LCP 复合材料。DSC 测试结果显示, 当复合材料中 LCP 质量分数小于 30% 时, LCP 的异相成核作用可提升 PPS 的结晶温度; 随着 LCP 含量的进一步增加, PPS 的结晶被抑制, 复合材料的结晶温度逐渐降低。对于玻璃纤维 (GF) 增强 PPS/LCP 复合材料, 随着 LCP 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低, 弯曲弹性模量逐渐升高; 而复合材料的熔接线拉伸强度随着 LCP 含量增加呈现出先降低后增加的趋势。微观结构观察显示, GF 增强 PPS/LCP 复合材料的性能与 PPS/LCP 两相界面结合以及树脂/GF 之间的界面结合作用较差有关。进一步利用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物和环氧树脂提升 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的界面相互作用, 结果显示, 环氧树脂可以显著提升复合材料的力学性能, 同时复合材料的熔接线拉伸强度由 31 MPa 提升至 70 MPa。

关键词: 聚苯硫醚; 液晶聚合物; 玻纤增强; 结晶; 力学性能; 熔接线强度

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0001-06

Crystallization Behaviors and Mechanical Properties of GF Reinforced PPS/LCP Composites

Mai Jiehong¹, Yang Shuo^{1,2}, Long Jieming¹, Jiang Sujun¹, Cao Min¹, Xu Xianjun¹

(1. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519050, China; 2. Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China)

Abstract : The low welding-line strength of liquid crystal polymer (LCP) is an important factor limiting the application of LCP. In order to increase the mechanical properties of LCP, Poly(phenylene sulfide) (PPS)/LCP composites with different LCP content were prepared by melt processing method. The results of DSC show that heterogeneous nucleation of LCP increases the crystallization temperature of PPS if the LCP mass fraction is less than 30%. While the crystallization of PPS is suppressed by higher content of LCP with a decrease of crystallization temperature. As for glass-fiber (GF) reinforced PPS/LCP composites, the tensile strength and bending strength decrease gradually with the increase of LCP content, while the flexural modulus of elasticity increases. However, the tensile strength of welding-line decreases first and then increases with the increase of LCP content. The microstructure observation reveals that the performance of properties of GF reinforced PPS / LCP composites is related to the poor interfacial bonding of PPS/LCP and resin/GF. Further, the ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate random terpolymer and epoxy resin was used to improve the interfacial interaction of the composite, the results show that the epoxy resin can significantly improve the mechanical properties of the composite, and the welding-line tensile strength is increased from 31 MPa to 70 MPa.

Keywords : poly(phenylene sulfide) ; liquid crystal polymer ; glass-fiber reinforced ; crystallization ; mechanical property ; welding-line strength

液晶聚合物 (LCP) 具有高强度、高模量、高耐热、优良的耐燃性和电绝缘性等优异性能, 已经被广泛地用在军工、高端元器件、航空航天、汽车和 5G

等领域^[1-2]。同时, LCP 还具有绝佳的流动性能, 加工性能优异, 可以用于制备薄壁、结构精密的产品。由于 LCP 的高度取向行为, 可以在基体中形成原位

通信作者: 杨硕, 高级工程师, 博士, 主要从事特种工程塑料研发及产品应用开发工作

收稿日期: 2022-01-21

引用格式: 麦杰鸿, 杨硕, 龙杰明, 等. GF 增强 PPS/LCP 复合材料的结晶行为和力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):1-6, 13.

Mai Jiehong, Yang Shuo, Long Jieming, et al. Crystallization behaviors and mechanical properties of GF reinforced PPS/LCP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):1-6, 13.

纤维增强的效果,因此 LCP 还通常被用来与其它聚合物共混,以提高复合材料的综合性能^[3-5]。但是,在产品实际成型过程中,由于 LCP 分子链在熔接线位置取向,会导致材料的熔接线强度较低,因此限制了 LCP 在具有复杂结构制件上的应用。

聚苯硫醚 (PPS) 分子主链是由苯环和硫原子交替排列形成的,苯环结构赋予了材料刚性,硫醚键则提供了一定的柔顺性,因此材料具有高强度、高刚性、高耐热、自阻燃、耐化学药品腐蚀和优异的电性能,应用广泛^[6]。但由于 PPS 分子链的刚性结构,材料虽然结晶度高,但是结晶速率较慢,制件成型后的后结晶会导致尺寸变化,同时低的结晶度也会使得制件发脆。因此 PPS 成型后通常需要进行退火处理以提升材料的结晶度,既影响生产效率,也提高了加工成本^[7-8]。另外,PPS 的熔点在 280~285℃,在高温无铅回流焊制备过程中表现并不稳定,耐高温性需要进一步提升;同时,与 LCP 相比,PPS 在较高频率下的介电损耗较高,这些缺点同样限制了 PPS 材料的推广应用。

因此,将 LCP 和 PPS 进行熔融共混制备成复合材料成为解决两种聚合物树脂缺陷的方法^[9]。在 PPS/LCP 复合材料中,LCP 的加入可以提升复合材料的耐热性^[10-11];LCP 的原位成纤效果^[12]可以显著增强材料的力学性能^[13-14];同时 LCP 的异相成核作用还可以提高 PPS 的结晶温度和结晶度^[15-17]。目前的研究工作着重研究了 LCP 对 PPS/LCP 复合材料性能的影响,而针对 LCP 熔接线强度相关的研究报道较少。笔者利用熔融共混制备了不同树脂比例的 PPS/LCP 复合材料以及玻璃纤维 (GF) 增强复合材料,讨论了树脂比例对 PPS/LCP 复合材料结晶性能的影响以及对 GF 增强复合材料力学性能、熔接线性能的影响;进一步地对 PPS/LCP 复合材料的两相微观结构和 GF/树脂界面进行了观察,分析了影响 GF 增强复合材料性能的深层次原因。通过对比不同助剂对 GF 增强 PPS/LCP 复合材料力学强度和熔接线强度的影响,最终制备了兼顾力学性能与熔接线性能的 PPS/LCP 复合材料,为推进 PPS/LCP 材料在具有复杂结构、大尺寸制件上的应用提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS:1150C,熔体流动速率 450 g/(10 min) (316℃/5 kg),浙江新和成特种材料有限公司;

LCP:Vicryst R8000,金发科技股份有限公司;

短切 GF:ECS309A-3-H,长度为 3 mm,中国巨石股份有限公司;

乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物 (E-MA-GMA):AX8900,法国阿科玛公司;

环氧树脂 (EP):KD-214C,国都化工(昆山)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR300A 型,张家港格兰机械有限公司;

双螺杆挤出机:TES-40A 型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机:HTF86/TJ 型,宁波海天塑机集团有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC 209F3 型,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6700 型,日本 JEOL 公司;

万能材料试验机:BT2-FR020TEW-A50 型,德国 Zwick 公司;

冲击试验机:XJJUD-50 型,济南永科试验仪器有限公司;

密度计:SLD-100E 型,厦门莱斯德科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

为了考察 LCP 对 PPS 结晶性能的影响,将 PPS 和 LCP 按照不同质量分数在高速混合机中混合均匀,然后投入双螺杆挤出机中熔融共混,熔体经圆形口模挤出成条,进入水槽冷却后,经切粒机造粒得到 PPS/LCP 复合材料颗粒。其中,挤出螺杆转速为 300 r/min,加工温度为 260~310℃。另外,为了制备 GF 增强 PPS/LCP 复合材料,将 PPS 和 LCP 按照不同质量分数在高速混合机中混合均匀,然后将混合料和质量分数 40% 的 GF 投入双螺杆挤出机中熔融共混,经水槽冷却造粒后得到 GF 增强 PPS/LCP 复合材料颗粒。依据 ISO 标准,用注塑机将颗粒注塑成样条,注塑温度为 280~310℃,用于力学性能测试。用于熔接线性能测试的样条是按照 ISO 527-1-2012 中标准拉伸样条尺寸制备的,用注塑机注塑熔接线性能测试样条,注塑温度为 280~310℃,分别在哑铃型样条模具的两端注塑熔体,熔体从两端位置同时进入模腔,在样条的中间位置汇

合形成熔接线,用于熔接线力学性能测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 ISO 527-1-2012 测试,拉伸速率为 10 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按照 ISO 180-2000 测试, A 型缺口;

弯曲性能按照 ISO 178-2010 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

密度按照 ISO 1183-1-2012 测试;

DSC 分析: 氮气气氛,氮气流速为 50 mL/min 流速为 50 mL/min。样品先升温至 350 ℃,等温 5 min,然后冷却至 30 ℃,再升温至 350 ℃,升、降温速率均为 10 ℃/min;

SEM 测试: 对冲击样条断面进行喷金处理,用 SEM 对断面进行观察,加速电压为 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 PPS/LCP 复合材料的结晶行为

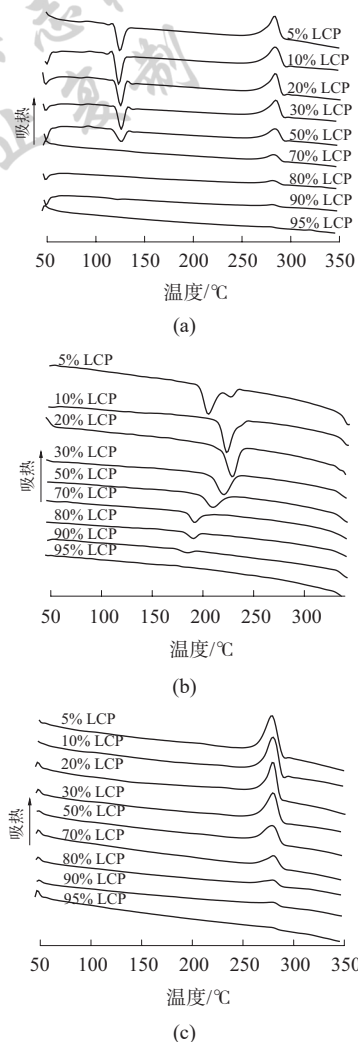
LCP 在 PPS 中的异相成核作用可以提升 PPS 的结晶速度和结晶度^[8-10],但是这些研究一般都是 LCP 含量较少(LCP 质量分数在 10% 以下)的复合材料。因此,为了进一步考察 LCP 对 PPS 结晶行为的影响,分别制备 LCP 质量分数分别为 5%,10%,20%,30%,50%,70%,80%,90% 和 95% 的 PPS/LCP 复合材料。不同 LCP 含量的 PPS/LCP 复合材料的 DSC 曲线如图 1 所示。

由图 1a 可以看出,在 280 ℃ 有一个明显的 PPS 熔融峰,且随着 LCP 质量分数从 5% 增加到 95%,PPS 的熔融峰强度逐渐降低直至消失,这是由于随着 LCP 含量的增加,PPS 的含量逐渐降低,复合材料的结晶度逐渐降低。另外,在第一次升温曲线中,125 ℃ 位置有一个显著的冷结晶峰,这是由于 PPS 的结晶度较大,在 PPS/LCP 复合材料经水槽急速冷却后 PPS 结晶不完全,在升温过程中再次结晶,从而形成了冷结晶峰。当 LCP 质量分数增加到 70% 及以上时,复合材料的冷结晶峰消失,这是由于复合材料整体的结晶度较低,PPS 受 LCP 链段影响不会再发生重结晶行为。

由图 1b 可以看出,当 LCP 质量分数为 5% 时,降温曲线呈现出明显的双峰结构,分别在 205 ℃ 和 228 ℃ 有 2 个结晶峰,这是由于 LCP 的异相成核作用,使得 PPS 基体中与 LCP 树脂接触的 PPS 在降温过程中率先结晶,具有较高的结晶温度,而其他位置的 PPS 继续按照自成核的机理结晶,成核较晚,

因此结晶温度较低。当 LCP 质量分数增加到 10% 和 20% 时,复合材料的结晶峰逐渐收敛为单峰,且结晶温度明显增加,这是由于复合材料中 LCP 含量增加,异相成核作用更为显著,从而提升了 PPS 的结晶温度。当 LCP 质量分数增加到 30% 以上,复合材料的结晶峰强度逐渐降低,且结晶温度也逐渐降低,这是因为当复合材料中 LCP 含量过多时,LCP 的链段与 PPS 链段互相缠结,从而抑制了 PPS 链段排入晶格的过程,导致 PPS 的结晶能力下降,结晶温度逐渐降低。同时,由于复合材料中 PPS 的含量逐渐降低,复合材料的结晶度越来越小,复合材料的结晶峰强度越来越低。

由图 1c 可以看出,在第二次升温曲线中,由于缓慢的降温过程以及 LCP 的异相成核作用,复合材料的冷结晶峰消失,只有 PPS 的单一熔融峰,且熔融峰强度随着 LCP 含量的增加而降低。



a—第一次升温曲线; b—降温曲线; c—第二次升温曲线

图 1 PPS/LCP 复合材料的 DSC 曲线

通过对 PPS/LCP 复合材料进行 DSC 测试可以发现,虽然 LCP 的异相成核作用可以提升 PPS 的结晶速率和结晶度,但是当 LCP 质量分数大于 30% 时,PPS 的结晶反而会受到抑制,因此,为了获得结晶性能优异的 PPS/LCP 复合材料,LCP 的含量需控制在 30% 以下。

2.2 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线性能

PPS/LCP 复合材料可以将两种树脂的优点结合起来,但是在实际的产品应用过程中,纯树脂的性能是难以满足实际使用需求的,一般需要使用 GF 来进行增强改性。另外,随着现代工业技术的发展,塑料制件的结构越来越复杂,因此在制件成型过程中难免会形成熔接线,而熔接线位置处的强度高低直接决定了材料的应用范围。因此,分别制备了 40% GF 增强 PPS 复合材料和 40% GF 增强 LCP 复合材料,测试两种 GF 增强复合材料的力学性能,结果见表 1。

表 1 GF 增强 PPS 和 GF 增强 LCP 复合材料的力学性能

项目	GF 增强 PPS	GF 增强 LCP
拉伸强度 /MPa	180	170
弯曲强度 /MPa	240	230
弯曲弹性模量 /GPa	12.5	16.5
悬臂梁缺口冲击强度 /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	10	10
密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.65	1.70

单纯对比表 1 中的数据可以发现,GF 增强的 PPS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及密度与 GF 增强 LCP 复合材料接近,两种 GF 增强复合材料的悬臂梁缺口冲击强度相同,而 GF 增强 LCP 复合材料的弯曲弹性模量更高。因此,进一步对两种 GF 增强复合材料的熔接线的力学性能进行考察,结果如图 2 所示。

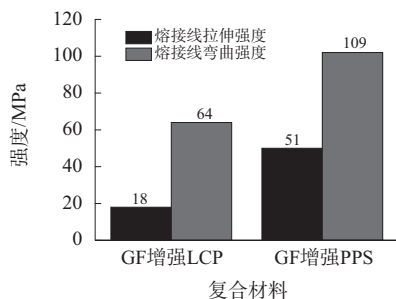
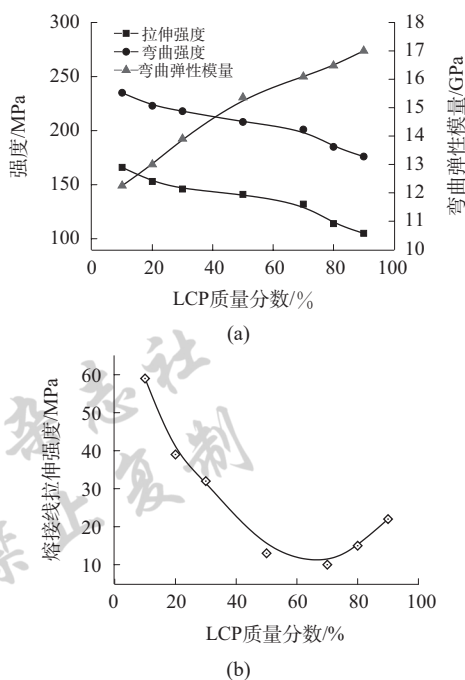


图 2 GF 增强 PPS 和 GF 增强 LCP 复合材料熔接线的力学性能

从图 2 可以看出,GF 增强 LCP 复合材料的熔接线拉伸强度和弯曲强度明显低于 GF 增强 PPS 复合材料。GF 增强 LCP 复合材料的熔接线拉伸强度只有 18 MPa,熔接线性能较差,这也限制了 LCP 在

具有复杂结构的塑料制件上的应用。因此,如何提升 LCP 熔接线的力学性能也成为了研究的重点。既然 PPS 具有更为优异的熔接线力学性能,因此,进一步对不同 LCP 含量的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线拉伸强度进行考察。不同 LCP 含量的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线拉伸强度如图 3 所示。



a—复合材料力学性能;b—熔接线拉伸强度

图 3 不同 LCP 含量的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线拉伸强度

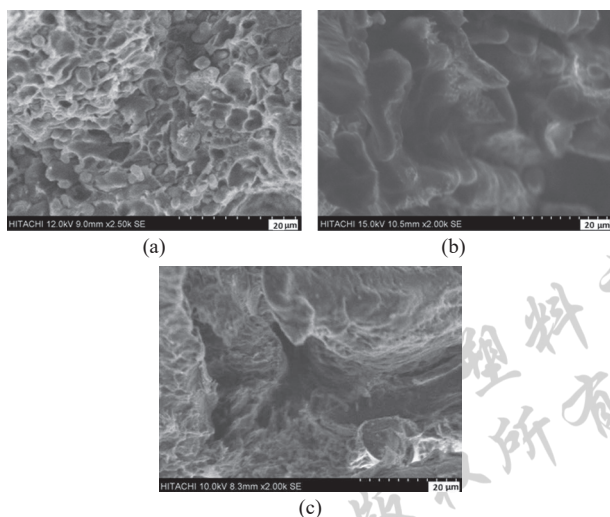
从图 3a 可以看出,随着 LCP 含量的增加,PPS/LCP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低,而弯曲弹性模量逐渐升高。前述分析可知,GF 增强 PPS 和 GF 增强 LCP 复合材料的强度是非常接近的。而制备成 GF 增强 PPS/LCP 复合材料后,复合材料的强度并没有得以保持,例如,在 LCP 质量分数为 10% 时,GF 增强 PPS/LCP 复合材料的拉伸强度为 165 MPa,弯曲强度为 236 MPa,比 GF 增强 PPS 复合材料的强度还要低,LCP 并没有起到原位增强的效果;当 LCP 质量分数为 30% 时,复合材料的拉伸强度为 145 MPa,弯曲强度为 226 MPa,其强度更低。

从图 3b 可以看出,GF 增强 PPS/LCP 复合材料的熔接线拉伸强度随着 LCP 含量的增加呈现出先降低后增加的趋势。虽然在 LCP 质量分数 $< 30\%$ 时,GF 增强 PPS/LCP 复合材料的熔接线拉伸强度优于 GF 增强 LCP 复合材料的熔接线拉伸强度

(18 MPa),但是 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的熔接线性能依然较差,例如当 LCP 质量分数为 30% 时,GF 增强 PPS/LCP 复合材料的熔接线拉伸强度只有 32 MPa,依然处于较低的水平。

2.3 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的界面形貌及界面增容方法

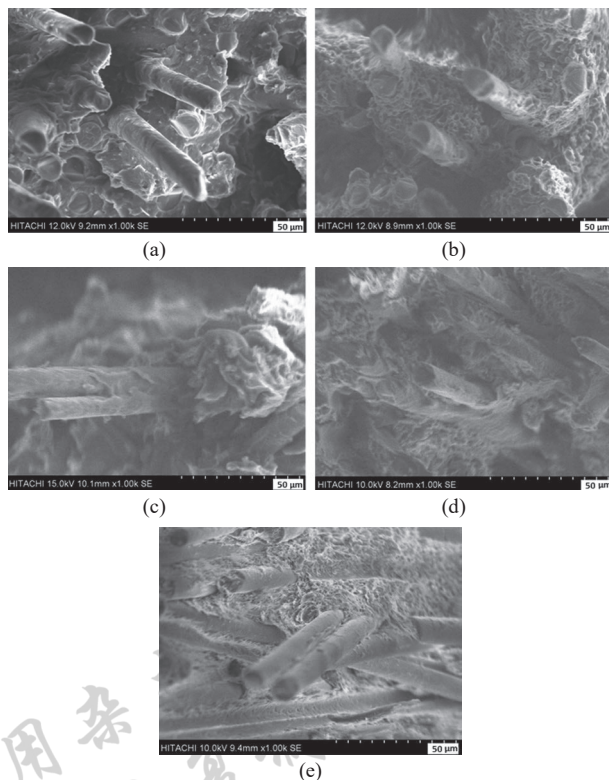
前述分析可知,LCP 的加入并没有给复合材料带来原位增强的效果,同时 PPS 也没有对 LCP 熔接线力学性能提升带来显著的增强效果。为了深入分析两种树脂在性能提升上并不显著的原因,对不同 LCP 含量的 PPS/LCP 复合材料断面的微观形貌进行观察,结果如图 4 所示。



LCP 质量分数: a—30%; b—50%; c—70%

图 4 不同 LCP 含量的 PPS/LCP 复合材料断面的 SEM 照片

从图 4a 中可以看出,当 LCP 质量分数为 30% 时,LCP 在 PPS 基体中呈现出典型的“海-岛结构”。LCP 在 PPS 基体中呈球状分布,均匀分散,但是两者有显著的相界面且有明显的相分离。说明 LCP 与 PPS 树脂相界面结合作用较小,两相的相界面结合较差,导致了复合材料强度的降低。另外,LCP 在 PPS 基体中呈现出球状结构,而不是针状或纤维状结构,因此也失去了 LCP 原位增强的效果。当 LCP 质量分数增加到 50% 时,LCP 和 PPS 两种基体形成了双连续的结构,但是相界面依然清晰,界面结合较差。当 LCP 质量分数达到 70% 时,已经难以观察到明显的两相结构,这是由于高流动的 LCP 将 PPS 包裹使得两相难以区分。进一步对 GF 增强 PPS 和 GF 增强 LCP 及 GF 增强 PPS/LCP 复合材料中 GF 与树脂基体的界面进行观察,结果如图 5 所示。



a—GF 增强 PPS; b—GF 增强 PPS/LCP (质量比为 70/30);
c—GF 增强 PPS/LCP (质量比为 50/50);
d—GF 增强 PPS/LCP (质量比为 30/70); e—GF 增强 LCP

图 5 GF 增强 PPS 和 GF 增强 LCP 及 GF 增强 PPS/LCP 复合材料断面的 SEM 照片

从图 5a 可以看出,GF 增强 PPS 复合材料中的 GF 表面粗糙,并黏附大量 PPS 树脂,这说明 PPS 与 GF 的表面结合作用较强,因此具有较好的强度。从图 5e 可以看出,GF 增强 LCP 复合材料中的 GF 表面光滑,只有少量的树脂粘附,说明 LCP 树脂与 GF 的表面结合较差。这也导致了随着 LCP 含量的增加,GF 增强 PPS/LCP 复合材料(如图 5b、图 5c 和图 5d)中 GF 表面越来越光滑,基体树脂与 GF 的界面结合变差。因此 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能并不高。

基于以上对 PPS/LCP 复合材料两相界面以及树脂与 GF 界面处的微观形貌观察可以看出,LCP 与 PPS 的界面结合较差,而且 LCP 与 GF 的界面结合也较弱,因而影响了 PPS/LCP 复合材料力学性能和熔接线力学性能的提升。因此,如何优化相界面作用成为了研究的重点。

在筛选了多种助剂之后,选择了 E-MA-GMA 和 EP 作为 PPS/LCP 复合材料的界面增容剂。在 PPS/LCP 质量比为 70/30 的 GF 增强 PPS/LCP 复合

材料中分别加入质量分数 2% 的 E-MA-GMA, EP, 制备了质量比为树脂/GF/助剂=58/40/2 的新型 GF 增强 PPS/LCP 复合材料,添加助剂前后 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线拉伸强度如图 6 所示。

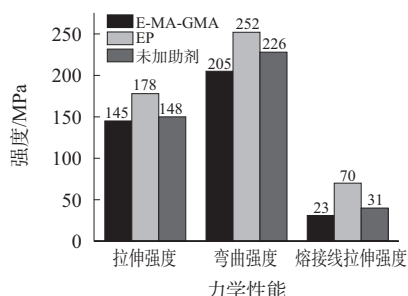


图 6 添加助剂前后 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学性能和熔接线拉伸强度

从图 6 可以看出,与未加入助剂的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料对比样相比,加入 E-MA-GMA 的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和熔接线拉伸强度反而出现了下降,说明 E-MA-GMA 并不能给 PPS/LCP 复合材料的相界面带来增容效果,反而因为 E-MA-GMA 自身性能较差导致复合材料的强度出现下降。在 GF 增强 PPS/LCP 复合材料中加入 EP 之后,新型复合材料的拉伸强度由 148 MPa 提升至 178 MPa,弯曲强度由 226 MPa 提升至 252 MPa,熔接线拉伸强度由 31 MPa 提升至 70 MPa。说明 EP 对 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的界面带来显著的增容效果,优化了树脂的两相界面结合以及树脂与玻纤的界面结合,从而使新型复合材料的性能得到显著提升。

加入 EP 的 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的熔接线拉伸强度显著优于普通 GF 增强 LCP 复合材料熔接线的拉伸强度 (18 MPa),也优于常规 GF 增强 PPS/LCP 复合材料,克服了 LCP 熔接线强度差的缺点;同时复合材料的力学性能优于单一树脂的 GF 增强复合材料。这种兼顾了力学性能和熔接线性能的新型 GF 增强 PPS/LCP 复合材料可以应用于各种具有复杂结构以及尺寸较大的塑料制件,进一步拓宽了材料的应用范围,提升了材料的应用价值。

3 结论

通过制备不同 LCP 含量的 PPS/LCP 复合材料以及 GF 增强 PPS/LCP 复合材料,研究了 LCP 对 PPS 结晶行为的影响,对比了复合材料力学性能和熔接线性能差异,同时借助界面微观观察,分析了影响材料力学性能和熔接线性能的深层次原因。为了

进一步提升 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的性能,进一步研究了助剂对复合材料性能的影响,结论如下:

(1) LCP 对 PPS 结晶的影响与 LCP 含量有关;当 LCP 质量分数 < 30% 时,异相成核作用会显著提升 PPS 的结晶温度,但 LCP 含量较高时会抑制 PPS 的结晶。

(2) 随着 LCP 含量的增加,GF 增强 PPS/LCP 复合材料的强度逐渐降低,弹性模量逐渐增大;熔接线拉伸强度呈现出先降低后增加的趋势。

(3) 在 GF 增强 PPS/LCP 复合材料中,PPS 与 LCP 的界面结合较差,同时 LCP 与 GF 的界面结合较差,这是制约材料性能提升的主要原因。

(4) 相较于 E-MA-GMA, EP 可以显著提升 GF 增强 PPS/LCP 复合材料的力学强度和熔接线性能,新型复合材料的综合性能优异。

参考文献

- [1] Ji Y, Bai Y, Liu X, et al. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(4):160-174.
- [2] Aliqab K, Hong J. UWB balanced BPF using a low-cost LCP bonded multilayer PCB technology[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2019, 67(3):1 023-1 029.
- [3] 张传吉. 新型热致性液晶高分子的合成工艺与增强研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
Zhang Chuanji. Synthesis and enhancement of novel thermotropic liquid crystal polymers[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [4] de Kort G W, Bouvrie L H C, Rastogi S, et al. Thermoplastic PLA-LCP composites: a route toward sustainable, reprocessable, and recyclable reinforced materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 8(1):624-631.
- [5] 王伟伟, 周玉波, 楚少生, 等. PPE 改性液晶高分子及其吹膜性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10):44-49.
Wang Xiongwei, Zhou Yubo, Chu Shaosheng, et al. PPE modification LCP and film blowing of LCP[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):44-49.
- [6] Ricotta M, Sorgato M, Zappalorto M. Tensile and compressive quasi-static behaviour of 40% short glass fibre-PPS reinforced composites with and without geometrical variations[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2021, 114. DOI:10.1016/j.tafmec.2021.102990.
- [7] Liu Y, Zhou X, Wang Z. Effect of isothermal heat treatment on crystallinity, tensile strength and failure mode of CF/PPS laminate[J]. High Performance Polymers, 2021, 33(5):497-508.
- [8] Asano A, Koyama H, Suzuki A. Crystal growth of PPS nanofibers

(下转第 13 页)

- chanical and thermal properties of cellulose nanocrystal/epoxy nanocomposites[J]. *Green Materials*, 2017, 5(3):123–134.
- [8] 卢琳娜,李永贵,卢麒麟. 纤维素纳米晶/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(1):196–201.
- Lu Linna, Li Yonggui, Lu Qilin. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystal/epoxy resin composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(1):196–201.
- [9] 李盼盼,周沛,焦玉春,等. 埃洛石改性苯并噁嗪的制备及表征[J]. *河南化工*, 2017, 34(2):27–31.
- Li Panpan, Zhou Pei, Jiao Yuchun, et al. Preparation and Characterization of Halloysite Modified Benzoxazine[J]. *Henan Chemical Industry*, 2017, 34(2):27–31.
- [10] Peng C, Wu Z J, Zhou D Y. Synthesis of a benzoxazine-type dispersant and its application on epoxy/benzoxazine/ZrO₂ composite: Dispersion performance and tensile behavior[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167:507–516.
- [11] Pruksawan S, Samitsu S, Fujii Y, et al. Toughening effect of rod-like cellulose nanocrystals in epoxy adhesive[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(3):1234–1243.
- [12] Aziz T, Zheng J Y, Jamil M I, et al. Enhancement in Adhesive and thermal properties of bio-based epoxy resin by using eugenol grafted cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31:3290–3300.
- [13] Shojaeiarani J, Bajwa D S, Stark N M, et al. Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161:483–489.
- [14] 伍昌维,梁兆华,李娟,等. 改性纤维素纳米晶对聚丙烯性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(9):115–119.
- Wu Changwei, Liang Zhaoxia, Li Juan, et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on properties of isotactic polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(9):115–119.
- [15] Zúñiga C, Bonnaud L, Lligadas G, et al. Convenient and solventless preparation of pure carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites with low percolation threshold and improved thermal and fire properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:6814–6822.
- [16] Sun J Q, Wei W, Xu Y Z, et al. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5:19048–19057.
- [17] Luginina A A, Kuznetsov S V, Ivanov V K, et al. Laser damage threshold of hydrophobic up-conversion carboxylated nanocellulose/SrF₂:Ho composite films functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *Cellulose*, 2021, 28:10841–10862.
- [18] Ma Q, Mohawk D, Jahani B, et al. UV-curable cellulose nanofiber-reinforced soy protein resins for 3D printing and conventional molding[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11):4666–4676.
- [19] Popescu M C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101:783–790.
- [20] Ghasemlou M, Daver F, Ivanova E P, et al. Use of synergistic interactions to fabricate transparent and mechanically robust nanohybrids based on starch, non-isocyanate polyurethanes, and cellulose nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42):47865–47878.
- [21] Saba N, Safwan A, Sanyang M L, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102:822–828.

(上接第6页)

- during annealing studied by solid-state ¹³C CPMAS NMR[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(10). DOI:10.1002/app.51752.
- [9] Subramanian P R, Isayev A I. Blends of a thermotropic liquid-crystal polyester with poly(phenylene sulphide)[J]. *Polymer*, 1991, 32(11):1961–1969.
- [10] Heino M T, Seppälä J V. Extruded blends of a thermotropic liquid crystalline polymer with polyethylene terephthalate, polypropylene, and polyphenylene sulfide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(12):2185–2195.
- [11] Kim B C, Hong S M, Hwang S S, et al. A study on the ternary blends of polyphenylenesulfide, polysulfone, and liquid crystalline polyesteramide[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1996, 36(4):574–582.
- [12] Kestenbach H J, Rogausch K D. Molecular orientation of individual LCP particles in injection-moulded PPS/LCP blends[J]. *Materials Research*, 2003, 6(1):75–83.
- [13] Shonaike G O, Hamada H, Maekawa Z, et al. The effects of temperature and liquid crystalline polymer (LCP) on mechanical properties of a blend of polyphenylene sulphide and LCP[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(2):473–480.
- [14] Shonaike G O, Yamaguchi S, Ohta M, et al. Studies of blends of poly(phenylene sulphide) and a liquid crystalline polymer-I. Compatibility and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 1994, 30(3):413–419.
- [15] Gabellini G, Bretas R E S. Poly(*p*-phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends. II. Crystallization kinetics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(10):1803–1812.
- [16] Gopakumar T G, Ghadage R S, Ponrathnam S, et al. Poly(phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends: I. Non-isothermal crystallization kinetics[J]. *Polymer*, 1997, 38(9):2209–2214.
- [17] Minkova L I, Paci M, Pracella M, et al. Crystallization behavior of polyphenylene sulfide in blends with a liquid crystalline polymer[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1992, 32(1):57–64.