

# 热压温度对热致液晶态聚芳酯纳米纤维膜性能的影响

雷 僮<sup>1</sup> 刘雪阳<sup>1</sup> 黄骄阳<sup>2</sup> 白 莹<sup>3</sup> 王罗新<sup>1</sup> 王 桦<sup>1</sup> 熊思维<sup>1</sup>

1. 武汉纺织大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073;

2. 武汉纺织大学 图书馆, 湖北 武汉 430073;

3. 中国纺织工业联合会 纺织工业科学技术发展中心, 北京 100020

**摘要:**采用不同的热压温度对热致液晶态聚芳酯(PAR)纳米纤维膜进行热压处理,研究热压温度对PAR纳米纤维膜微观形貌、拉伸性能、吸水性能及表面平整度的影响。结果表明:在热压压力为10 MPa、热压时间为10 min的条件下,升高热压温度可提升PAR纳米纤维膜的拉伸性能和表面平整度。其中,当热压温度为230 °C时,PAR纳米纤维膜的拉伸强度达47.39 MPa;热稳定性优异,350 °C环境中处理30 min后PAR纳米纤维膜的热收缩率仅为13.04%;阻燃性能优于商用芳纶纸;水中浸泡1 h后,吸水率低至4.4%。研究结果可为PAR纳米纤维膜产业的发展提供理论支撑和技术支持。

**关键词:**热致液晶态;聚芳酯(PAR);纳米纤维膜;热压温度;微观形貌;拉伸性能;热稳定性;阻燃性能;吸水性能;表面平整度

中图分类号:TQ 342;TS 176

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)01-0016-06

## Effect of hot pressing temperature on properties of thermotropic liquid crystal polyarylate nanofiber membranes

Lei Tong<sup>1</sup>, Liu Xueyang<sup>1</sup>, Huang Jiaoyang<sup>2</sup>, Bai Ying<sup>3</sup>, Wang Luoxin<sup>1</sup>, Wang Hua<sup>1</sup>, Xiong Siwei<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, Hubei, China;

2. Library of Wuhan Textile University, Wuhan 430073, Hubei, China;

3. Textile Industry Science and Technology Development Center, China National Textile and Apparel Council, Beijing 100020, China

**Abstract:** Thermal pressing treatment was applied to thermotropic liquid crystal polyarylate (PAR) nanofiber membranes at various hot pressing temperatures to investigate the effects of hot pressing temperature on the microtopography, tensile property, water absorption and surface smoothness of the membranes. The results indicated that, under the condition that hot pressing pressure was 10 MPa and hot pressing time was 10 min, increasing the hot pressing temperature could enhance the tensile property and surface smoothness of the PAR nanofiber membranes. Specifically, when the hot pressing temperature was 230 °C, the tensile strength of the PAR nanofiber membrane reached 47.39 MPa; the PAR nanofiber membrane exhibited excellent thermal stability, with thermal shrinkage rate only at 13.04% after being exposed to 350 °C environment for 30 min; the

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3700101);中国纺织工业联合会应用基础研究(J202101);湖北省自然科学基金(2023AFB319);高技术有机纤维四川省重点实验室项目(202306090009)

收稿日期:2024-11-16

作者简介:雷僮,男,2004年生,在读本科生,主要研究方向为热致液晶态聚芳酯纳米纤维的制备与性能,3473758655@qq.com

通信作者:熊思维,swxiong@wtu.edu.cn

flame retardancy was superior to that of commercial aramid paper; the water absorption rate was as low as 4.4% after being soaked in water for 1 h. The findings can provide theoretical support and technical assistance for the development of PAR nanofiber membrane industry.

**Keywords:** thermotropic liquid crystal state; polyarylate (PAR); nanofiber membrane; hot pressing temperature; microtopography; tensile property; thermal stability; flame retardant property; water absorption performance; surface smoothness

热致液晶态聚芳酯(PAR)是一类由芳香族单体通过缩聚反应合成的热致型液晶聚合物,其分子结构中存在大量近似线性排列的苯环,故 PAR 分子链的规整度高,PAR 纤维性能优异,如出色的力学性能、良好的热稳定性能、稳定的介电性能及灵活的可加工性等<sup>[1-2]</sup>。以 PAR 为原料制备的纳米纤维,凭借优异的力学性能及耐高温、耐蠕变和耐腐蚀等特性,已在航空航天、汽车零部件及电子产品等领域得到广泛应用<sup>[3-4]</sup>。与溶致液晶态芳纶纳米纤维相比,PAR 纳米纤维热塑性独特。PAR 纳米纤维用作基本构件单元时,将表现出更广泛的加工适用性和更可控的成型能力<sup>[5]</sup>。然而,尽管 PAR 纳米纤维具备显著的优点和广阔的应用前景,但现有文献大多聚焦于 PAR 纤维的制备及其某些特定性能的研究,而对 PAR 纳米纤维的

观结构、力学性能、热稳定性能及长期服役性能等深入探讨得较少。因此,深入研究 PAR 纳米纤维的基础性能并开发其应用,具有重要的现实意义和经济价值。

本文旨在通过试验制备 PAR 纳米纤维膜,研究不同热压温度对 PAR 纳米纤维膜微观形貌、拉伸性能、吸水性能及表面平整度的影响,以更全面地了解 PAR 纳米纤维的性能特点,揭示其结构与性能之间的内在联系,为 PAR 纳米纤维产业的发展提供理论支撑和技术支持。

## 1 试验部分

### 1.1 主要试验原料

主要试验原料见表 1。

表 1 主要试验原料

Tab.1 Main test materials

原料	规格	来源
PAR 纤维	直径约 20 $\mu\text{m}$	实验室纺制
商用芳纶纸	NOMEX T410	杜邦公司
二甲基亚砜	液态	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
草酸	液态	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
去离子水	液态	实验室自制

### 1.2 试验步骤

#### 1.2.1 PAR 纳米纤维的制备

先将实验室纺制的 PAR 纤维与二甲基亚砜、草酸按照 10:30:1 的质量比配制成研磨浆液。使用定制的研磨机进行 10 min 的解离,促进 PAR 纤维表面原纤化。随后,将研磨浆液转移至球磨罐中,通过球磨的方式使 PAR 纤维发生解离原纤化,制得 PAR 纳米纤维。其中,球磨时间为 30 min<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.2 PAR 纳米纤维膜的制备及其热压处理

采用负压抽滤的方式将含 PAR 纳米纤维的研磨浆液抽滤成纤维膜。随后,将纤维膜放入 60  $^{\circ}\text{C}$  的鼓风干燥箱中处理 12 h,以完全去除纤维膜中的水

分。最后,通过平板热压机将干燥的纤维膜于 10 MPa 压力条件下采用不同的温度(150、170、190、210、230 及 250  $^{\circ}\text{C}$ )进行热压处理,热压时间皆为 10 min,即得本文的研究对象——PAR 纳米纤维膜<sup>[7]</sup>。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 微观形貌

采用 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察热压前后 PAR 纳米纤维膜的微观形貌。

#### 1.3.2 拉伸性能

在制备的 PAR 纳米纤维膜上裁剪出 40 mm $\times$ 5 mm 的试样,按照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测

试(条样法)》的规定,测试并计算试样的拉伸强度( $F, \text{N}/\text{mm}^2$ )和断裂伸长率( $\varepsilon, \%$ )。

$$F = \frac{P}{b \times d} \quad (1)$$

式中: $P$ 为拉伸最大负荷, $N$ ;  $b$ 为试样夹持部分的宽度, $\text{mm}$ ;  $d$ 为试样夹持部分的厚度, $\text{mm}$ 。

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $L_0$ 为试样原始标线间的距离, $\text{mm}$ ;  $L$ 为试样断裂时标线间的距离, $\text{mm}$ 。

### 1.3.3 热稳定性能

在 PAR 纳米纤维膜上裁剪出  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的试样,分别放入  $200, 250, 300, 350$  及  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温烘箱中处理  $30 \text{ min}$ ,观察试样的尺寸变化,计算热收缩率( $G, \%$ )。

$$G = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $S_0$ 和  $S_1$ 分别为试样热压前后的面积, $\text{mm}^2$ 。

### 1.3.4 阻燃性能

在 PAR 纳米纤维膜和商用芳纶纸上分别裁剪出  $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的试样,并于封闭环境中利用酒精灯外焰灼烧试样,测试试样的阻燃性能。

### 1.3.5 吸水性能

吸水率是反映正常大气条件下物体吸水程度的

物理量,用百分数表示。在制备的 PAR 纳米纤维膜上裁剪出  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的试样,称取干燥态质量后置于盛水的培养皿中,用镊子使其沉底,促进其充分吸收水分。浸泡  $1 \text{ h}$  后取出试样,用吸水纸将试样表面附着的水膜吸干,再称取试样质量即吸水饱和后的质量。记录吸水前后称量的数据,每种试样重复测试  $3$  次,结果取平均值,并计算吸水率( $W, \%$ )。

$$W = \frac{m_{\text{饱}} - m_{\text{干}}}{m_{\text{饱}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $m_{\text{饱}}$ 为试样吸水饱和后的质量, $\text{g}$ ;  $m_{\text{干}}$ 为试样干燥态的质量, $\text{g}$ 。

### 1.3.6 表面平整度

水接触角能在一定程度上表征材料的表面平整度。在制备的 PAR 纳米纤维膜上裁剪出  $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的试样。采用 DSA100 型接触角测定仪(德国 KRUSS 公司),在温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为  $50\%$  的条件下,测量试样表面  $5$  个不同位置的水接触角,结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热压对 PAR 纳米纤维膜微观形貌的影响

对不同温度热压前后 PAR 纳米纤维膜的微观形貌进行观察,结果如图 1 所示。

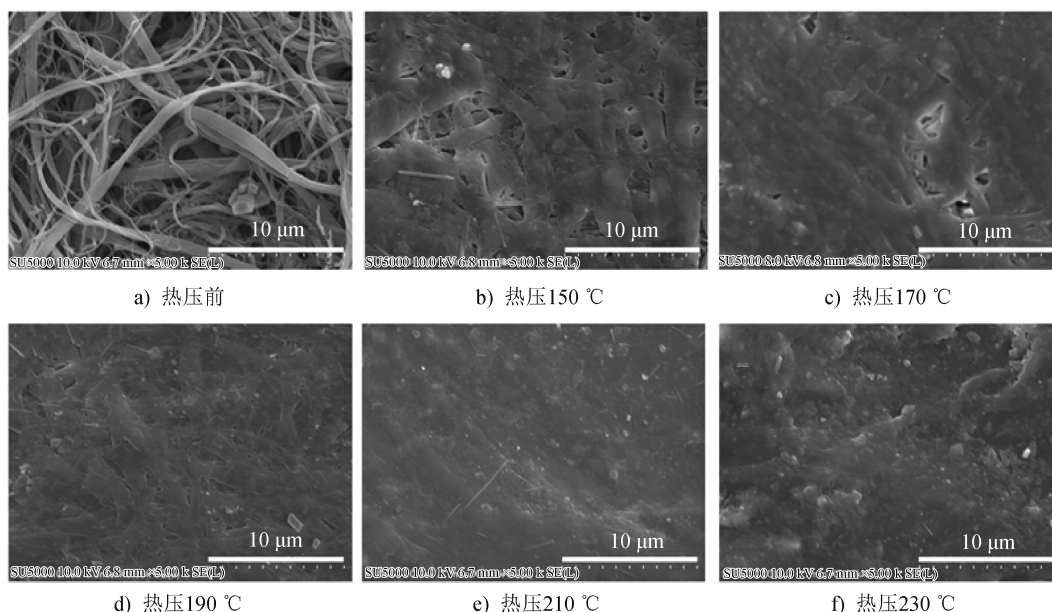


图 1 热压前后 PAR 纳米纤维膜的微观形貌

Fig. 1 Microtopography of PAR nanofiber membranes before and after hot pressing

从图 1a) 可以看出,热压前的 PAR 纳米纤维膜结构较为松散,纤维间间隙较大,它们依靠物理搭接连接,纤维间结合强度相对较小。随着热压温度的升高,如图 1b) ~ 图 1f) 所示,PAR 纳米纤维相互粘连,纤维结构愈发致密,孔隙明显减小,且膜表面越来越光滑平整,原因与高于玻璃化转变温度的热压可使 PAR 纳米纤维表面发生黏性流动有关,且纤维间结合强度因 PAR 纳米纤维相互黏结而提高显著。此外,由于 PAR 纳米纤维具有较大的比表面积,热黏结过程中接触面积更大,因而 PAR 纳米纤维膜的结构稳定性进一步提升<sup>[8-9]</sup>。

## 2.2 热压温度对 PAR 纳米纤维膜拉伸性能的影响

图 2 为采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率。

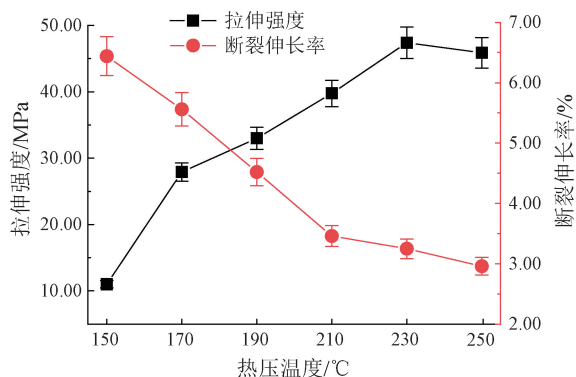


图 2 采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 2 Tensile strengths and elongations at break of PAR nanofiber membranes prepared at different hot pressing temperatures

从图 2 可以看出,相同热压压力和热压时间条件下,随着热压温度的升高,PAR 纳米纤维膜的拉伸强度呈现先上升后逐渐降低的趋势,断裂伸长率呈现持续下降的趋势。当热压温度为 230 °C 时,PAR 纳米纤维膜的拉伸强度达到最大值,为 47.39 MPa。当热压温度为 250 °C 时,PAR 纳米纤维膜的断裂伸长率最小,为 2.96%。

热压温度对聚合物纤维材料的拉伸性能影响显著,这是因为纤维间结合的紧密程度决定了纤维材料的拉伸性能。热压温度升高,纤维间结合强度增加,材料紧密程度增加,拉伸强度增大,断裂伸长率下降。结合图 1 的 SEM 图像可知:热压前的 PAR 纳米纤维膜,其纤维间仅依靠简单的物理搭接连接,

且热压前的 PAR 纳米纤维膜中存在很多孔洞和间隙,这种结构使得纤维之间的结合强度相对较小;随着热压温度的升高,直径较小的 PAR 纳米纤维开始熔融并黏附较粗的纤维,这增加了纤维间的点接触和面接触,从而增强了纤维间的结合强度。另外,温度升高,PAR 纳米纤维中分子链的结晶度提高,分子排列更加规整,PAR 纳米纤维膜拉伸强度提升<sup>[10-13]</sup>。

图 2 中,PAR 纳米纤维膜的断裂伸长率曲线随热压温度的升高呈偏 V 形。PAR 纳米纤维膜的形变主要包含纤维间的滑移形变和拉伸形变。热压温度较低时,PAR 纳米纤维膜的形变主要是纤维间的滑移形变。观察试样断裂面发现,此时的断口粗糙,有 PAR 纳米纤维拔出。升高热压温度后,PAR 纳米纤维膜的断裂伸长率降低,这与 PAR 纳米纤维膜中纤维堆叠紧密,界面结合力强,纤维间滑移较困难有关,此时的形变主要是拉伸形变。观察试样断裂面发现,此时的断口平整、光滑,只有极少量的纤维拔出。其中,当热压温度达到 210 °C 时,试样断裂面几乎看不到有纤维拔出,此时 PAR 纳米纤维膜的断裂伸长率较小,为 3.25%<sup>[14-15]</sup>。

## 2.3 PAR 纳米纤维膜的热稳定性

以热压温度 230 °C 制备的 PAR 纳米纤维膜为例,将其分别放置在 200、250、300、350 及 400 °C 的环境中处理 30 min,探究 PAR 纳米纤维膜的热稳定性,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出:在 200 °C 和 250 °C 的环境中处理 30 min,试样收缩不明显;温度超过 250 °C 后,试样出现卷曲收缩。其中,300 °C 时 PAR 纳米纤维膜的收缩率仅为 5.43%,350 °C 时 PAR 纳米纤维膜的颜色变深,收缩率仅为 13.04%,表明其热稳定性能优异。400 °C 时 PAR 纳米纤维膜出现了碳化现象,收缩率为 38.77%。上述热收缩现象与 PAR 纤维在形成纳米纤维的过程中受强机械剪切力作用,纤维在长度方向上受到较大的力,导致纳米纤维内部形成了较大的内应力有关。随着温度的不断升高,纤维大分子链间的内应力逐渐消除,分子链松弛,分子间作用力减弱,即形成了纤维的解取向现象,宏观上表现为 PAR 纳米纤维膜的收缩。同时,随着温度的升高,PAR 纳米纤维膜的表面发生了氧化反应,350 °C 时 PAR 纳米纤维膜出现了轻微碳化,宏观上表现为纤维膜表面颜色加深。此外,PAR

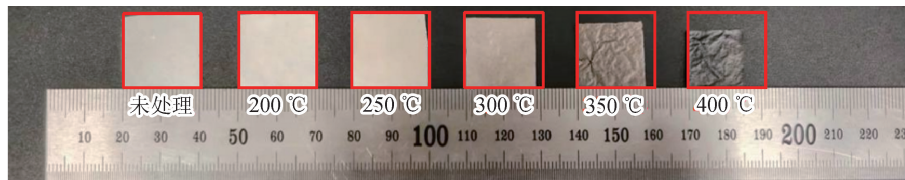


图3 PAR纳米纤维膜的热稳定性

Fig. 3 Thermal stability of PAR nanofiber membranes

纳米纤维膜处于高温环境中时,纤维会逐渐结晶,且温度越高,纤维结晶速度越快,结晶度越高。结晶会消除分子链间的向错缺陷,使分子链间堆积更紧密,PAR纳米纤维膜的热收缩率增大<sup>[16-18]</sup>。

## 2.4 PAR纳米纤维膜的阻燃性能

以热压温度 230 °C 制备的 PAR 纳米纤维膜为例进行明火燃烧测试,并和商用芳纶纸做比较,探究 PAR 纳米纤维膜的阻燃性能,结果如图 4 所示。

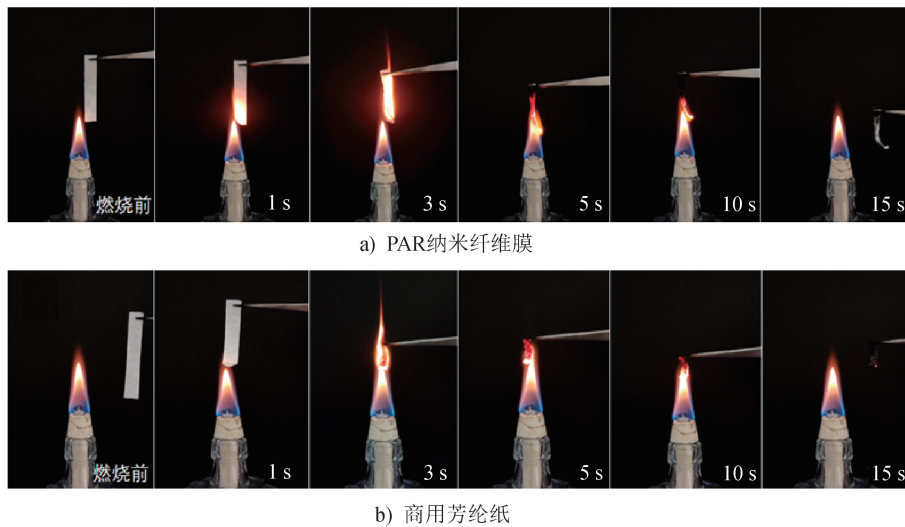


图4 PAR纳米纤维膜与商用芳纶纸明火燃烧测试

Fig. 4 Open flame tests of the PAR nanofiber membrane and commercial aramid paper

从图 4a) 可以看出,PAR 纳米纤维膜遇火焰发生了卷曲收缩,但燃烧到第 5 s 时才完全碳化。从图 4b) 可以看出:商用芳纶纸遇火焰的瞬间迅速卷曲收缩并很快被点燃,整个过程不足 1 s;燃烧到第 3 s 时,商用芳纶纸已完全碳化,颜色从浅黄色变成黑色。可见,PAR 纳米纤维膜的阻燃性能优于商用芳纶纸。整个燃烧过程中,PAR 纳米纤维膜的颜色经历了由黄色转为黑色再转为灰白色的过程,这与 PAR 纤维的主链由大量苯环构成,热分解过程中,PAR 纳米纤维膜生成了稳定且致密的灰白色碳质炭层有关。灰白色的碳质炭层覆盖于膜表面,可对试样起隔热隔氧的作用,从而提升 PAR 纳米纤维膜的阻燃性能。此外,PAR 纳米纤维膜碳化后的残渣可减少可燃性气体的产生,有效阻止试样继续燃烧<sup>[19-20]</sup>。

## 2.5 热压温度对 PAR 纳米纤维膜吸水性能的影响

对采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜进行吸水性能测试,结果如图 5 所示。

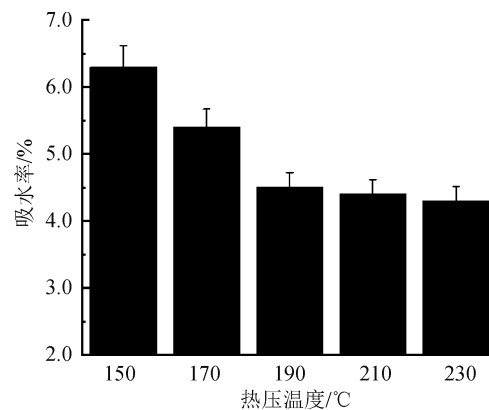


图5 采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜的吸水率

Fig. 5 Water absorption rates of PAR nanofiber membranes prepared at different hot pressing temperatures

从图 5 可知,PAR 纳米纤维膜的吸水率随着热压温度的升高呈下降趋势。当热压温度为 150 °C 时,PAR 纳米纤维膜的吸水率最大,达 6.3%;当热压温度为 230 °C 时,PAR 纳米纤维膜的吸水率最小,仅 4.4%。低吸水率与 PAR 纳米纤维膜高度有序的分子链排列和高结晶度,阻碍了水分子向 PAR 纳米纤维膜内部扩散有关。此外,材料的吸水率还与其内部的孔隙率有关。孔隙的数量及大小直接影响材料的吸水率。结合图 1 的 SEM 图像可知,热压温度越高,PAR 纳米纤维膜的结构越致密,孔隙率越低,故 PAR 纳米纤维膜的吸水率降低。因此,通过调控热压温度可得到不同吸水性能的 PAR 纳米纤维膜<sup>[21]</sup>。

### 2.6 热压温度对 PAR 纳米纤维膜表面平整度的影响

采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜的水接触角测试结果如图 6 所示。

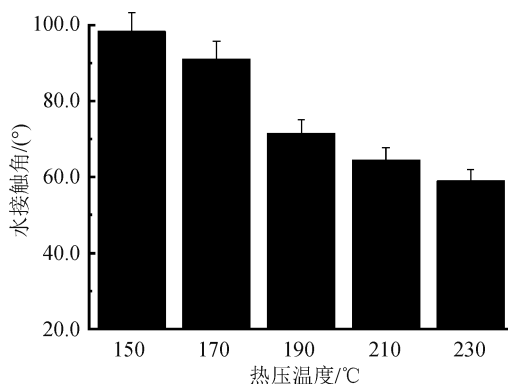


图 6 采用不同热压温度制备的 PAR 纳米纤维膜的水接触角  
Fig. 6 Water contact angles of PAR nanofiber membranes prepared at different hot pressing temperatures

从图 6 可以看出,随着热压温度的逐渐升高,PAR 纳米纤维膜的水接触角呈逐渐降低的趋势。热压温度为 150 °C 时,PAR 纳米纤维膜的水接触角为 98.5°;热压温度达到 230 °C 时,PAR 纳米纤维膜的水接触角为 59.1°。PAR 纳米纤维的分子链以苯环为骨架,其端基中存在酯基等疏水基团。且热压不充分的 PAR 纳米纤维膜表面存在大量凸起的纤维束,表面较粗糙。故当水滴接触热压不充分的 PAR 纳米纤维膜表面时,水滴不易铺展,测得的水接触角较大。随着热压温度的升高,PAR 纳米纤维膜的水接触角变小,表明 PAR 纳米纤维膜的表面平整度提高。结合图 1 的 SEM 图像可知,热压温度越

高,PAR 纳米纤维膜的结构越致密,表面越光滑平整。由此可见,PAR 纳米纤维膜的表面平整度可通过热压温度来调控<sup>[22-23]</sup>。

### 3 结论

本文通过机械剪切、球磨和负压抽滤技术制得 PAR 纳米纤维膜,研究热压温度对 PAR 纳米纤维膜微观形貌、拉伸性能、吸水性能及表面平整度的影响,发现热压可显著改善 PAR 纳米纤维膜的拉伸性能及表面平整度。其中,当热压温度为 230 °C 时:PAR 纳米纤维膜的拉伸强度达 47.39 MPa;热稳定性优异,350 °C 环境处理 30 min 后 PAR 纳米纤维膜热收缩率仅为 13.04%;阻燃性能优于商用芳纶纸;水中浸泡 1 h 后,吸水率低至 4.4%。研究结果可为 PAR 纳米纤维膜产业的发展提供理论支撑和技术支持。



期刊采编平台



中国知网下载

### 参考文献

- [1] 庄园园. 热致性液晶聚芳酯纤维的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [2] 覃俊, 王桦, 陈丽萍. 热致液晶聚芳酯纤维的纺丝与固相缩聚[J]. 合成纤维, 2013, 42(12): 7-9.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 刘冰倩. 热致液晶聚芳酯纤维表面改性及机理研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2019.
- [6] LIU X Y, HUANG Z K, MA H, et al. Thermoplastic liquid-crystal polyarylate nanofiber with an ultrahigh aspect ratio[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(10): 11195-11202.
- [7] 施永明, 屈硕, 石双友, 等. 热致液晶聚芳酯纤维制备研究进展[J]. 纺织科学研究, 2023, 34(10): 54-57.
- [8] 陈玉伟, 魏朋, 王依民, 等. 热致性液晶聚芳酯纤维的制备与结构研究[J]. 合成纤维, 2012, 41(9): 14-18.

(下转第 42 页)