

导电液晶聚芳酯纤维制备及性能

朱方龙^{1,2} 冯倩倩^{1,2}

(1 惠州学院, 服装学院, 惠州 516007)

(2 惠州学院, 广东省电子功能材料与器件重点实验室, 惠州 516007)

文 摘 表面金属化液晶聚芳酯导电纤维能满足航空线束线缆减重、耐辐射、耐化学腐蚀等特性要求,但其表面化学惰性阻碍了金属化制备的前处理粗化。本文采用扫描电镜SEM、傅里叶红外FTIR着重研究了氢氧化钠、“氢氧化钠-氨醇类衍生物”两种粗化刻蚀液对聚芳酯纤维的粗化效果,初步获得适宜的粗化工艺参数。在此基础上进行化学镀镍,利用SEM、电子能谱EDS和X射线衍射XRD表征镀层的表面形貌、成分和结晶情况。结果表明:温度为50℃时,聚芳酯纤维在40%NaOH与20%氨醇类衍生物混合液处理10min后具有较好的粗化刻蚀效果,其镀镍纤维表层结构致密平整,整根纤维被均匀包裹,没有裂开剥离现象,纤维的平均单位长度电阻值为10.8Ω/cm。

关键词 聚芳酯纤维,导电,化学镀,粗化

中图分类号:V45

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.03.006

Preparation and Properties of Conductive Liquid Crystalline Polyarylester Fiber

ZHU Fanglong^{1,2} FENG Qianqian^{1,2}

(1 College of Fashion, Huizhou University, Huizhou 516007)

(2 Guangdong Key Laboratory of Electronic Functional Materials and Devices, Huizhou University, Huizhou 516007)

Abstract The surface metallized liquid crystalline polyarylate conductive fiber can meet the requirements of aviation harness cables for weight reduction, radiation resistance, chemical corrosion resistance and other characteristics. However, its surface chemical inertia hinder the pretreatment coarsening of metallized preparation. The coarsening effect of sodium hydroxide and "Sodium hydroxide-ammonia alcohol derivative" on polyarylate fiber was studied by SEM and FTIR, and then the appropriate coarsening process parameters were obtained. On this basis, nickel electroless plating was carried out and the surface morphology, composition and crystallization of the coating were characterized by SEM, EDS and XRD. The results show that when the temperature is 50℃, the polyarylate fiber has a good coarsening and etching effect after being treated with 40% NaOH and 20% ethanolamine derivative for 10 min. The surface structure of the nickel plated fiber is compact and flat, the whole fiber is evenly wrapped without cracking and peeling, and average unit length resistance of the fiber is 10.8Ω/cm.

Key words Polyarylate fiber, Conductive, Electroless plating, Coarsening

0 引言

热致液晶聚芳酯是一种通过酯基连接的芳环高分子工程塑料,其纤维产品是采用热熔纺丝加工而成,纺丝过程高分子链高度取向形成有序微纤致密结构,化学药品和气体难以渗入,耐酸耐碱性极佳,这些特点赋予了聚芳酯纤维优异的力学性能、耐辐射、耐化学品、耐蠕变等特性,在国防军工、航空航

天、电子通信、个体防护等高端领域广泛应用^[1-2]。

对高性能纤维(如PBO纤维、Kevlar纤维、聚芳酯纤维、聚酰亚胺纤维、碳纤维等)进行金属化处理,使其兼具高强高模量特性,同时还具有金属材料的导电屏蔽功能,与纯金属导电屏蔽丝相比,减重效果明显,可应用于航天线缆屏蔽层、防波套、飞机电加热除冰系统、通信柔性卫星天线、结构-导电一体化复

收稿日期:2022-10-08;修回日期:2023-02-24

基金项目:广东省重点研发计划项目(2024B1111060002);广东省普通高校重点领域专项(2021ZDZX1044);广东省基础与应用基础基金项目(2022A1515140036)

第一作者简介:朱方龙,1977年出生,博士/教授,主要从事阻燃金属化功能纺织品的研究工作。E-mail:flzhu_123@163.com

合材料、航天服导电发热织物、智能感应消防服织物等领域^[3-8]。高性能纤维的金属化方法包括磁控溅射、电镀、化学镀及化学涂层等方法,其中化学镀以其低设备成本、镀层与基体结合良好、适合大规模生产等优点,广泛应用于非金属材料表面金属化^[9-10]。美国SYSCOMS公司最早研发出液晶聚芳酯导电纤维Liberator(商标名),该导电纤维是在日本可乐丽Vectran®纤维表面镀制金属制成,有镀铜、镀铜-镍、镀铜-银等导电纤维品种,与镀银铜丝等纯金属材料相比,采用这类金属化复合纤维编织的屏蔽层具有非常优异的减重效果和屏蔽效果^[11]。

Vectran®纤维属典型的热致液晶芳香族聚酯纤维,由液晶聚合物通过熔融挤出工艺纺成长丝。此工艺引导分子沿着纤维的轴向分布,从而生成高抗拉纤维,且连接芳香环的酯基团较稳定,使纤维性能宏观表现为耐高温、耐酸碱、耐辐照^[12]。Vectran®纤维经9.2 mol/L的H₂SO₄溶液或10 mol/L的NaOH碱液处理后,纤维的质量损失率始终在4%以下^[13],只有浓H₂SO₄或饱和NaOH溶液能够较快破坏纤维的表皮,且腐蚀严重。因此,在Vectran®纤维表面进行化学镀金属前处理酸碱粗化刻蚀过程存在一定的难度,不易控制,这表明现有的高性能聚合物纤维的化学镀及粗化前处理工艺^[14-15]并不适用于液晶聚芳酯纤维的金属化;已有文献研究表明,借助传统聚碳酸酯、ABS塑料化学镀工艺中所采用的高锰酸钾或高浓度碱溶液,可以对块状或者膜状液晶聚芳酯材料进行前处理,如采用高锰酸钾、过硫酸钾、二氧化氯等试剂化学刻蚀形成粗糙结构^[16-17]。但是在制备液晶聚芳酯纤维过程中,因高度拉伸致纤维表面结构及结晶度发生了显著变化,形成纤维高取向的刚性链构象,使液晶聚芳酯纤维与其膜材料的性能差异显著,故前述液晶聚芳酯膜状材料粗化工艺并不适用于液晶聚芳酯纤维长丝状材料的粗化。本论文拟采用不同浓度的碱液、“碱-氨醇类衍生物”混合溶液对商用Vectran®长丝纤维束进行粗化处理,并对比分析粗化效果,再进一步化学镀金属镍制备液晶聚芳酯导电复合纤维,并对其性能进行表征和评估,据此选择最优化的粗化刻蚀液配方及制备工艺参数。

1 实验

1.1 材料

Vectran®长纤维丝束(线密度为1 000 D,单根纤维直径25 μm),日本可乐丽公司;硫酸、盐酸,广州广试试剂科技有限公司;氢氧化钠、氨醇类衍生物、氯化钡、柠檬酸钠、硫酸镍、次磷酸钠、硫脲,上海麦克宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第3期

林生化科技有限公司。

1.2 处理步骤

1.2.1 清洗

Vectran®纤维用丙酮浸泡6 h,用乙醇和去离子水清洗并干燥。

1.2.2 刻蚀

采用两种方案对聚芳酯纤维进行刻蚀:

(1)以质量分数为7.4%、16.9%、30.2%的NaOH溶液处理Vectran®纤维,处理温度为常温,处理时间分别为30、60 min;

(2)以质量分数为40%NaOH与20%的氨醇类衍生物混合液处理Vectran®纤维,处理温度为50℃,处理时间10、30、60 min,用硫酸进行中和洗涤。

1.2.3 活化

配制氯化钡、柠檬酸钠、盐酸混合活化液;将两种方案刻蚀后的Vectran®纤维置于活化液中进行络合并活化,处理温度均为40℃,处理时间均为10 min。

1.2.4 化镀

配制柠檬酸钠、硫酸镍、次磷酸钠、硫脲混合镀液,将两种方案活化后的聚芳酯纤维放入化镀液中还原沉积获得镍金属镀层。

1.3 表征

(1)采用美国FEI公司的Quanta FEG 250型电子扫描显微镜观察分析纤维表面形貌结构。

(2)将纤维剪成粉末并与KBr混合压片,以Nicolet IS5型傅立叶红外光谱仪测定其化学结构。

(3)采用福禄克公司Fluke 45型数字型万用表测试镀镍纤维的单位长度电阻值(电阻率),分析镀层导电性能。

(4)采用日本理学株式会社的Ultima IV型X衍射仪对纤维的元素组成及分子形态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 碱液处理对纤维结构影响

2.1.1 对聚芳酯纤维表面形貌的影响

经不同质量分数浓度NaOH溶液处理不同时间后的聚芳酯纤维表面形貌如图1所示。图1(a)中的聚芳酯纤维表面黏附的颗粒为未清洗干净的污染物,其余部位则光滑,无沟槽裂纹等。聚芳酯纤维经过不同浓度NaOH溶液浸泡后,仅纤维表面分离出少量的原纤,且经NaOH溶液处理60 min后的聚芳酯纤维表面丝状原纤较多,均未出现明显沟槽等被腐蚀粗糙化现象,如图1(b)–图1(f)所示。这与一些文献中所述“Vectran®纤维在质量分数小于30%(物质的量浓度大约为10 mol/L)的碱液中保持稳定”的结论是一致的^[18]。

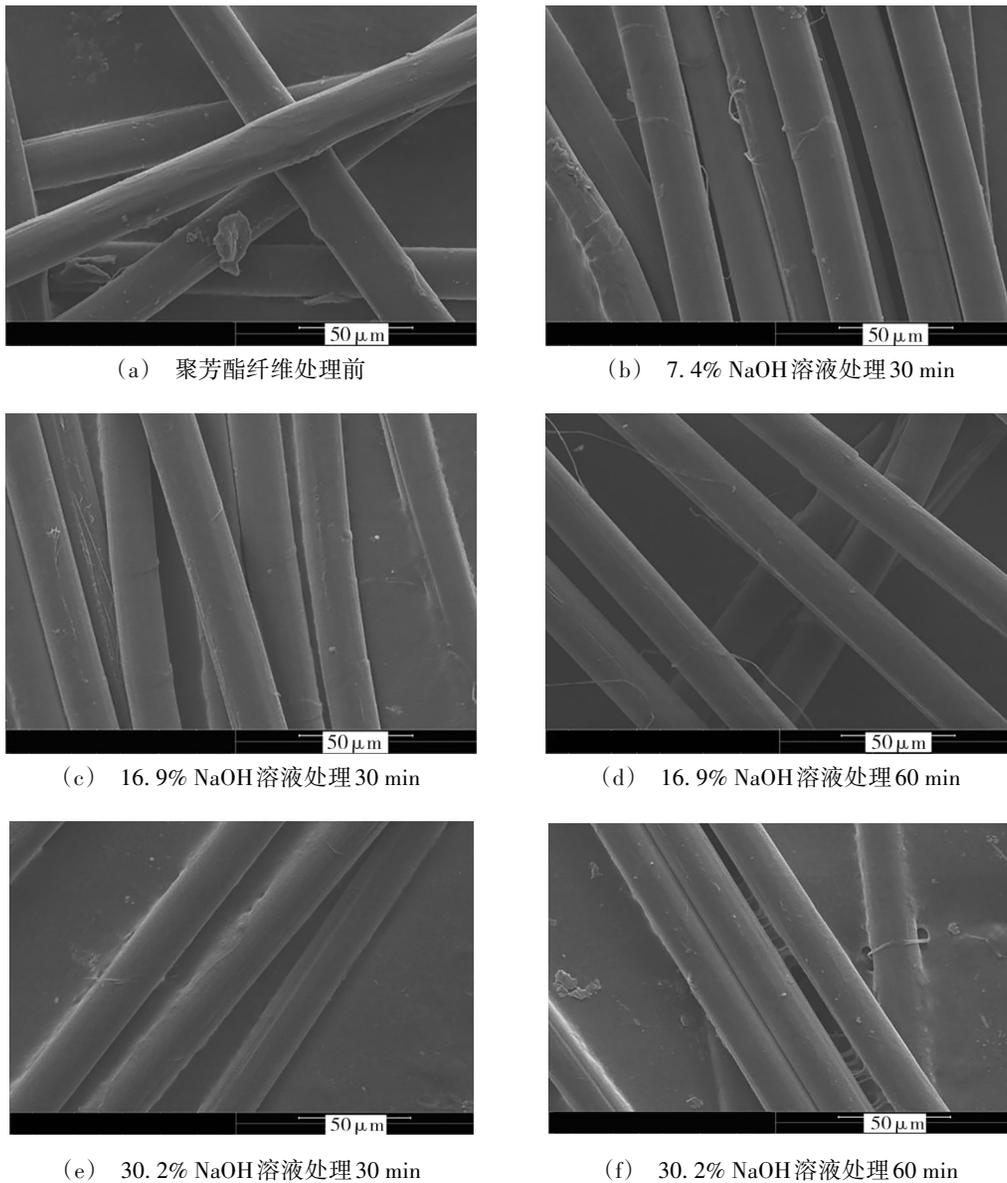


图1 碱液处理前后聚芳酯纤维的SEM照片

Fig. 1 SEM image of polyarylate fiber before and after treated with NaOH 2 000 ×

2.1.2 对聚芳酯纤维化学结构的影响

对NaOH溶液处理前后的聚芳酯纤维进行了红外光谱分析,结果如图2所示。可以看出,经NaOH溶液处理的聚芳酯纤维的特征峰位置和形状没有明显改变,由此也说明了该浓度的碱溶液和处理时间没有改变聚芳酯纤维的化学结构,所有曲线保持原聚芳酯纤维的红外光谱图。其中,3 075 cm^{-1} 为分子链苯环上=C—H键的伸缩振动吸收峰,1 726 cm^{-1} 处为—CO(酯基中的碳氧双键)的伸缩振动吸收峰,在波数1 300~1 050 cm^{-1} 范围内有多个吸收峰,为酯基C—O—的特征峰^[19]。综上所述,在实验中所实施的NaOH碱溶液浓度和处理时间达不到粗化刻蚀的作用,也不能水解酯基,不宜进行化学镀,需要进行“增溶”处理。

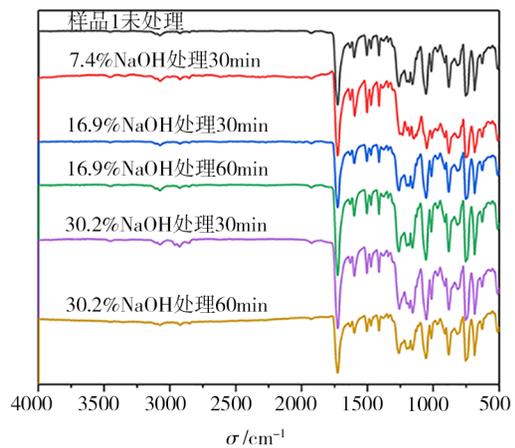


图2 聚芳酯纤维经NaOH溶液处理前后的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of polyarylate fiber before and after NaOH treatment

2.2 “碱-氨醇类衍生物”溶液处理对纤维结构影响

2.2.1 对聚芳酯纤维表面形貌的影响

文献[20]给出了碱金属氢氧化物与脂肪族氨基醇衍生物混合溶液对聚芳酯薄膜或其块状试样进行化学刻蚀并金属化工艺,但针对纤维状试样的化学刻蚀研究没有见诸报道。据此,采用质量分数40%NaOH与20%氨醇类衍生物混合溶液浸泡聚芳酯纤维,浸泡温度50℃,浸泡时间分别为10、30、60 min。纤维浸泡前和混合液浸泡后的纤维微观形貌变化电镜照片如图3所示。相比未处理纤维[图3(a)],经“碱-氨醇类衍生物”混合液处理后,纤维表面刻蚀较有效果,形成了糙化凹坑多孔

结构[图3(b)–图3(d)],且处理时间越长,表面越粗糙,粗糙的表面能增强纤维与金属镀层的结合力,但处理时间越长,纤维受刻蚀越严重,纤维直径变得越细。采用Image J软件测量SEM图中纤维直径,测量结果显示:原纤维直径为25 μm[图3(a)];处理10 min后纤维直径约为21 μm[图3(b)];处理30 min后纤维粗细不一,直径8~12 μm[图3(c)];处理60 min后纤维粗细不一,直径7~10 μm[图3(d)]。相比较碱溶液,“碱-氨醇类衍生物”溶液刻蚀速率高的原因在于氨醇类衍生物通过促进碱成分润湿性和渗透性来加速聚芳酯纤维水解反应。

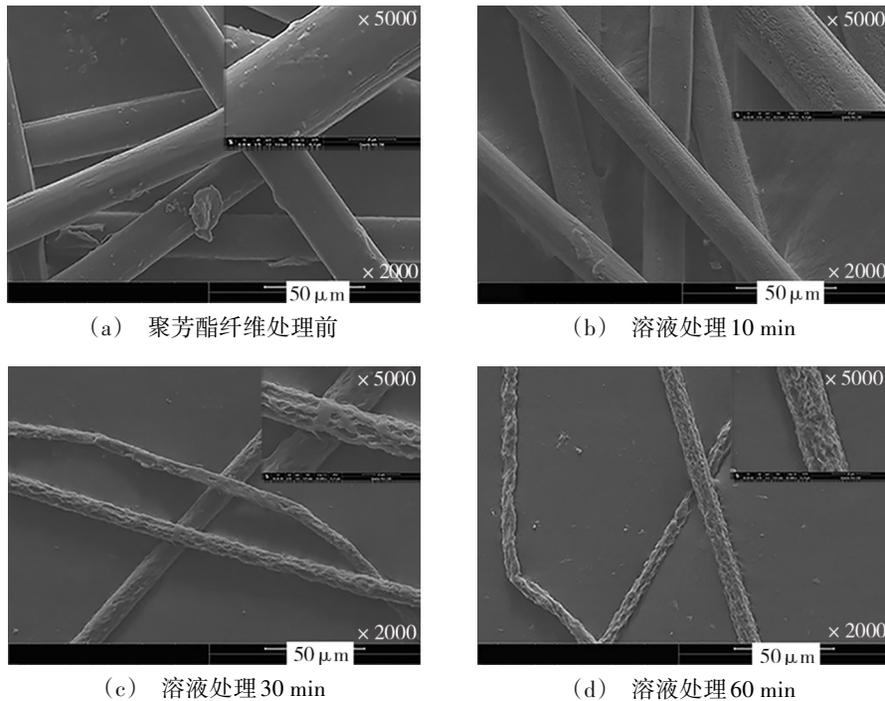


图3 “碱-氨醇类衍生物”溶液处理前后的聚芳酯纤维SEM图

Fig. 3 SEM image of polyarylate fiber treated with alkali and ethanolamine

2.2.2 对聚芳酯纤维化学结构的影响

红外光谱分析氨基醇碱处理后纤维化学结构变化,见图4,与处理前相比,“碱-氨醇类衍生物”处理10、30、60 min后,纤维特征峰位置和形状无明显改变,酯基中的碳氧双—CO特征伸缩振动峰(1725 cm⁻¹)的强度变弱,表明酯基发生部分水解,但FTIR谱图上没有明显的一OH的伸缩振动吸收峰或峰值强弱变化。参照涤纶聚酯纤维碱减量解释^[21],涤纶聚酯纤维碱处理后生成羧酸钠及醇,醇被清洗后,纤维表面的羧酸钠是羧酸分子中氢离子被金属钠离子所取代,不存在—OH,因此红外光谱中没有—OH特征吸收峰的出现,但纤维表面的极性基团数量提高;另外,氨醇类衍生物具有较好的扩散性及表面活性,促进了聚芳酯纤维的水解与氨解。

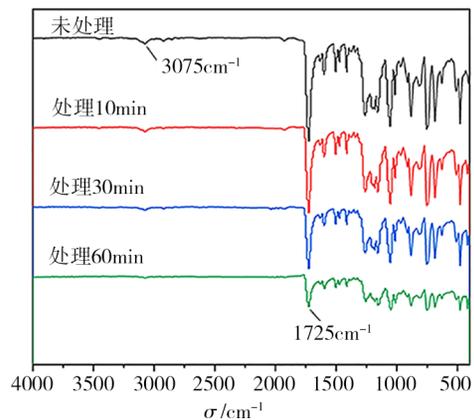


图4 “碱-氨醇类衍生物”溶液处理前后的聚芳酯纤维红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of polyarylate fiber before and after alkali and ethanolamine modification

总的来说,“碱-氨醇类衍生物”溶液处理聚芳酯纤维过程应属于化学溶解、部分酯水解过程,聚芳酯纤维被腐蚀溶解致其表面变得粗糙伴有大量瘢痕。

“碱-氨醇类衍生物”刻蚀聚芳酯纤维速率高,考虑到处理后纤维碱减量程度(变细情况)及时间成本,40%NaOH与20%氨醇类衍生物混合溶液处理10 min为最优化配比及工艺参数,后续研究将选取该配比与碱减量处理的聚芳酯纤维进行化学镀实验。

2.3 镀镍聚芳酯纤维表面形貌

根据上述关于碱溶液和“碱-氨醇类衍生物”混合液处理对聚芳酯纤维结构的影响结果,这里选用两种

粗化工工艺处理的聚芳酯纤维镀镍样品进行电镜分析:(1)质量分数30.2%的NaOH溶液处理60 min;(2)质量分数40%NaOH与20%氨醇类衍生物混合溶液处理10 min。两种样品的表面形貌如图5所示。经镀镍后,第1种纤维样品表面有颗粒状沉积物堆积[图5(a)],但镀层有破裂、不完整,表明金属镀层易剥离[图5(b)],表明金属层与纤维间的结合力差。第2种纤维样品由于粗化侵蚀效果明显,纤维表面的凹坑对金属粒子产生“锁扣效应”,能够吸附足够的金属钯核,形成众多分布均匀的催化活化中心,则相应镀层致密平整,整根纤维被均匀包裹,没有裂开剥离现象,如图5(c)和图5(d)。

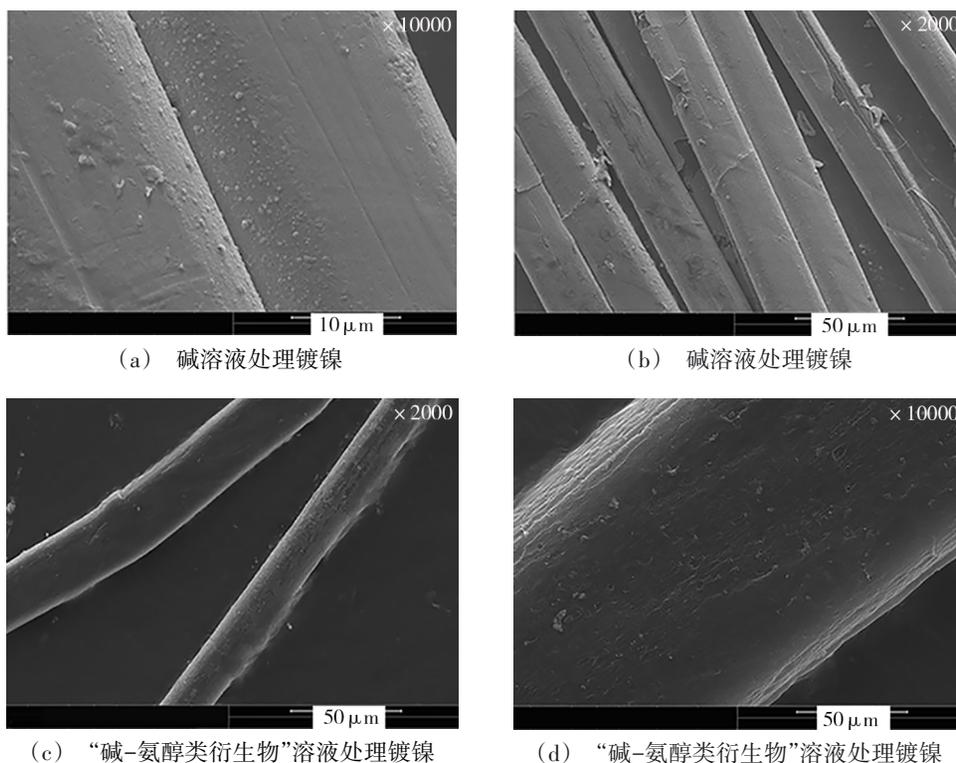


图5 镀镍纤维SEM图

Fig. 5 SEM of nickel-plated fiber

2.4 镀镍聚芳酯纤维化学元素成分

采用EDS分析“碱-氨醇类衍生物”溶液处理样品的镀镍层化学元素成分如图6所示,可知,镀镍后纤维表面的镍含量达71%以上。

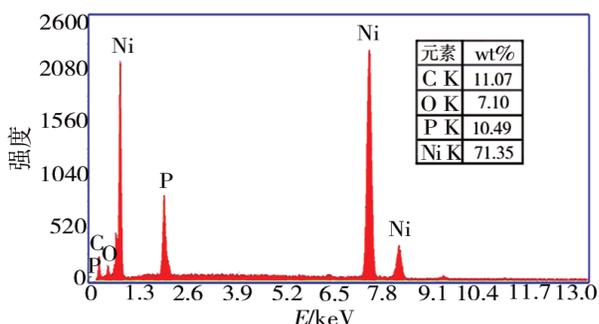


图6 镀镍纤维EDS能谱

Fig. 6 EDS spectra of nickel-plated fiber

2.5 镀镍聚芳酯纤维的导电性能

利用Fluke 45万用表对镀镍后纤维的导电性能进行测试,计算公式为 $R=\rho L/S$,式中, R 是线电阻值, S 为纤维的截面积, L 是纤维长度。第1种纤维样品的平均线电阻值为 $15.6 \Omega/\text{cm}$,电阻率为 $7.7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,第2种纤维样品的平均线电阻值为 $10.8 \Omega/\text{cm}$,电阻率为 $5.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,同样条件下,经“碱-氨醇类衍生物”溶液处理后的纤维化镀镍后导电性更强。

2.6 镀镍聚芳酯纤维的晶体结构

采用X射线衍射(XRD)分析镍-磷复合层的结晶情况,如图7所示。

“碱-氨醇类衍生物”溶液处理后的聚芳酯纤维在 2θ 大约为 20° 处有明显衍射峰,在 27° 附近有较弱的衍射峰^[22];而镀镍聚芳酯纤维在衍射角 $2\theta \approx 45^\circ$ 处

新出现明显的“馒头”状衍射峰,是镍粒子的特征峰,表明聚芳酯纤维表面的金属Ni-P层不具备很好的结晶结构,为非晶态无定形。

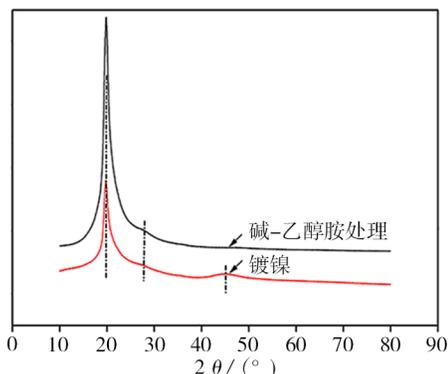


图7 “碱-氨醇类衍生物”溶液处理及镀镍聚芳酯纤维XRD图
Fig. 7 XRD patterns between polyarylate fibers treated with alkali-ethanolamine derivative solution and nickel-plated polyarylate fibers

3 结论

(1)采用“碱-氨醇类衍生物”混合溶液能有效对聚芳酯纤维进行化学镀的粗化前处理,且粗化处理后SEM图显示在纤维表面形成了糙化凹坑多孔结构,可锁扣催化金属粒子,提升金属镀层和纤维基层之间的结合力。

(2)碱处理的聚芳酯纤维的镍金属镀层有破裂、不完整,表明金属镀层易剥离;“碱-氨醇类衍生物”处理的聚芳酯纤维的镍金属层结构致密平整,整根纤维被Ni-P均匀包裹,没有裂开剥离现象。

(3)综合纤维直径减细程度及表面糙化度两个因素考虑,以“40%NaOH-20%氨醇类衍生物”混合溶液处理时间10 min的粗化刻蚀工艺为最佳。

参考文献

[1] SLOAN F. Liquid crystal aromatic polyester-arylate (LCP) fibers: Structure, properties, and applications. Structure and properties of high-performance fibers [M]. Woodhead Publishing Series in Textiles, 2017: 113-140.

[2] 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 Z Z, LUO P D, WANG Y M, et al. Properties and applications of thermotropic liquid crystalline polyarylate fibers [J]. China Personal Protection Equipment, 2020(6): 9-13.

[3] 李亚明, 于金旭, 齐胜利, 等. 导电纤维编织宇航轻型屏蔽射频同轴电缆的研制[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2017(4): 9-13.

LI Y M, YU J X, QI S L, et al. Development of conductive fiber braided astronaut light shielded RF coaxial cable [J]. Optical Fiber & Electric Cable and their Applications, 2017(4): 9-13.

[4] GUO M C, Yi X S, RUDD C, et al. Preparation of highly electrically conductive carbon-fiber composites with high 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 第3期

interlaminar fracture toughness by using silver-plated interleaves [J]. Composites Science and Technology, 2019, 176: 29-36.

[5] 刘代军, 陈亚莉. 用于波音787的新型复合材料机翼除冰系统[J]. 航空制造技术, 2009, 52(17): 82-83.

LIU D J, CHEN Y L. Application of new type of composite wing deicing system in boeing 787 [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009, 52(17): 82-83.

[6] 郑建生, 李东伟. 高频段网状天线金属丝网替代材料的研制[J]. 航天制造技术, 2011(2): 13-16.

ZHENG J S, LI D W. Development of wire-mesh surface replacement material for high-band mesh-reflector antenna [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2011(2): 13-16.

[7] 南博华, 朱琳, 吕银祥. 航天服用“屏蔽-发热”一体化导电织物的制备[J]. 复旦学报(自然科学版), 2020, 59(4): 438-442.

NAN B H, ZHU L, LYU Y X. Preparation and characterization of “shield-heating” integrated conductive fabrics for space suit [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2020, 59(4): 438-442.

[8] XIA X, WANG H F, HUANG F L, et al. Surface characterization of aromatic thermotropic liquid crystalline fiber deposited by nanostructured silver [J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(6): 813-818.

[9] HU Y F, XIONG L S, HANG T, et al. Chemical metallization of ultrathin polymer insulation film for through-silicon via application [J]. Thin Solid Films, 2021, 734: 138842.

[10] HUSSAIN N, YOUSIF M, ALI A, et al. A facile approach to synthesize highly conductive electrospun aramid nanofibers via electroless deposition [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 255: 123614.

[11] 徐洪俊, 文志伟, 梁斌, 等. 同轴水密电缆用金属化纤维材料的性能研究[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2020, (2): 17-22.

XU H J, WEN Z W, LIANG B, et al. Research on properties of metallized fiber materials for coaxial watertight cables [J]. Optical Fiber & Electric Cable and their Applications, 2020, (2): 17-22.

[12] 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, 5(12): 18-22.

WANG H, CHEN L P, QIN J, et al. Structure and properties of thermotropic liquid crystalline polymer vectran fiber [J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(12): 18-22.

[13] 杜以军, 蒋金华, 陈南梁. Vectran 纤维的耐酸碱性能[J]. 复合材料科学与工程, 2014(3): 27-31.

DU Y J, JIANG J H, CHEN N L. Resistance to acid and alkali of vectran fiber [J]. Composites Science and Engineering, 2014(3): 27-31.

[14] SHAO Q S, BAI R C, TANG Z Y, et al. Durable electroless Ni and Ni-P-B plating on aromatic polysulfonamide (PSA) fibers with different performances via chlorine-aided silver activation strategy [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 185-194.

[15] 董南希, 田国峰, 齐胜利, 等. 表面改性离子交换化学

镀制备表面覆镍聚酰亚胺纤维[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3154-3161.

DONG N X, TIAN G F, QI S L, et al. Fabrication of surface-nickeled polyimide fiber via surface-modification ion-exchange and electroless plating technique[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3154-3161.

[16] YANG Z H, HSU Y I, UYAMA H, et al. Surface pretreatment by photo-irradiated chlorine dioxide radical for metallization of liquid crystal polymer dielectric materials [J]. Applied Surface Science, 2022, 600: 154092.

[17] ZHOU M S, ZHANG W L, DING D Y, et al. The effect of pretreatment on adhesive strength of Cu-plated liquid crystal polymer (LCP)[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 2643-2647.

[18] BEERS D E, RAMIREZ J E. Vectran high-performance fibre[J]. Journal of the Textile Institute, 1990, 81(4): 561-574.

[19] 刘冰倩. 热致液晶聚芳酯纤维表面改性及机理研究[M]. 武汉纺织大学, 2019.

LIU B Q. Surface Modification and mechanism of thermotropic liquid crystal polyarylate fiber[M]. Wuhan Textile University, 2019.

[20] YANG R, MAO G P. Liquid crystal polymers for flexible circuits[P]. KR20040029148A, 2002.

[21] 陈水林. 聚酯纤维碱处理技术实践及其进展[J]. 丝绸, 2001, 1(2): 24-29.

CHEN S L. Polyester fiber alkali treating technology and its latest advancement[J]. Journal of Silk, 2001, 1(2): 24-29.

[22] HABENSCHUSS A, VARMA-NAIR M, KWON Y K, et al. The phase diagram of poly(4-hydroxybenzoic acid) and poly(2, 6-hydroxynaphthoic acid) and their copolymers from X-ray diffraction and thermal analysis[J]. Polymer, 2006, 47: 2369-2380.