



热塑性树脂的增强： 从原位复合材料到原位混杂复合材料*

何嘉松

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

摘要 综述了两类增强的热塑性树脂的基本方面。一类是由原位形成的热致液晶聚合物微纤增强的原位复合材料。从实验上研究了获得有效增强效果的两个关键因素：热致液晶聚合物在基体树脂中的成纤，以及在液晶聚合物与基体树脂不相容共混物中的增容作用。另一类是由作者发明的原位混杂复合材料。这一类材料是用直径在两个数量级上的纤维和原位形成的微纤混杂增强的。

关键词 原位复合材料, 聚合物共混物, 液晶聚合物, 混杂复合材料

1 前言

热塑性树脂可以用碳纤维、玻璃纤维和芳纶等宏观纤维来增强。宏观增强能提高复合材料的强度与模量。为了得到高强度、高模量的聚合物复合材料, 需要较高的纤维含量, 如 30%、45% 甚至 60%。高的纤维含量会影响基体树脂的加工性、磨损加工设备并消耗更多的能量。

人们已经熟知, 随着增强剂尺寸的降低, 它们的增强效果变得越发显著。宏观纤维的直径一般在几个至十几个微米, 而聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和聚苯并咪唑(PBZ)树脂能够通过共溶液、共沉淀的方法形成分散于树脂基体中、直径在 10~30nm 的微纤^[1]。然而, 制备这些“分子复合材料”的困难使其技术还只局限于实验室。使用分子链呈刚性或半刚性的聚合物作为增强相的另一途径是将热致液晶聚合物(TLCP)与柔性链热塑性树脂熔融共混。这一途径的优点在于 TLCP 能够同时起加工助剂与增强剂的作用, 因此含有 TLCP 的聚合物共混物成为近年来的研究热点之一^[2~8]。所谓的原位复合材料(in-situ composite)是将 TLCP 与热塑性树脂熔融共混, 用挤塑和注塑等常用技术

制造的。这一材料中起增强作用的 TLCP 微纤是在共混物熔体的剪切或拉伸流动时在基体树脂中原位形成的。

现在已经实现了用亚微米直径的 TLCP 微纤对热塑性树脂的原位增强。为了获得增强效果, 必须考虑两个关键因素。一是要形成直径在 $10^{-1}\mu\text{m}$ 、长径比足够大的 TLCP 微纤; 二是要在起增强作用的 TLCP 微纤与被增强的基体树脂之间形成足够强的界面相互作用。然而, 这两个要求并不是一般地用热塑性树脂与 TLCP 熔融共混就能达到的。在本文中, 将首先讨论在基体树脂中 TLCP 微纤的形成与 TLCP 本身特性和加工参数的关系, 以及在分散的 TLCP



何嘉松 中国科学院化学研究所研究员, 博士生导师, 工程塑料国家重点实验室主任。1944 年 9 月出生, 1966 年毕业于中国科学技术大学近代化学系高分子物理专业, 1981 年在中国科学院研究生院获理学硕士学位, 1985 年在中国科学院化学研究所获理学博士学位, 师从中国科学院院士钱元元研究员, 1987 年赴荷兰 DSM Research BV 做博士后研究。1981 年起在中国科学院化学研究所工作。现兼任中国复合材料学会理事、《复合材料学报》编委会常务编委、IUPAC WP IV-2-1 成员。主要研究方向为聚合物材料科学, 特别是聚合物合金、共混物与复合材料。

* 国家自然科学基金资助项目, 59673022。

与连续的基体之间的增容作用。

虽然原位增强在近 10 年中一直是国际上基础和应用研究的热点,但是含热致液晶聚合物微纤的原位复合材料的前景并不像原先估计的那样乐观,主要原因之一在于只用 TLCP 微纤所能得到的增强效果有限。针对这一情况,作者提出了原位混杂增强复合材料的概念^[9],在一个由高性能树脂、TLCP 和碳纤维组成的三元体系中形成了增强结构。这一技术用 TLCP 来降低整个体系的加工粘度,并减少碳纤维的破断。同时,形成了尺寸在两个数量级的增强剂,即微米级的碳纤维与亚微米级的 TLCP 微纤,它们可以均衡混杂复合材料的力学性能。本文将对这一方面的最新结果加以讨论。

2 原位复合材料

使用 TLCP 作增强剂时最重要的方面是,形成直径小、长径比足够大的 TLCP 微纤,以及增强相与被增强相之间有足够强的界面粘结。

2.1 TLCP 微纤的形成

增强结构的形成是选配组成聚合物特性与选定加工条件的共同结果。分子链呈刚性与半刚性的 TLCP 容易在流动场中形成长径比大的微纤,成为一种增强剂。但它们与通常的玻璃纤维、碳纤维和芳纶等宏观纤维不同,在和热塑性树脂共混之前 TLCP 不是以纤维的形式存在的。它们的微纤是在熔融共混物中原位形成的,因此 TLCP 在树脂基体中成纤是实现 TLCP 增强效果的第一步。

2.1.1 TLCP 成纤与可纺性的关系^[10,11] TLCP 在热塑性树脂中成为纤维形态除了外部的加工条件影响之外,当然受其本身特性的制约。如何将 TLCP 的结构参数(如键能、空间构象、链刚性、分子量和分子量分布等),以至 TLCP 分子链的堆砌等,循低次结构向高次结构的顺序逐级同它在共混物中的形态联系起来,这很有意义,但难度也很大。现在先将研究往前推一步,用一个较为笼统的特性参数——可纺性来描述 TLCP 的成纤特征。将 TLCP 的可纺性定义为,在每一个 TLCP 的最佳纺丝条件(包括

熔体温度和纺丝速度)下,它可以被纺成平均直径最小的连续纤维的能力^[10]。将 TLCP 在它们最佳的纺丝温度下纺成纤维,根据纤维的直径和直径的分布可将它们的可纺性加以分类(图 1),直径小、直径分布窄的可纺性就好。将可纺

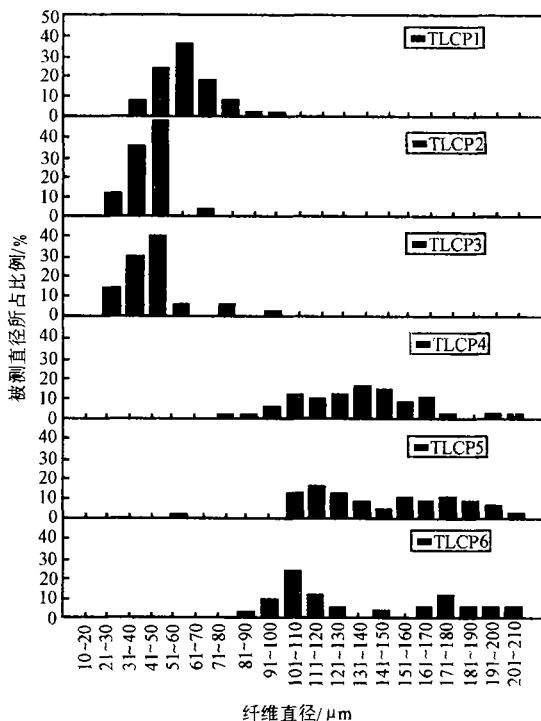


图 1 TLCP 纤维直径的分布^[10,11]

性好的 TLCP 与不同粘度的聚合物熔体共混后发现,即使对于可纺性好的 TLCP 来说,远远低于 1 的分散相对连续相的粘度比也是 TLCP 在树脂熔体中成纤的必要条件。在同样的加工条件下(包括 0.01 ~ 0.1 的低粘度比),在与热塑性树脂共混以后,可纺性好的 TLCP 在基体中形成直径小、直径分布窄而长径比大的微纤(图 2);反之,可纺性差的 TLCP 只能形成直径大、长径比为 1 的圆球或是长径比小的短棍^[10,11]。所有这些结果表明,TLCP 在空气中的可纺性与在树脂熔体中的成纤性之间有一个对应关系,因此 TLCP 的可纺性可以作为用 TLCP 实现亚微米增强的先决条件。

2.1.2 TLCP 微纤的形成过程^[12,13] TLCP 分

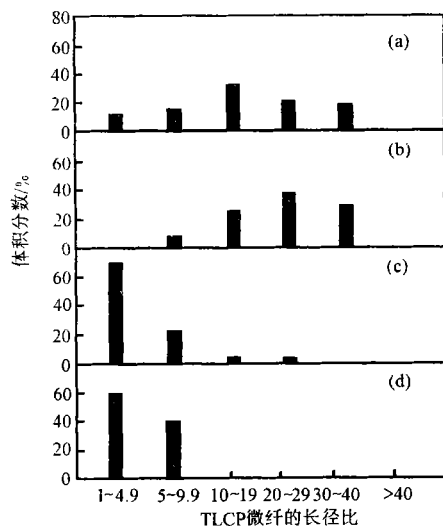


图2 从挤塑条中抽提出的 TLCP 微纤的
长径比分布^[10,11]

(a) TLCP1/聚醚砜 PES(300℃); (b) TLCP2/PES(300℃);
(c) TLCP4/PES(310℃); (d) TLCP5/PES(330℃)

散相在聚合物熔体中受到加工流动场的作用会发生形变、凝聚、破裂与回缩,这几个过程对 TLCP 微纤的形成有大小不同的作用^[12,13]。比较含 TLCP 的共混物熔体在进入挤塑机模口前和出模口后 TLCP 分散相的形态发现,只要两个组分的熔体粘度和粘度比有利于 TLCP 成纤,剪切流动就可以使 TLCP 小滴发生变形而形成微纤。在微纤结构的发展上,分散相的凝聚过程起着重要作用。TLCP 的微纤与小滴在模口的会聚段和毛细管中发生凝聚,形成了长径比更大、体积更大的微纤,促进了微纤的发展。TLCP 分子链的刚性使已形成的微纤在挤塑机模头毛细管中能保持一段时间(如 60s)而无明显的松弛回缩与破裂,使微纤得以保留在挤塑、拉伸或注塑制品中。了解这几个单元过程有助于在制备原位复合材料时从组成与加工两个方面作出合适的选择。

2.1.3 影响 TLCP 成纤的加工参数 首先考虑 TLCP 与热塑性树脂的加工窗口,以不同的 TLCP 与各种热塑性树脂[如聚碳酸酯(PC)^[14,15]、聚砜(PSF)^[16,17]、聚丙烯(PP)^[18]、聚对苯二甲

酸丁二酯(PBT)^[19]、聚醚砜(PES)^[12,13]熔融共混得到了不同的效果,分散的 TLCP 相或是呈圆球状、短棍状,或是呈微纤状。TLCP 在树脂熔体中的成纤受几个加工参数的影响,如粘度比和加工温度。TLCP 分散相的形变需要大的粘性力,因此 TLCP 对基体的粘度比是控制其在树脂基体中形成微纤的决定因素(表 1)^[20,21]。但是,粘度比的影响与 TLCP 的浓度

表1 TLCP 分散相的形态与 TLCP 对基体粘度比(括号中的数值)的关系(在剪切速率为 57.6 s^{-1} 时)^[21]

基体树脂	挤塑温度/℃				
	270	300	320	340	360
聚对苯二甲酸丁二酯	圆球 (6.9)				
聚碳酸酯	圆球 (0.32)	圆球 (0.16)	圆球 (0.13)		
聚醚砜		微纤 (0.0095)	微纤 (0.0075)	微纤 (0.0058)	
聚砜			微纤 (0.0096)	微纤 (0.0041)	微纤 (< 0.0041)

有关。在 TLCP 浓度低时,远远小于 1 的粘度比就能使 TLCP 明显地形成微纤;在 TLCP 浓度高时,粘度比就不必很小。挤塑温度对 TLCP 相在共混物中的形态也有明显影响。挤塑温度高有助于分散的 TLCP 微滴凝聚而形成微纤。需注意的是,TLCP 浓度的影响与其对基体的粘度比密切相关。很低的粘度比有助于 TLCP 相在低浓度时形成微纤,但也容易使 TLCP 相成为连续相。

二元不相容共混物中形态的发展受共混物组成、两相粘度比、界面张力、剪切速率与共混时间的影响。最近对不同粘度比的二元不相容共混体系,综合研究粘度比、共混物组成与共混时间的影响,得到了形态发展的一般规律^[22,23]。在远远小于 1 的分散相对连续相的粘度比时,分散相能在一定的组成比和一定的共混时间内处于微纤状(图 3)。含液晶聚合物的二元共混体系多是不相容体系。从粘度比、组成和共混时间看,其形态发展的规律与柔性链/柔性链聚合物二元体系应该大致相同。可

能的不同之处在于,一是熔体的弹性对分散相形态发展的影响,二是分子链呈刚性的 TLCP 由于松弛时间长而易于保持其形成的形态。因此,可以说上述由实验研究得到的 TLCP 成纤规律是在一定的加工设备与一定的加工条件下

得到的。组成、设备与加工参数的改变都会改变最终的形态,这样,也就不奇怪为什么不同的研究者对原位复合材料的研究报道了不同的结果^[21]。

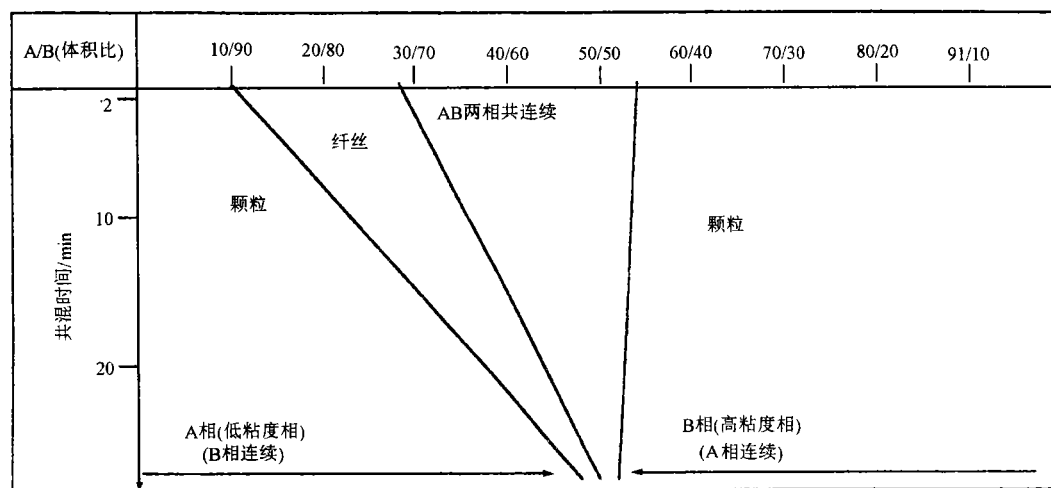


图3 共混物 A/B 中各相的微观形态随组成和共混时间的变化(粘度比为 0.03)^[23]

2.2 TLCP 与基体树脂的增容作用

TLCP 与热塑性树脂通常是不相容的,由它们组成的两相之间粘结差不能将所受的载荷有效地从基体传递给 TLCP 微纤^[2,23]。作为一个多相体系,原位复合材料需要有强的相间相互作用以利于在界面处有效地传递应力,这样才能得到高的力学性能。在含有 TLCP 的共混物中,相容作用对于亚微米增强是一个重要方面。一些研究者已经尝试过用加入第三组分来提高这些共混物的界面相互作用。至今为止用过的大多数相容剂都是接枝共聚物,但它们只适用于特定的共混体系。离聚物(ionomer)能与多种聚合物树脂完全相容或者部分相容,适应的范围宽^[24],可以试用作界面相容剂^[25]。

测定玻璃化转变温度(T_g)是评定聚合物之间相容性的有效方法。差示扫描量热术(DSC)和动态力学分析术(DMA)表明^[26],一种 TLCP 与聚砜(PSF)是完全不相容的,而一种离

聚物——轻度磺化的聚苯乙烯的锌盐(SPS)分别与这种 TLCP、PSF 部分相容。将 SPS 加入 TLCP 与 PSF 的共混物中,共混物中 PSF 的 T_g 明显地向低温方向移动(表 2)。这表明离子聚合物 SPS 在共混物中产生了增容作用。用扫描电子显微镜(SEM)观察共混物的断面形态发现,增容作用使分散的 TLCP 相的微区尺寸变小,而且 TLCP 小滴表面变得模糊不清,这是体系内有增容作用的标志。

用傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究 SPS 与 PC 之间的相互作用表明,SPS 的磺酸基与 PC 的羰基间的特殊相互作用改善了共混体系的相容性^[27]。将 SPS 加入到 TLCP/PC 中,从 DSC、DMA 测试和 SEM 观测同样表明,SPS 在 PC 和 TLCP 的共混物中产生了增容作用^[28]。

离聚物的增容作用自然体现在对三元共混物材料力学性能的改善上^[26,28]。加入 SPS 后部分相容共混物的拉伸强度与模量高于 TLCP

表2 组分聚合物与它们的共混物的 DSC 和 DMA 的结果($T_g, ^\circ\text{C}$)^[26]

		PSF	TLCP/PSF (20/80)	TLCP/SPS/PSF ^①				SPS	SPS/PSF (40/60)	TLCP/SPS (60/40)
				2 ^②	4	6	10			
DSC	高	190	187	181	180	178	176	-	183	-
	低	-	-	-	111	113	114	109	115	96
DMA	高	201	197		187	184	182			
	低	-	104		118	123	123			

注:①TLCP 对 PSF 的质量比为 1:4。②在三元共混物中 SPS 的质量分数(%)。

/PSF、TLCP/PC 二元共混物,也高于 TLCP/聚苯乙烯(PS)/PSF、TLCP/PS/PC 三元共混物(表3)。在加工含 SPS 的共混物时,加工转矩随 TLCP 的加入而显著地降低。TLCP/SPS/PSF 的加工粘度虽高于 TLCP/PSF 二元共混物,但大大低于 PSF。可见,含 SPS 的三元体系的加工粘度是可以接受的,同时它又具有更高的强度和模量。

表3 TLCP/PSF 共混物的拉伸性能^[26]

试 样	组 成	强度/MPa	模量/GPa
TLCP/PSF	20/80	50.2	0.75
TLCP/SPS/PSF	19.6/2/78.4	87.8	1.04
TLCP/PS/PSF	19.6/2/78.4	56.8	0.78
TLCP/SPS/PSF	18.8/6/75.2	73.9	1.06
TLCP/PS/PSF	18.8/6/75.2	45.5	0.78

从 SPS 对 PSF、PC 和聚醚酰亚胺(PEI)与 TLCP 共混物的增容作用可以看到,含离聚物的三元共混的原位复合材料既有强的相间相互作用、高的力学性能,又有较低的加工转矩和可接受的加工性,可以作为含 TLCP 共混物的一种可实际采用的增容剂。

上述结果分别揭示了微纤形成和相间作用的一些规律,然而在实际的材料中需要这两个方面的共同作用。可是,强的相间相互作用往往与分散相的成纤是矛盾的。分散相成纤好伴随着较差的相容性,而强的相互作用又常常得到长径比小的分散相小滴。原位复合材料应是多相的共混体系。故而,如何平衡这两个方面,

在一个三元共混体系中兼有好的成纤又有强的界面相互作用就显得更为复杂。虽然已经做了一点工作^[29],但这远远不够。此外,在原位复合材料中,TLCP 微纤对结晶性树脂结晶的诱导作用与横穿晶的形成^[30]也与材料结构、性能直接有关,值得深入研究。

3 原位混杂复合材料

对原位复合材料结构与性能的研究,虽然已有不少,也未穷尽。已得出的力学性能并不如起先预计的那样高,前景似乎不容乐观。如何利用 TLCP 的特点,避开其缺点,变成了人们新的追求。原位混杂增强便是在这种推动下提出的一种技术^[9]。

将 TLCP 与碳纤维、PES 树脂熔融共混,利用使 PLCP 成纤的条件,能够在材料中形成直径在亚微米数量级的 TLCP 微纤^[31,32]。从加工来说,由于 TLCP 的作用,体系的加工粘度大为降低,碳纤维的折断也大为减少。从结构来看,材料中有直径在微米级的碳纤维和亚微米级的 TLCP 微纤(图4、图5),它们在两个数量级上起着混杂增强的作用。纤维赋予材料主要的强度与模量,微纤阻断材料中微裂纹的扩展,这样可以赋予材料更均衡的力学性能。从性能判断,原位混杂复合材料的力学性能显著高于碳纤维增强的 PES(表4)。而原位复合材料在性能上还是与玻璃纤维增强的不相上下。进一步的工作^[33]又提供了在玻璃纤维/TLCP/PC 原位混杂复合材料中短玻璃纤维在加工方向上的取向度得到提高、弯曲强度与模量均有提高、Izod 缺

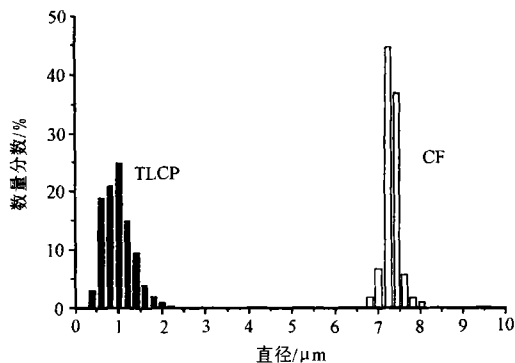


图 4 在 TLCP/CF/PES(15/5/95)注塑样条中 TLCP 微纤和碳纤维直径的分布^[32]

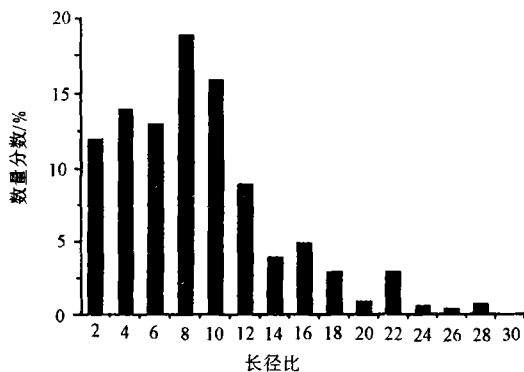


图 5 在 TLCP/CF/PES(15/5/95)注塑样条中 TLCP 微纤长径比的分布^[32]

表 4 CF/PES 和 TLCP/CF/PES 注塑样条的拉伸性能^[31]

试 样	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa
PES	96.0	0.925
CF/PES(5/95)	113.1	1.38
TLCP/CF/PES(5/5/95)	123.8	1.64
CF/PES(10/90)	*	*
TLCP/CF/PES(5/10/90)	167.4	1.90

* 无法用 CS-183 注塑成型。

口冲击强度不相上下的情况。可见,让宏观纤维为主承载,由微纤来阻断材料中的微裂纹,还是有希望的办法。

需要强调的是,这里并不是简单地将 TLCP 加到纤维/树脂中去,关键在于在三元体系中 TLCP 微纤的形成。已有报道涉及到上述组分的三元体系^[34,35],但或是用 TLCP 改善加工性,或是用玻璃纤维降低原位复合材料的各相异性,均没有能动地、有意识地这么做,也没有形成含有直径在两个数量级上的复合材料。TLCP 微纤在原位混杂复合材料中的形成值得研究,微纤对微裂纹的阻断更有力学上的意义。

4 结语

在聚合物化学和物理学发展的基础上,对热塑性树脂的增强已从宏观增强发展到分子增强,又从亚微米增强发展到微米-亚微米混杂增强。认识不断深化,技术不断完善。在科学家和工程师们的共同努力下,聚合物材料的加工将更为容易,性能将更为优异。聚合物材料科学与工程一定能为人类的活动提供更多更新的材料。

5 参考文献

- Pawlikowski G T, Dutta D, Weiss R A. *Annu Rev Mater Sci*, 1991, 21: 159
- Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 410
- Isayev A I, Modic M. *Polym Compos*, 1987, 8: 158
- Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 1005
- Bretas R E S, Baird D G. *Polymer*, 1992, 33: 5233
- 谢萍,何嘉松. *高分子通报*, 1988(2): 21
- 何嘉松,卜文胜. *复合材料学报*, 1992, 9: 53
- 何嘉松. *应用化学*, 1993, 10: 43
- 何嘉松,张洪志. *中国专利申请*, 96104860.3
- 何嘉松,张洪志. *Polymer*, 1996, 37: 969
- 何嘉松,张洪志. *高分子学报*, 1995(5): 636
- 何嘉松,卜文胜. *自然科学进展*, 1994, 4: 757; *Prog Nat Sci*, 1995, 5: 234
- 何嘉松,卜文胜. *Polymer*, 1994, 35: 5061
- 何嘉松,卜文胜,张洪志,谢萍,许向青. *Int Polym Proc*, 1993, 8: 129
- 何嘉松,卜文胜,张洪志,谢萍,许向青. *自然科学进展*, 1994, 4: 236; *Prog Nat Sci*, 1994, 4: 493
- 何嘉松,张洪志,袁强,谢萍,张国耀,许向青. *自然科学进展*, 1993, 3: 214; *Prog Nat Sci*, 1994, 4: 373

(下转第 237 页)

- 52 Kato A, Arakawa M, Kondo T. J Microencaps, 1984, 1: 105
- 53 Muzzarelli R A A, Tanfani F, Emanuelli M, Mariotti S. Carbohydr Res, 1982, 107: 199
- 54 Muzzarelli R A A, Tanfani F, Emanuelli M, Mariotti S. Carbohydr Polym, 1982, 2: 145
- 55 Muzzarelli R A A, Tanfani F. Pure Appl Chem, 1982, 54: 2141
- 56 Kesting R E. US, 4220. 1980
- 57 Cushing I B, Davis R V. J Am Chem Soc, 1954, 76: 4590
- 58 Doczi J, Fischman A. J Am Chem Soc, 1953, 75: 1512
- 59 Wolfrom M L, Han T M S. J Am Chem Soc, 1959, 81: 1764
- 60 Warner D T, Coleman L L. J Org Chem, 1958, 23: 1133
- 61 Batura L I, Vikhoreva G A. Cellul Chem Technol, 1981, 15: 487
- 62 Terbojevich M, Carraro C, Cosani A. Makromol Chem, 1989, 190: 2847
- 63 Horton D, Just E K. Carbohydr Res, 1973, 29: 173
- 64 Shigeno Y. J Macromol Sci Chem, 1982, A17(4): 571
- 65 Kojima K. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 1587
- 66 Berkovich L A. J Polym Sci Chem Ed, 1983, 21: 1281
- 67 张国. 首届青年精细化工学术报告会论文集. 1989. 10: 135

The Chemical Modification of Chitin/Chitosan

Yu Yihua*, He Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)

Summary This review deals with the recent advances in the chemical modification of chitin/chitosan, some properties and application of the resulting derivatives.

Key words Chitin, Chitosan, Deacetylation, Glycolation, Carboxymethylation, Sulfonation, Cyanoethylation

(上接第 202 页)

- 17 何嘉松, 张洪志, 袁强, 谢萍, 张国耀, 许向青. 高分子学报, 1994(3): 342
- 18 何嘉松, 张洪志, 谢萍, 郭铭志. Chin J Polym Sci, 1993, 11: 279
- 19 何嘉松, 卜文胜, 张洪志, 谢萍, 郑淑昀, 许向青. Chin J Polym Sci, 1994, 12: 106
- 20 何嘉松, 卜文胜, 张洪志, 许向青. 高分子学报, 1994(6): 741
- 21 何嘉松, 卜文胜, 张洪志. Polym Eng Sci, 1995, 35: 1695
- 22 卜文胜, 曾继军, 何嘉松. 高分子学报, 1996(6): 753
- 23 卜文胜, 何嘉松. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1445
- 24 何嘉松, 汪军. 化学通报, 1994(6): 6
- 25 Dutta D, Weiss R A, 何嘉松. Polymer, 1996, 37: 429
- 26 刘杰, 何嘉松. 高分子学报, 1996(4): 506
- 27 刘杰, 何嘉松. 高分子学报, 1997(5)
- 28 刘杰, 何嘉松. 高分子学报, 1997(4): 496
- 29 何嘉松, 张洪志, 卜文胜. 高分子学报, 1994(5): 585
- 30 何嘉松, 张洪志, 袁强, 李革. 高分子学报, 1992(5): 598
- 31 张洪志, 王育立, 何嘉松. 高分子学报, 1997(3): 376
- 32 何嘉松, 张洪志, 王育立. Polym Commun, 1997, 38, 4279
- 33 何嘉松, 王育立. 中国专利申请, 97100522. 2
- 34 何嘉松, 张洪志, 李革, 许向青. 高分子学报, 1993(1): 115
- 35 Bafna S S, De Souza J P, Sun T, Baird D G. Polym Eng Sci, 1993, 33: 808

Reinforced Thermoplastics:

From *In-situ* Compolsites to *In-situ* Hybrid Composites

He Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The basic aspects for two groups of reinforced thermoplastics are reviewed. One group is *In-situ* composites reinforced by *In-situ* formed fibrils of thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs). Two crucial points for the effective reinforcing, i.e. the fibrillation of TLCPs in matrix resins and the compatibilization in the immiscible blends of TLCPs and matrix resins, have been investigated experimentally. The other group is *In-situ* hybrid composites, invented by the author. This group of materials is reinforced by fibers and fibrils with their diameters at two orders of magnitude.

Key Words *In-situ* composites, Polymer blends, Liquid crystalline polymers, Hybrid composites