

文章编号: 1008-9357(2026)02-0093-13

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260121001

从分子设计到聚集态调控:热致液晶聚酯高性能化研究进展

李晨洋¹, 熊文韬², 罗通¹, 陈炳¹, 谢金尧², 蒋杰¹, 王睿², 奚桢浩¹

(1. 华东理工大学化工学院, 化学工程与低碳技术全国重点实验室, 上海 200237;
2. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 绿色化工与工业催化全国重点实验室, 上海 201208)

摘要: 热致液晶聚酯(TLCP)凭借其独特的刚性棒状分子结构,兼具高耐热、高模量与低介电等优异性能,被誉为“21世纪超级工程塑料”。TLCP综合性能的优化取决于分子本征结构与聚集态结构的协同:前者通过对介晶基元进行分子设计,从化学层面精密控制分子的刚柔性及排列倾向;后者则通过外场诱导,在物理层面实现微观尺度有序结构与取向态的可控制备。本文聚焦于TLCP体系,系统综述了通过分子设计调控链构象与分子间相互作用的策略,探讨了聚集态结构演化及其对宏观性能的调控规律,并对建立聚合反应动力学模型以实现多级结构精确构筑的研究方向进行了展望。

关键词: 热致液晶聚酯; 分子设计; 聚集态; 流场; 构效关系

中图分类号: TQ324.8

文献标志码: A

Research Progress on High-Performance Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters: From Molecular Design to Aggregation State Control

LI Chenyang¹, XIONG Wentao², LUO Tong¹, CHEN Bing¹, XIE Jinyao², JIANG Jie¹, WANG Rui², XI Zhenhao¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd, Shanghai 201208, China)

Abstract: Thermotropic liquid crystalline polyesters (TLCPs), characterized by their unique rigid rod-like molecular structures, combine exceptional properties such as high heat resistance, high modulus, and low dielectric constants, earning them the title of “super engineering plastics of the 21st century”. The optimization of their comprehensive performance depends on the synergy between molecular intrinsic structure and aggregated state structure: the former involves molecular design of mesogenic units to precisely control molecular rigidity-flexibility and alignment tendencies at the chemical level, while the latter relies on external field induction to achieve the controllable preparation of microscale ordered structures and orientation states at the physical level. Focusing on TLCP systems, this review systematically summarizes strategies for

收稿日期: 2026-01-21

作者简介: 李晨洋(1997—),男,在读博士后,主要研究方向为特种聚酯可控制备。E-mail: cyli@ecust.edu.cn。李晨洋与熊文韬对本文具有同等贡献。

通信联系人: 王睿, E-mail: wangr.sshy@sinopec.com; 奚桢浩, E-mail: zhxhi@ecust.edu.cn

引用格式: 李晨洋,熊文韬,罗通,陈炳,谢金尧,蒋杰,王睿,奚桢浩. 从分子设计到聚集态调控:热致液晶聚酯高性能化研究进展[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 93-105.

Citation: LI Chenyang, XIONG Wentao, LUO Tong, CHEN Bing, XIE Jinyao, JIANG Jie, WANG Rui, XI Zhenhao. Research Progress on High-Performance Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters: From Molecular Design to Aggregation State Control [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 93-105.

regulating chain conformation and intermolecular interactions through molecular design, explores the evolution mechanisms of aggregated state structures and their regulatory effects on macroscopic properties, and provides an outlook on establishing polymerization reaction kinetic models for the precise construction of multi-level structures.

Key words: thermotropic liquid crystalline polyester; molecular design; aggregation state; flow field; structure-property relationship

液晶聚酯(LCP)是一类在熔融或溶解状态下呈现介于液体与晶体之间有序结构的高分子材料。如图 1 所示, LCP 在液晶态下仍保留部分分子链取向与有序堆砌结构, 从而赋予其显著的各向异性, 使材料兼具高模量、高强度、低热膨胀系数和优异的尺寸稳定性等特征, 成为典型的“超级工程塑料”^[1,2]。LCP 的种类繁多, 按液晶基元在聚合物分子链中的具体位置以及连接顺序细分, 可分为主链型与侧链型。主链型液晶聚酯又可根据液晶相形成条件的不同, 分为溶致型液晶聚酯(LLCP)与热致型液晶聚酯(TLCP)两大体系。前者需借助溶剂诱导分子取向, 其代表性材料为芳香族聚酰胺(如 Kevlar), 通常由芳香族二酸与二胺缩聚而成; 而后者在加热熔融后即可自发形成有序液晶态, 典型代表为聚芳酯类(如 Vectra), 由芳香族酸类和酚类单体共聚制得。与 LLCP 相比, TLCP 在加工性能上更具优势, 可直接采用熔融纺丝、注塑、吹膜等常规热塑成型工艺, 无需溶剂回收, 具备工艺简洁、环境友好及生产效率高等特点。目前, TLCP 已成为液晶聚合物的主要商业化类型, 占据绝大多数市场份额, 广泛应用于高强高模纤维、高频高速电子基板及耐高温结构件等领域^[3]。

TLCP 的应用性能源于分子结构与聚集态结构间的关联^[4,5]: 刚性芳香族链段的几何构型与键接方式、柔性间隔基的长度与分布, 以及取代基的极性与空间构型共同决定了分子链的构象与液晶相有序度, 进而通过加工过程中的剪切与热历史影响材料的结晶形态、晶粒尺寸及其分布, 最终决定了材料的力学性能、热稳定性与各向异性特征。近年来, 围绕“如何精准调控液晶聚合物聚集态结构与宏观性能”科学问题, 研究者通过分子设计、共聚改性等手段, 深入揭示了化学结构、链取向与结晶行为等之间的构效关系, 为新一代高性能 TLCP 的分子工程与过程调控提供了重要理论基础。

1 TLCP 的制备方法

TLCP 一般采用以下三种方法制备: 溶液聚合、熔融聚合及固相缩聚^[3]。如图 2 所示, 溶液聚合通常以酰氯和酚类为原料在溶液介质中进行, 其反应条件温和, 但面临溶剂回收与后处理的问题。与之相比, 熔融聚合法避免了溶剂的使用, 兼具成本效益与环境友好性; 然而, 为获得高分子量产物, 反应后期通常需维持高温并施加高真空, 对设备与工艺控制要求较高。固相缩聚的反应条件相对温和, 可在聚合物熔点以下进行, 有效避免了高温降解, 但其主要不足在于反应速率慢, 通常需要 12 h 以上才能实现分子量的显著提升^[6]。

在 TLCP 的制备过程中, 单体的选择是决定其介晶相行为与最终性能的基础。如图 3 所示, 目前报道的 TLCP 体系所采用的单体可总体归纳为三类^[3,4]: (1) 刚性介晶基元, 主要包括对羟基苯甲酸(HBA)、对苯二甲酸(TA)及其衍生物, 其高度线性与刚性骨架是形成向列相或层状液晶相的核心来源; (2) 半刚性介晶基元, 如羟基苯甲酸(HNA)或萘环结构单体, 通过引入非完全线性的构型调节链段刚性与液晶相稳定区间; (3) 柔性基元, 包括脂肪族二醇、二酸或含醚键等结构, 其主要作用在于降低熔融温度与加工黏度, 改善材料的可加工性。近年来, 随着功能化单体(如含氟、含硅、含磷等功能基元)的引入, TLCP 的种类与功能进一步丰富。

1.1 溶液聚合法

溶液聚合法主要包括界面聚合法与高温溶液聚合法两种路径, 其中界面聚合法是制备 TLCP 的重要方法之一。界面聚合法的关键步骤包括: 将芳香族二元酚单体均匀分散于碱性水相中, 使其与溶解在氯代烷烃类

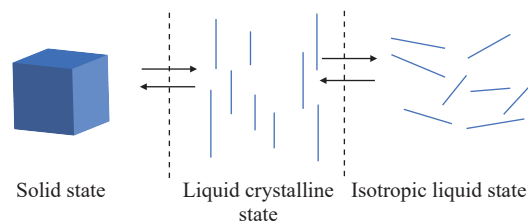


图 1 LCP 的三种状态转变示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the three-phase transitions of LCP

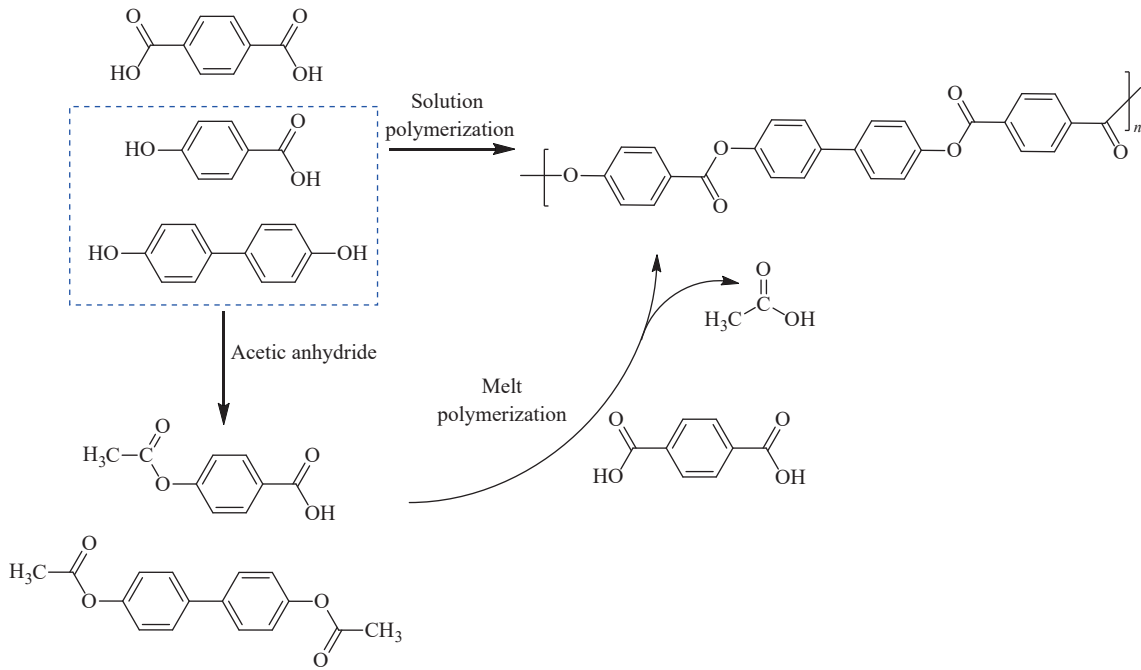


图 2 典型 TLCP 的制备过程

Fig. 2 Schematic diagram of typical TLCP preparation

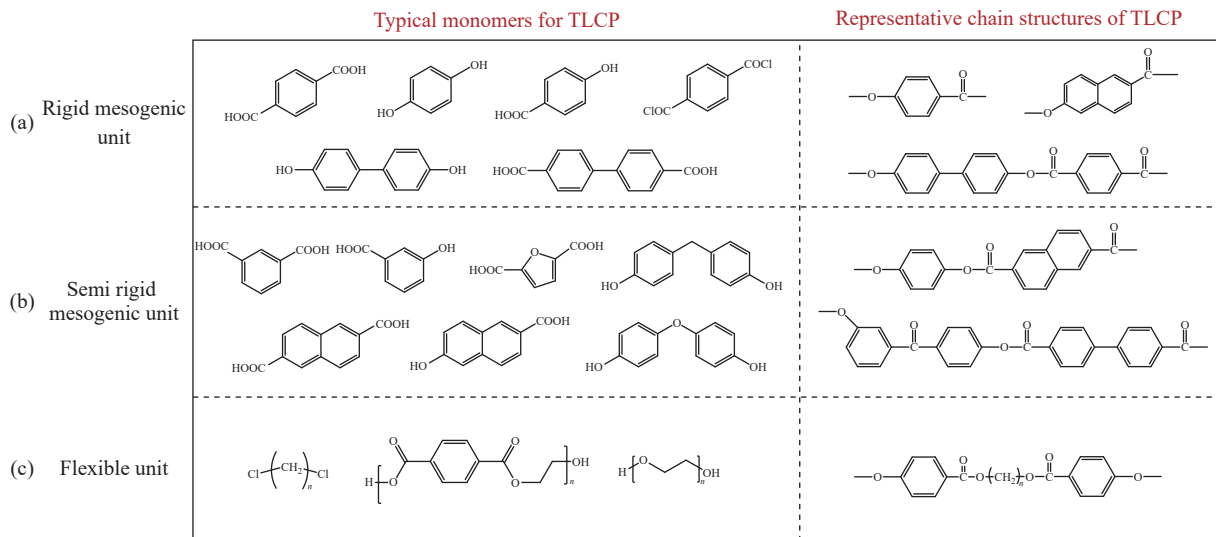


图 3 典型 TLCP 的单体与链结构

Fig. 3 Monomers and the chain structures of typical TLCP

有机溶剂的芳香酰氯单体在液-液界面处发生缩聚反应, 优点在于出色的可设计性, 可先将对羟基苯甲酸与对苯二甲酸预合成为端酰氯单体, 再与二元酚进行缩聚。此路径较熔融缩聚更易获得序列结构规整的三元共聚酯^[7]。高温溶液聚合法工艺实施的关键在于高沸点溶剂的筛选及确保单体的充分溶解, 相较于界面聚合法, 该方法的优势在于其均相反应体系, 这保证了聚合过程的稳定性和可控性, 然而其主要缺点在于反应周期过长, 通常超过 15 h^[8]。Wei 等^[9]以对羟基苯甲酸、对羟基肉桂酸、对苯二甲酸和聚乙二醇(PEG)为原料, 在 Vilsmeier 试剂中成功合成了一系列特性黏度在 0.1~0.3 dL/g 范围内的热致液晶共聚酯。研究表明, 随着 PEG 含量的增加, 共聚酯的亲水性和光活性显著增强。然而, 柔性 PEG 链段的引入也降低了分子链的刚性, 导致聚合物的熔融温度和对数黏度相应下降。

溶液聚合法在液晶聚酯合成中存在明显缺点。首先, 难以获得高分子量产物, 因为随着聚合物分子量增大, 其在溶剂中的溶解度下降, 容易过早析出沉淀, 导致链增长反应终止。其次, 该方法依赖并使用大量高沸点溶剂, 不仅提高了成本和工艺复杂性, 也对环境与回收处理提出了挑战。这些因素共同制约了该技术的放

大与工业化应用,使其目前主要停留在实验室研究阶段。

1.2 熔融聚合法

在液晶聚酯的熔融聚合中,芳香族单体的反应活性是关键制约因素。由于酚羟基极性大、亲核性不足,在高温下反应活性有限,直接聚合易导致产物对数黏度偏低。为此,工业上普遍采用乙酰化预处理策略,将酚羟基转化为乙酰氧基。这一转化不仅增强了单体的反应活性,也降低了其自聚倾向与氧化风险。根据预处理与缩聚的衔接方式,主要衍生出两种工艺:“一步法”与“两步法”。通常而言,“一步法”因乙酸残留易引发逆反应,限制链增长,导致分子量偏低;“两步法”则通过分离纯化步骤,有效避免了逆反应,从而能获得更高分子量聚合物^[10]。王圣宇^[11]通过“两步法”成功制备了典型的 HBA/HNA 液晶共聚酯,并实现了其特性黏度在 2.5~8.3 dL/g 范围内的有效调控。与传统酯交换缩聚相比,乙酰氧基与羧基之间的酯交换酸解反应路径更为复杂,涉及酸/酯、酸酐/酚等多重竞争反应。在熔融聚合过程中,如何准确解析芳香单体的反应行为,并实现对共聚酯链段结构的有效调控,是该方法面临的关键挑战。Williams 等^[12]研究表明,ABA 与 ANA(分别为 HBA 与 HNA 的乙酰化产物)的熔融缩聚过程在反应前期遵循二级反应动力学规律。当聚合度达到约 3.5 时,由于低聚物从反应体系中析出,反应体系由均相转变为非均相。进一步地,Han 等^[13]研究表明,对于 AB 型单体,为获得高分子量聚合物,其主导反应机理会由酸解转变为酚解。在 AA/BB 型单体的聚合过程中,羧基邻位吸电子基团的存在使得反应后期主要通过脱水酯化机理实现有效链增长。针对 AB 型单体的自聚现象,本课题组^[14]基于密度泛函理论计算与动力学实验,建立了 ABA 自聚的酯交换反应模型,在非催化反应路径中(图 4(a)),2 个 ABA 分子首先通过一次酯交换生成中间产物 AABA 与 HBA,随后 AABA 进一步发生二次酯交换反应,最终生成 LCP 与醋酸。反应过程的决速步骤为 HBA 的羟基对 AABA 中靠近苯环的羰基发起亲核进攻,该步骤的反应能垒为 62.7 kcal/mol(1 kcal=4.184 J)。由于该羰基中心连接空间位阻较大的芳香基团,导致羟基插入反应需要克服更高的能量势垒,同时反应进程中成键滞后于断键,导致非催化条件下酯交换反应困难。

基于聚合机理的解析,Guan 等^[15]指出,受 pK_a 值与空间位阻效应的共同影响(图 4(b)),HBA 和 HNA 的反应活性显著高于含酰亚胺结构的单体(IM),从而实现对分子链结构的有效调控。在聚合升温过程中,高活性的 HBA 与 HNA 优先反应并形成液晶相,而低活性的 IM 则延迟至高温阶段参与反应。这种反应动力学的先后顺序,结合早期形成的液晶相与各向同性相之间的热力学不相容性,最终促使体系形成具有 $(AB)_n$ 序列的多嵌段共聚物。针对高温熔融缩聚过程中 HBA 单体易发生自缩聚、共聚序列分布不均的问题,系统优化了聚合工艺。通过采用阶梯升温结合可控加压的聚合策略,在反应关键阶段施加适度压力,显著抑制了 HBA 的自聚倾向,从而形成序列结构更规整的共聚酯体系,所得材料表现出更为优异的力学性能^[16]。

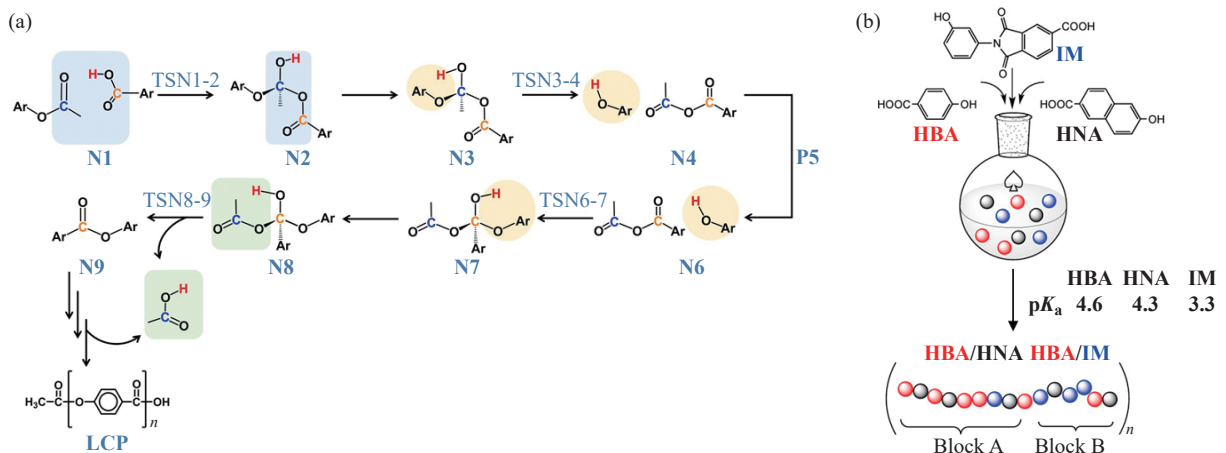


图 4 (a) ABA 非催化酯交换途径^[14]; (b) 通过 pK_a 值调控聚合体系的链结构^[15]

Fig. 4 (a) Proposed non-catalytic ester exchange pathway for ABA^[14]; (b) Resulting polymer chain architecture tuned by pK_a values in the polymerization system^[15]

1.3 固相缩聚法

固相缩聚法是一种在远低于聚合物熔点、但高于其玻璃化转变温度的条件下,以低分子量聚合物为基础进一步制备高分子量聚合物的方法。该过程通常在氮气或真空环境中进行,通过持续脱除反应副产物,推动

化学平衡向正反应方向移动, 从而实现聚合物特性黏度的增长。与传统熔融缩聚工艺相比, 固相缩聚具有显著优势: 一方面, 其反应温度较低, 避免了聚合物熔体较长时间的高温停留, 能够有效降低对单体和聚合物的热力学要求, 尤其适用于热稳定性较差的体系; 另一方面, 该方法对反应装置的要求相对简单, 避免了复杂的高温高压设备, 使工艺操作更为简便可行^[17]。Xia 课题组^[18]针对 I 型液晶共聚酯在终缩聚阶段熔体黏度急剧升高的问题, 采用固相缩聚工艺, 在避免高温熔融降解的前提下, 有效提升了聚合物的分子量, 并成功将其拉伸强度从 73.3 MPa 提升至 105.9 MPa。钟晓慧^[19]针对生物基液晶聚酯在熔融聚合后期, 因熔体黏度剧增引发爬杆效应、体系混合不均导致聚合物分子量难以提升的问题, 采用固相缩聚法进行后续处理, 该方法不仅有效提高了聚合物的分子量, 还解决了熔融聚合反应后期, 体系在高温下长时间停留易发生 Fries 重排副反应, 进而产生大量难熔物、导致聚合物色泽发灰的弊端。结果表明, 液晶聚酯的结晶度、热稳定性等经过固相缩聚后显著提高。作为国际产业界的成熟方案, 固相缩聚已成为美国塞拉尼斯公司、日本住友化学株式会社等企业制备高分子量液晶聚酯的主流生产工艺, 在实现产品高性能化方面持续发挥着核心作用。

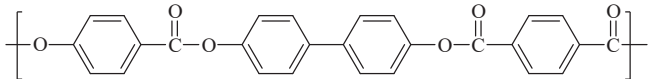
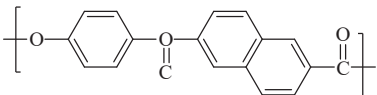
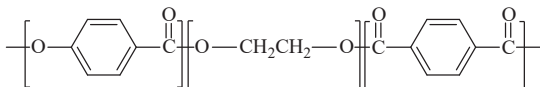
2 TLCP 分子结构设计

早期研究发现, 液晶聚酯的有序取向结构直接源于分子主链的刚性与构象特征。通过苯环、萘环、联苯等刚性单元连接形成高度线性分子链, 可在熔融状态下自发取向形成向列相。然而, 这类聚合物通常具有极高的相转变温度 (T_m , 即固态到液晶态转变温度, $T_m > 400$ °C), 并不适用于大众化的挤出加工方式。因此, 早期的研究主要围绕分子结构设计, 在保持主链刚性的同时, 降低熔点、改善流动性并维持高有序液晶相。同时, 液晶的形成必须满足以下 4 个条件^[4]: (1) 物质分子中含有足够的刚性结构单元, 如苯环、萘环等刚性基团, 这些刚性结构单元被称为液晶基元, 是形成液晶有序排列的重要结构因素; (2) 分子具有较大的长宽比, 通常大于 4; (3) 分子间具有较强的分子间作用力以维持分子的有序排列; (4) 分子的刚性部分为轴向的平行分子排列, 相对于横向排列, 轴向更容易观察到偏振现象。

最早以同种单体自聚而形成的 TLCP, 如对羟基苯甲酸均聚物 (PHBA) 和 6-羟基-2-萘甲酸均聚物 (PHNA) 分子结构规整度过高, T_m 分别超过了 430 °C 和 440 °C^[20,21]。通过引入异种的液晶单元, 打破链间的规整堆积与共面性是降低晶体向液晶态转变的有效办法。根据材料耐热性的高低, 商业化的 TLCP 材料按照热变形温度 (HDT) 的高低可分为 I、II、III 这三类, 如表 1 所示。塞拉尼斯的 Vectra 系列与索尔维的 Xydar 系列产品均采用此类改性方法, 在 HBA 或 HNA 的基础上引入 1~3 种共聚单体, 如对苯二甲酸、联苯二酚等。典型体系如 HBA 与 HNA 物质的量之比约为 70/30 的共聚物 (对应商业化产品 Vectra A950), 可在 280~300 °C 区间内观察到典型的大理石纹理, 表明其形成了稳定的向列型液晶相。为提升液晶相的热稳定性与熔体流动性, 研究者尝试在热致液晶聚合物分子链中引入酰胺键以部分替代酯键。例如, 通过引入对氨基苯酚, 其结构单元短且呈线性, 可在共聚链中起到“桥接”作用, 增强 HBA 与 HNA 链段间的空间错位效应, 从而在维持液晶有序结构的同时进一步降低材料熔点^[22]。多共聚体系的熔点-组成关系如图 5 所示^[4], 随着 HBA 摩尔分数的增加, T_m 呈现非线性变化: 初始阶段 T_m 逐渐下降; 当 HBA 摩尔分数为 50%~60% 时, T_m 达到最低点; 随后 T_m

表 1 TLCP 商品的性能与化学结构

Table 1 Properties and chemical structure of commercial TLCP products

Model	Grade	HDT/°C	Chemical structure
I type	Xydar, Ekonol	>270	
II type	Laperos, Vectra	230~270	
III type	Rodrum	~190	

逐步上升。这一变化趋势反映了共聚组成对分子链匹配性与堆积效率的显著影响,进而调控液晶相的转变行为。

TLCP 分子结构应多为棒状芳香族结构,通常包括苯环、萘环、联苯等,通过控制这些刚性单元的共聚比例与构型,可显著影响分子链的取向程度、刚性与结晶性能等,进而调控相应的宏观性能。目前,用于调控热致液晶聚合物性能的功能性聚合单体,依据其结构特征与作用机制,主要可归纳为以下 3 类:取代液晶基元、扭结液晶基元及柔性间隔基元。

2.1 取代液晶基元

在主链型热致液晶聚酯中,分子链的平直度以及芳香环之间的 π - π 堆积作用是决定聚合物取向行为与结晶能力的关键结构因素,并进一步影响材料的热物理性能。

为调控此类性能,常在液晶基元中引入取代基(如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CF}_3$ 等),其主要通过以下两种机制改变分子链的微观化学环境^[4,23]:(1)空间效应:取代基的体积会影响芳环间共平面性,进而对聚合物的结晶性与液晶有序结构产生调控作用;(2)电子效应:不同的取代基团可调节偶极矩和分子极化率,从而影响取向驱动力及结晶性能。

Sinta 等^[24]通过引入非共平面的 2,2'-二取代联苯,成功地从分子层面解构了传统全芳香聚酯高度有序的晶体结构,详细探究不同取代基特征结构对分子链段的影响,分子设计规律在于:引入大体积取代基(如 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Et}$ 、 $-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 等)可有效破坏链堆叠,协同含氟基团强吸电子效应进一步削弱分子间作用力,从而降低液晶相转变温度;但需避免过长柔性链段,以防牺牲材料的热稳定性。Ballauff 等^[25]合成了一系列热致液晶聚(2-正烷基-1,4-亚苯基对苯二甲酸酯),探究了烷基侧链长度(C_6 - C_{12})对性能的影响。结果表明,所有聚合物均形成近晶相,且随着侧链增长,熔融温度和清亮点显著降低,说明侧链的空间位阻效应是主导液晶行为的关键构效关系。此外,当烷基侧链碳数超过 12 时,体系将发生由向列相至近晶相的转变。综上,芳环取代基的引入通过空间位阻与电子效应共同调节链构象与分子间作用,从而实现液晶相结构与可加工性的精确控制。

2.2 扭结液晶基元

在 TLCPs 中,分子链的共面性对液晶相的形成温度与有序度具有决定性影响。以对羟基苯甲酸为代表的典型单体具有高度线性和共面结构,赋予分子链极强的刚性及紧密堆积能力,但同时也导致聚合物熔点过高、结晶度过大,常在熔融前即发生热分解。相比之下,具有非共面结构的扭结液晶基元(如含邻位/间位芳环、萘环或二取代联苯等结构)能够有效调控分子链的堆积行为。该类单体的官能团偏离主链对称轴,可显著削弱链间平行排列密度,降低晶格能,从而明显降低液晶相的形成温度,并有效改善材料的可加工性能。

在商用 I 型液晶聚酯中引入间苯二甲酸(IA)是调节其热行为的典型策略。IA 的侧位苯环结构破坏了主链的规整性与线性,产生显著的“扭结”效应^[22,26]。这种由分子骨架非共面性引起的空间阻碍作用要强于传统取代基(如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 等)所引发的芳环扭转(扭转角通常为 $30^\circ \sim 45^\circ$),能更有效地抑制分子链紧密堆积,从而大幅降低液晶相转变温度与熔体黏度^[27]。除 IA 外,具有相似“扭结”功能的单体还包括萘环和二苯酮等结构。研究表明,当这两类扭结单元共同引入主链时,液晶共聚酯的熔融温度可降至 282°C ,且其清亮点(向列相转为各向同性温度, T_n)仅为 311°C ,远低于同类材料 A950($T_m \approx 280^\circ\text{C}$, $T_n > 360^\circ\text{C}$)的相应值^[28,29]。

2.3 柔性间隔基元

在主链的芳香环结构单元中引入柔性间隔基团,如亚甲基、醚键、硅氧烷链等,可有效增强分子链的构象自由度与运动能力^[30,31]。柔性间隔基元的引入主要产生两方面影响:(1)主链可动性增加使得规整堆积程度下降,从而降低了相转变温度;(2)高度有序的刚性结构被部分破坏,导致液晶相有序度下降,使得共聚酯的力学强度和耐热性相应降低。在商用 III 型液晶聚酯(HBA/PET 共聚体系)中,其耐热温度通常低于 180°C 。研究表明,该共聚体系的熔点随 PET 摩尔分数变化呈现典型的“V 型”趋势,当 PET 摩尔分数为 40% 时,熔点达到最低值,此时材料表现出最优的加工性能^[32,33]。值得注意的是,实验测定的熔点始终高于无规共聚理论

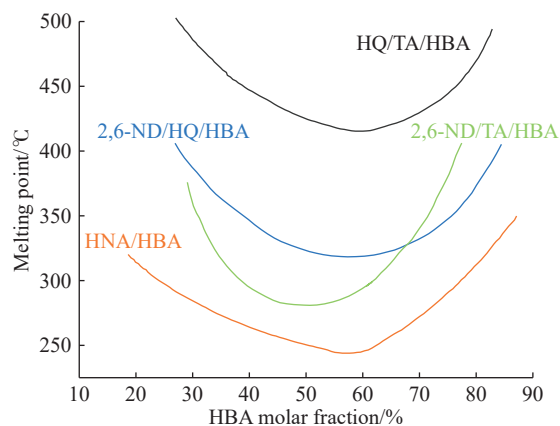


图 5 HBA 基 TLCP 熔点与组成的关系^[4]

Fig. 5 Dependence of melting point on composition for HBA-based TLCP^[4]

预测值,表明分子链结构中存在一定程度的局部有序区域。Aguilera等^[34]合成并表征了一系列主链含取代硅氧烷间隔基与氢醌液晶基元的液晶共聚酯。研究表明,随着硅氧烷间隔基链长由2个单元增加至5个单元,体系的玻璃化转变温度(T_g)从3℃显著降低至-28℃,使其能够在室温附近形成稳定的液晶相,展现出优异的低温液晶行为与可调控的热性能。本课题组^[31]前期以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和对苯二酚为共聚单体,经“两步法”聚合得到三元液晶共聚酯,其熔点达到407℃;基于此,引入长链脂肪族二元酸-辛二酸作为柔性改性单体,按不同比例代替对苯二甲酸制备了一系列新型四元热致液晶共聚酯。随着柔性二元酸含量增加,共聚酯的熔点可显著降至214℃,同时维持了良好的热稳定性。

总的来说,通过在聚合物主链或侧链中引入取代液晶基元、扭结液晶基元及柔性间隔基元等功能性结构单元,可有效调控热致液晶聚合物的分子堆积行为、相转变温度与介晶有序性。然而,这些分子层面的结构变化究竟如何影响材料在宏观尺度上的聚集态结构,并进而决定其最终性能,仍是当前研究需要深入探索的核心问题。

3 TLCP的聚集态结构演化与调控

TLCP的聚集态结构具有典型的层级化特征,其形成过程受到两方面因素的共同调控:一方面由分子链的本征结构(如刚性基元、取代基类型与序列分布)所主导;另一方面则在剪切、热等外场作用下发生动态重构。据此,TLCP的聚集态可区分为两类:由分子本征结构决定的静态聚集态,以及在外场诱导下形成的动态聚集态。两者共同调控材料的宏观力学性能、热稳定性与加工行为,是解析TLCP构效关系的核心所在。

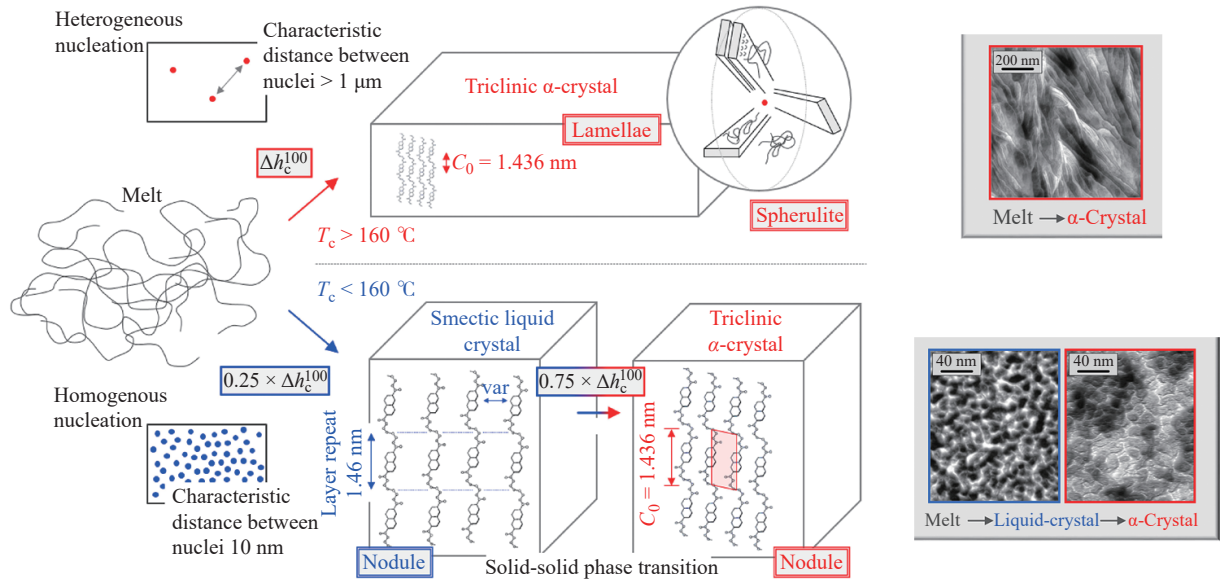
3.1 分子本征驱动的静态聚集态结构

Yoon等^[21]最早解析了PHBA的晶体结构与相变行为,基于X射线衍射和分子模型,室温下,PHBA晶体高度有序,其存在2个相转变过程:340℃下的第1次转变对应于近晶E相转变,表现为苯环呈现有序人字形堆积;在430℃下的第2次转变为近晶E相到近晶B相的转变,主要特征是苯环定向的长程有序性丧失。值得注意的是,2次高温转变沿着链轴堆积顺序均保持一致。Hanna等^[20]观察到PHNA在室温下呈现低对称线性相,这主要源于其萘环的非共面性,395℃下呈现向准六方旋转相的转变,继续升高温度,PHNA可在440℃左右形成类近晶A型液晶熔融相,并具有层状结构。前文讲述了业界针对PHBA和PHNA的高相变温度而引入一系列共聚单体,多组分单体将在结晶过程中共同排入晶格,根据排入晶格程度的不同会形成不同的晶体结构或者晶型,这又称为异质多晶。PHNA的晶胞参数接近PHBA,说明两者在高温下结构相似,这同时也解释了为何在HBA/HNA聚酯中也能观察到类似相。Langelaan等^[35]指出HBA/HNA聚酯在快速冷却时形成结晶度较低的准六方晶系,熔点约280℃;而在慢速冷却下则可转变为更规整的正交晶相,其熔点随有序度提升可进一步提高至约310℃。相较于非周期层模型,准晶格模型在阐释该体系共晶行为方面更具优势。该模型认为,由于单体刚性与尺寸存在差异,分子链堆砌将倾向于形成平均化、最优化的间距,从而更有效地揭示链段堆砌约束对共聚物有序性的主导作用。

共聚酯的结晶实际上更倾向于通过形成亚稳态中间相来完成结晶(图6)。Qian等^[36]通过原子力显微镜研究了聚(2,6-萘二甲酸丁二酯)(PBN)通过液晶相结晶的独特路径。与直接熔体下结晶形成的片晶和球晶不同。低温下,熔体首先通过均相成核转变为近晶型液晶中间相,通过中间相形成的 α 晶体继承了中间相的纳米畴形态,并证实了其转变是一个无熔化的固态重组过程。这种在纳米尺度上直观展示的现象,为其余类似体系的液晶聚酯提供了有力的类比与证明,并佐证了前文准晶格模型所描述的、由链段堆砌主导的有序化机制。当体系的共聚单体种类大于2时,液晶聚酯的聚集态行为可通过单体的种类、比例和序列分布等多种方式实现从高度结晶到完全无定形的连续调控^[8]。Yonetake等^[37]系统研究了不同组成的HBA/BP/TPA全芳香族共聚酯的微观结构演变规律。尽管共聚物组成存在差异,但所有体系均表现出从固态向液晶态的相变行为。值得注意的是,当3种单体摩尔分数相近时,由于链序列均一性提高,材料呈现出更均一的晶粒尺寸及尖锐的热转变峰(约460℃)。在三元共聚体系基础上,进一步引入第4单体间苯二甲酸,当其摩尔分数超过5%时,材料整体虽呈现无定形特征,但仍可保持形成向列型液晶相的能力^[38]。

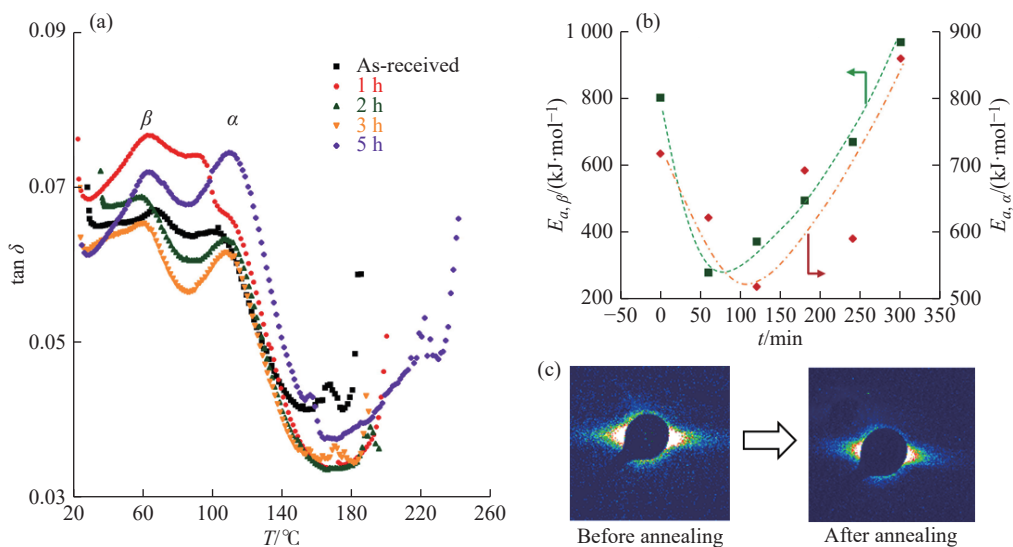
3.2 外场诱导的动态聚集态结构

通过向分子主链中引入功能液晶基元或调控共聚单体的序列分布,能够有效主导液晶聚酯的结晶路径,

图 6 亚稳态近晶相结晶示意图^[36]Fig. 6 Schematic of the crystallization pathway via a metastable smectic mesophase^[36]

并优化其最终的晶体结构与完善度,为实现材料的高性能化提供了关键的分子设计基础。然而,液晶聚酯的聚集态结构并非由分子本征特性单独决定,而是一个由分子本征结构与外部加工条件共同驱动的复杂非平衡过程。在静态结晶过程中,热力学条件不仅决定着聚合物晶核的初始密度,更精确支配着晶体生长的动力学过程。然而在熔融聚合、注塑、纺丝成型等实际场景中,结晶过程往往受温度序列、复杂流场的影响,这种动态的外场协同作用机制对聚集态结构的调控具有决定性作用。

常见的退火处理是调控液晶聚酯聚集态结构最有效的外部手段之一^[39],其本质是为材料提供一个低于熔点但高于玻璃化转变温度的热场,赋予分子链足够的活动能力,使其能够进行结构调整以趋向更稳定的热力学状态。Kaito 等^[40]研究表明,高于 230 °C 的退火不仅诱导 HBA/HNA 液晶聚酯发生六方相至正交晶系的固态转变,其内在机制更是分子链构象的有序化。广角 X 射线衍射(WAXD)数据为这一机制提供了关键证据:对应于 HBA 与 HNA 链段周期性的共衍射峰(002 晶面)向小角度移动,证实了分子链从扭结、收缩构象向伸展、刚性构象的转变。Uribe 等^[41]基于上述从分子构象与晶相转变的角度揭示了退火诱导聚集态变化的证据,进一步从动力学弛豫的演化规律出发,为这一分子链重构过程提供了介观尺度的动力学证据(图 7)。

图 7 不同退火时间液晶聚酯的 (a) $\tan \delta$ 曲线; (b) 弛豫活化能; (c) SAXS 散射图^[41]Fig. 7 (a) $\tan \delta$ curves, (b) relaxation activation energy, (c) SAXS scattering patterns of TLCP at different annealing time^[41]

通过动态热机械分析, 退火过程中, α 与 β 弛豫的活化能及玻璃化转变温度均呈现先降低后升高的趋势, 结合小角 X 射线散射(SAXS), 退火初期分子链运动性暂时增强为构象的调整创造了条件, 随着退火进程的持续, 分子链逐渐趋于伸展与刚性化, 导致链段协同运动阻力增大, 从而引发弛豫活化能的上升。

当材料从固态进入熔融加工阶段, 剪切流场便成为首先作用于此熔体的关键外部条件, 它强烈地影响着液晶微区的取向与形貌^[42]。目前, 为阐明流场-结晶耦合机制, 研究人员建立和完善了成核理论模型。经典的静态成核理论认为, 从初始熔体到最终晶核的形成需克服一定的成核能垒, 而流动诱导结晶模型指出流场不仅影响初始熔体状态, 还能诱导生成具有不同自由能的新晶型或新结构, 因此最终晶核的自由能也随之发生改变^[43]。

Zhao 等^[44] 系统研究了商业化 I 型全芳液晶聚酯在剪切外场作用下液晶相的形成动力学。在静态条件下, 该体系在宽温度范围内均呈现稳定的向列型液晶相结构。施加剪切作用后, 液晶域沿剪切方向定向排列, 并在剪切停止后形成规则的横向条带结构。基于偏振光强度的分析表明, 液晶相生长沿单一方向进行, 符合一维异相成核机制, 这解释了体系倾向于形成棒状晶体结构而非球晶的原因。此外, 剪切作用虽然显著提高了成核密度, 但并未改变成核类型, 而是通过诱导分子取向来改变晶域的生长方向。Lin 等^[45] 研究表明, 处于向列相的熔体在熔点以上依旧存在部分有序晶核, 进而能发生显著的重结晶行为, 这一现象在剪切诱导分子链取向变得更为显著。动态流变结果显示, 重结晶过程中的储能模量可提高 3 个数量级。这种剪切诱导的重结晶行为可在材料内部保留高度取向的纤维结构, 对共聚酯的强度有着明显的提升作用。此外, Romo-Urbel^[46] 通过原位 X 射线散射-流变联用系统(图 8(a)), 研究了液晶共聚酯在熔融状态下的剪切诱导取向行为以及其对黏弹性的影响。广角 X 射线散射(WAXS)分析显示(图 8(b)), 取向参数(\bar{P}_2)在低剪切速率(5 s^{-1})下即达到 0.50, 并随剪切速率增大(100 s^{-1})升至 0.74, 这远高于柔性链聚合物的典型取向度(约 0.15)。随着剪切速率的提高, (002) 晶面衍射峰强度显著增强, 表明剪切作用有效诱导了层状序列分离结构的形成, 且该结构在剪切停止后仍表现出明显的记忆效应。这种在熔体中形成的序列分离结构可作为瞬态物理交联点, 显著增强体系的弹性响应, 具体表现为储能模量(G')持续高于损耗模量(G'')的典型高弹性行为(图 8(c))。动

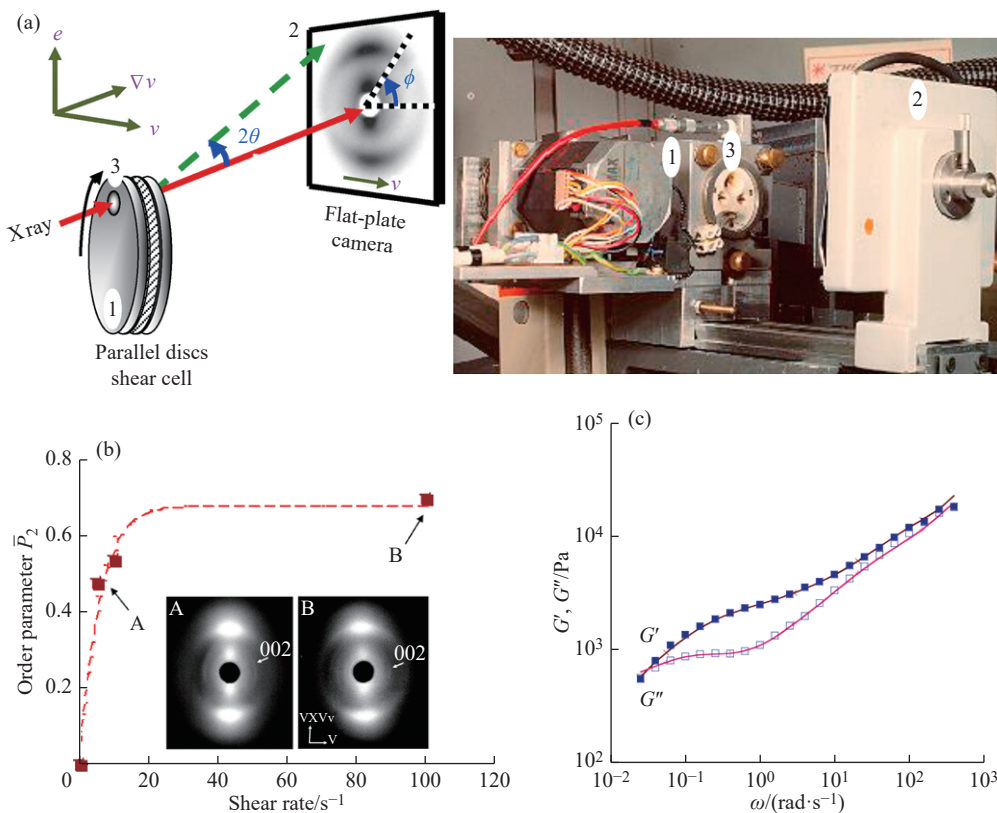


图 8 (a) 原位 X 射线散射-流变装置; (b) 取向参数与剪切速率的关系; (c) 剪切后熔体黏弹性^[46]

Fig. 8 (a) Schematic of *in situ* X-ray scattering-rheometry coupled setup; (b) Order parameter vs. shear rate; (c) Post-shear viscoelastic properties^[46]

态外场作用通过驱动分子链有序化、诱导液晶域生长方向、强化层状序列结构的形成,为调控液晶聚酯的聚集态结构提供了可设计的多尺度调控手段。基于对聚集态结构的精准调控,可实现对其力学、热学、电学等功能性能的定向设计与优化,为高性能功能材料的开发提供重要途径。

4 聚集态驱动下液晶聚酯高性能化

液晶聚酯的聚集态结构调控着宏观性能边界,特别是结晶度与晶体完善程度,直接决定了宏观性能的优劣,完善有序的晶体结构可拓宽材料的应用领域。Windle 课题组^[47]系统研究了典型的 BN(HBA/HNA)和 BIQ(HBA/IA/HQ)共聚酯结晶度对其压缩变形行为的影响。研究表明,通过在熔点以下(20 °C)退火处理后 BN 的结晶度从 21% 提高至 23%,并伴随着向更稳定正交相晶型的转变,压缩模量相应提高 14.3%;BIQ 则从近乎无定形态转变为结晶度约 10% 的有序结构,相应模量有 23.7% 的提升。分子链的堆砌有序性还可实现高导热、低介电等特殊用途 LCP 的制备^[48,49]。Zhong 等^[50]设计并制备了一系列联苯基液晶聚酯,其结构通过选用不同刚性的二元酸单体(对苯二甲酸、对苯二乙酸与丁二酸)进行调控。结果表明,当使用完全刚性的对苯二甲酸构筑 PEOT 时,其分子链可形成强烈的 π - π 堆积结构(图 9(a))。这种高度有序的聚集态结构为声子传输创造了高效路径(图 9(b)),使得本征导热系数达到 0.51 W/(m·K),较传统 PET 提升 240%,并显著优于对苯二乙酸和丁二酸合成的液晶聚酯(PEOP 和 PEOS,平均导热系数约 0.35 W/(m·K))。Zhang 等^[51]在液晶共聚酯分子结构中引入萘环作为扭结液晶基元,相较于传统苯环结构,能够更有效地扰乱分子链的规整排布,使晶体层间距扩大约 5%。这种结构变化降低了单位体积内可极化基团(如酯羰基)的分布密度,从而实现了材料介电常数(D_k)与介电损耗(D_f)的有效调控与降低(图 9(c~e))。

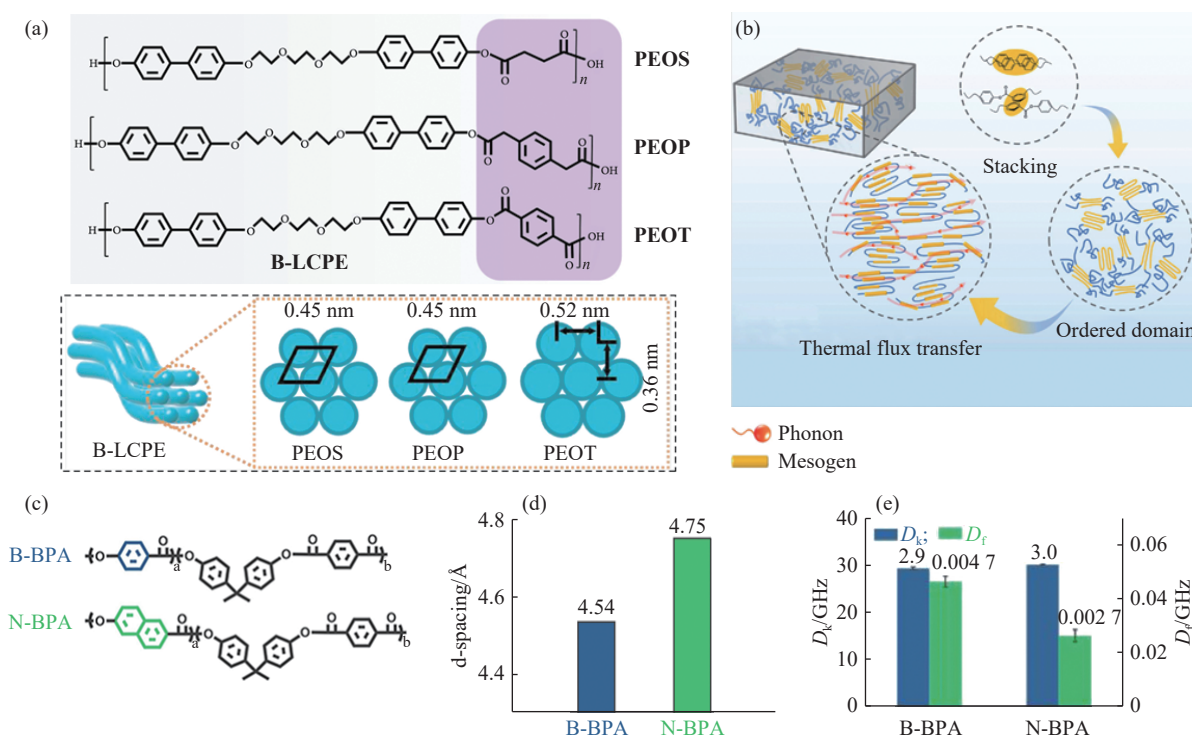


图 9 (a) 各种刚性二元酸单体的 LCP 分子设计与堆积结构^[50]; (b) 堆积结构与声子传输示意图^[50]; (c~e) 萘环掺入对层间距和介电性能影响的机理分析^[51]

Fig. 9 (a) Molecular design and packing schematics of LCP based on various rigid diacid monomers^[50]; (b) Correlation between chain stacking and phonon transport^[50]; (c~e) Mechanistic analysis depicting the effect of naphthalene ring incorporation on interlayer spacing and dielectric performance^[51]

在实际应用中,材料的最终性能往往由结晶行为与取向结构共同决定。两者相互耦合,协同作用于材料的力学、热学及功能特性:结晶过程影响材料的刚性、耐热性等,而取向结构则主导其各向异性特征与特定方向的增强效应。Boersma 等^[52]通过熔融挤出工艺制备了具有不同取向方向的液晶聚合物样品,系统研究了

分子取向对介电弛豫行为的影响。研究表明,分子链的高度取向是导致介电性能呈现各向异性的主要原因:当电场方向平行于分子链取向方向时,所有分子弛豫过程的响应强度均显著低于垂直方向,而该方向上的介电常数则提高约1倍。Wei等^[53]研究表明,通过调控喷丝头拉伸比,实现了对液晶共聚酯纤维分子链取向的有效控制。研究表明,这一调控的有效性高度依赖于体系中阻燃共聚单体 DOPO 的含量。当 DOPO 摩尔分数低于30%时,提高拉伸比能显著增强取向(取向度最高达82.5%),并伴随纤维拉伸强度42.6%的显著提升。然而,当 DOPO 摩尔分数达到30%时,其大体积侧基产生的空间位阻严重限制了分子链的有序排列,使得拉伸比对取向的改善作用及由此带来的力学增强效应均大幅减弱。

液晶聚合物性能调控的本质在于通过分子结构设计与外场的协同作用,精确控制分子链取向、堆砌行为及层级有序结构,进而实现对材料聚集态行为的调控。这一路径不仅揭示了材料微观结构与宏观性能之间的内在关联,更为理解其复杂的构效关系、最终实现材料功能的可控制备与应用拓展提供了关键理论基础和技术途径。

5 总结与展望

本文系统综述了热致液晶聚酯的制备方法,重点阐述了通过引入功能性液晶基元进行分子结构设计的策略,以及其对分子链堆砌行为、液晶有序性、序列结构等的调控机制,进而实现对热致液晶聚酯热性能的精确控制。在此基础上,深入探讨了分子结构设计与外场作用下聚集态结构的演化规律,揭示了微观结构与宏观性能之间的内在关联。最终,通过多尺度调控聚集态结构,实现了对材料应用性能的定向优化,为高性能热致液晶聚酯的开发提供了理论依据和技术路径。总而言之,热致液晶聚酯多级结构的精准调控贯穿单体选择、分子链构筑到聚集态形成的全过程,其宏观性能则由上述多层级结构的协同作用共同决定。

展望未来,热致液晶聚酯向高性能化发展的关键挑战在于复杂聚合条件下功能单体反应过程的精准解析。功能单体反应动力学的差异直接决定共聚物的序列分布,并进一步影响介晶相稳定性及结晶行为,从而显著增加聚集态结构调控的不确定性。因此,未来研究亟须建立可定量描述的聚合反应模型,明确单体反应活性与序列结构之间的内在关联,进而实现对复杂链结构形成过程的可预测调控。在此基础上,有望实现液晶聚酯多级结构的按需构筑,为高性能液晶聚酯材料的理性设计提供理论与方法支撑。

参考文献:

- [1] WATANABE Y, FUKUSHIMA K, KATO T. Degradation of a wholly aromatic main-chain thermotropic liquid-crystalline polymer mediated by superbases [J]. *JACS Au*, 2024, 4(8): 2944-2956.
- [2] PLATT D K. Engineering and high performance plastics market report: A Rapra market report[R]. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.
- [3] JI Y, BAI Y, LIU X, JIA K. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(4): 160-174.
- [4] HAN H, BHOWMIK P K. Wholly aromatic liquid-crystalline polyesters [J]. *Progress in Polymer Science*, 1997, 22(7): 1431-1502.
- [5] PÉREZ-CAMARGO R A, TORRES J, MÜLLER A J. Understanding even-odd effects in linear semi-crystalline polymers: Polyethers, polycarbonates, polyesters, and polyamides [J]. *Polymer*, 2025, 324: 128233.
- [6] 魏朋, 李志强, 李娇娇, 李俊慧, 刘东, 耿嘉骏. 固相聚合对萘环液晶聚芳酯结构与性能的影响 [J]. *纺织学报*, 2024, 45(9): 50-55.
WEI P, LI Z Q, LI J J, LI J H, LIU D, GENG J J. Influence of solid-phase polymerization on the structure and properties of naphthalene-containing liquid crystalline polyarylates [J]. *Journal of Textile Research*, 2024, 45(9): 50-55.
- [7] 林庆煌, 周其岸, 王慧芬, 刘德山. 序列结构对液晶共聚酯性能的影响 [J]. *高分子学报*, 1991(6): 641-645.
LIN Q H, ZHOU Q X, WANG H F, LIU D S. Effect of sequence structure on the properties of liquid crystalline copolyesters [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1991(6): 641-645.
- [8] MIKHAYLOV P A, ZUEV K V, GOLUBEV Y V, KULICHIKHIN V G. Fully aromatic thermotropic copolyesters based on vanillic, hydroxybenzoic, and hydroxybiphenylcarboxylic acids [J]. *Polymers*, 2024, 16(11): 1501.
- [9] WEI P, WANG Y, XIA Y, HE Y, WANG Y. Synthesis and properties of novel photocrosslinkable aromatic-aliphatic liquid crystal copolyesters based on poly(ethylene glycol) and cinnamic acid [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(2): 176-184.
- [10] 杨华琴, 况军, 邓东浩, 周文乐, 李应成. 逐步升温熔融聚合制备液晶聚酯过程中链增长机制的研究 [J]. *高分子学报*, 2025,

- 56(5): 810-821.
- YANG H Q, KUANG J, DONG D H, ZHOU W L, LI Y C. Study on the chain growth mechanism in stepwise heating melt polymerization of liquid crystalline polyesters [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(5): 810-821.
- [11] 王圣宇. 用于高频通讯的热致液晶聚合物材料的制备及改性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- WANG S Y. Preparation and modification of thermotropic liquid crystalline polymer materials for high-frequency communications [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [12] WILLIAMS P A, HAN X, BUYLE PADIAS A, HALL H K. Kinetics of the polymerization of 4-acetoxybenzoic acid and 6-acetoxy-2-naphthoic acid [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 1874-1879.
- [13] HAN X, PADIAS A B, HALL H K. Kinetics of the bulk polymerization of aromatic diacids and diacetates [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(26): 8205-8211.
- [14] SHEN J Y, GAO X Y, LIU Z, ZHAO L, XI Z H, YUAN W K. Reaction mechanism study on transesterification in synthesis of thermotropic liquid crystalline polymer catalyzed by zinc(II) carboxylate: A combination of DFT and kinetics analyses [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136848.
- [15] GUAN Q, NORDER B, CHU L, BESSELING N A M, PICKEN S J, DINGEMANS T J. All-aromatic (AB)_n-multiblock copolymers via simple one-step melt condensation chemistry [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(22): 8549-8562.
- [16] 奚桢浩, 蒋瑞, 赵玲. 一种链段结构均匀的高性能热致性液晶聚酯工业制备方法: CN, 104004170B [P]. 2014-02-23.
- XI Z H, JIANG R, ZHAO L. An industrial preparation method of high-performance thermotropic liquid crystalline polyester with uniform segment structure: CN, 104004170B [P]. 2014-02-23.
- [17] YIN X W, XUE J, WANG X L, WANG Y Z. High fire-safety phosphorus-containing polyethylene terephthalate with well-balanced comprehensive performances by reactive blending with liquid crystalline copolyester [J]. *High Performance Polymers*, 2021, 34(1): 15-23.
- [18] HE B, MA K, WAN H, WANG Y, CHEN Y, LIU W, LIANG Y, JIN W, HUANG S, HE Y, WANG Y, XIA Y. Structural regulation of TLCP and evaluation of its long-term heat resistance after solid-state polymerization [J]. *Polym Degrad Stab*, 2025, 239: 111405.
- [19] 钟晓慧. 生物基液晶共聚酯的合成及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- ZHONG X H. Synthesis and properties of bio-based liquid crystalline copolyesters [D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [20] HANNA S, WINDLE A H. The influence of temperature on the structure of poly(2, 6-hydroxynaphthoic acid) [J]. *Polymer*, 1992, 33(13): 2825-2833.
- [21] YOON D Y, MASCIOCCHI N, DEPERO L E, VINEY C, PARRISH W. High-temperature structures of poly(*p*-hydroxybenzoic acid) [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(6): 1793-1799.
- [22] SONG Y G, PARK J H, TANG F, KIM S J, EOM T G, SEO M, JEONG Y G. Effects of para- or meta-aromatic amide units on the microstructure, thermal, mechanical, rheological, and dielectric properties of thermotropic liquid crystalline poly(ester amide)s [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2024, 225(5): 2300354.
- [23] CHENG Q, PENG T, SHI C, TANG Q, XIONG S, YANG M, WANG L, WANG H. Synthesis and polymerization kinetics of bio-based liquid crystal polyesters based on plant-derived phenolic acid [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2024, 204: 106022.
- [24] SINTA R, GAUDIANA R A, MINNS R A, ROGERS H G. Para-linked, aromatic, thermotropic polyesters with low mesophase temperatures [J]. *Macromolecules*, 1987, 20(10): 2374-2382.
- [25] BALLAUFF M, SCHMIDT G F. Rigid rod polymers having flexible side chains: 3. Structural investigations on a novel layered mesophase formed by thermotropic poly(1, 4-phenylene-2, 5-dialkoxy terephthalate)s [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 147(1): 163-177.
- [26] 夏于旻, 何伯昂, 刘卫, 徐忠涛, 董世航, 万海, 黄铄涵, 王燕萍, 倪建华, 王依民. 一种 I 型耐热液晶聚芳酯及其制备方法: CN, 118420889A [P]. 2024-05-24.
- XIA Y M, HE B A, LIU W, XU Z T, DONG S H, WAN H, HUANG S H, WANG Y P, NI J H, WANG Y M. A type I heat-resistant liquid crystalline polyarylate and its preparation method: CN, 118420889A [P]. 2024-05-24.
- [27] ABRAHAM R J, COOPER M A. The use of chemical shift calculations in the conformational analysis of substituted benzenes [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(14): 5382-5394.
- [28] PAN Z, GAO S, ZHAO Y, LIAO B, CUI Y, GUO J, PANG H. Processability-enhanced aromatic thermotropic liquid crystalline copolyesters via the introduction of the unsymmetrical units [J]. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140(13): e53659.
- [29] WIBERG G, GEDDE U W. Melting and recrystallization of a thermotropic liquid crystalline copolyester [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 319(1): 123-129.
- [30] GAO S, PAN Z, BEI H, ZHAO Y, WU L, LIAO B, PANG H. Synthesis of a polyester with a liquid crystalline silsesquioxane-contained backbone Chain [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106624.
- [31] 吕荣盛, 高欣逸, 蒋杰, 赵世成, 赵玲, 奚桢浩. 1, 8-辛二酸改性热致液晶共聚酯的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(1): 69-76.

- LYU R S, GAO X Y, JIANG J, ZHAO S C, ZHAO L, XI Z H. Preparation and properties of 1, 8-octanedioic acid modified thermotropic liquid crystalline copolyesters [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(1): 69-76.
- [32] JOSEPH E, WILKES G L, BAIRD D G. Effect of thermal history on the morphology of thermotropic liquid crystalline copolyesters based on PET and PHB [J]. *Polymer*, 1985, 26(5): 689-703.
- [33] GUAN Q, DENG X, ZHANG H, ZHONG S, LIU P, ZHUANG Y, HU X, YAO M, NEISIANY R E, YOU Z. Intrinsic flame retarding and non-dripping liquid crystal polyethylene terephthalate copolyesters for fire safety system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139329.
- [34] AGUILERA C, RINGSDORF H. Thermotropic polyesters with mesogenic groups based on substituted hydroquinone units and highly flexible siloxan spacer in the main chain [J]. *Polymer Bulletin*, 1984, 12(1): 93-98.
- [35] LANGELAAN H C, DE BOER A P. Crystallization of thermotropic liquid crystalline HBA/HNA copolymers [J]. *Polymer*, 1996, 37(25): 5667-5680.
- [36] DIAN D, JANKE A, SCHICK C, ANDROSCH R. Morphology of α -crystals of poly (butylene 2, 6-naphthalate) crystallized via a liquid crystalline mesophase according to Ostwald's rule of stages [J]. *Polymer*, 2020, 194: 122404.
- [37] YONETAKE K, TAKAHASHI A, MASUKO T, MUROUCHI S, KOBAYASHI T. Structures of wholly aromatic copolyesters composed of 4-hydroxybenzoic acid, biphenol and terephthalic acid: 1. Effects of copolymer composition on thermal properties [J]. *Polymer*, 1995, 36(21): 4061-4067.
- [38] TAKASUKA S, TAKAHASHI K, TAKAHASHI T. Characterization and mechanical strength of wholly aromatic liquid crystalline polymers with low melting point [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2022, 27(1): 43-51.
- [39] ROMO-URIBE A, MARANZANO B J. On the structure and thermo-mechanical properties of a thermotropic liquid crystalline copolyester amide [J]. *Polymer*, 2024, 301: 127026.
- [40] KAITO A, KYOTANI M, NAKAYAMA K. Effects of annealing on the structure formation in a thermotropic liquid crystalline copolyester [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(4): 1035-1040.
- [41] ROMO-URIBE A, REYES-MAYER A, RODRIGUEZ M C, SARMIENTO-BUSTOS E. On the influence of thermal annealing on molecular relaxations and structure in thermotropic liquid crystalline polymer [J]. *Polymer*, 2022, 240: 124506.
- [42] JIANG H, YANG C Y, TU D, ZHONG Y, CHEN Z, HUANG W, FENG L W, SUN H, MÜLLER C, FACCHETTI A, WANG H, FABIANO S, WANG G. Shear-enhanced liquid-crystal spinning of conjugated polymer fibers [J]. *National Science Review*, 2025, 12(10): nwa331.
- [43] WANG Z, MA Z, LI L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-1517.
- [44] ZHAO Z, WU X, LIN Y, MCLEAN J. Morphological studies of bisphenol series thermotropic liquid crystalline wholly aromatic copolyesters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52(11): 1529-1537.
- [45] LIN Y G, WINTER H H. High-temperature recrystallization and rheology of a thermotropic liquid crystalline polymer [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(10): 2877-2882.
- [46] ROMO-URIBE A. Sequence segregation in the melt and viscoelasticity of thermotropic liquid crystalline polymer: A rheo-X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2021, 213: 123315.
- [47] SALAHSHOOR-KORDESTANI S, HANNA S, WINDLE A H. The role of crystallinity in the deformation of main-chain liquid-crystalline copolyesters [J]. *Polymer*, 2000, 41(17): 6619-6626.
- [48] YANG P, WU Y, WANG K, LU S, ZHANG Y, WAN J, WU K, SHI J. Enhanced intrinsic thermal conductivity of liquid crystalline polyester through monomer structure optimization in main chains [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(19): 9601-9610.
- [49] YANG P, WU Y, WANG K, YANG H, WAN J, WU K, HONG P, SHI J. Enhanced intrinsic thermal conductivity of liquid crystalline polyester dispersed films through hydrogen bond interaction [J]. *Polymer*, 2024, 309: 127423.
- [50] ZHONG X, RUAN K, GU J. Enhanced thermal conductivities of liquid crystal polyesters from controlled structure of molecular chains by introducing different dicarboxylic acid monomers [J]. *Research*, 2022, 2022: 9805686.
- [51] ZHANG S Y, FU T, GONG Y, GUO D M, WANG X L, WANG Y Z. Design and synthesis of liquid crystal copolyesters with high-frequency low dielectric loss and inherent flame retardancy [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(5): 107615.
- [52] BOERSMA A, VAN TURNHOUT J, WÜBBENHORST M. Dielectric characterization of a thermotropic liquid crystalline copolyesteramide: 2. Orientation and crystallinity [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(21): 7461-7466.
- [53] WEI P, LI J, YAN J, LI J, ZHANG J, LIU Y, LI W, XIA Y, WANG Y. Preparation and properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester fibers with excellent flame retardance and mechanical property [J]. *European Polymer Journal*, 2024, 218: 113339.

(责任编辑: 王吉晶)