

聚芳酯类热致液晶聚合物的研究进展

李山, 陈宏, 郭金宝

引用本文:

李山,陈宏,郭金宝. 聚芳酯类热致液晶聚合物的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2022, 37(2): 138–155.

LI Shan, CHEN Hong, GUO Jin-bao. Research progress of polyarylate thermotropic liquid crystal polymers[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 138–155.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0296>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

室温显示胆甾相的侧链液晶聚合物的合成与表征

Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymers displaying cholesteric phase at room temperature

液晶与显示. 2020, 35(6): 524–530 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20203506.0524>

2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基含氮杂环液晶合成与性能研究

Synthesis and properties of 2-n-alkyl-5-(4-n-alkoxy)phenyl nitrogen aromatic ring compounds used as liquid crystal

液晶与显示. 2018, 33(9): 725–733 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0725>

基于聚合物稳定液晶的智能调光膜研究进展

Research progress of smart windows based on polymer stabilized liquid crystals

液晶与显示. 2021, 36(9): 1225–1238 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0101>

盘状苯并菲丙烯酸酯中间体的合成与液晶相行为研究

Synthesis and liquid crystalline phase behavior investigation of triphenylene acrylate intermediates

液晶与显示. 2017, 32(6): 424–432 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173206.0424>

聚合物墙表面组成的调控及其对聚合物墙液晶器件光电性能的影响

Modulation of surface composition of polymer walls and its effect on optoelectronic properties of polymer wall liquid crystal device

液晶与显示. 2021, 36(9): 1247–1254 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0068>

文章编号:1007-2780(2022)02-0138-18

聚芳酯类热致液晶聚合物的研究进展

李 山^{1,2}, 陈 宏^{1,2}, 郭金宝^{1,2*}

(1. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;
2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:热致液晶聚芳酯(Thermotropic Liquid Crystalline Polyarylate, TLCP)是一类重要的热致液晶聚合物,具有优异的力学性能、良好的热稳定性、稳定的介电性能和灵活的可加工性等诸多优点。随着绿色化学和信息化时代的到来,TLCP 将占据越来越广阔的市场。本文从聚合物制备、结构与性能以及工程应用的角度简要总结了 TLCP 的近期研究进展。首先,介绍了 TLCP 的合成方法,并针对 TLCP 在加工过程中出现的熔融温度高、熔体黏度大等缺点,从分子设计的角度详细讨论了主要的优化策略。其次,介绍了一些代表性的商品化 TLCP,进一步从薄膜和纤维两类应用形态阐述了 TLCP 的加工工艺。最后,简要介绍了这类材料的主要应用领域。

关键词:聚芳酯;热致液晶聚合物;熔融缩聚;高性能纤维;5G 天线

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0296

Research progress of polyarylate thermotropic liquid crystal polymers

LI Shan^{1,2}, CHEN Hong^{1,2}, GUO Jin-bao^{1,2*}

(1. *Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*
2. *College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: Thermotropic liquid crystalline polyarylate (TLCP) is an essential type of thermotropic liquid crystal polymers which exhibit excellent mechanical properties, good thermal stability, stable dielectric properties and flexibility in processing. With the advent of information age and ever-growing demand for green chemistry, TLCP will occupy an increasingly broad market. From the perspective of polymer synthesis, structure and performances, engineering applications, this review summarizes the recent research progress of TLCP. To begin, the TLCP synthesis methods are described. From the standpoint of molecular design, the primary optimization solutions are described in detail in relation to the disadvantages of TLCP during processing, such as high melt temperature and high melt viscosity. Second, some commercialized TLCPs are introduced, further both the film and fiber variants of TLCP

收稿日期:2021-11-22;修订日期:2021-12-03.

基金项目:国家自然科学基金(No.51773009, No.52073017)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51773009, No.52073017)

* 通信联系人, E-mail: guojb@mail.buct.edu.cn

processing are covered. Finally, the main application areas of TLCP are briefly discussed.

Key words: polyarylate; thermotropic liquid crystal polymer; melt polycondensation; high-performance fiber; 5G antenna

1 引 言

液晶聚合物是 20 世纪 70 年代开发出的一类具有特殊性能的高分子聚合物。高分子量和介晶基元的有序排列赋予了液晶聚合物独特的物理与力学性能。液晶聚合物种类繁多,依据液晶基元在分子链中的位置,可将液晶聚合物分为:主链型、侧链型以及甲壳型液晶聚合物^[1-2]。

主链型液晶聚合物可根据液晶形成条件进一步分为溶致型液晶和热致型液晶。常见的溶致液晶是指加入溶剂而表现液晶态的物质。热致液晶则是依靠升高温度,在某一温度范围内呈现液晶相的聚合物^[3]。

热致液晶聚芳酯(Thermotropic Liquid Crystalline Polyarylate, TLCP)是一类重要的热致液晶聚合物,它具有高强度、高模量、高耐化学腐蚀性、良好的尺寸稳定性、自阻燃常数等^[4-6]优点。其高频状态下的介电常数较低,还具有优异的耐辐射性能和对微波良好的透明性^[7-8]。TLCP 优异的综合性能使其在体育用品、电子电器、汽车制造、航空航天等领域大放异彩^[9]。同时,为了弥补 TLCP 加工温度过高、熔体黏度大、相容性差、价格相对较贵等问题,科学家们也在不断尝试新的单体、调整共聚体系、共混改性以及改进生产工艺等^[10-12]。近年来,随着信息技术的快速发展,TLCP 在一些新的应用领域也开始崭露头角,比如 5G 天线基板的应用。

本文总结了 TLCP 的聚合方法,分析了近年来报道的 TLCP 的分子设计及结构优化策略。结合商品化的 TLCP 的现状,阐述了 TLCP 薄膜和纤维两种形态的加工方法及近期应用进展。最后,对 TLCP 的发展趋势做了一定的展望。

2 TLCP 的聚合方法及分子设计

2.1 聚合方法

TLCP 通常由缩聚反应来合成。单体是双官能团化合物,缩聚后产生小分子。由于芳香族主

链具有较大的刚性和不溶性,芳香二元醇中羟基的亲核性较低,不能采用直接的熔融酯化反应路线,须把芳族羟基或者芳族羧基活化后再进行聚合。改进的方法是先制备分子量较小的低聚物,然后进行固相聚合,再缩聚形成高分子量液晶芳香族聚酯(图 1)^[13-16]。

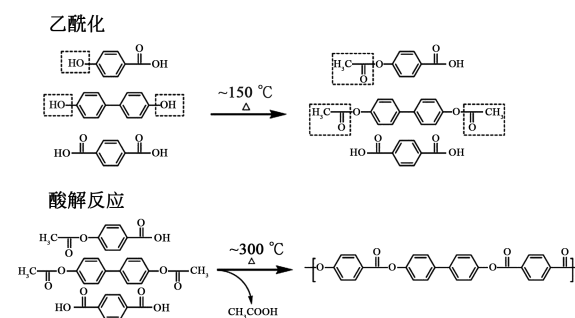


图 1 标准的 TLCP 聚合过程

Fig.1 Standard TLCP polymerization process

工业化生产中常用方法分为熔融缩聚和溶液缩聚。

(1) 熔融缩聚法。使用这种方法合成 TLCP 时,一般要求高温真空条件,适用于乙酰化、苯甲酰化和三甲基硅氧化的单体^[17-18]。但在高温真空条件下,酰化或硅氧化单体由于沸点较低而较易逸出造成单体摩尔比不等,故在聚合时需使这些单体略微过量。若在正丁基锡酸等周期表 IV 或 V 族金属有机化合物催化剂的催化下,羟基酸单体或二元酚与二元酸可直接通过熔融缩聚制成 TLCP。这类催化剂价格虽高,但其用量较少,也省去了单体乙酰化过程,进而降低成本,提高了生产效率。熔融缩聚法需要较高的真空度,且需聚合较长时间,一般要求在 130 Pa 以下真空度和 5 h 以上反应时间。该法难以制备具有指定序列分布的共聚酯,但生产能力大,共聚物质量较好,且无需回收溶剂,易于实现自动化加工规模,现已广泛应用于工业生产中。

(2) 溶液缩聚法。与熔融缩聚相比,溶液缩聚的基本特点是溶剂的存在。溶剂通过改变单体活性直接影响聚合速率,如增加溶剂的极性一般可以提高反应速率,提高分子量;另一方面,溶剂

与单体可能会发生副反应,破坏单体的摩尔比,使产物的分子量下降,影响产品质量和成本。Higashi 等人利用吡啶作为溶剂,三聚氯化磷腈(PNC)作为缩合剂,使对羟基苯甲酸(HBA)或其衍生物在 120 °C 缩合,可得到聚酯产物。相同体系,加入少量氯化锂,可使对苯二甲酸和对苯二酚或其衍生物更加容易进行缩聚。因为溶剂缩聚法需要脱去小分子溶剂,过程繁琐,所以目前工业上使用更多的还是熔融缩聚法。

2.2 分子设计与结构优化

尽管 TLCP 具有较好的加工性能,但是在熔融聚合时,反应后期的温度和熔体黏度都趋于变得很高。前者会导致聚合物降解和着色,而后者会使从反应器中排出聚合物更加困难。着色和摩尔质量的降低不利于聚合物性能的提高。显然,要想改变反应后期温度过高、体系黏度过大的情况,就应当在保证分子链刚性的同时,适当降低聚合物分子的熔点。就刚性链分子说来,在熔融过程中,取向和构象对于熔化熵 ΔS 的贡献都较小,因此总的熔融熵值也较小,而熔点 T_m 由式(1)决定:

$$T_m = \Delta H / \Delta S, \quad (1)$$

式中, ΔH 是晶体到熔体的焓变, ΔS 是相应的熵变。可见焓变 ΔH 的减少和熵变 ΔS 的增加都会降低熔点 T_m 。

从分子设计角度出发,欲在低于分解温度的条件下得到稳定的液晶相,应设法降低聚合产物的熔点。如图 2 所示,最常用的方法包括:引入柔性结构单元、引入异种刚性成分、引入“侧步结构”,引入取代基和引入扭结基团等^[19]。

2.2.1 引入柔性结构单元

引入柔性结构单元进行改性是提高聚合物熔体加工性能的一个重要途径^[20-22],其对 TLCP 热性能的影响已经得到了广泛的研究。柔性链段的引入一方面可以促进聚合物链的运动;另一方面单体的随机分布会增加聚合物链的无序度,这些都会降低聚合物的熔融温度(表 1)^[23-27]。

亚甲基柔性链对液晶聚合物的影响具有一定的规律。Rober 课题组^[28]发现了一种奇偶效应:在引入亚甲基数量相差不大时,具有偶数亚甲基单元的聚合物的相转变温度高于具有奇数亚甲基

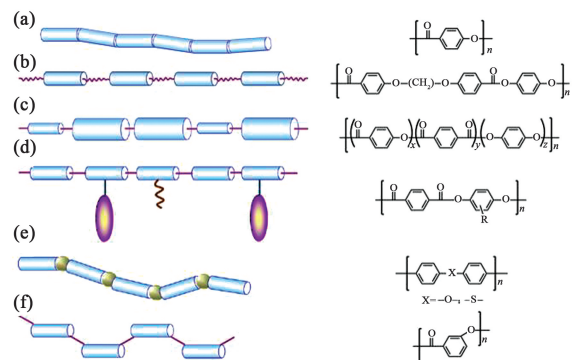


图 2 (a)完全刚性链;(b)引入柔性结构单元;(c)引入异种刚性成分;(d)引入取代基;(e)引入扭结基团;(f)引入侧步基团^[19]。

Fig.2 (a) Completely rigid chain; (b) Introduction of flexible fragments (spacers) into the rigid-rod backbone; (c) Introduction of mesogenic fragments of different shape and size; (d) Introduction of lateral voluminous substituents or aliphatic chains in random fashion; (e) Introduction of hinges groups; (f) Introduction of kink fragments^[19]. Copyright 2012, Elsevier.

表 1 含有柔性结构单元的 TLCP

Tab.1 TLCP with flexible spacers

含有柔性链的 TLCP	参考文献
	[28]
	[29]
	[30]

单元的同系列聚合物。产生这种现象的主要原因是奇数个柔性链使得主链发生了一定的偏转,而偶数个柔性链反而使得主链结构更加线形。

2015 年, Nayaku Chavan 课题组^[29]以双(4-羟基苯甲酰氧基)-2 甲基-1, 4-苯(BHBOMB)和脂肪族丙二酸氯化物为原料,合成了一系列热致液晶聚酯,并对其表征。研究表明,这些聚酯具有很高的中间相稳定性(>100 °C)。中间相的稳定性随亚甲基单位的增加而有规律地降低。

2017 年, Nayaku Chavan^[30]课题组用氯取代

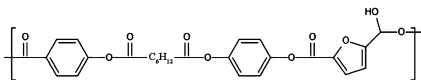
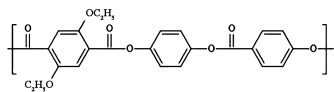
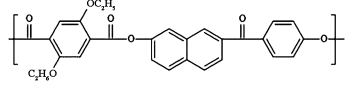
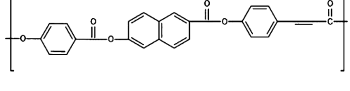
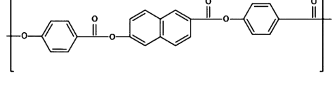
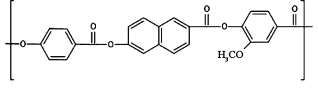
了 BHBOMB 中的甲基,得到 BHBOCB。随着柔性间隔基长度的增加,新共聚体系的液晶转变温度也出现了奇偶波动。另一方面,取代基对中间相的相稳定性也有重要影响,以 BHBOCB 为单体的液晶聚酯的中间相稳定性在 120 °C 以上。出现这种现象的原因是,氯代对苯二酚的电离常数是未取代对苯二酚的数倍,它允许一部分负电荷由自身的氧携带,从而极大地稳定了酚氧离子。由于这一效应,液晶相的熔融转变减少,但各向同性温度不受影响。简而言之,氯对苯二酚型聚酯的结晶-液晶转变温度低于甲基和未取代对苯二酚型聚酯。

2.2.2 引入异种刚性成分

高分子链中引入不同长度的介晶基团是扰乱聚合物链结构的一种有效方法。无规共聚破坏了分子链的有序结构,进而降低了熔点,介晶基团的存在不会影响液晶态的形成^[31-34]。商业化的 Vectra A 系列以及 Xydar 系列就是基于此方法改性的。常用的共聚单体是多核芳香族化合物,如呋喃^[34]、萘基^[33,35]、联苯^[36-37](表 2)。因为芳环上的多个键在能量上比单个 σ 键更强,所以基于这些共聚单体的聚合物的热稳定性可能相当高。

表 2 含有异种刚性成分的 TLCP

Tab.2 TLCP with different mesogen

含有异种刚性基团的 TLCP	参考文献
	[37]
	[38]
	[38]
	[39]
	[39]
	[39]

Gi Tae Park 等人^[37]比较了 HQ 与 2,7-二羟基萘(DHN)对 TLCP 的影响。实验结果表明,在组分含量不变的情况下,含 DHN 的共聚物具有更好的热性能。

Sanjay Rastogi 课题组^[38]将 2,5-呋喃二甲酸(2,5-FDCA)、香草酸(VA)等生物基单体引入 TLCP 中。结果表明,2,5-FDCA 基团的加入促进了块状共聚物的形成,而 VA 基团的加入有助于减少块状共聚物的形成。将二者以适当的比例混入后可以得到高芳香含量的非块状 TLCP,大幅提升了聚合物的力学性能和热稳定性。

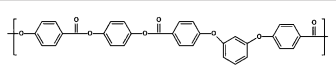
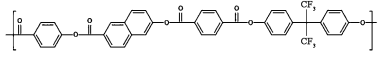
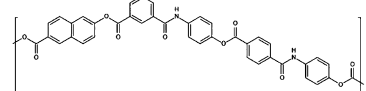
王依民课题组^[39]研究了引入 AB 型单体(香草酸(VA)、4-羟基苯乙酸(HPA)和 4-羟基肉桂酸(HCA)对二元无规共聚物聚(HBA/HNA)的影响。研究表明,在摩尔分数为 5% 的 HBA 被取代后,三元共聚酯的熔融温度明显低于共聚酯,纤维形成能力明显优于共聚酯。

2.2.3 引入扭结基团

在聚芳酯中通过邻位或间位的官能团引入扭曲几何结构会破坏规则晶格的形成^[40-43],并且对液晶相有一定的影响。在聚合物中加入扭结基团会改变它们的构象特征,有助于增加链的柔韧性^[44]。此外,当这些单元达到一定含量时,聚合物的液晶相消失^[45-46]。常用的扭结基团有:双酚类单体^[47]、1,3-二取代的亚苯基单元(如间苯二甲酸,间苯二酚等)、萘甲酸(表 3)^[48-49]。

表 3 含有扭结基团的 TLCP

Tab.3 TLCP with hinges groups

含有扭结基团的 TLCP	参考文献
	[44]
	[51]
	[52]

徐建军课题组^[43]为了改善 HBA 的加工性能,以对乙酰氧基苯甲酸、1,4-二乙酰氧基苯和 1,3-双(4'-羧苯氧基)苯为原料,通过熔融酯交换反应合成了含间芳醚单元的液晶共聚芳酯。实

验数据表明,随着芳醚单元含量的增加,共聚物的结晶和熔融温度降低,结晶能力下降。芳基醚的引入在一定程度上抑制了液晶结构的形成,使热稳定性有所降低。

王依民课题组^[50]在传统 Vectra B 液晶聚酯中引入六氟代双酚 A(BPAF)。BPAF 的弯曲结构使得液晶聚酯的熔融温度显著降低,玻璃化转变温度迅速升高。与未改性 Vectra B 相比,含有 BPAF 的共聚物具有较低的加工温度和较高的上限应用温度。

Christopher J. Ellison 课题组^[51]在 Vectra A950 引入亚磷酸三苯酯(TPP)。TPP 所带的官能团最多可以与 3 个聚合物链端反应,大大增强了聚合物的流变性能。广角 X 射线衍射和偏光显微镜分析进一步证实,与 TPP 偶联对聚合物的微观结构、熔融/结晶行为和液晶相没有影响。

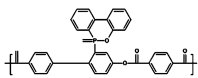
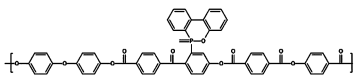
Quang^[52]等人研究了间苯二甲酸(IPA)和对苯二甲酸(TPA)对液晶共聚物熔点的影响。他们将二者和 6-羟基-2 萘甲酸(HNA),4-氨基苯酚(AP)共聚。DSC 以及偏光显微镜表明,这种共聚物的相转变温度在 260 °C 左右。从分子结构上可以清楚地看到主链发生了一定的偏移。正是这种偏移结构使得分子链排布不再规整,从而熔点减低,并且这种锯齿状的结构仍保持了一定的有序性,从而液晶相得以保留。相比于直接引入异种刚性基团,这种引入扭结基团的方式更能保留聚合物的力学性能。

2.2.4 引入侧基

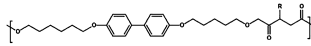
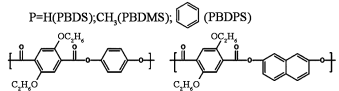
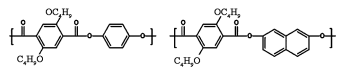
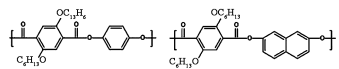
对于结构规整的 TLCP 而言,在苯环内引入取代基形成不对称取代单体是降低熔点和黏度行之有效的方法。侧基的引入有效地增加了链间距离,减小了链间相互作用力,降低了分子链的堆积密度^[53](表 4)。

表 4 含有侧基的 TLCP

Tab.4 TLCP with lateral base

含有侧基的 TLCP	参考文献
	[56]
	[56]

续表

含有侧基的 TLCP	参考文献
	[57]
$P=H(PBDS), CH_3(PBDS), \text{Ph}(PBDPS)$ 	[58]
	[58]
	[58]

将含磷杂环引入 TLCP 中不但可以降低共聚物的熔融温度,还可以增强 TLCP 的阻燃性能^[54-55]。王玉忠课题组^[56]研究了 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物(ODOPB)对 TLCP 的影响。共聚物的 DSC 和 XRD 结果表明。含磷杂环的引入不影响液晶相的形成。尽管 ODOPB 中的 P—O 键不如普通的 C—C 键稳定,但由于 ODOPB 链段的强极性和共轭结构,所有共聚酯的 5% 失重温度都在 375 °C 以上。由于含磷基团的引入,共聚酯的成炭率随 ODOPB 段含量的增加而逐渐增加。

王玉忠课题组^[57]以 4,4-双(6-羟基己氧基)联苯(BHHBP)和不同取代基的丁二酸为原料,通过缩聚反应合成了一系列 TLCP,命名为聚 4,4-双(6-羟基己氧基)(6-羟基己氧基)联苯琥珀酸酯(PBDS),聚 4,4-双(6-羟基己氧基)(6-羟基己氧基)联苯基甲基琥珀酸酯(PBDSM)和聚 4,4-双(6-羟基己氧基)(6-羟基己氧基)联苯基琥珀酸酯(PBDPS)。三种聚酯均表现出良好的热稳定性,其热分解温度均高于 370 °C。实验数据表明,3 种聚酯均为近晶相,随着侧基尺寸的增大,近晶相的间距增大。

Gi Tae Park 等人^[58]将不同侧基长度的对苯二甲酸二酯与 HQ 或 2,6-萘二醇(Naph)共聚,研究了不同长度的烷基侧链引入对聚合物热性能的影响。实验结果表明,合成的所有聚合物均为向列型液晶,线性和刚性芳族酯足以诱导液晶相形成。聚合物的热性能和结晶度随着对苯二甲酸二酯部分中烷氧侧基长度的增加而降低。烷氧取代

基破坏了分子链的规整性,降低了结晶度和熔融温度。此外,由于萘环的存在,在二烷氧侧基长度相同的情况下,Naph 系列 TLCP 的热性能、液晶相结构和结晶度均优于 HQ 系列 TLCP。

2.2.5 热固性 TLCP

通过在共聚物中引入一定量的封端基团,可以制备出热固性的 TLCP。含有封端基团的液晶低聚物具有较低的熔融温度和熔体黏度,具有更好的加工性能^[59-61]。

Gavrin^[62]等人研究了具有不同的活性官能团封端基的液晶低聚物,他们用乙炔和苯乙炔基部分官能化了液晶单体,并观察到加热后的低黏度向列相熔体。然而,交联的热固性材料的机械和物理性能非常有限。

2006 年,Dingemans 课题组^[63]报道了一种以 HBA 和 HNA 构建的新型苯乙炔基封端的液晶低聚物。实验数据表明,在前期聚合过程中,苯乙炔封端基处于潜伏状态,不参与单体的链增长聚合反应,但其可以通过后续高温处理进行扩链和交联反应,从而形成液晶交联网络。后续的反应不会干扰液晶相的形成。低聚物都表现出较低的熔体黏度,固化后的聚合物表现出高的热稳定性,合成路线如图 3 所示。

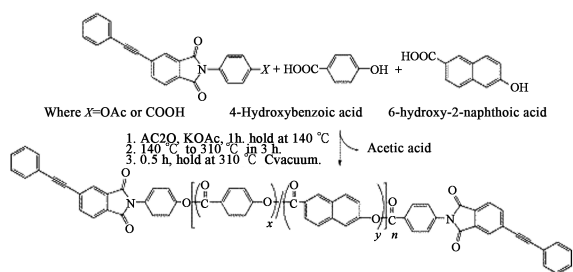


图 3 苯乙炔基活性端基液晶低聚物的熔融聚合路线^[63]

Fig.3 Melt polymerization route of liquid crystal oligomers with phenylethynyl active end groups^[63]. Copyright 2006, American Chemical Society.

他们的研究发现具有一定的实际意义,使用此活性低聚物的概念对当前 TLCP 配方进行修饰,通过改变活性低聚物的分子量或主链单体的比例,可以得到不同的加工、机械及热物理性能,这使其可以适应不同的应用环境。2008 年,他们以 TA 和 HQ 为骨架构建了新型苯乙炔基封端体系^[64],并通过引入第三共聚单元对 TA/HQ 骨

架进行改性,得到了具有优异的物理和热机械性能的热固性液晶材料。随后,他们在三嵌段组分 HBA/HQ/IA 中使用苯乙炔基封端^[65],得到了液晶低聚物,低聚物在聚合后表现出高的玻璃化转变温度和高储能模量。部分低聚物熔体黏度较低,改善了纤维增强复合材料的加工性能,这使得热固性液晶胶黏剂成为高温胶黏剂应用的优秀候选产品。2011 年,他们通过简单的树脂注入技术,将三嵌段苯乙炔封端低聚物与碳纤维复合^[66],该复合材料具有优异的室温拉伸性能,拉伸强度为 696 MPa,拉伸模量为 57 MPa。高的面内剪切模量(154 MPa)证明了碳纤维与聚合物基体之间良好的界面结合强度。

2016 年,Dingemans 课题组^[67]通过引入苯乙炔基封端基团,使用熔融缩聚一锅法制备了全芳香族(AB)_n型多嵌段共聚酯酰胺。新合成的聚酰胺多嵌段共聚物基于无规液晶共聚酯 Vectra A950 结构改性而来。通过引入少量活性 N-(3'-羟苯基)三苯甲酰亚胺(IM)逐渐替代 HBA,可以制备出具有两个不同 T_g 的(AB)_n型多嵌段共聚物。动态机械热分析结果证实了(AB)_n型多嵌段共聚物的形成,且交联只存在于 HBA/IM 嵌段(嵌段 B)中。所有的液晶共聚物和活性低聚物都拥有稳定的向列相熔体和良好的可加工性。

同年,Dingemans 课题组将此新的嵌段共聚物设计应用于高温(≥250 °C)单组分形状记忆聚合物中^[68]。合成了具有两个不同 T_g 的热塑性(AB)_n多嵌段共聚物薄膜,分别为 T_{g,A} ~ 126 °C 和 T_{g,B} ~ 242 °C,并且在 T_{g,A} 和 T_{g,B} 上有两个清晰的橡胶平台,让其可以完成三重形状记忆行为,包括高温可调三重形状记忆和具有大扭转角的一步可逆形状记忆(图 4)。

在尝试引入酰亚胺基团 IM 后,他们又对商业化的液晶聚合物进行热固性改性^[69]。作者通过引入更多的酰胺单元(AAP)来改善热机械性能,通过引入苯乙炔端基封端基团来控制 T_m 以及改善其熔体加工性能。流变学实验表明,苯乙炔基端基大大拓宽中间相的温域。实验结果表明,新型的热固性 TLCP 具有更好的力学性能、热稳定性和玻璃化温度(191 °C)。

2018 年,顾媛娟课题组^[70]采用一种新的直接酯化溶液聚合方法,在中低温(120 °C)下合成了新型热固性液晶聚合物。他们将扭曲结构的酰

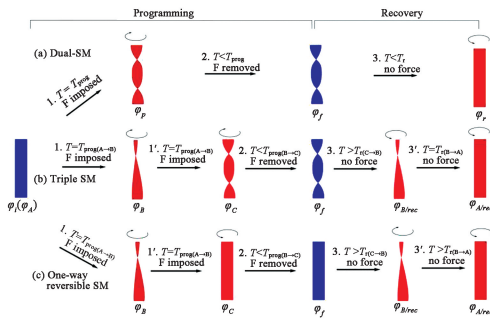


图 4 使用流变仪在扭转控制模式下进行的 SM 实验的示意图。(a) 双重 SM 行为；(b) 三重 SM 行为；(c) 单向可逆 SM 行为。样品在 90° 和 180° 之间扭转^[68]。

Fig.4 Schematic illustration of the SM experiments performed using a rheometer in torsion-controlled mode. (a) Dual SM. (b) Triple SM. (c) One-way reversible SM. Samples were twisted between 90° and 180° ^[68]. Copyright 2017, American Chemical Society.

亚胺单体同 HNA 和 HBA 共聚,并引入 3-乙炔基苯胺(3-EA)活性封端基团。合成的低聚物具有熔融黏度低、在溶剂中溶解性好等良好的加工特性,且其固化样品还具有较高的玻璃化转变温度($T_g=192^\circ\text{C}$ 和 225°C)和高的储能模量。

3 商品化的 TLCP 及加工方法

3.1 商品化的 TLCP

目前商业化的 TLCP 依据热变形温度(HDT)不同,可分为 3 类: I 型(250°C 以上)、II 型($180\sim 250^\circ\text{C}$)、III 型($100\sim 200^\circ\text{C}$) (表 5)。1970 年,美国 Carborundum 公司的 Conomy J 和 Cottis S 研究了对羟基苯甲酸(HBA)、对苯二酚(HQ)和不同比例的邻苯二甲酸(对苯二甲酸或间苯二甲酸,TPA 或 IPA)的共聚行为,并于 1972 年进行商业化生产(商标为 EKKcel)。1984 年,美国 Dartco 公司获得了 Carborundum 的生产许可证。通过将体系中的 HQ 换为联苯二酚(BP),推出了以 Xydar 命名的 LCP 工业化产品,得到了市场的认可。Xydar 是 TLCP 的典型代表,具有较高热变形温度(I 型)。

1977 年 Gordon、Calundann 将 HBA 和 6-羟基-2-萘甲酸(HNA)熔融聚合得到 TLCP。美国 Celanese 公司在此基础上继续研究,生产出

Vectra 系列产品。不久,日本可乐丽公司引进该产品,并在 1990 年实现了 Vectra 的工业化。

表 5 商业化 TLCP

Tab.5 Commercial TLCP

化学结构	热变形温度/ $^\circ\text{C}$	商品代号
	250~350	Xydar®
	240	Zenite
	180~250	Vectra® A950
	180~250	Vectra® B950
	180~250	Vectra® RD501
	<210	Rodrum®

Celanese 公司与可乐丽公司在 Vectra 基础上研制了 Vectran。近年来,可乐丽公司针对不同使用场景,通过添加助剂的方式开发出不同类型的 Vectran 材料。在该 HBA/HNA 结构中,芳环为刚性段,酯基为柔性段,此外 HNA 中萘环的侧步结构,降低了链段的规整性。其热变形温度在 $180\sim 260^\circ\text{C}$,属于 II 型 TLCP。

1976 年 Eatman-Kodak 公司的 Jackson W J Jr 和 Kufnss H F 制备了 HBA/PET 组成为 60/40 的 TLCP,商品代号为 X-7G。由于其反应体系不均一、相分离结构和热性能较差,不能大规模生产。1986 年日本 Unitika 公司引进了 Eatman-Kodak 的技术改进了生产工艺,开始生产以 Rodrun 为牌号的产品。Rodrun 主链上含有乙二醇形成的酯基,增加了分子链的柔韧性,降低了玻璃化转变温度(T_g),因此它具有较低的热变形温度(III 型)。

国内来看,早期复旦大学的程丹等人通过固态缩合的方法合成了一种四元液晶共聚物^[71],他们研究了固态聚合反应时间以及温度对共聚物性能的影响并确定了最佳工艺条件。不久,上海科谷化工产品制造有限公司依托其技术,生产出 KG300 的产品。2007 年,上海普利特复合材料股份有限公司收购上海科谷化工产品制造有限公司,实现了液晶共聚物的小批量生产。广东金发科技股份有

限公司自 2009 年开始自主研发 TLCP,目前已具备热致液晶聚合物薄膜专用树脂的生产能力。深圳市沃特新材料股份有限公司 2014 年收购三星精密化学公司 TLCP 业务,并从 2015 年底重新开始了 TLCP 的商业化生产,是少数可以连续法生产 I 型、II 型、III 型热致液晶聚合物的企业。近期,东华大学与宁波海格拉新材料科技有限公司合作,研发出自主品牌“优科俐”TLCP 产品^[72]。

3.2 TLCP 的加工方法

3.2.1 薄膜的加工

TLCP 薄膜具有良好的挠曲性和介电性能,可满足电子产品小型化的趋势,已成为电子衬底的候选材料。为了保持液晶聚酯基板的上述优良热电性能,研究人员在液晶基板的加工和改性方面进行了不断的探索。传统薄膜加工多采取单轴定向拉伸,单轴挤压的 TLCP 薄膜具有各向异性,甚至可以使其纵向力学性能比横向力学性能高出一个数量级。高度各向异性的撕裂和冲击行为使得传统的 TLCP 加工工艺无法生产出适合电子封装应用的产品。Foster Miller^[73-74]发明了一种加工专利,只需改变加工参数,就可以控制原纤 TLCP 的取向,甚至可以将 TLCP 调整为各向同性。他们设计了一种具有套圈结构的模具,可以生产取向可控的片材和薄膜。挤出过程中旋转剪切和拉伸流动的组合使 TLCP 分子定向。与传统的单轴取向薄膜相比,这种受控的双轴取向是通过创新的反向旋转模具实现的,该模具将 TLCP 分子沿着单层内的两个不同轴对齐。图 5

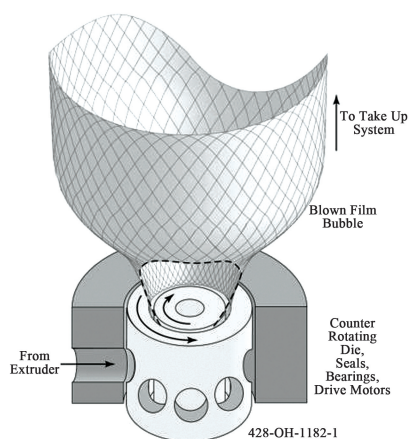


图 5 使用对转模具实现双轴定向^[73]

Fig.5 Biaxial orientation is achieved using the counter rotating die^[73]. Copyright2017, Elsevier.

显示了如何利用反向旋转的圆形模头实现双向取向,该模具利用 TLCP 在剪切流动中利用横向剪切产生横向取向的倾向进行自对准。一系列工艺参数(包括转速、吹气比和拉伸速率)可用于控制薄膜取向速率,进而控制薄膜的临界性能,如热膨胀系数(CTE)、拉伸强度和拉伸模量。

3.2.2 纤维的加工

TLCP 纤维是目前市面上可买到的几种高性能纤维之一^[75]。TLCP 纤维的加工技术不同于许多普通的高性能纤维材料。常见的高性能纤维材料,如芳纶纤维,需要在强酸环境中纺丝。当分子量达到一定水平时,它就会出现在溶液中。在这个过程中,需要大量的强酸,这将对操作安全和周围环境产生一些负面影响。在 TLCP 纤维的加工中,可以直接采用传统的熔融纺丝工艺(图 6)。TLCP 材料加热、熔化并从喷嘴喷出,然后冷却和固化。通过熔融纺丝技术可为 TLCP 分子链取向,在取向方向上 TLCP 具备优异的机械性能^[76]。

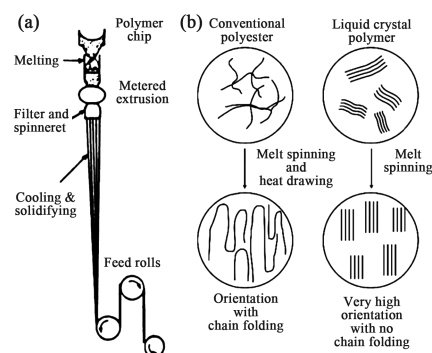


图 6 (a)用于 TLCP 的干法熔融纤维纺丝工艺;(b)纺丝聚合物的分子和晶体取向^[75]。

Fig.6 (a) Dry melt fiber-spinning process used for TLCP; (b) Molecular and crystal orientation in spun polymers^[75]. Copyright2017, Elsevier.

目前,基于聚合物轻质结构的制造仅限于 3D 打印的复杂部件或高度取向的刚性聚合物^[77]。但是,复杂部件的分子取向和机械强度较差,而高度取向的刚性聚合物仅支持打印简单的几何形状^[78]。Silvan 等人^[79]将 3D 打印便于成型的优点和 TLCP 优异的力学性能结合起来,成功实现了高性能 TLCP 部件的复杂结构制造。他们采用 Vectra A950 作为打印材料,首先将其加热至熔融态,此时熔体呈现多畴向列相。通过喷头挤出后,熔体受到剪切力和拉伸流场的作用而沿流

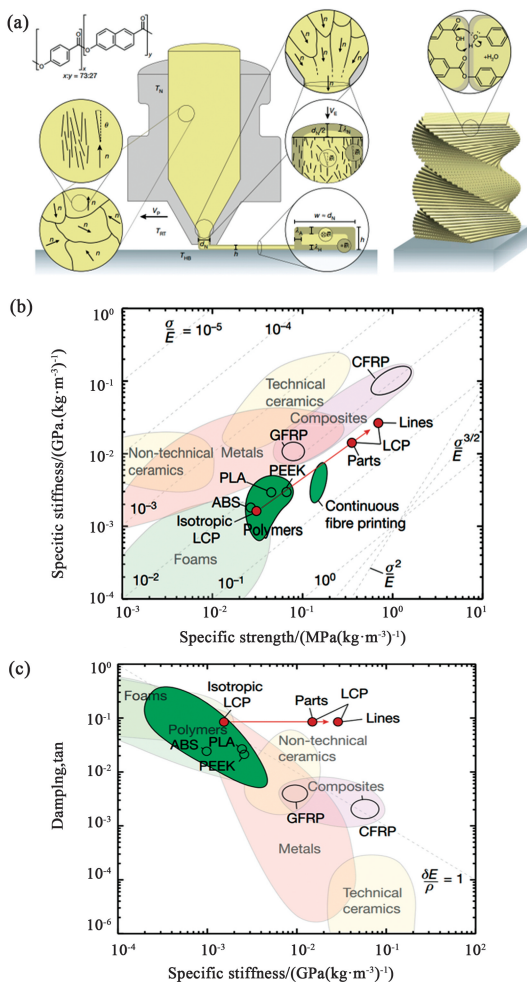


图 7 (a) 使用熔融沉积模型打印分层的 LCP; (b) Ashby 图显示了 LCP 长丝和零件与各向同性对应物、最新的聚合物及增强复合材料相比的比刚度和比强度; (c) Ashby 图显示了 LCP 长丝和零件与各向同性对应物、最新的聚合物及增强复合材料相比的比刚度和阻尼特性^[79]。

Fig.7 (a) Printing hierarchical, thermotropic LCs using fused deposition modelling; (b) Ashby diagrams indicating the specific stiffness and specific strength properties of LCP lines and parts compared to the isotropic counterpart and state-of-the-art polymers and reinforced composite materials; (c) Ashby diagrams indicating the specific stiffness and damping properties of LCP lines and parts compared to the isotropic counterpart and state-of-the-art polymers and reinforced composite materials^[79]. Copyright 2018, Springer Nature Limited.

动方向取向。当挤出的长丝暴露在环境中时,外表层和核心层形成一个温度梯度,外表层的快速

冷却导致了取向向列相的凝固,从而形成了高度取向层。而内部由于较高的温度分子链有足够的时间重新排布,故其取向程度较低。取向层的相对比例随着长丝尺寸的减小而增加。如图 7(b)所示,就比强度和杨氏模量而言,打印的 TLCP 长丝的性能优于玻璃纤维增强的聚合物和连续打印复合材料。

Silvan Gantenbein 等人^[80]设计了用于加工 TLCP 的纺丝印刷技术(图 8)。在挤出过程中,通过严格控制丝材的实际进料速率,可以实现直径小于 20 μm 的纤维的原位纺丝。由于熔融聚合物具有粘弹性,纺丝前需要以临界回缩进给速率、回缩丝材,以确保形成直径均匀的细纤维。当纤维直径比印刷线小 10 倍时,其拉伸模量和拉伸强度分别达到 208 和 2.6 GPa。在制造过程中将这种细纤维沉积在印刷线条顶部的能力使得层压板和复杂结构能够在指定方向上得到加强。这一

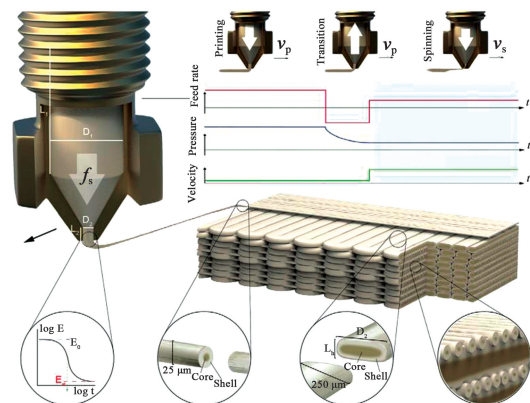


图 8 全纤维材料三维打印纺织印刷技术的原理图。在印花、过渡和纺丝的主要操作方式中,应用进给速度、施加的喷头速度和由此产生的压力的变化。(下)熔融聚合物的典型粘弹性响应导致过量熔体的挤出(左图)和旋转印刷结构的几何特征(其他图)^[80]。

Fig.8 Schematics of the spin-printing technology used for the additive manufacturing of all-fiber materials. Top: Evolution of the applied feed rate, the imposed printhead velocity and the resulting pressure during the main operation modes of printing, transition and spinning. Bottom: Typical viscoelastic response of the molten polymer leading to the extrusion of excess melt (left cartoon) and geometrical features of the spin-printed structure (other cartoons)^[80]. Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH

特性可用于设计和制造与应用的机械负载条件相匹配的光纤结构。由于印刷物体是完全可回收的,多轴纤维结构可以重新编程多次,以满足不同的机械需求。

3.3 加工条件对 TLCP 性能的影响

无论是纤维还是薄膜的制备都会使得聚合物处于高剪切力和温度梯度下,最终驱动分层 TLCP 形态的形成。在注塑过程中,沿流动方向的剪切梯度会与横向拉伸力竞争。聚合物的结晶在较冷的模具表面形成表皮层,TLCP 在此冷冻表皮上的流动会产生剪切应力,使晶体沿流动方向排列。在型腔的中心,横向延伸梯度与剪切力竞争,从而产生更具有各向同性的型芯状态。加工过程中 TLCP 的流动形态如图 9 所示^[81]。

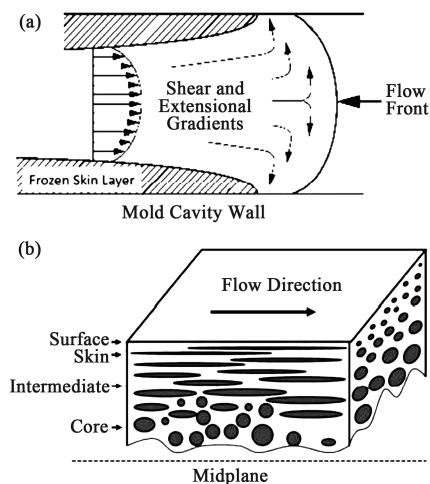


图 9 (a) 注塑成型流动行为;(b)来自注塑成型的分层结构^[81]。

Fig.9 (a) Injection molding flow behaviour;(b) hierarchical structure from injection molding^[81]. Copyright 2018, IOP Publishing Ltd.

Sapna Kaliad^[82] 等人研究了退火工艺对 Vectra-A 液晶聚合物介电性能的影响(图 10)。样品在 100 °C 下退火 5 h 和 50 h,再测量其不同频率的介电常数。结果表明与原始样品相比, Vectra-A 退火样品的介电常数(ϵ')非常小。这是因为在退火过程中,介电性能由于非晶相到结晶相的转变而降低。

Won Jun Lee^[83] 等人研究了不同热处理条件对 TLCP 力学性能及热性能的影响。实验数据表明,采取不同的热处理温度和退火时间不影响 TLCP 的热性能。总的来说,随着热处理温度和

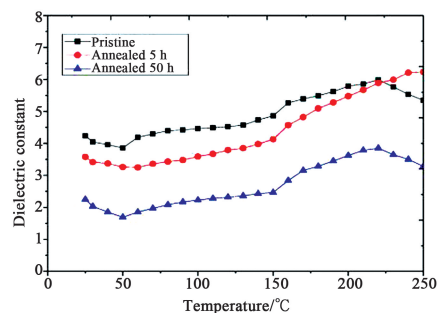


图 10 原始和退火 Vectra-A 样品 1 MHz 频率(在 100 °C 退火)下介电常数(ϵ')随温度的变化^[82]

Fig.10 Variation of dielectric constant (ϵ') with temperature for pristine and annealed vectra-A samples at frequency 1 MHz(Annealed at 100 °C)^[82]. Copyright 2018, STM Journals.

时间的增加,TLCP 的热机械性能有所提高,其中在 230 °C 加工并退火 9 h 的样品具有最佳的力学性能,极限拉伸强度是初生纤维的 7.8 倍,初始模量是初生纤维的 1.7 倍(图 11)。

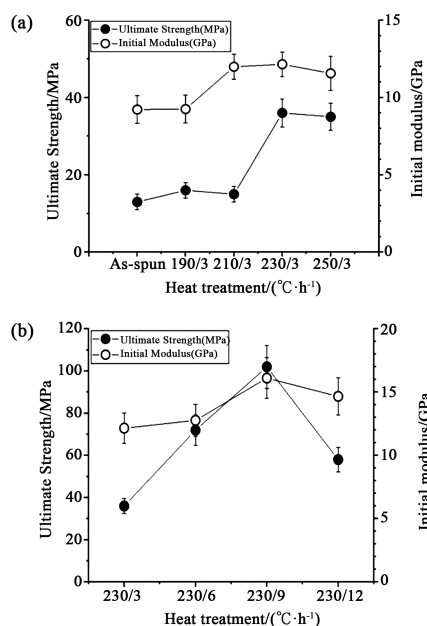


图 11 (a) 恒定退火时间不同热处理温度下 TLCP 纤维的拉伸性能;(b) 恒定退火温度不同热处理时间的 TLCP 纤维的拉伸性能^[83]。

Fig.11 (a) Tensile properties of TLCP fibers with various heat treatment temperatures at a constant annealing time;(b) Tensile properties of TLCP fibers with various heat treatment times at a constant annealing temperature^[83]. Copyright 2021, Springer Nature Limited.

4 TLCP 的应用

TLCP 的分子链由刚性链组成,在熔融加工过程中,受到剪切力的作用发生取向,这使得其整体表现出高强度、高模量,优异的力学性能使其具有良好的尺寸稳定性。分子链中的芳香族骨架赋予其优异的耐热性、耐溶剂性、阻燃性、耐化学性等^[84]。TLCP 还具有良好的电性能;较低的介电常数、优异的耐辐射性能和良好的微波透射性。

取向后的 TLCP 纤维比强度甚至高过铝和不锈钢,因而可用于绳索和电缆^[85],防护服^[86](图 12),航空航天^[87]和医疗设备等诸多领域^[88]。

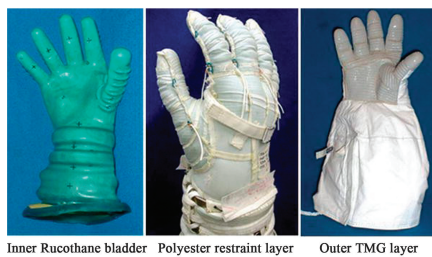


图 12 航天员手套由内胆、束缚层和微流星防护服三层组成,外层 TMG 的手掌和手指部分由 Vectra 制成^[86]。

Fig.12 Astronaut gloves consist of three layers—an inner bladder, a restraint layer, and a thermal micrometeoroid garment (TMG). The palm and finger areas of the outer TMG layer is made from Vectran^[86]. Copyright 2013, ASM International.

TLCP 具有的良好生物相容性和低吸湿率使其在生物医学领域得到广泛应用^[88-90]。如图 13 所示,Geon Tae Hwang 等人利用 TLCP 制备了可植入体内的柔性射频集成电路(RFIC)。TLCP 单

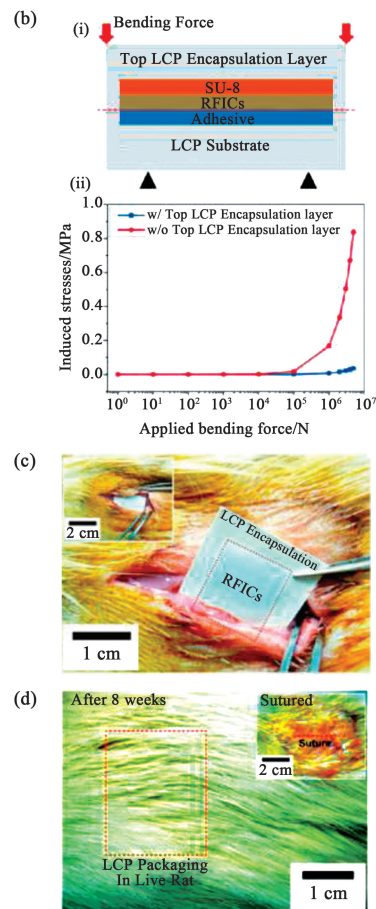
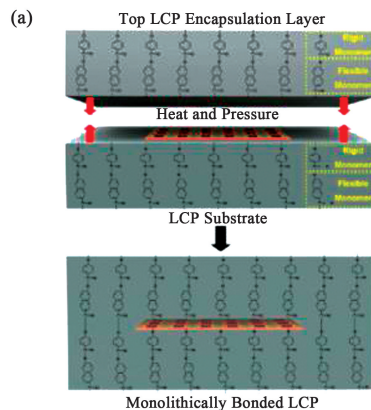


图 13 (a)热压整体式化学键合液晶显示器的工艺流程;(b)用于有限元模拟的四点弯曲试验的几何形状(i)。计算了柔性 RFIC 硅膜处的面内应力与有/无顶层 TLCP 封装时施加的弯曲力的关系(ii);(c)大鼠侧脑区 TLCP 封装装置植入过程的图像;(d)缝合伤口后不久(插图)和 8 周后种植部位。TLCP 封装的柔性装置完全植入大鼠皮下^[88]。

Fig.13 (a) Process schematic of chemically bonded LCP by heat and pressure monolithic process; (b) Geometry of four-point-bending test for FEA simulation (i). Calculated in-plane stresses at silicon membranes of flexible RFICs versus applied bending force for with/without top TLCP encapsulation (ii); (c) Images of implant procedure for TLCP-encapsulated device in the flank region of rat; (d) Implant site shortly after stitching up the wound (inset) and 8 weeks after. The TLCP packaged flexible device is fully embedded into the subcutaneous layer of rat^[88]. Copyright 2013, American Chemical Society.

封装结构降低了柔性射频集成电路的面内应力,电学和弯曲实验证明了器件具有良好的电气性能和机械稳定性。体内动物实验证明了该器件具有良好的稳定性和生物相容性。

JoonsooJeong^[91]等人利用 TLCP 的低吸湿率、热粘接和热成型等优点,制备了一种小型、轻便、长期可靠的人工视网膜(图 14)。他们在盐溶液中通过无线操作测试了装置的性能,并通过体内动物实验验证了其有效性和植入稳定性。

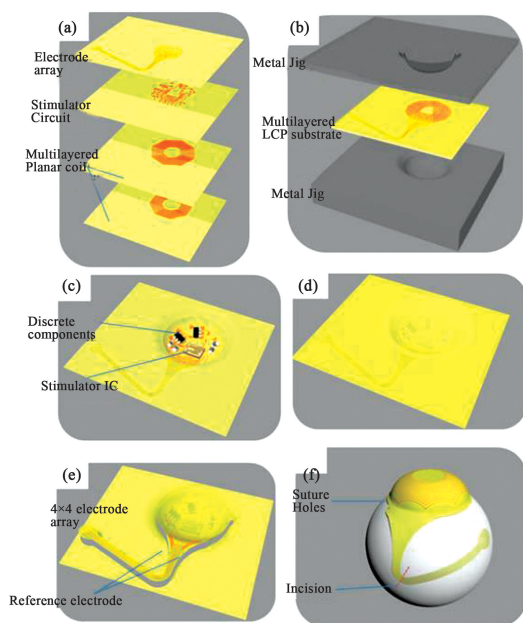


图 14 (a)独立的薄膜制造和热层压形成多层基板;(b)使用金属夹具对进行热变形,以获得与眼睛一致的曲率;(c)刺激器 ASIC 及其周围电路的组装;(d)用 LCP 粉末封装电子设备;(e)激光加工;(f)手术植入眼睛^[92]。

Fig.14 (a) Independent film fabrication and thermal lamination to form a multilayered substrate; (b) Thermal deformation using a metal jig pair for eye-conformable curvature; (c) Assembly of stimulator ASIC and surrounding circuitries; (d) encapsulation of electronics by TLCP powder; (e) Laser-machining; (f) Surgical implantation into an eye^[92]. Copyright 2017, Korean Society of Medical and Biological Engineering and Springer.

传统的医用导管为了保持一定的强度,多用金属编织物增强力学性能。但是含有金属的导管无法用于核磁共振成像(MRI)。近年来,为了在 MRI 医疗过程中进行导尿,在导管构建过程中消

除金属已成为一个研究热点^[93]。为了解决这一问题,Zeus 公司将 TLCP 单丝纤维用来代替不锈钢或其他金属编织物作为导管增强材料(图 15)。TLCP 织物在保证力学强度的同时保留了较好的柔韧性特征。通过使用非金属的 TLCP 导管可以将插管手术和 MRI 同时进行,大幅降低了手术的困难程度^[94]。

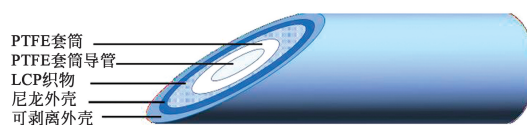


图 15 TLCP 编织物用于加固导管材料示意图

Fig.15 Catheter construction components showing how TLCP monofilament catheter braiding is applied as structural reinforcement

无线通信在过去十年里有了长足的发展和进步,微波/毫米波技术因其巨大的带宽被认为是满足 5G 需求的最佳候选技术^[95-97]。尽管基于微波或毫米波技术的高速无线通信器件已经得到一定发展,但由于技术阻碍,它们的实际应用仍然十分有限,特别是在基板材料方面。例如,FR4 材料和聚酰亚胺(PI)已广泛应用于射频器件中,但这些材料的介电性能在微波/毫米波频段表现出明显的下降。因此,基板材料的开发仍然是制造用于商业应用中的高性能和低成本微波/毫米波器件的巨大挑战。TLCP 具有优良的电绝缘体,在高温火焰下耐电弧,并且能够承受工作频率的上升,非常适合用作射频识别天线,因此成为高频应用中最理想的有机材料^[98-101]。

Chiu Hsien-Chin 等人^[100]利用喷墨打印技术在柔性 TLCP 基板上制作的串联馈电的双偶极子天线,并测试了该天线的弯曲效应。结果表明,弯曲对电压驻波比(VSWR)的影响很小,但会降低天线的增益和方向性。Badugu Prudhvinadh^[95]课题组在 TLCP 基板上设计了一种圆极化(CP)柔性共面波导馈电天线。在 3.5,5.8 GHz 频率下,以不同弯曲角度(30°, 60°, 90°, 120°)对天线进行测试,反射系数在不同角度下,显示出模拟值和测量值之间的良好相关性。

在 5G 天线的研发中,也可用液晶材料实现天线更高的波束宽度和增益。John Kimionis 等人^[102]制备了用于千兆数据速率的反向散射通信的毫米波调制器和天线阵列。该电路是将银纳米

颗粒墨水通过喷墨打印的方式印刷在柔性 TLCP 上。通过该系统,他们实现了在 24~28 GHz 的毫米波频率下 2 Gbps 的后向散射传输的比特率,并且前端能量消耗为 0.17 pJ/bit(图 16)。2018 年,Akram Alomainy 课题组^[103]通过激光铣削和

喷墨印刷技术在柔性 TLCP 制备了于在 Ka 波段(26.5~40 GHz)工作的 5G 无线网络的灵活毫米波(毫米波)天线阵列。2019 年,Ardavan Rahimian^[104]等人设计了一种新型毫米波二维 64 单元综合天线阵,该天线阵工作频率为 28 GHz,这样的二维天线阵列是一个高性能子系统,能很好地应用于下一代 5G 通信。

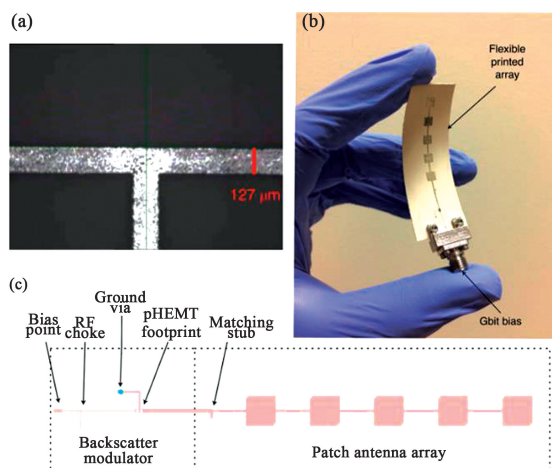


图 16 毫米波天线阵硬件设计。(a)喷墨打印的 24.5 GHz 贴片天线阵列和后向散射通信电路的微观形貌;(b)毫米波后向散射通信器柔性样机,集成 PHEMT 晶体管前端和贴片天线阵列;(c)背向散射调制器的物理布局和 5×1 天线阵列^[102]。

Fig.16 mmWave antenna array hardware design. (a) Microphotographs of the inkjet-printed 24.5 GHz patch antenna array and backscatter communication circuit traces; (b) mmWave backscatter communicator flexible prototype with an integrated pHEMT transistor front-end and patch antenna array;(c) Physical layout of the backscatter modulator and 5 × 1-antenna array^[102]. Copyright 2021, Springer Nature Limited.

5 总结与展望

TLCP 具有优良的力学性能、独特的热稳定性、可靠的介电性能和灵活的可加工性等诸多优点。本文从聚合物科学和工程的角度简要总结了 TLCP 的近期研究进展。首先,介绍了 TLCP 的合成方法,并针对 TLCP 在加工过程中出现的熔融温度高、熔体黏度大等缺点,从分子设计的角度出发,详细讨论了主要的优化策略。其次,介绍了一些代表性的商品化聚芳酯,并从薄膜和纤维两类应用形态阐述了 TLCP 的加工工艺。最后,结合 TLCP 的近期应用的典型例子,简要介绍了这类材料的主要应用领域。

从发展趋势上来看,热塑性的 TLCP 具有一定的可回收性,符合当前绿色发展理念。但在大规模应用方面仍面临一些挑战。首先,高性价比的 TLCP 工业化生产仍然是一个巨大的挑战,需要继续从分子结构、聚合方法以及生产工艺与设备等方面进行改进和优化。其次,TLCP 的使用性能高度依赖于加工条件,因此应开展更多的研究工作,以更好地了解加工条件与 TLCP 性能之间的关系。最后,随着信息时代的不断演进,具有低介电损耗的 TLCP 在电子信息元器件等领域应用会呈现进一步的增长。总之,聚芳酯类热致液晶聚合物具有巨大的发展潜力和广阔的应用市场。

参 考 文 献:

- [1] SHIBAEV V P, BOBROVSKY A Y. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2017, 86(11): 1024-1072.
- [2] 纪宇帆,蔡锋,于海峰.液晶聚合物的表面形貌光调控研究进展[J].*应用化学*,2021,38(10):1226-1237.
JI Y F, CAI F, YU H F. Research progress on photoswitchable surface topography of liquid crystalline polymer [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1226-1237. (in Chinese)
- [3] HUSSEIN M A, ABDEL-RAHMAN M A, ASIRI A M, et al. Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2012, 15(5): 431-463.
- [4] CHENG H K F, BASU T, SAHOO N G, et al. Current advances in the carbon nanotube/thermotropic main-chain

- liquid crystalline polymer nanocomposites and their blends [J]. *Polymers*, 2012, 4(2): 889-912.
- [5] CHEN Y F, KIM Y S, TILLMAN B W, *et al.* Advances in materials for recent low-profile implantable bioelectronics [J]. *Materials*, 2018, 11(4): 522.
- [6] CHEN L, RUAN C, YANG R, *et al.* Phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline polymers: a class of efficient polymeric flame retardants [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(12): 3737-3749.
- [7] NAWAZ A A, KHAN W T, ULUSOY A C. Organically packaged components and modules: recent advancements for microwave and mm-wave applications [J]. *IEEE Microwave Magazine*, 2019, 20(11): 49-72.
- [8] KHAN M U A, RAAD R, TUBBAL F, *et al.* Bending analysis of polymer-based flexible antennas for wearable, general IoT applications: a review [J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 357.
- [9] JI Y, BAI Y, LIU X B, *et al.* Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(4): 160-174.
- [10] TENG SUTHIWAT J, SANJAY M R, SIENGCHIN S, *et al.* 3D-MID technology for surface modification of polymer-based composites: a comprehensive review [J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1408.
- [11] BJKYKA, CDKK, CSHK. Effect of modified carbon nanotube on physical properties of thermotropic liquid crystal polyester nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(2): 316-324.
- [12] PISITSAK P, MAGARAPHAN R, JANA S C. Electrically conductive compounds of polycarbonate, liquid crystalline polymer, and multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 642080.
- [13] STUPARU M C, XU J H, HALL H K JR. Free-radical chain generation of ketene during the synthesis of liquid crystalline aromatic polyesters [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(49): 6743-6744.
- [14] DE KORT G W, SAIDI S, HERMIDA-MERINO D, *et al.* Reactive processing route to thermotropic polyesters with a low processing temperature and enhanced relaxation time [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(3): 1401-1413.
- [15] TJONG S C. Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003, 41(1/2): 1-60.
- [16] PADIAS A B, HALL H K JR. Mechanism studies of LCP synthesis [J]. *Polymers*, 2011, 3(2): 833-845.
- [17] ZENG L X, LI R S, CHEN P, *et al.* Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyarylate with ether ether ketone segments in the main chain [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(32): 43800.
- [18] POTADAR S M, MALI A S, WAGHMODE K T, *et al.* Repurposing *n*-butyl stannic acid as highly efficient catalyst for direct amidation of carboxylic acids with amines [J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(52): 4582-4586.
- [19] MATYJASZEWSKIK, MÖLLER M. *Polymer Science: a Comprehensive Reference* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2012: 259-285.
- [20] XU X X, CHAO C Y, YAO X J. Synthesis, structure, and mesomorphism of novel liquid crystalline acrylate monomers and polymers [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, 624(1): 1-10.
- [21] PARK J R, LEE E J, YOON D S, *et al.* Synthesis and properties of semi-flexible liquid crystalline polyesters with rigid lateral group [J]. *Elastomers and Composites*, 2013, 48(4): 306-311.
- [22] WANG R, ZHENG Y J, LI X F, *et al.* Optically active helical vinylbiphenyl polymers with reversible thermally induced stereomutation [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(18): 3134-3144.
- [23] YANG M, LIU Z, LI X T, *et al.* Influence of flexible spacer length on self-organization behaviors and photophysical properties of hemiphasmidic liquid crystalline polymers containing cyanostilbene [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 123: 109459.
- [24] SHOJI Y, ISHIGE R, HIGASHIHARA T, *et al.* Thermotropic liquid crystalline polyimides with siloxane linkages: synthesis, characterization, and liquid crystalline behavior [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 805-810.
- [25] ALY K I, ELKHAWAGA A M, HUSSEIN M A, *et al.* Liquid crystalline polymers XI. Main chain thermotropic poly(arylidene-ether)s containing 4-methyl-cyclohexanone moiety linked with polymethylene spacers [J]. *Liquid Crystals*, 2013, 40(6): 711-725.
- [26] NELSON A M, FAHS G B, MOORE R B, *et al.* High-performance segmented liquid crystalline copolyesters

- [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 216(16): 1754-1763.
- [27] LU W Z, WEI C, GAO Q S. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline polyesters with flexible polymethylene spacer [C]//*Proceedings of 2019 International Symposium on Liquid Crystal Science and Technology*. Kunming, 2009: 126-131.
- [28] LENZ R W. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystal polymers with main chain mesogenic units [J]. *Polymer Journal*, 1985, 17(1): 105-115.
- [29] MULANI K, MOMIN M, GANJAVE N, *et al.* Thermotropic liquid crystalline polyesters derived from bis-(4-hydroxybenzoyloxy)-2-methyl-1,4-benzene and aliphatic dicarboxylic acid chlorides [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(5): 1301-1308.
- [30] MANURKAR N, MORE S, MULANI K, *et al.* Thermotropic liquid crystalline polyesters derived from 2-chloro hydroquinone [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(9): 1461-1468.
- [31] KAN K, KANEKO D, KANEKO T. Polarized emission of wholly aromatic bio-based copolyesters of a liquid crystalline nature [J]. *Polymers*, 2011, 3(2): 861-874.
- [32] OLADOYINBO F O, LEWIS D F, BLUNDELL D J, *et al.* A thermotropic poly(ether ketone) based on the *p*-quaterphenyl unit: evidence for a smectic C phase [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(1): 75-83.
- [33] UCHIMURA M, ISHIGE R, SHIGETA M, *et al.* Synthesis and properties of thermotropic liquid-crystalline polyesters containing 9,10-diphenylanthracene moiety in the main chain [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(1): 403-414.
- [34] WILSENS C H R M, NOORDOVER B A J, RASTOGI S. Aromatic thermotropic polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and vanillic acid [J]. *Polymer*, 2014, 55(10): 2432-2439.
- [35] HEIFFERON K V, SPIERING G A, TALLEY S J, *et al.* Synthesis and characterization of a nematic fully aromatic polyester based on biphenyl 3,4'-dicarboxylic acid [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(31): 4287-4296.
- [36] ROMO-URIBE A, REYES-MAYER A, CALIXTO-RODRIGUEZ M, *et al.* Synchrotron scattering and thermo-mechanical properties of high performance thermotropic polymer. A multi-scale analysis and structure-property correlation [J]. *Polymer*, 2018, 153: 408-421.
- [37] PARK G T, LEE W J, CHANG J H, *et al.* Dependence of the physical properties and molecular dynamics of thermotropic liquid crystalline copolyesters on *p*-hydroxybenzoic acid content [J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 198.
- [38] WILSENS C H R M, VERHOEVEN J M G A, NOORDOVER B A J, *et al.* Thermotropic polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and vanillic acid: synthesis, thermal properties, melt behavior, and mechanical performance [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3306-3316.
- [39] WEI P, WANG Y Z, WANG Y P, *et al.* Synthesis and properties of thermotropic poly(oxybenzoate-co-oxynaphthoate) copolyester modified by a third AB type monomer [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2020, 59(4): 197-212.
- [40] MONDSCHHEIN R J, DENNIS J M, LIU H Y, *et al.* Synthesis and characterization of amorphous bibenzoate(Co) polyesters: permeability and rheological performance [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(19): 7603-7610.
- [41] HEIFFERON K V, MONDSCHHEIN R J, TALLEY S J, *et al.* Tailoring the glassy mesophase range of thermotropic polyesters through copolymerization of 4,4'-bibenzoate and kinked isomer [J]. *Polymer*, 2019, 163: 125-133.
- [42] BABACAN V, AKSOY S, YERLIKAYA Z, *et al.* Thermal and morphological properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing poly(ethylene terephthalate), 4-hydroxyphenylacetic acid and main-chain rigid aromatic units [J]. *Polymer International*, 2010, 59(6): 749-755.
- [43] LIU P Q, WU T, YE G D, *et al.* Novel polyarylates containing aryl ether units: synthesis, characterization and properties [J]. *Polymer International*, 2013, 62(5): 751-758.
- [44] MANE S, RAJAN C R, PONRATHNAM S, *et al.* Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyimides [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(6): 1553-1559.
- [45] ALI M A, SHIMOSEGAWA H, NAG A, *et al.* Synthesis of thermotropic polybenzoxazole using 3-amino-4-hydroxybenzoic acid [J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(12): 214.

- [46] DANG X D, WEI C, LIU H X, *et al.* Preparation, morphology, and structure of thermotropic liquid crystalline polyester-imide/phenol-formaldehyde resin blends [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2012, 49(5): 378-384.
- [47] VLAD-BUBULAC T, HAMCIUC C. Synthesis and properties of new aromatic copolyesters containing phosphorous cyclic bulky groups [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50(5): 1028-1035.
- [48] DEBERDEEV T R, AKHMETSHINA A I, KARIMOVA L K, *et al.* Heat-resistant polymer materials based on liquid crystal compounds [J]. *Polymer Science, Series C*, 2020, 62(2): 145-164.
- [49] ULA S W, TRAUGUTT N A, VOLPE R H, *et al.* Liquid crystal elastomers: an introduction and review of emerging technologies[J]. *Liquid Crystals Reviews*, 2018, 6(1):78-107.
- [50] WEI P, CAKMAK M, CHEN Y W, *et al.* The influence of bisphenol AF unit on thermal behavior of thermotropic liquid crystal copolyesters [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 586: 45-51.
- [51] LI Z P, GARZA P A G, BAER E, *et al.* Modification of rheological properties of a thermotropic liquid crystalline polymer by melt-state reactive processing [J]. *Polymer*, 2012, 53(15): 3245-3252.
- [52] NGUYEN Q V, BAE J Y, LE H S. One-pot synthesis of soluble wholly aromatic liquid crystalline copoly(ester amide)s with high thermal and dimensional stability [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207(10): 1358-1367.
- [53] YANG R, CHEN L, RUAN C, *et al.* Chain folding in main-chain liquid crystalline polyesters: from pi-pi stacking toward shape memory[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(30):6155-6164.
- [54] QIAN L J, ZHI J G, TONG B, *et al.* Synthesis and characterization of main-chain liquid crystalline copolyesters containing phosphaphenanthrene side-groups [J]. *Polymer*, 2009, 50(20): 4813-4820.
- [55] YANG R, CHEN L, JIN R, *et al.* Main-chain liquid crystalline copolyesters with a phosphorus-containing non-coplanar moiety [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(2): 329-336.
- [56] BIAN X C, CHEN L, WANG J S, *et al.* A novel thermotropic liquid crystalline copolyester containing phosphorus and aromatic ether moiety toward high flame retardancy and low mesophase temperature [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(5): 1182-1189.
- [57] YANG R, CHEN L, RUAN C, *et al.* Chain folding in main-chain liquid crystalline polyesters: from π - π stacking toward shape memory [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(30): 6155-6164.
- [58] PARK G T, CHANG J H, LIM A R. Thermotropic liquid crystalline polymers with various alkoxy side groups: thermal properties and molecular dynamics [J]. *Polymers*, 2019, 11(6): 992.
- [59] GUAN Q B, NORDER B, DINGEMANS T J. Flexible all-aromatic polyesterimide films with high glass transition temperatures [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(18): 44774.
- [60] VITA F, ADAMO F C, PISANI M, *et al.* Liquid crystal thermosets. A new class of high-performance materials [J]. *Liquid Crystals*, 2020, 47(13): 2016-2026.
- [61] RUAN K P, ZHONG X, SHI X T, *et al.* Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: a mini-review [J]. *Materials Today Physics*, 2021, 20: 100456.
- [62] GAVRIN A J, DOUGLAS E P. Isothermal curing of acetylene functionalized liquid crystalline thermoset monomers [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5876-5884.
- [63] KNIJNENBERG A, WEISER E, STCLAIR T L, *et al.* Synthesis and characterization of aryl ethynyl terminated liquid crystalline oligomers and their cured polymers [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(20): 6936-6943.
- [64] IQBAL M, NORDER B, MENDES E, *et al.* All-aromatic liquid crystalline thermosets with high glass transition temperatures [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(5): 1368-1380.
- [65] DINGEMANS T J, IQBAL M. Liquid crystal thermoset resins for high temperature composites and adhesives [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2010, 39(3/5): 189-194.
- [66] IQBAL M, DINGEMANS T J. High-performance composites based on all-aromatic liquid crystal thermosets [J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(6): 863-867.
- [67] GUAN Q B, NORDER B, CHU L Y, *et al.* All-aromatic (AB)_n-multiblock copolymers via simple one-step melt condensation chemistry [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(22): 8549-8562.

- [68] GUAN Q B, PICKEN S J, SHEIKO S S, *et al.* High-temperature shape memory behavior of novel all-aromatic (AB)_n-multiblock copoly(ester imide)s [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(10): 3903-3910.
- [69] DAI Y H, BI X Y, DINGEMANS T J, *et al.* High-performance all-aromatic liquid crystalline esteramide-based thermosets [J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(6): 631-639.
- [70] TANG Y F, YUAN L, LIANG G Z, *et al.* Facile strategy and mechanism of preparing high performance intrinsic flame retarding foams based on reactive end-capped liquid crystalline all-aromatic polyester without incorporating additional flame retardants [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 181: 107554.
- [71] 程丹,池振国,潘欣慰,等.全芳族热致液晶共聚酯的固态聚合[J].复旦学报(自然科学版),2005,44(4):601-606,613.
CHENG D, CHI Z G, PAN X W, *et al.* Solid State polymerization of a wholly aromatic thermotropic liquid crystalline copolymer [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2005, 44(4): 601-606, 613. (in Chinese).
- [72] 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 Protective Equipment*, 2020(6): 9-13. (in Chinese).
- [73] MCKEEN L W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2017: 41-60.
- [74] FARRELL B, LAWRENCE M S. The processing of liquid crystalline polymer printed circuits [C]//*Proceedings of the 52nd- Electronic Components and Technology Conference 2002*. (Cat. No.02CH37345-). San Diego: IEEE, 2002: 667-671.
- [75] BHAT G. *Structure and Properties of High-Performance Fibers* [M]. Duxford: Woodhead Publishing, 2017: 113-140.
- [76] The Society of Fiber Science and Technology, Japan. *High-Performance and Specialty Fibers* [M]. New York: Springer, 2016: 171-190.
- [77] 翟飞,封伟.4D打印液晶弹性体软体机器人及其热致运动行为[J].应用化学,2021,38(10):1389-1396.
ZHAI F, FENG W. 4D printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese).
- [78] WITIK R A, PAYET J, MICHAUD V, *et al.* Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(11): 1694-1709.
- [79] GANTENBEIN S, MASANIA K, WOIGK W, *et al.* Three-dimensional printing of hierarchical liquid-crystal-polymer structures [J]. *Nature*, 2018, 561(7722): 226-230.
- [80] GANTENBEIN S, MASCOLO C, HOURIET C, *et al.* Spin-printing of liquid crystal polymer into recyclable and strong all-fiber materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021,31(52):2104574.
- [81] SULLIVAN A, SAIGAL A, ZIMMERMAN M. Investigation of liquid crystal polymer structure-property relationships between crystal orientation and dielectric behavior [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1045: 012005.
- [82] KALIA S, SHARMA V, SHARMA J K, *et al.* Dielectric constant/dielectric loss measurements in vectra-a, liquid crystal copolyester [J]. *Research & Reviews: Journal of Physics*, 2018, 7(2): 84-87.
- [83] LEE W J, KWAC L K, KIM H G, *et al.* Thermotropic liquid crystalline copolyester fibers according to various heat treatment conditions [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 11654.
- [84] LIMENEH D Y, YILMA K T. Article review on vectran-super fiber from thermotropic crystals of rigid-rod polymer [J]. *Journal of Engineering*, 2021, 2021: 6646148.
- [85] PICKEN S J, SIKKEMA D J, BOERSTOEL H, *et al.* Liquid crystal main-chain polymers for high-performance fibre applications [J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(11/12): 1591-1605.
- [86] SHOCKEY D A, PIASCIK R S, JENSEN B J, *et al.* Textile damage in astronaut gloves [J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2013, 13(6): 748-756.
- [87] BALAGNA C, IRFAN M, PERERO S, *et al.* Antibacterial nanostructured composite coating on high performance Vectran fabric for aerospace structures [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 373: 47-55.

- [88] HWANG G T, IM D, LEE S E, *et al.* *In vivo* silicon-based flexible radio frequency integrated circuits monolithically encapsulated with biocompatible liquid crystal polymers [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4545-4553.
- [89] JEONG J, BAE S H, MIN K S, *et al.* A miniaturized, eye-conformable, and long-term reliable retinal prosthesis using monolithic fabrication of liquid crystal polymer (LCP) [J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2015, 62(3): 982-989.
- [90] JEONG J, BAE S H, SEO J M, *et al.* Long-term evaluation of a liquid crystal polymer (LCP)-based retinal prosthesis [J]. *Journal of Neural Engineering*, 2016, 13(2): 025004.
- [91] ASADNIA M, KOTTAPALLI A G P, SHEN Z Y, *et al.* Flexible and surface-mountable piezoelectric sensor arrays for underwater sensing in marine vehicles [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(10): 3918-3925.
- [92] GWON T M, KIM C, SHIN S, *et al.* Liquid crystal polymer (LCP)-based neural prosthetic devices [J]. *Biomedical Engineering Letters*, 2016, 6(3): 148-163.
- [93] RATNAYAKA K, FARANESH A Z, HANSEN M S, *et al.* Real-time MRI-guided right heart catheterization in adults using passive catheters [J]. *European Heart Journal*, 2013, 34(5): 380-389.
- [94] YAO W, SCHAEFFTER T, SENEVIRATNE L, *et al.* Developing a magnetic resonance-compatible catheter for cardiac catheterization [J]. *Journal of Medical Devices*, 2012, 6(4): 041002.
- [95] RAO M V, MADHAV B T P, ANILKUMAR T, *et al.* Circularly polarized flexible antenna on liquid crystal polymer substrate material with metamaterial loading [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2020, 62(2): 866-874.
- [96] LI W, LAN Y, WANG H P, *et al.* Microwave polarizer based on complementary split ring resonators frequency-selective surface for conformal application [J]. *IEEE Access*, 2021, 9: 111383-111389.
- [97] HAJISAEID E, DERICIOGLU A F, AKYURTLU A. All 3-D printed free-space setup for microwave dielectric characterization of materials [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2018, 67(8): 1877-1886.
- [98] DIMITRIOU N, LEONTARIS L, VAFEIADIS T, *et al.* Fault diagnosis in microelectronics attachment via deep learning analysis of 3-D laser scans [J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2020, 67(7): 5748-5757.
- [99] NI J, HONG J S. Compact varactor-tuned microstrip high-pass filter with a quasi-elliptic function response [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2013, 61(11): 3853-3859.
- [100] KAO H L, CHO C L, ZHANG X Y, *et al.* Bending effect of an inkjet-printed series-fed two-dipole antenna on a liquid crystal polymer substrate [J]. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2014, 13: 1172-1175.
- [101] RIDA A, MARGOMENO A, LEE J S, *et al.* Integrated wideband 2-D and 3-D transitions for millimeter-wave RF front-ends [J]. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2010, 9: 1080-1083.
- [102] KIMIONIS J, GEORGIADIS A, DASKALAKIS S N, *et al.* A printed millimetre-wave modulator and antenna array for backscatter communications at gigabit data rates [J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(6): 439-446.
- [103] JILANI S F, ABBASI Q H, KHAN Z U, *et al.* A K_a -band antenna based on an enhanced Franklin model for 5G cellular networks [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2018, 60(6): 1562-1566.
- [104] RAHIMIAN A, ABBASI Q H, ALOMAINY A, *et al.* A low-profile 28-GHz Rotman lens-fed array beamformer for 5G conformal subsystems [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2019, 61(3): 671-675.

作者简介:



李 山(1998—),男,河南濮阳人,硕士研究生,2020年于北京化工大学获得学士学位,主要从事液晶聚合物及液晶弹性体方面的研究。E-mail: 2020200346@mail.buct.edu.cn



郭金宝(1979—),男,黑龙江拜泉人,博士,教授,2008年于北京科技大学获得博士学位,主要从事液晶及功能高分子材料在显示、传感器及能源等领域的基础和应用方面的研究。E-mail: guojb@mail.buct.edu.cn