doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.10.002

固相聚合对热致液晶聚芳酯结构与性能的调控

张豪[1],耿嘉骏[1],蔡硕[1],娄贺娟[1],张金驰[1],许方晴[1],高钰[1],孙卓雅[1],武芸迪[1],魏朋[1,2]
(1.中原工学院智能纺织与织物电子学院,郑州 450007; 2.先进纺织装备技术省部共建协同创新中心,郑州 450007)

摘要: 热致液晶聚芳酯(TLCP)凭借高强度、高模量和优异的耐热性等特性,在高性能工程材料领域得到广泛关注。然而,传统熔融缩聚制备工艺存在明显短板,反应后期体系黏度急剧攀升,导致低分子副产物难以脱除,严重限制聚合物分子量提升,同时易引发高温降解问题,最终劣化TLCP材料性能与加工稳定性。基于此,本文以6-羟基-2-萘甲酸、2,6-萘二甲酸、对苯二甲酸和4,4′-二羟基联苯为单体,采用原位一锅熔融聚合法制备低分子量含萘环TLCP预聚体,并在271~291 ℃范围内进行固相聚合(SSP)处理,研究SSP温度和时间对TLCP结晶结构、热性能、力学性能及流变行为的影响。结果表明,SSP可促进TLCP链增长、完善结晶结构,提升其热稳定性与力学性能;流变测试结果证实,链段缠结和弹性贡献随聚合时间的延长而增强。其中,281 ℃下SSP处理12 h可使TLCP获得较优的综合性能,此时TLCP的结晶度达50.02%,较同温度下未进行SSP处理的样品提升53.8%;第二次升温过程中的熔融温度(T_{m2})和质量损失5%时对应温度($T_{5\%}$)分别为308 ℃和469 ℃;拉伸强度达155.51 MPa;低频复数黏度仍处于较低水平,保持较好的熔体加工性。SSP处理时间延长至24 h后,TLCP的T_{m2}、$T_{5\%}$和拉伸强度继续提高,但结晶度下降,复数黏度明显增大;SSP处理延长至36 h后,TLCP体系表现出更强的弹性网络特征,熔体流动性下降,加工窗口收窄。综合考量结晶性能、热稳定性、力学强度及流变加工特性,281 ℃下SSP处理12 h为该含萘环TLCP较适宜的SSP工艺条件。

关键词: 热致液晶聚芳酯;固相聚合;热学性能;微观结构;流变性能
中图分类号: O632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)10-0011-08

Regulation of structure and properties of thermotropic liquid-crystalline polyarylates by solid-state polymerization

ZHANG Hao[1], GENG Jiajun[1], CAI Shuo[1], LOU Hejuan[1], ZHANG Jinchi[1], XU Fangqing[1], GAO Yu[1], SUN Zhuoya[1], WU Yundi[1], WEI Peng[1,2]
(1. College of Intelligent Textile and Textile Electronics, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
2. Collaborative Innovation Center for Advanced Textile Equipment Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Thermotropic liquid crystalline polyarylates (TLCP) have attracted considerable attention in the field of high-performance engineering materials owing to their high strength, high modulus, and excellent heat resistance. However, the traditional melt polycondensation preparation process has obvious shortcomings, and the viscosity of the system rises sharply in the later stage of the reaction, which makes it difficult to remove the low molecular by-products, seriously limiting the molecular weight of the polymer, and easy causing high temperature degradation, and ultimately deteriorating the performance and processing stability of TLCP materials. Accordingly, 6-hydroxy-2-naphthoic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, terephthalic acid, and 4, 4′-dihydroxybiphenyl were used as monomers to prepare low-molecular-weight naphthalene-containing TLCP prepolymers via an in situ one-pot melt polymerization method. Solid-state polymerization (SSP) was then carried out in the temperature range of 271−291 ℃, the effects of SSP temperature and time on the crystalline structure, thermal properties, mechanical properties, and rheological behavior of TLCPs were investigated. The results show that SSP can promote TLCP chain growth and the improvement of crystalline structure, thereby

基金项目: 国家自然科学基金项目(51803246),河南省高校科技创新人才支持计划项目(22HASTIT032),河南省科技研发计划联合基金项目(252103810314),中原工学院自然科学基金项目(K2025ZD016),大学生创新创业训练计划项目(202405054110)

通信作者: 魏朋,教授,博士,主要研究方向为高性能液晶聚芳酯材料

收稿日期: 2026-07-18
引用格式: 张豪,耿嘉骏,蔡硕,等.固相聚合对热致液晶聚芳酯结构与性能的调控[J].工程塑料应用,2026,54(10):11−18.
ZHANG Hao, GENG Jiajun, CAI Shuo, et al. Regulation of structure and properties of thermotropic liquid-crystalline polyarylates by solid-state polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(10): 11−18.

enhancing thermal stability and mechanical properties. Meanwhile, rheological responses indicate that chain entanglement and elastic contribution increase with increasing polymerization time. When SSP is performed at 281 ℃ for 12 h, the material exhibits relatively optimal comprehensive properties. The crystallinity reaches 50.02%, which is 53.8% higher than that of the sample without holding at 281 ℃. Melting temperature in the second heating process (T_{m2}) and the temperature at 5% weight loss ($T_{5\%}$) are 308 ℃ and 469 ℃, respectively, and the tensile strength reaches155.51 MPa. The low-frequency complex viscosity remains at a relatively low level, indicating good melt processability. When the SSP time is extended to 24 h, T_{m2}, $T_{5\%}$ and tensile strength continued to increase, but the crystallinity decreases and the complex viscosity increases significantly. After extension to 36 h, the system exhibits stronger elastic network characteristics, resulting in decreased melt fluidity and a narrowed processing window. Considering the thermal properties, crystallinity, mechanical properties, and processing rheological behavior, the process of SSP treatment at 281 ℃ for 12 h is a suitable process condition for this naphthalene-containing TLCP.

Keywords : thermotropic liquid crystalline polyarylate ; solid-state polymerization ; thermal performance ; microstructure ; rheological property

热致液晶聚芳酯(TLCP)是一类由刚性芳环与酯键交替排列构筑的高性能高分子材料。其在熔融态下能够自发形成具有取向有序特征的液晶相,从而赋予材料优异的综合性能。凭借低吸湿率、优异的耐热性、高比强度以及潜在的低介电损耗优势,TLCP已成为高频通信基板、轻量化结构件及高端电子封装等领域的理想候选材料[1]。

目前工业上制备TLCP普遍采用熔融缩聚法。然而,随着聚合反应的深入,大分子链刚性增强,导致体系熔体黏度呈指数级攀升。这种“高黏效应”不仅阻碍了小分子副产物(如乙酸)的有效脱除,限制了分子量的进一步突破,还迫使反应须在极高温度下进行,极易诱发酯交换逆反应、分子链断裂甚至交联变色,严重削弱了材料的综合性能[2−4]。

近年来,为了突破这一工程瓶颈,固相聚合(SSP)技术逐渐引起学术界与工业界的重视。SSP通常在聚合物玻璃化转变温度(T_g)与熔点(T_m)之间的受控温区内进行。在该固态环境下,大分子链骨架被冻结,但链端基团仍保留足够的局部运动能力以进行缩聚;同时,小分子副产物易于从颗粒表面扩散逸出,从而实现分子量的二次跃升[5−7]。

已有研究表明,SSP可作为全芳香族TLCP熔融缩聚后的有效后处理途径。例如,He等[5]围绕SSP后TLCP的结构调控及长期耐热性开展了研究;Mikhaylov等[6]则将SSP与全芳香族聚酯粉末成型相结合,讨论了该工艺在材料加工中的应用。上述研究表明,SSP有助于发挥TLCP的高性能潜力,但现有报道多侧重于性能提升或特定加工场景,对于刚性萘环共聚TLCP在不同SSP温度和时间下的晶体结构演变,以及晶胞尺度结构变化与热学、力学和流变加工性之间的关联,仍有待进一步厘清。特别是,在TLCP分子链中引入6-羟基-2-萘甲酸(HNA)、2,6-萘二甲酸(NDA)等萘环单体后,萘环的刚性与空间位阻如何影响固相反应过程中的链段堆砌和晶格规整性,尚缺乏定量分析[8]。

本课题组前期已报道SSP对TLCP结构与性能的影响[9],证明了SSP可用于调控该类材料的结构和性能,为本研究奠定了基础。在此基础上,本文并非对前期工作的简单重复:以HNA、NDA、对苯二甲酸(TA)和4,4′-二羟基联苯(BP)共聚得到的低分子量含萘环TLCP预聚物为对象,设置271、281 ℃和291 ℃以及6、12、24 h和36 h的温度-时间梯度,系统比较SSP过程中TLCP的结构与性能响应。除考察热转变、热稳定性、结晶结构和力学性能外,本文进一步引入X射线晶胞参数计算,从分子链侧向堆积与轴向延伸的微观几何维度讨论结构演变,并结合流变行为评价性能提升与加工流动性之间的平衡。相关结果旨在建立“固相聚合-晶体演变-性能响应”的关联,明确工艺窗口,为含萘环TLCP的工程化制备与应用提供参考[10]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

NDA:纯度99%,大连益德瑞化工有限公司;

TA:纯度99%,阿拉丁化学试剂有限公司;

BP:纯度>99%,成都远大化工有限公司;

HNA:纯度99.5%,浙江圣效化学药品有限公司;

乙酸钾(纯度99%)、乙酸酐(纯度98.5%):市售。

1.2 主要仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:TA Discovery 25,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku Ultima IV,日本理

学电机株式会社；

万能试验机：KY-10KNW，上海凯科技检测设备有限公司；

微型注塑机：WZS10，上海新硕精密机械有限公司；

流变仪：TA AR1500ex，美国 TA Instruments 公司；

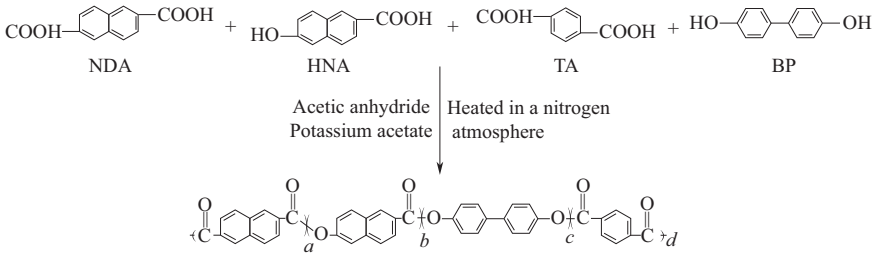
热重(TG)分析仪：TG209F1Iris，德国耐驰公司；

机械搅拌器：JJX-100，荣惠机械设备制造有限公司；

加热装置：RHP-4005，北京诺植科技有限公司。

1.3 TLCP的合成

通过一锅熔融酯交换工艺合成TLCP。按HNA、NDA、TA、BP单体的质量比为50∶10∶15∶25称取各单体，并加入适量催化剂乙酸钾及过量乙酸酐，随后一并置于装有机械搅拌器、氮气导入管和冷凝器的三颈烧瓶中。在氮气保护下，首先将反应体系升温至150 ℃进行乙酰化反应，并恒温3 h；随后继续升温至250~325 ℃，保温2~3 h以完成熔融缩聚反应，反应过程如图1所示。



a，*b*，*c*，*d* represent the amount of substance.

图1 TLCP的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of TLCP

为获得低分子量TLCP，通过适当缩短后期真空缩聚时间对聚合程度进行调控。所得低分子量TLCP经粉碎、提纯后，于80 ℃真空干燥8 h。干燥后的TLCP再次粉碎并均分为13份，每份质量为40 g。其中1份作为初始样品，不进行固相聚合处理；其余12份分别在271、281 ℃和291 ℃条件下进行固相聚合，反应时间分别设定为6、12、24 h和36 h，以系统考察固相聚合温度与时间对TLCP结构及性能的影响。

1.4 测试与表征

1.4.1 热性能测试

采用DSC仪研究TLCP在N_2气氛下的熔融与结晶行为，升温和降温速率均为10 ℃/min。采用TG分析仪在N_2气氛下以10 ℃/min的升温速率研究热稳定性，记录质量损失5%时对应温度($T_{5\%}$)、最大热分解速率对应的温度(T_{dm})及700 ℃残炭率。

1.4.2 结晶结构测试

采用XRD仪在40 kV和40 mA下进行广角XRD测试，扫描范围为5°~40°，扫描速率为10°/min；采用Jade6.5软件进行峰位拟合和结晶度计算。

1.4.3 力学性能测试

按照ASTM D638-14 (2022)，采用万能试验机对哑铃型注塑试样进行拉伸性能测试，拉伸速率恒定为1 mm/min。试样由微型注塑机制备，尺寸为：总长63.5 mm、颈部宽度3.18 mm、厚度3.20 mm。

1.4.4 流变性能测试

采用流变仪对TLCP的流变性能及可加工温度范围进行表征。测试采用直径为25 mm的平行铝板，板间距设为1 mm。测试前，将聚合物粉末经压片装置压制成直径约25 mm、厚度约1 mm、质量为0.6~1 g的圆片，并在真空条件下干燥12 h，随后进行流变性能测试。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

采用DSC对SSP前后系列TLCP样品的热性能进行了系统表征，相应数据汇总于表1。由表1可见，SSP温度和时间对第一次升温和第二次升温过程中的熔融温度(T_{m1}、T_{m2})、玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)及焓值均有影响。随SSP温度升高或时间延长，T_{m1}整体呈上升趋势，如SSP温度为281 ℃时，TLCP的T_{m1}随SSP时间的延长，由6 h的313/321 ℃变化为12 h的315 ℃、24 h的331 ℃和36 h的334 ℃。其中，6 h样品出现双熔融峰，表明样品中可能并存不同完善程度或不同厚度的晶体；在后续升温过程中，较不完善晶体可发生熔融-重结晶，因而产生两个熔融峰[11]。随着SSP进

表 1 TLCP 在不同 SSP 时间和温度下的 DSC 数据

Tab. 1 DSC data of TLCP at different SSP times and temperatures

Temperature/℃	Time/h	T_g/℃	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	T_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔH_c/(J·g^{-1})
271	6	118	308	306	280	3.48	4.41
	12	120	318	308	274	3.95	4.36
	24	122	316/323	307	272	3.21	3.58
	36	122	317/330	307	275	4.01	3.26
281	6	121	313/321	308	282	2.05	4.37
	12	117	315	308	281	3.08	3.85
	24	124	331	309	273	2.53	2.94
	36	119	334	304	271	3.33	3.40
291	6	122	324	309	281	5.02	4.84
	12	121	327	310	273	3.88	3.75
	24	122	334	308	268	3.98	3.88
	36	122	338/347	303	262	3.77	4.31

Notes: T_{m1} and T_{m2} are melting points for the first and second heating, respectively; T_g is glass transition temperature; T_c is crystallization temperature; ΔH_m is enthalpy of fusion; ΔH_c is crystallization enthalpy.

行,端基反应促进分子链增长,同时链段在 SSP 中缓慢重排,使晶体更趋完善,二者共同提高了首次升温时的熔融温度。相比之下,T_{m2} 主要集中在 303~310 ℃内,变化幅度较小,表明样品经历一次熔融和重结晶后,不同 SSP 条件带来的历史差异被削弱;其高温或长时间处理样品的 T_{m2} 略有降低,说明重结晶后晶体完善程度可能受到一定影响。

TLCP 在不同 SSP 时间和温度下的 T_g 整体分布在 117~124 ℃之间,未呈现明显单调变化,说明 SSP 对无定形区链段运动能力的影响相对有限。T_c 则随 SSP 时间延长整体呈降低的趋势,尤其是当 SSP 温度为 291 ℃时,TLCP 的 T_c 随 SSP 时间的延长由 281 ℃降至 262 ℃,表明样品冷却结晶需要更大的过冷度,结晶动力学受到抑制。焓值方面,TLCP 的熔融焓(ΔH_m)随 SSP 温度和时间的变化产生波动,说明晶体含量和晶体完善程度受多因素共同影响;而 TLCP 的结晶焓(ΔH_c)变化在 271 ℃下随时间延长而降低,而在 SSP 温度为 281 ℃和 291 ℃时 ΔH_c 均表现为先降低后回升。该结果表明,SSP 对冷却结晶放热的影响具有温度和时间依赖性,不能仅以单一的结晶能力增强或减弱加以概括。

综合 DSC 结果可知,SSP 对 TLCP 热性能的作用取决于处理温度和时间的协同调控。适度的热处理可通过端基反应促进分子链增长,并为链段重排和晶体完善提供条件,因此首次升温的熔融温度总体提高。与此同时,T_g 和 T_{m2} 的变化幅度较小,而 T_c 随时间延长总体降低,说明分子链结构变化并未简单转化为更快的冷却结晶。ΔH_m 和 ΔH_c 均呈非单调变化,进一步表明晶体数量、晶体完善程度与冷却结晶动力学之间存在竞争关系。因而,SSP 可以改善 TLCP 的熔融稳定性,但其对结晶行为的影响需结合具体温度和处理时间进行评价。

表 2 为 TLCP 在不同 SSP 时间和温度下的 TG 数据。图 2 为 TLCP 熔融和结晶温度在不同 SSP 温度时间下变化关系。由图 2 和表 2 数据可知,SSP 对 TLCP 热稳定性的影响具有明显的温度-时间依赖性,而非随处理时间单调增强。在 271 ℃下,$T_{5\%}$ 在 12 h 达到局部最高值后下降,且 T_{dm} 和 700 ℃残炭率均随时间延长而降低,说明继续处理并未带来热稳定性的持续改善。291 ℃系列的 $T_{5\%}$ 和 T_{dm} 整体低于 281 ℃系列,并且延长处理时间后残炭率下降,表明较高温度下的长时处理可能伴随不利的热反应。相比之下,281 ℃系列的 $T_{5\%}$ 维持在 469~471 ℃,T_{dm} 稳定在 500~503 ℃,且残炭率为 41%~44%;其中 24 h 样品的 $T_{5\%}$ 和残炭率均达到该系列最高值。由此

表 2 TLCP 在不同 SSP 时间和温度下的 TG 数据

Tab. 2 TG data of TLCP at different SSP times and temperatures

Temperature/℃	Time/h	$T_{5\%}$/℃	T_{dm}/℃	Char yieldat 700 ℃/%
271	6	460	502	40
	12	464	501	39
	24	462	490	37
	36	459	489	38
281	6	469	503	42
	12	469	503	43
	24	471	500	44
	36	470	502	41
291	6	468	499	43
	12	465	499	40
	24	463	498	39
	36	465	499	40

Notes: $T_{5\%}$ represents the temperature at 5 wt% mass loss of the sample; T_{dm} is temperature of the maximum decomposition rate.

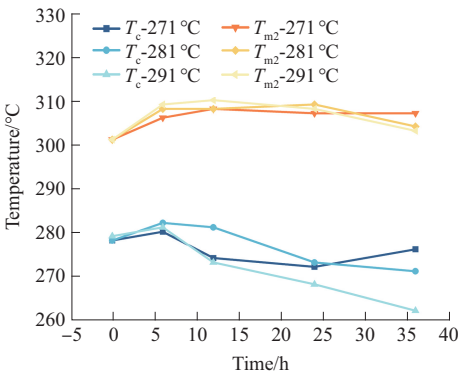


图 2 TLCP 熔融和结晶温度在不同 SSP 温度和时间下变化关系

Fig. 2 Variation of the melting and crystallization temperatures of TLCP at different SSP temperatures and times

可见，在本研究考察范围内，281 ℃可作为兼顾热分解起始温度、热分解速率和残炭率的代表性SSP温度，后续选取该温度开展XRD分析。但不同样品间$T_{5\%}$的最大差值仅为12 ℃，该结论仅反映本研究条件下的相对热稳定性，不能据此推断处理时间越长热稳定性越高[12−13]。

2.2 微观结构分析

基于表2中281 ℃系列较高且稳定的$T_{5\%}$、T_{dm}及残炭率，选取281 ℃作为代表性SSP温度开展XRD分析。图3为TLCP在SSP温度为281 ℃前后的XRD曲线，相关数据列于表3。由图3可见，SSP前后TLCP样品在19°、21°和27°附近均出现特征衍射峰，说明SSP处理后主要晶型未发生明显改变，仍可按正交晶系进行讨论[14]。由表3可知，当SSP温度固定为281 ℃时，TLCP的结晶度由SSP处理0 h的32.52%升至6 h的41.82%和12 h的50.02%，随后在24 h和36 h分别降至41.93%和39.13%，表明适度SSP处理有利于结晶完善，而过长SSP处理会削弱结晶性能，与DSC测试结果一致。因而，12 h可初步视为比较合适的SSP处理时间。

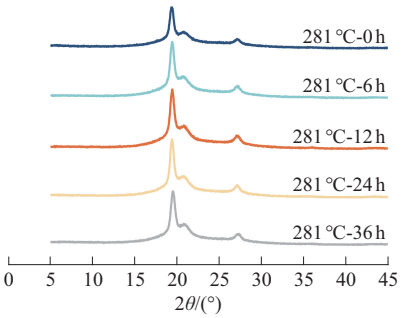


图3 TLCP在281 ℃SSP后的XRD曲线

Fig. 3 XRD curves of TLCP after SSP at 281 ℃

2.3 晶胞参数分析

为分析SSP对TLCP晶体结构的影响，对281 ℃下不同SSP时间样品的WAXD数据进行了晶胞参数计算。由于各样品在19°、21°和27°附近均出现特征衍射峰，且未出现新峰，说明SSP前后晶形未发生明显变化，因此可在相同峰归属条件下比较晶胞参数的变化。晶面间距按公式(1)计算。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

取一级衍射$n = 1$，$\lambda = 1.540\,6$ Å，正交晶系晶面间距d满足式(2)。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

表3 TLCP在不同SSP时间和温度下的XRD结果

Tab. 3 XRD results of TLCP at different SSP times and temperatures

Temperature/℃	Time/h	2θ/(°)	d/Å	e/nm	X_s/nm	X_c/%
Room temperature	0	19.37	4.57	0.457	17.1	32.52
271	6	19.32	4.59	0.459	16.9	37.47
	12	19.30	4.59	0.459	16.6	48.99
	24	19.28	4.59	0.459	16.9	43.02
	36	19.28	4.59	0.459	17.2	39.15
281	6	19.38	4.57	0.457	17.1	41.82
	12	19.39	4.57	0.457	16.5	50.02
	24	19.36	4.58	0.458	17.3	41.93
	36	19.46	4.55	0.455	15.8	39.13
291	6	19.36	4.58	0.458	17.9	38.58
	12	19.38	4.57	0.457	16.9	44.35
	24	19.26	4.60	0.460	17.5	41.09
	36	19.50	4.54	0.454	16.6	26.85

Notes: 2θ is diffraction angle; d is interplanar spacing; e is crystallite thickness; X_s is crystallite size; and X_c is degree of crystallinity.

19°、21°和27°的衍射峰分别归属于(110)、(200)、(211)晶面，其中，$a = 2d_{200}$、$b = \left(\frac{1}{d_{110}^2} | \frac{1}{a^2}\right)^{-1/2}$、$c = \left(\frac{1}{d_{211}^2} | \frac{4}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right)^{-1/2}$。晶胞体积$V$按公式(3)计算。

$$V = abc \tag{3}$$

计算结果列于表4，由表4可见，SSP过程中a、b、c的变化幅度均较小，晶胞体积V仅在447.62~460.22 Å³之间波动，说明SSP并未改变材料的晶体结构类型，而主要是对晶区堆积状态产生微调。SSP处理6 h时TLCP的晶胞体积略有减小，而结晶度升高，说明短时间SSP有利于链段重排和晶区致密化。12 h时TLCP的结晶度达到最大值50.02%，同时晶胞体积略有增加，表明结晶度提高并不一定对应晶胞收缩，更可能反映出晶区比例和有序程度的提升。继续延长SSP时间至24 h和36 h后，TLCP的结晶度下降，36 h时晶胞体积降至最小，说明过长时间SSP会因链增长和缠结增强而限制链段进一步

表4 TLCP在281 ℃时SSP处理不同时间下的晶胞参数

Tab. 4 Unit cell parameters of TLCP at 281 ℃ at different SSP times

Time/h	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å³	X_c/%
0	8.52	5.43	9.84	455.23	32.52
6	8.50	5.42	9.81	451.95	41.82
12	8.54	5.46	9.87	460.22	50.02
24	8.53	5.43	9.79	453.31	41.93
36	8.46	5.41	9.78	447.62	39.13

Notes: a,b and c are lattice parameters; V is unit-cell volume; X_c is degree of crystallinity.

规整排列。综合来看,281 ℃下 SSP 处理 12 h 更有利于晶体结构完善和综合性能提升。

2.4 流变性能分析

2.4.1 动态模量的变化

图 4 为 281 ℃时 TLCP 在不同 SSP 处理时间下的储能模量(G')和损耗模量(G'')随角频率(ω)的变化曲线。总体而言,SSP 处理 24 h 和 36 h 的 TLCP 样品在整个频率范围内的 G'和 G''明显高于处理 0 h 和 12 h 的 TLCP 样品,说明长时间 SSP 后 TLCP 的链段缠结和弹性响应增强。具体来看,未经处理的原始 TLCP 样品(0 h)和 SSP 处理 12 h 的样品,储能模量 G'在整个测试频率范围内均高于损耗模量 G'',且二者均随角频率升高而增加,表明材料已具有一定的弹性响应[15−16]。与 0 h 样品相比,12 h 样品的 G'和 G''整体有所提高,说明 SSP 处理促进了分子链增长及链缠结形成。随着聚合时间增加至 24 h,G'和 G''均大幅提升,低频区 G'的斜率有所减小,表明分子量进一步增大,弹性成分有所增强。当 SSP 时间达到 36 h 时,聚合物的流变行为发生显著变化:在测试频率范围内 G''明显高于 G',中高频区呈现较明显的平台趋势,说明体系的能量耗散和结构松弛受到显著限制。这种现象可能源于更高的链缠结密度,也可能与长时间高温处理诱发的物理聚集或微交联有关[17−18]。

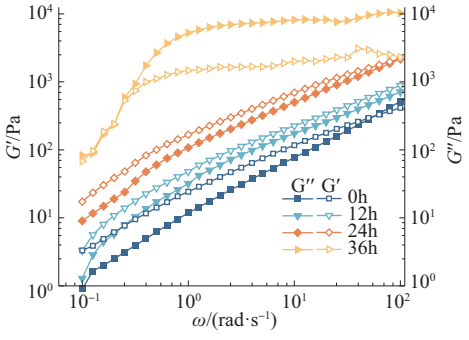


图 4 TLCP 在 281 ℃ SSP 处理后储能模量 G′和损耗模量 G″随角频率 ω 的变化

Fig. 4 Variation in storage modulus G' and loss modulus G'' with angular frequency ω of TLCP after SSP at 281 ℃

2.4.2 复数黏度(η^*)的变化

图 5 显示了复数黏度(η^*)随 ω 的变化曲线。整体来看,随着 SSP 时间的延长,TLCP 样品的 η^*呈逐渐升高的趋势,尤其在低频区差异更为明显,说明 SSP 处理能够显著改变熔体的链缠结状态和松弛行为。原始 TLCP 样品(0 h)在低频区的 η^*约为 30 Pa·s,表现出较好的熔体流动性。281 ℃ SSP 处理 12 h 的 TLCP 样品的 η^*略高于 0 h 样品,低频区为 40~60 Pa·s,说明短时间 SSP 后分子链长度或链间相互作用有所增加,但体系仍保持较低的黏度和较好的加工流动性。进一步延长 SSP 处理时间后,TLCP 样品 d 的 η^*明显升高,SSP 处理 24 h 的 TLCP 样品的低频 η^*为 180~200 Pa·s,而 SSP 处理 36 h 的 TLCP 样品的低频 η^*进一步升至约 2 500 Pa·s,表明长时间 SSP 会显著提高熔体黏度。24 h 和 36 h 处理的样品低频黏度的大幅提高可作为链缠结增强或网络结构形成的流变佐证,也解释了后续力学强度和模量提升的部分原因。

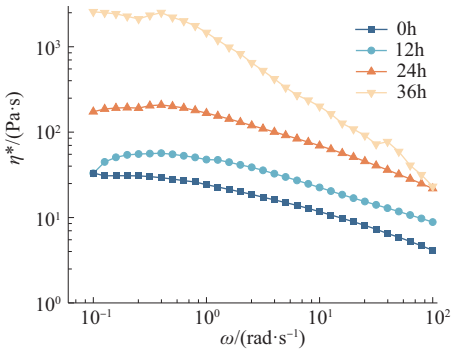


图 5 TLCP 在 281 ℃ SSP 处理不同时间的复数黏度 η^*随角频率 ω 的变化

Fig. 5 Variation of η^* of TLCP with ω after SSP at 281 ℃ for different time

所有样品均表现出不同程度的剪切变稀行为,即 η^*随 ω 的增加而降低。随着 SSP 处理时间的延长,尤其是处理 24 h 和 36 h 的样品,低频区的链缠结或网络响应更强,而在高剪切条件下,分子链的取向和解缠结使黏度降低。对 TLCP 加工而言,适度的剪切变稀有利于成型[19−20],但过高的低频黏度会收窄加工窗口。因此,281 ℃ SSP 处理 12 h 的 TLCP 样品在保持较低黏度的同时具备较高结晶度和力学强度,更符合综合工艺优化目标。

2.5 力学性能分析

为了评估 SSP 对 TLCP 宏观力学性能的影响,本研究对 TLCP 在 281 ℃下不同 SSP 处理时间的样品进行了拉伸性能测试,结果如图 6 所示,相关数据列于表 5。从图 6 的应力-应变曲线和表 5 可以看出,未经 SSP 处理的 TLCP 样品的拉伸强度为 119.75 MPa,拉伸弹性模量为 3.48 GPa,断裂伸长率为 10.84%,表现出相对较高的延展性。经 SSP 处理后,TLCP 样品的刚度和强度明显提高。281 ℃下 SSP 处理 12 h 的 TLCP 的拉伸强度和拉伸弹性模量

分别升至155.51 MPa和7.72 GPa，较0 h样品分别提高约29.9%和121.8%；281 ℃下处理24 h的TLCP样品的拉伸强度和拉伸弹性模量进一步升至175.43 MPa和8.48 GPa，超过了文献报道的Vectra TLCP力学性能[21]。与此同时，SSP处理后样品的断裂伸长率显著降低，12 h和24 h处理后样品的断裂伸长率分别为4.44%和4.53%，说明强度提升伴随着韧性损失。当SSP处理时间延长至36 h时，TLCP样品的拉伸强度下降至141.51 MPa，拉伸弹性模量降至6.19 GPa，断裂伸长率为5.32%。该结果表明，过长处理时间可能导致材料出现局部降解、链段缺陷或微交联等副反应，使材料强度和刚度从处理24 h时的峰值回落，但仍高于聚醚醚酮、聚碳酸酯等工程塑料[22−23]。

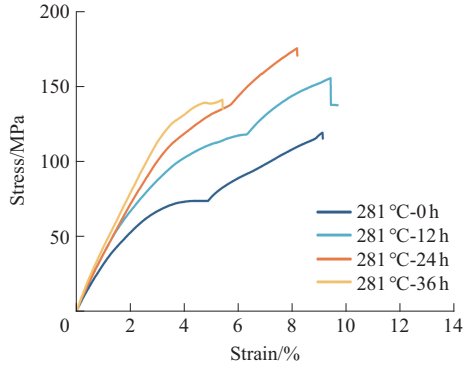


图6 TLCP在281 ℃经SSP处理不同时间后的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of TLCP treated by SSP at 281 ℃ for different time

表5 TLCP在281 ℃经SSP处理不同时间下的力学性能

Tab. 5 Mechanical performance of TLCP treated by SSP at 281 ℃ for different times

Time/h	Tensile strength/MPa	Tensile elastic modulus/GPa	Elongation at break/%
0	119.75	3.48	10.84
12	155.51	7.72	4.44
24	175.43	8.48	4.53
36	141.51	6.19	5.32

综合来看，SSP处理24 h的样品具有最高拉伸强度和拉伸弹性模量，但其结晶度低于处理12 h的样品，且流变黏度显著上升，可能削弱后续加工性。281 ℃ SSP处理12 h的TLCP虽然不是拉伸强度最高的样品，但其结晶度最高(50.02%)、$T_{5\%}$保持在469 ℃、拉伸强度已提升至155.51 MPa，同时η^*仍较低，因此更适合作为热性能、力学性能和加工性能之间的综合平衡工艺窗口。

3 结论

本研究采用“一锅法”熔融缩聚制备了TLCP，并系统考察了271~291 ℃、6~36 h范围内SSP温度和时间对其热性能、晶体结构、力学性能及流变行为的影响。结果表明，SSP能够促进分子链增长和晶体结构完善，从而提高材料的熔融温度、热稳定性、拉伸强度和拉伸弹性模量；但处理时间过长会使结晶度下降、熔体η^*显著升高，并增强弹性网络特征，导致熔体流动性和成型加工性变差。在本研究考察的温度范围内，281 ℃样品表现出较稳定的热稳定性；在该温度下，12 h处理使结晶度达到50.02%，拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高至155.51 MPa和7.72 GPa，同时保持较低的η^*。虽然延长至24 h可进一步提高拉伸强度和拉伸弹性模量，但其结晶度降低且熔体黏度明显增加；延长至36 h后，力学性能亦出现回落。综合结晶结构、热稳定性、力学性能和熔体加工流动性，281 ℃处理12 h在本研究条件下实现了较好的性能平衡，可作为该含萘环TLCP较适宜的SSP工艺窗口。该结论适用于本研究的单体组成、样品形态及工艺范围，进一步的最优条件仍需结合分子量、端基含量和连续加工性能加以验证。

未来研究可进一步结合分子量及其分布、端基含量、特性黏度和SSP动力学分析，深入阐明SSP过程中链增长与晶体结构演变之间的内在关系；同时可拓展其在注塑、熔融纺丝、复合增强及电子封装等实际加工场景中的性能评价，为TLCP的工程化应用和高性能化设计提供更系统的理论基础与技术支撑。

参 考 文 献

[1] ZHU C R, WU Z F, WEI Z M, et al. Structure and properties of low dielectric loss liquid crystal polyarylates[J]. Polymer, 2025, 339. DOI:10.1016/j.polymer.2025.129093.

[2] BUYLE PADIAS A, HALL J. Mechanism studies of LCP synthesis [J]. Polymers, 2011, 3(2):833–845.

[3] ZENG H, SUN X Y, LI Q, et al. Accelerating the “one-pot” melt polycondensation for thermotropic liquid crystalline polymers by introducing a second acetylating agent[J]. RSC Advances, 2025, 15 (51):43 676–43 682.

[4] ZHANG X X, LIU M N, WANG J X, et al. Effect of solvent properties on the dissolution behavior of 6-Hydroxy-2-naphthoic acid: Crystal structure, solubility and model correlation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2026, 452. DOI:10.1016/j.molliq.2026.129512.

[5] HE B A, MA K, WAN H, et al. Structural regulation of TLCP and evaluation of its long-term heat resistance after solid-state polymerization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111405.

[6] MIKHAYLOV P A, MITYUKOV A V, DUDKA D V, et al.

Processing of thermotropic fully aromatic polyesters by powder molding accompanied by solid-state post-polymerization[J]. Polymers,2025,17(10). DOI:10.3390/polym17101358.

[7] PEREZ BRAVO J J,GERBEHAYE C,RAQUEZ J M,et al. Recent advances in solid-state modification for thermoplastic polymers:A comprehensive review[J]. Molecules, 2024, 29(3). DOI: 10.3390/molecules29030667.

[8] CHRONAKI K,LAMPRINAKOU A,KORRES D M,et al. Solid state polymerization on poly(lactic acid) -based microcapsules: Process parameters adjustment in order to design coumarin-6 encapsulation system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025,142(42). DOI:10.1002/app.57630.

[9] 魏朋,李志强,李娇娇,等.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 Peng, LI Zhiqiang, LI Jiaojiao, et al. Influence of solid-state polymerization on structure and properties of naphthalene ring structure aromatic liquid crystal copolyester[J]. Journal of Textile Research,2024,45(9):50–55.

[10] 张纪超,刘昱辰,张豪,等.单体组分对萘基液晶聚芳酯纤维结构与性能的调控[J].纺织学报,2026,47(2):65–72.
ZHANG Jichao, LIU Yuchen, ZHANG Hao, et al. Regulating monomer composition for structure and properties of naphthyl liquid crystalline polyarylate fiber[J]. Journal of Textile Research, 2026,47(2):65–72.

[11] BENSAAD S, NOËL C. Melting behavior of a wholly aromatic liquid crystalline random copolyester[J]. Macromolecular Chemistry and Physics,2001,202(1):36–50.

[12] BERNABÉ VÍRSEDA I,BELTRÁN F R,DE LA ORDEN M U, et al. Effects of solid-state polymerization on the structure and properties of degraded poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 220. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110630.

[13] LIM D, PARK S I. Solid state polymerization of biodegradable poly(butylene sebacate-co-terephthalate): A rapid, facile method for property enhancement[J]. Polymers, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051133.

[14] HABENSCHUSS A,VARMA-NAIR M,KU KWON Y,et al. The phase diagram of poly(4-hydroxybenzoic acid) and poly(2, 6-hydroxynaphthoic acid) and their copolymers from X-ray diffraction and thermal analysis[J]. Polymer,2006,47(7):2 369–2 380.

[15] CUSANO I,CAMPAGNOLO L,AURILIA M,et al. Rheology of recycled PET[J]. Materials, 2023, 16(9). DOI: 10.3390/ma16093358.

[16] XU Q Y,QU H B,WU Z H,et al. Relaxation-enhanced polymer nanocomposites induced by bound polymer loops on the particle surfaces[J]. Nature Communications, 2025, 16. DOI: 10.1038/s41467-025-64841-w.

[17] ILYIN S O. Structural rheology in the development and study of complex polymer materials[J]. Polymers, 2024, 16(17). DOI: 10.3390/polym16172458.

[18] PAWLAK A, KRAJENTA J. Entanglements of macromolecules and their influence on rheological and mechanical properties of polymers[J]. Molecules, 2024, 29(14). DOI: 10.3390/molecules29143410.

[19] JOHANN K S,BÖHM F,KAPERNAUM N,et al. Orientation of liquid crystalline polymers after filament extrusion and after passing through a 3D printer nozzle[J]. ACS Applied Polymer Materials,2024,6(16):10 006–10 018.

[20] NAM J Y, KIM H K, SONG Y S. Fabrication and analysis of sepiolite/glass microcapsules/liquid crystal polymer composites [J]. Molecules,2021,26(9). DOI:10.3390/molecules26092522.

[21] DREHER S,SEIFERT S,ZACHMANN H G,et al. Chain orientation in melt-extruded samples of Vectra A,Vectra B,and blends in relation to the mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,67(3):531–545.

[22] MUHSIN S A,HATTON P V,JOHNSON A,et al. Determination of Polyetheretherketone (PEEK) mechanical properties as a denture material[J]. The Saudi Dental Journal, 2019, 31(3): 382–391.

[23] ZHANG S,WANG B Q,MENG X M,et al. Mechanical properties and fracture microstructure of polycarbonate under high strain rate tension[J]. Materials,2023,16(9). DOI:10.3390/ma16093386.