

· 研究论文 ·

芳香族液晶共聚酯的副反应演变路径及抑制策略

颜青 李闻达 沈少春 王思智 陶若渊*

(中石油(上海)新材料研究院有限公司 上海 200122)

摘要 长期以来,芳香族液晶共聚酯(LCPES)的研究主要聚焦于对产物性能的分析 and 表征,而对聚合反应的动态变化,尤其是副反应产物随温度的动态变化研究较少,这制约了对聚合机制的深入理解和聚合工艺的优化.本工作采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,对基于对羟基苯甲酸(HBA)和6-羟基-2-萘甲酸(HNA)的芳香族液晶共聚酯在熔融聚合过程中产生的副反应产物进行了动态监测,明确了包括苯酚、乙酸苯酯、邻羟基苯乙酮等7种特征副反应产物的生成及其随反应温度的演变趋势与规律.在此基础上,提出了三段升温的熔融聚合策略:低温段($\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)重点抑制4-乙酰氧基苯甲酸(ABA)升华以减缓投料配比的变化;延长中温段($250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)以减少脱羧、脱乙烯酮、Fries重排等副反应;缩短高温段($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)的酚解反应过程,并避免长时间高温导致的分子链断裂或交联等问题.结果表明,这种三段升温策略较单段升温法具有显著优势,所得产物的热分解温度提高约 $11\text{ }^{\circ}\text{C}$,液晶特性和力学性能得到显著改善.由于LCPES聚合过程非常复杂且难以直接表征,本工作通过对反应过程中副反应产物的动态监测,从侧面反映聚合体系副反应及其演变规律,为反应过程工艺控制指明方向,从而有利于获得性能更优的LCPES聚合产物.

关键词 液晶共聚酯;气相色谱-质谱联用技术;副反应;聚合工艺

引用: 颜青,李闻达,沈少春,王思智,陶若渊.芳香族液晶共聚酯的副反应演变路径及抑制策略.高分子学报, 2026, 57(5), 1145–1155.

Citation: Yan, Q.; Li, W. D.; Shen, S. C.; Wang, S. Z.; Tao, R. Y. Evolution pathways and suppression strategies for side reactions in aromatic liquid crystalline copolyester synthesis. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(5), 1145–1155.

芳香族液晶共聚酯(LCPES)作为一类兼具晶体各向异性和液体流动性的高性能材料,因其优异的力学性能、较低的介电常数、出色的耐热性和尺寸稳定性,已经成为高频通信、航空航天、精密仪器等高端技术领域的关键支撑材料^[1-3].其中,由对羟基苯甲酸(HBA)和6-羟基-2-萘甲酸(HNA)构成的LCPES因其出色的综合性能而备受关注^[4,5].然而,HBA/HNA在高温熔融聚合过程中的副反应难以避免,导致分子量分布变宽、端基浓度增加、微观结构缺陷增多等问题,使其

工业化生产面临一些挑战.因此,解析副反应演变路径并开发出抑制策略对合成高性能LCPES产品至关重要.

自从1979年Calundann等^[6]公开报道HBA/HNA液晶共聚酯以来,该体系的聚合反应机理与副反应路径研究已持续四十多年.然而,研究方法多数停留在对产物的静态表征层面,未能深入揭示反应过程的动态演变规律,而这带来了3个显著缺陷:首先,仅能提供反应产物的宏观性能数据,无法捕捉聚合反应过程中中间体的形成

2025-12-27收稿,2026-01-23录用,2026-03-19网络出版.

基金项目:中国石油天然气集团有限公司科研项目(项目号2023DJ6123).

* 通信联系人, E-mail: taoruoyuan@petrochina.com.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25291; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7557

与转化;其次,缺乏对特征副反应产物的定性与定量分析,导致难以建立副反应类型与材料性能的构效关系;最重要的是,现有方法难以在温度尺度上解析副反应的动态演变过程,无法对聚合工艺开发形成有效指导.

聚合反应副产物中乙酸馏分的分析,为揭示副反应在分子层面的演变路径提供了新思路.在HBA/HNA熔融聚合过程中,乙酸作为主要挥发性副产物,其馏分中携带的其它微量副反应产物可视为反应过程的“化学反应指纹图谱”.这些特征副反应产物包括苯酚、乙酸苯酯、邻羟基苯乙酮、邻乙酰氧基苯乙酮、对羟基苯甲酸、对乙酰氧基苯甲酸(ABA)、乙酸-2-萘酯等,它们能够反映聚合体系发生副反应的类型及其演变路径^[7-10].例如,当反应过程中检测到乙酸苯酯时,表明HBA乙酰化产物(ABA)发生了脱羧反应;而邻羟基苯乙酮的出现则暗示体系可能发生了Fries重排.这些副反应产物的种类、含量及随反应温度的变化规律为构建副反应随温度的动态演变过程提供了直接证据.

气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术常用于挥发性及半挥发性有机物的定性与定量分析,特别适合乙酸馏分中微量副反应产物测试.本工作收集了HBA/HNA聚合过程中从170~320℃区间的乙酸馏分,通过GC-MS确定了不同温度下副反应产物的种类及其随反应温度的变化情况.可以发现在170~250℃时,ABA的含量逐渐增加,在250℃达到最高值,且大于乙酸苯酯的含量,这表明在该温度区间内ABA以物理升华为主;当反应温度提升至250~300℃,ABA含量降低,乙酸苯酯的含量开始快速升高,同时开始出现邻羟基苯乙酮和邻乙酰氧基苯乙酮,表明这一温度范围发生了脱羧、Fries重排等副反应;当反应温度进一步提升至300℃以上,苯酚含量开

始快速增加,HBA的含量也有所提高,这表明聚合反应已经由酸解机制转变为酚解机制^[10,11].根据上述结果,我们采取了三段升温策略,针对性抑制不同温度区间的副反应,所得聚合产品在热性能、液晶特性和力学性能上均有明显改善.

1 实验部分

1.1 实验原料

对羟基苯甲酸(HBA,聚合级)、6-羟基-2-萘甲酸(HNA,聚合级),浙江圣效化学品有限公司;醋酸酐(AA,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2$,分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司.所有试剂不经处理直接使用.

1.2 HBA/HNA液晶共聚酯的合成

LCPES-1合成:采用单段升温法,实验重复3次.将摩尔比为73:27的对羟基苯甲酸(HBA)和6-羟基-2-萘甲酸(HNA)、过量乙酸酐、醋酸锌加入到聚合反应釜中,用氮气对反应体系吹扫15 min.保持氮气氛围,将反应体系升温至140℃,恒温反应3 h进行乙酰化反应.乙酰化反应结束后,采用1℃/min的升温速率,将反应釜逐步升温至320℃,此时产生的乙酸量已经很少.最后,关闭氮气,开始逐步抽真空进行减压聚合,反应0.5 h后,在熔融状态下排出液晶聚合物,冷却后进行切割或粉碎得到聚合物粉末(图1).

乙酸馏分收集:在170~320℃升温区间内,每隔10℃从反应釜出馏管路末端采集一次乙酸馏分,用于GC-MS分析测试.

LCPES-2合成:采用三段升温法,进行3次重复性实验.将与LCPES-1聚合完全相同的反应原料加入到聚合反应釜中,用氮气对反应体系吹扫15 min.保持氮气氛围,将反应体系升温至140℃,恒温反应3 h进行乙酰化反应.乙酰化反

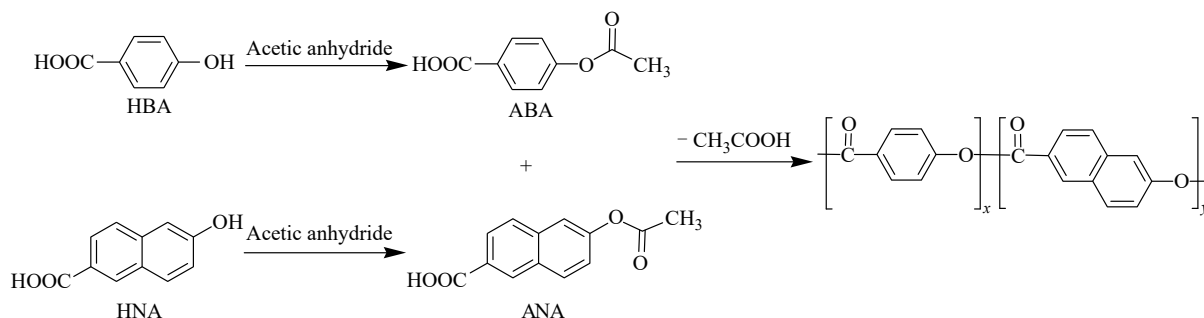


Fig. 1 Synthesis of HBA/HNA liquid crystalline copolyesters.

应结束后, 采用1 °C/min的速率升温至250 °C, 保温反应2 h; 随后, 以1 °C/min的速率升温至300 °C, 保温反应1 h; 之后继续采用1 °C/min的速率升温至320 °C, 此时产生的乙酸量已经很少. 最后, 关闭氮气, 开始逐步抽真空进行减压聚合, 反应0.5 h后, 在熔融状态下排出液晶聚合物, 冷却后进行切割或粉碎得到聚合物粉末(图1).

1.3 测试与表征

气相色谱-质谱联用(GC-MS)测试. 利用Agilent 8890-5977C型气相色谱-质谱联用仪对乙酸馏分进行测试. 色谱柱: DB-5ms (30 × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样量: 1.0 μL; 进样口温度: 300 °C; 进样口分流比: 50:1; 载气: 氦气; 色谱柱流量: 2 mL/min; 程序升温: 在50 °C保留1 min, 随后以10 °C/min升至310 °C并保持8 min; 传输线温度: 320 °C; 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 扫描范围: $m/z=33\sim600$.

傅里叶红外光谱(FTIR)测试. 利用Bruker ALPHA II型红外光谱仪对样品进行测试, 测试范围为400~4000 cm^{-1} , 扫描次数为8次.

固态核磁共振(Solid-state ^{13}C -NMR)测试. 利用Bruker Avance Neo 600型核磁共振波谱仪对样品(固体粉末)进行测试, 采用交叉极化技术以提高 ^{13}C 检测灵敏度.

示差扫描量热(DSC)测试. 利用Mettler Toledo DSC3型示差扫描量热仪对样品进行测试. 称取5~10 mg样品放入铝制坩埚, 在氮气氛围下, 以10 °C/min的升温速率从室温加热至320 °C, 恒温5 min; 随后, 以10 °C/min的降温速率冷却至室温, 恒温5 min; 最后, 再次以10 °C/min的升温速率从室温加热至320 °C. 记录第二次熔融曲线, 确定熔融温度.

热重分析(TGA)测试. 利用Mettler Toledo TGA2型热重分析仪对样品进行测试. 称取5~10 mg样品放入铝制坩埚, 在氮气氛围下, 以20 °C/min的升温速率从室温加热至800 °C, 记录5%失重率所对应的温度为样品的热分解温度.

偏光显微镜(POM)观察. 利用Olympus BX51型偏光显微镜来观察样品形貌. 将少量样品置于Linkam CSS450剪切热台上, 以20 °C/min的升温速率将其加热至300 °C. 待样品熔融后, 施加稳态剪切(剪切速率为0.1 s^{-1}), 同时从目镜中观

测形貌.

固定恒载荷式毛细管流变仪(CFT)测试. 利用CFT-500EX固定恒载荷式毛细管流变仪对样品进行测试. 称取约1.8 g样品置于加热炉膛中, 选用直径为1.0 mm的口模. 测试过程中施加15 kg的恒定载荷, 并以5 °C/min的速率从200 °C开始程序升温, 直至样品完全流出或测试结束.

X射线衍射(XRD)测试. 利用Rigaku SmartLab型X射线衍射仪对样品进行测试. 样品形状为固体粉末, 扫描速度为3 (°)/min, 扫描范围为5°~60°.

力学性能测试. 利用Thermo Scientific™ HAAKE™ MiniJet Pro活塞式注塑系统将样品注塑为长75 mm, 宽12.5 mm, 厚2 mm的哑铃型样条. 拉伸测试使用INSTRON 3366万能试验机进行, 拉伸速率5 mm/min, 力传感器为2 kN, 测试温度为室温. 进行3次测试, 取其平均值.

2 结果与讨论

HBA/HNA液晶共聚酯的制备包括2个阶段: 首先对HBA、HNA单体进行乙酰化以提高端基反应活性, 随后通过酯基-羧基缩聚反应合成液晶共聚酯产品. 由于聚合过程涉及高温(>300 °C), 不可避免会导致多种副反应. 为了探索副反应随温度的变化机制, 我们收集了反应过程中170~320 °C的乙酸馏分, 通过GC-MS对其中的微量组分进行定性和定量分析. 如图2所示, 气相色谱中显示出一系列信号峰, 通过质谱分析发现8.35 min处的化合物分子离子峰分别为 $m/z=94.0$ 、66.0、55.0、39.0 (图3(a)), 这表明化合物为苯酚. 相似的, 如图3(b)~3(f)所示, 对9.72、11.47、15.53、16.18、16.47 min处的化合物进行质谱分析, 发现其主要分子离子峰分别为 $m/z=136.0$ 、94.0、77.0、66.0、55.0、43.0, $m/z=136.0$ 、121.0、93.0、65.0、43.0, $m/z=178.0$ 、136.0、121.0、93.0、65.0、43.0, $m/z=138.0$ 、121.0、93.0、65.0, $m/z=180.0$ 、138.0、121.0、93.0、65.0、43.0, 这表明所对应的化合物分别为乙酸苯酯、邻羟基苯乙酮、邻乙酰氧基苯乙酮、对羟基苯甲酸、对乙酰氧基苯甲酸(ABA).

根据上述信息, 可以推测体系副反应的演变路径. 如图4所示, HBA经过乙酰化反应生成ABA, ABA在高温下脱羧会生成乙酸苯酯, 进一步脱乙酰基生成苯酚. 值得注意的是, 生成的

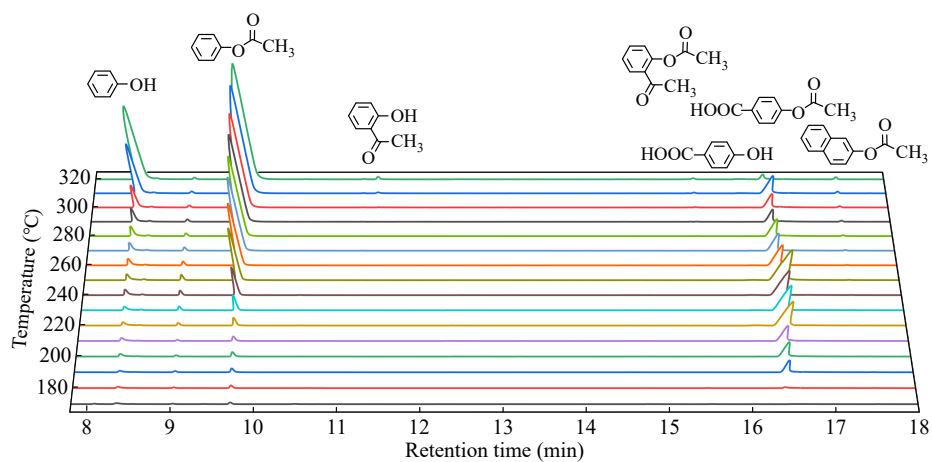


Fig. 2 Gas chromatograms of acetic acid fractions at different temperatures.

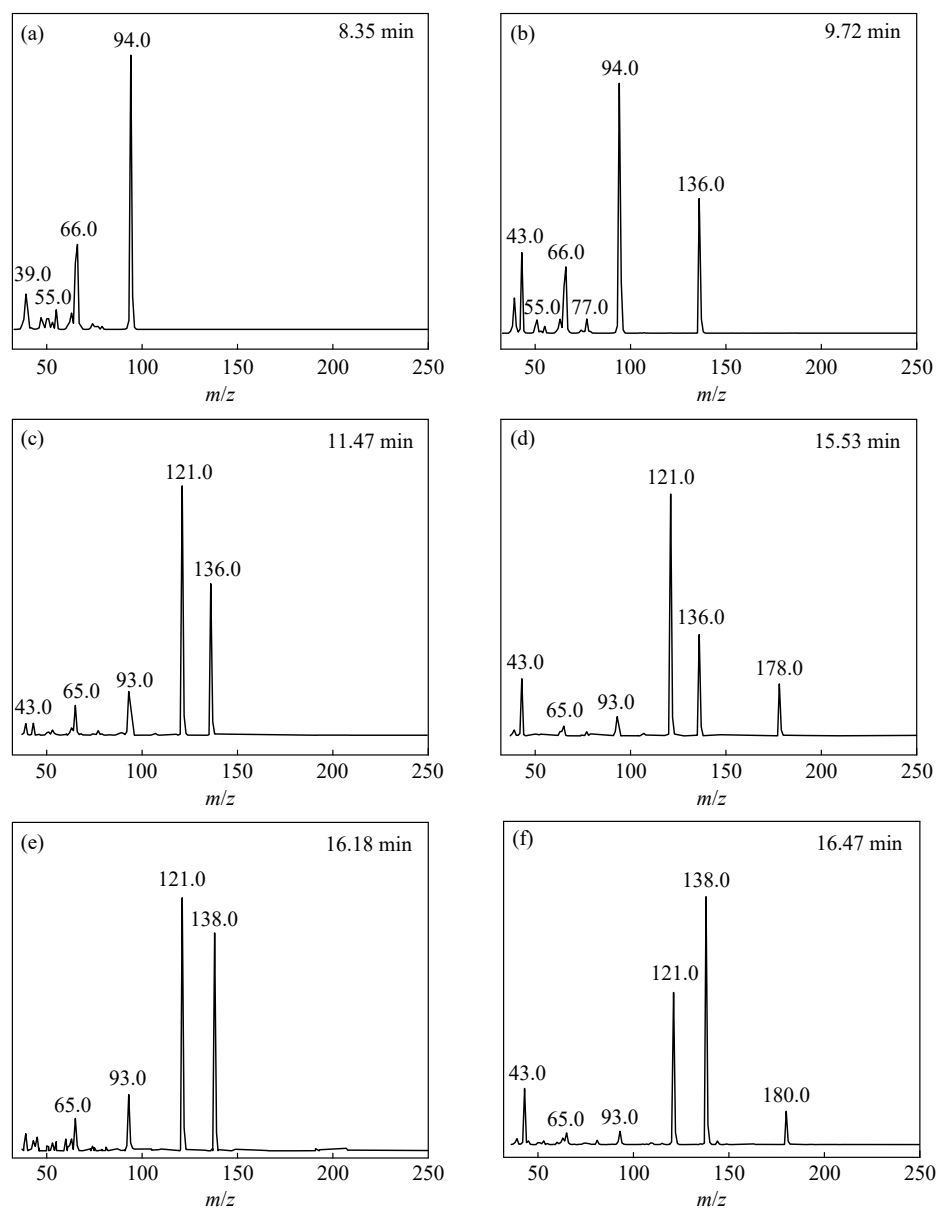


Fig. 3 Mass spectra corresponding to the gas chromatographic peaks shown in Fig. 2 at retention time of (a) 8.35 min, (b) 9.72 min, (c) 11.47 min, (d) 15.53 min, (e) 16.18 min and (f) 16.47 min.

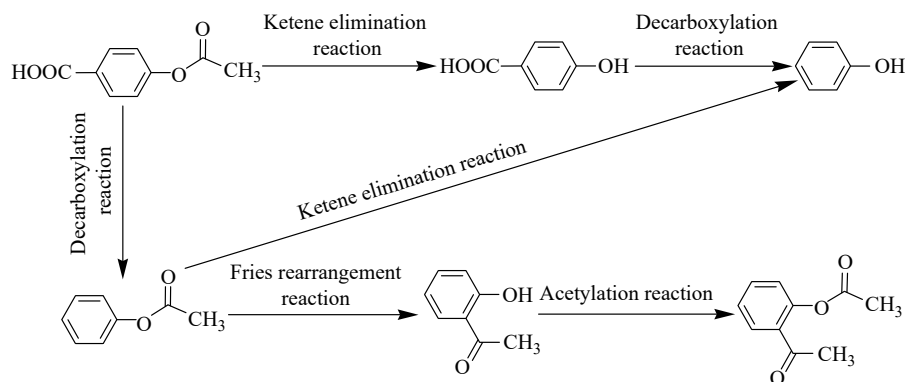


Fig. 4 Evolution pathways of side reactions during HBA/HNA liquid crystalline copolyester synthesis.

乙酸苯酯在高温下同样会发生Fries重排反应生成邻羟基苯乙酮, 进一步发生酰化反应生成邻乙酰氧基苯乙酮. 除了上述演变路径之外, 少量ABA也会先脱乙酰酮生成对羟基苯甲酸, 进一步脱羧生成苯酚. 这些过程包含了脱羧、脱乙酰酮、Fries重排等副反应, 表明了体系的复杂变化. 事实上, HBA/HNA聚合过程非常复杂, 酯基-羧基缩聚反应与多种竞争性副反应相互交织, 最终影响产品的分子结构和性能.

为了动态监测上述副反应产物相对含量随温度的变化, 揭示聚合反应过程中副反应随反应温度的变化趋势, 我们对色谱信号峰面积进行了比较分析. 如图5(a)所示, 在170~250 °C时, ABA的含量逐渐增加, 在250 °C含量达到最高值, 且大于乙酸苯酯的含量, 这表明在该温度区间内ABA以物理升华为主. 此时应该重点抑制ABA

升华, 以缓解因ABA的损失所导致的原料配比失衡问题. 在250 °C后, ABA开始快速聚合使其在反应体系中含量降低, 其升华过程相应减弱, 馏出液中ABA含量也随之降低. 与此同时, 随着温度的升高, 脱羧反应活性显著增强导致乙酸苯酯的含量快速升高, 由于乙酸苯酯不能参与羧基-酯基缩聚反应, 这将导致链增长过程中断. 此外, 乙酸苯酯在高温下也会少部分发生Fries重排反应生成邻羟基苯乙酮, 进一步酰化生成邻乙酰氧基苯乙酮. Fries重排产物参与反应会导致聚合物中出现支化或交联结构, 严重损害LCPES的线性主链结构、液晶行为及加工性能.

值得注意的是, 当温度提升至300 °C后, 苯酚含量开始快速增加, HBA的含量也有所提高(图5(b)). 根据Hall等^[11]的研究, 在反应后期分子链增长机理会由酸解机理转为酚解机理(图5(c)).

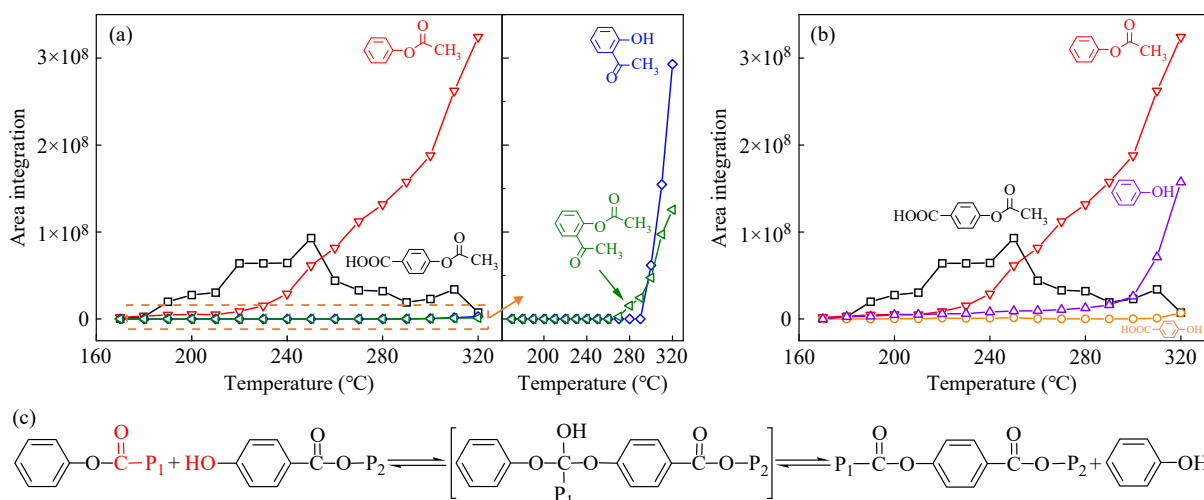


Fig. 5 (a) Variation of phenyl acetate, 4-acetoxybenzoic acid, 2-hydroxyacetophenone, and 2-acetoxyacetophenone contents in acetic acid fractions versus reaction temperature, with magnified insets for the latter two; (b) Variation of phenyl acetate, 4-acetoxybenzoic acid, phenol, and 4-hydroxybenzoic acid contents in acetic acid fractions versus reaction temperature; (c) Mechanism of the phenolysis reaction during HBA/HNA liquid crystalline copolyester synthesis.

随着反应的进行, ABA、低聚物和聚合物链末端的乙酰氧基分解出乙烯酮生成HBA和带有酚羟基的低聚物. 此时酚羟基与苯酯基通过酚解反应脱去苯酚使分子链继续增长. 考虑到苯酚的形成不仅会使原料配比失衡, 也会生成有色副产物, 从而影响产品性能和色泽, 因此在聚合反应过程中应减少高温区间反应时间, 抑制酚解反应过程.

在HBA/HNA聚合体系中, HNA副反应的演变路径相对简单(图6). 在气相色谱中仅发现一

个与之相关的信号峰(图2, 17.37 min), 质谱分析(图6(a))发现该化合物分子离子峰为 $m/z=186.1$ 、144.0、115.0、89.0、43.0, 这表明化合物为乙酸-2-萘酯. 与乙酸苯酯的生成过程相似, 乙酸-2-萘酯是由6-乙酰氧基-2-萘甲酸脱羧得到(图6(c)), 其含量随反应温度升高而增加(图6(b)). 考虑到HNA所涉及副反应的种类、活性显著低于HBA, 因此可以忽略其对产品性能的影响, 从而降低体系中副反应研究的复杂程度.

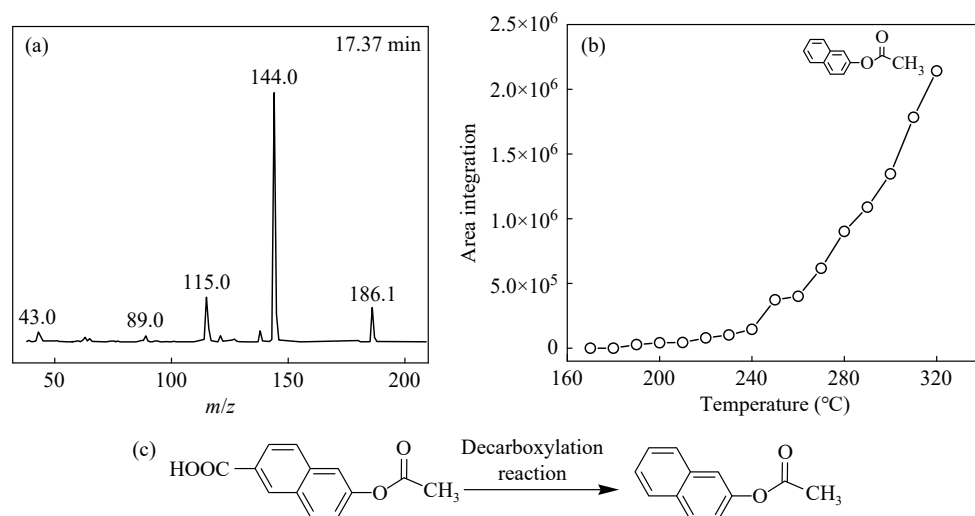


Fig. 6 (a) Mass spectrum of 2-naphthyl acetate in acetic acid fractions; (b) Variation of 2-naphthyl acetate content in acetic acid fractions with reaction temperature; (c) Decarboxylation reaction of 6-acetyloxy-2-naphthoic acid.

基于上述副反应随反应温度演变研究, 我们提出了三段升温策略, 分阶段激活聚合反应活性与抑制副反应的动态平衡, 从而制备出了高品质LCPES产品. 对所制备的LCPES化学结构进行了表征, 如图7(a)所示, 红外光谱显示HBA、HNA的酚羟基伸缩振动峰和羧基伸缩振动峰分别位于 3357 和 1670 cm^{-1} . 经过聚合反应合成LCPES后, 酚羟基和羧基的特征峰基本消失, 同时在 1727 cm^{-1} 处出现了新的峰, 这可以归属于酯羰基的伸缩振动^[12]. 此外, 在LCPES的红外光谱中还观察到位于 1507 和 1478 cm^{-1} 的信号峰, 这分别归属于HBA单元和HNA单元的芳环特征吸收峰^[13]. 通过固态核磁进一步证实了其化学结构, 如图7(b)所示, LCPES的固态核磁图中显示出一系列信号峰, 其中 $\delta=164$ 处的峰为连接HBA、HNA的酯基中羰基碳原子化学位移峰, $\delta=156$ 处的峰为HBA中与氧原子相连的碳原子化学位移峰, 而 $\delta=151$ 和 $\delta=136$ 处较弱的峰分别为HNA中与氧原子相连的碳原子化学位移峰和HNA中稠

合碳原子化学位移峰^[14,15]. 上述证据都表明, HBA、HNA已经通过酯键连接生成LCPES.

为了研究材料的热性能, 进行了DSC测试. 如图8(a)所示, 采用三段升温策略制备的LCPES-2熔点为 $282.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 明显高于LCPES-1的 $278.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3批次样品测试结果相近); 而LCPES-2的焓值绝对值为 3.01 J/g , 也要高于LCPES-1的 1.82 J/g . 为了比较材料热稳定性, 进行了TGA测试(图8(b)), 发现LCPES-2的初始分解温度($T_{d5\%}$)为 $498\text{ }^{\circ}\text{C}$, 明显高于LCPES-1的 $487\text{ }^{\circ}\text{C}$; 而LCPES-2的残碳率为 43.34% , 同样高于LCPES-1的 41.86% (3批次样品测试结果相近). 上述证据表明, 三段升温策略对副反应的抑制, 可能是材料热性能得以改善的重要原因.

在熔融温度以上, 施加剪切力可诱导LCPES的棒状分子链沿剪切方向取向排列, 从而形成各向异性的向列相液晶^[16,17], 通过这种方法可以间接判断LCPES树脂液晶相的形成情况. 如图9(a)和9(b)所示, LCPES-1和LCPES-2在偏光显微镜

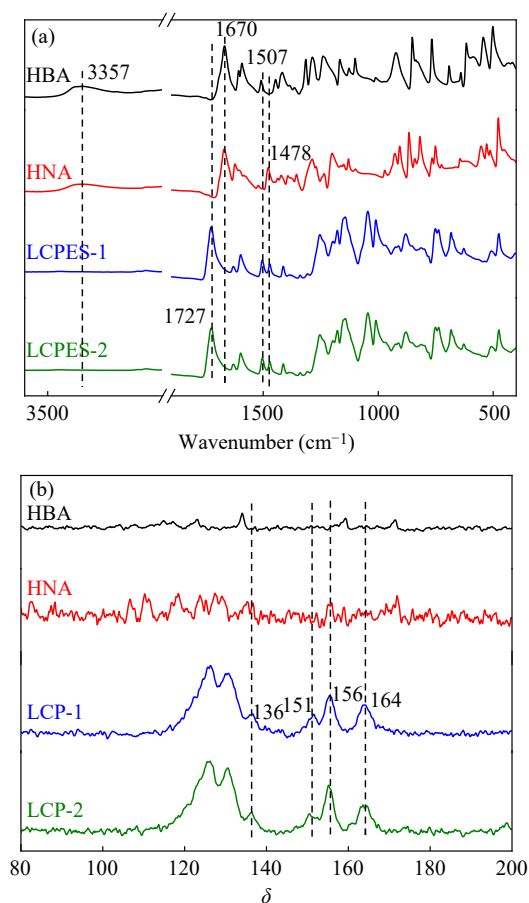


Fig. 7 (a) FTIR and (b) solid-state ^{13}C -NMR spectra of HBA, HNA, LCPES-1, and LCPES-2.

(POM)下均表现出明显的双折射现象. 有所不同的是, LCPES-1表现为大理石状结构, 而LCPES-2则出现了带状结构, 这2种结构均是向列相液晶共聚酯的常见特征, 表明HBA/HNA液晶共聚酯被成功合成.

利用XRD进一步研究了样品的结晶行为和结构, 如图9(c)所示, 所有的LCPES均在 $2\theta=19.7^\circ$ 附近出现一个尖峰, 在 27.2° 附近出现一个弱肩峰. 其中, $2\theta=19.7^\circ$ 归属于(110)晶面, 是向列相液晶共聚酯的典型特征峰^[18,19]. 根据Bragg方程可以计算出分子链间距($2\theta=19.7^\circ$)为0.450 nm, 这对应于棒状液晶分子链的平均间距^[20,21]. 值得注意的是, LCPES-1和LCPES-2在该特征峰处的半峰宽分别为 2.66° 和 2.54° , 这表明LCPES-2的向列相有序程度略高, 其分子链排列可能更为规整. 此外, $2\theta=27.2^\circ$ 处的峰对应的分子链间距为0.327 nm, 可以归属于HBA/HNA液晶共聚酯的(211)晶面^[22~24], 该晶面的形成可能与芳环结构之间的局部聚集有关. 上述结果表明, LCPES-1

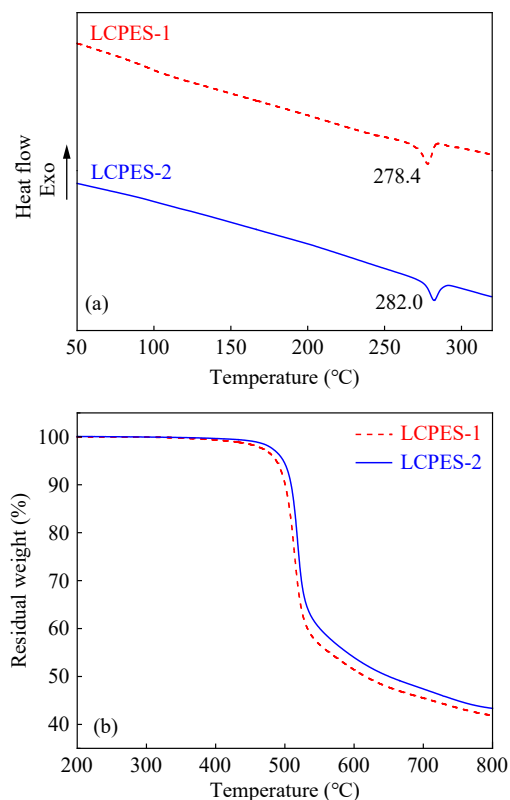


Fig. 8 (a) DSC and (b) TGA thermograms of LCPES-1 and LCPES-2.

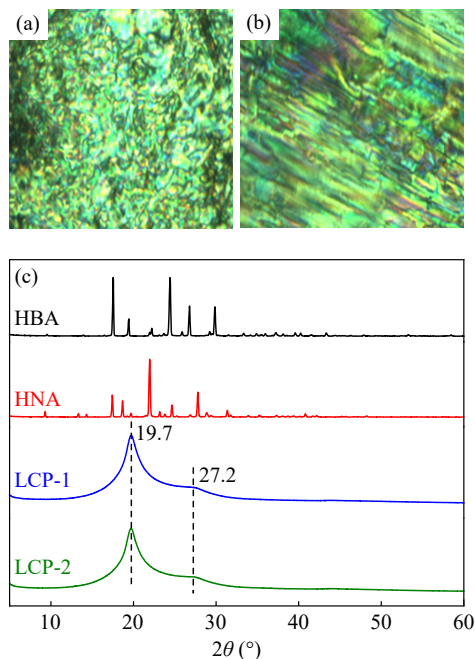


Fig. 9 POM images of (a) LCPES-1 and (b) LCPES-2; (c) XRD patterns of HBA, HNA, LCPES-1, and LCPES-2.

和LCPES-2具有相似的结晶行为, 但分子链结构或排列可能存在细微差异.

随后, 利用固定恒载荷式毛细管流变仪(CFT)

评估了样品的流变特性. 如图 10(a)和 10(b)所示, LCPES-1 和 LCPES-2 的温度-黏度及温度-流速曲线变化趋势基本一致(3 批次样品测试结果相近). 但在相同温度下, LCPES-2 表现出更高的黏度和更低的流速, 这可能是由于 LCPES-2 具有更高的分子量或分子链排列更为规整所导致. 在实际加工和应用中, 这意味着 LCPES-2 需要更高的加工温度或更大的剪切应力才能实现与 LCPES-1 相当的流动性, 但其制品可能具有更优异的力学性能.

为了考察聚合工艺对样品力学性能的影响, 我们在相同条件下将 LCPES-1 和 LCPES-2 注塑

成样条, 并进行了力学性能测试. 结果如表 1 所示, LCPES-2 在关键力学性能指标上均显著优于 LCPES-1. 具体而言, 在拉伸应力方面, LCPES-2 的平均值达到 178 MPa, 较 LCPES-1 的 140 MPa 提升了 27.1%; 在弹性模量方面, LCPES-2 的弹性模量达到 1113 MPa, 较 LCPES-1 的 1022 MPa 提高了 8.9%; 而在断裂伸长率方面, LCPES-2 的断裂伸长率为 15.9%, 较 LCPES-1 的 14.0% 提高了 13.6%. 这些结果表明, 采用三段升温策略抑制聚合过程中的副反应, 可能是提升材料的力学性能的重要因素.

Table 1 The mechanical properties of LCPES-1 and LCPES-2.

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation at break (%)
LCPES-1	140±4	1022±21	14.0±0.2
LCPES-2	178±5	1113±28	15.9±0.3

3 结论

通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对乙酸馏分中的微量组分进行定性和定量分析, 明确了脱羧、脱乙烯酮、Fries 重排等副反应的演变路径, 由此建立了反应温度与副反应的动态对应关系. 在此基础上, 提出了三段升温策略: 在低温段($\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), 重点抑制 ABA 升华, 克服 ABA 损失所导致的原料配比失衡问题; 随后在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充分反应, 降低体系中羧基和乙酰氧基浓度, 从而减少中温段($250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)脱羧、脱乙烯酮、Fries 重排等副反应的发生; 最后在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充分反应, 尽可能提高聚合产物分子量, 同时减少在高温段($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$)的反应时间, 从而抑制酚解反应过程, 并避免长时间高温导致的分子链断裂或交联等问题. 在此基础上, 所制备产品的热性能、液晶特性和力学性能均有明显改善. 本工作创新性地采用“副反应产物动态监测—副反应演变解析—聚合工艺设计”的反馈机制, 为 LCPES 制备技术开发提供了具有一定普适性的方案.

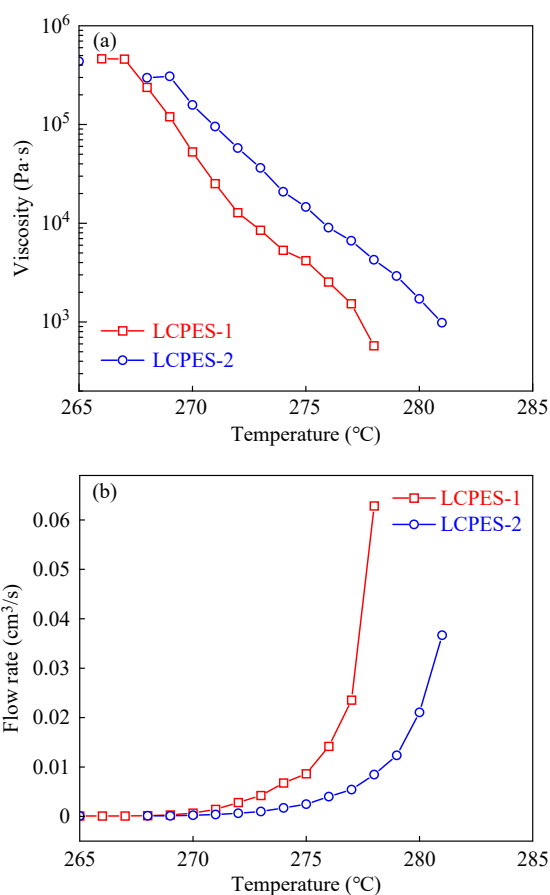


Fig. 10 Rheological properties of LCPES-1 and LCPES-2. (a) Viscosity as a function of temperature; (b) Flow rate as a function of temperature.

REFERENCES

- Ji, Y.; Bai, Y.; Liu, X. B.; Jia, K. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **2020**, 3(4), 160–174.
- Devi, Y. U.; Rukmini, M. S. S.; Madhav, B. T. P. Liquid crystal polymer based flexible and conformal 5G antenna for vehicular communication. *Mater. Res. Express*, **2019**, 6(1), 016306.

- 3 Houriet, C.; Claassen, E.; Mascolo, C.; Jöhri, H.; Brieva, A.; Szmolka, S.; Vincent-Bonnieu, S.; Suliga, A.; Heeb, R.; Gantenbein, S.; Lafont, U.; Rohr, T.; Masania, K. 3D printing of liquid crystal polymers for space applications. *Adv. Mater. Technol.*, **2025**, 10(4), 2400571.
- 4 Troughton, M. J.; Davies, G. R.; Ward, I. M. Dynamic mechanical properties of random copolyesters of 4-hydroxybenzoic acid and 2-hydroxy 6-naphthoic acid. *Polymer*, **1989**, 30(1), 58–62.
- 5 Yamazaki, Y.; Holz, A.; Edwards, S. F. Shear thinning in polymeric liquid crystals. *Phys. Rev. A*, **1991**, 43(10), 5463–5482.
- 6 Calundann, G. W. Polyester of 6-hydroxy-2-naphthoic acid and para-hydroxy benzoic acid capable of readily undergoing melt processing. USA patent, C08g, 4 161470. **1979-07-17**.
- 7 Leblanc, J. P.; Huang, J. N.; Padias, A. B.; Hall, H. K. Jr. Thermolysis of polyarylate model compounds. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1992**, 30(11), 2321–2332.
- 8 Stuparu, M. C.; Xu, J. H.; Hall, H. K. Jr. Free-radical chain generation of ketene during the synthesis of liquid crystalline aromatic polyesters. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50(49), 6743–6744.
- 9 Kricheldorf, H. R.; Ruhser, F.; Schwarz, G.; Adebahr, T. Whiskers of poly(4-hydroxybenzoic acid)—preparative aspects. *Makromol. Chem.*, **1991**, 192(10), 2371–2381.
- 10 Buyle Padias, A.; Hall, H. K. Jr. Mechanism studies of LCP synthesis. *Polymers*, **2011**, 3(2), 833–845.
- 11 Han, X. H.; Williams, P. A.; Buyle Padias, A.; Hall, H. K.; Linstid, H. C.; Sung, H. N.; Lee, C. A change in mechanism from acidolysis to phenolysis in the bulk copolymerization of 4-acetoxybenzoic acid and 6-acetoxy-2-naphthoic acid. *Macromolecules*, **1996**, 29(26), 8313–8320.
- 12 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. 高分子学报, **2025**, 56(5), 810–821.
- 13 Pirnia, A.; Sung, C. S. P. Molecular orientation profiles in an injection-molded liquid-crystalline copolyester characterized by Fourier transform infrared attenuated total reflection dichroism. *Macromolecules*, **1988**, 21(9), 2699–2706.
- 14 Tang, P.; Reimer, J. A.; Denn, M. M. Nuclear magnetic resonance studies of blends containing poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(*p*-hydroxybenzoic acid-*co-p*-hydroxynaphthoic acid) (Vectra-A). *Macromolecules*, **1993**, 26(16), 4269–4274.
- 15 Kurosu, H.; Ookubo, T.; Tuchiya, H.; Ando, I.; Watanabe, J. Polar packing structure in copolyester comprising 4-hydroxy benzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid as studied by high resolution solid state ^{13}C -NMR spectroscopy and quantum chemistry. *J. Mol. Struct. Theochem*, **2001**, 574(1–3), 153–162.
- 16 顾源, 梁钊睿, 夏于旻, 黄钰涵, 何勇, 邵群, 王燕萍. 低介电常数液晶聚芳酯的制备与性能研究. 化工新型材料, **2025**, 53(11), 88–93.
- 17 Pan, Z. Y.; Gao, S. X.; Zhao, Y. F.; Liao, B.; Cui, Y. H.; Guo, J. W.; Pang, H. Processability-enhanced aromatic thermotropic liquid crystalline copolyesters *via* the introduction of the unsymmetrical units. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(13), e53659.
- 18 Wei, P.; Zhang, Y. N.; Li, Z. Q.; Li, J. H.; Li, J. J.; Chen, C. H.; Xu, Q. F.; Zhang, Y. F. Synthesis and properties of high-performance biobased liquid crystal copolyesters modified by small amount of 2,5-furandicarboxylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(35), e54473.
- 19 Reyes-Mayer, A.; Alvarado-Tenorio, B.; Romo-Uribe, A.; Benavente, R.; Jaffe, M.; Molina-Ocampo, A. Nanostructure reorganization in a thermotropic copolyester. a simultaneous WAXS and SAXS study: nanostructure organization in thermotropic polymer. *Polym. Adv. Technol.*, **2016**, 27(6), 748–758.
- 20 卢肖, 尹崇英, 韩雨菲, 张海洋, 孙巍, 管清宝, 周志军, 游正伟. 含非线性双酚结构的热致液晶聚芳酯的合成与性能. 东华大学学报: 自然科学版, **2023**, 49(3), 61–67.
- 21 Guan, Q. B.; Norder, B.; Chu, L. Y.; Besseling, N. A. M.; Picken, S. J.; Dingemans, T. J. All-aromatic (AB)_n-multiblock copolymers *via* simple one-step melt condensation chemistry. *Macromolecules*, **2016**, 49(22), 8549–8562.
- 22 Wei, P.; Cakmak, M.; Chen, Y. W.; Wang, X. H.; Wang, Y. P.; Wang, Y. M. Aromatic liquid crystalline copolyesters with low T_m and high T_i : synthesis, characterization, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(13), app.40487.
- 23 Takasuka, S.; Takahashi, K.; Takahashi, T. Characterization and mechanical strength of wholly aromatic liquid crystalline polymers with low melting point. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2022**, 27(1), 43–51.
- 24 Wilson, D. J.; Vonk, C. G.; Windle, A. H. Diffraction measurements of crystalline morphology in a thermotropic random copolymer. *Polymer*, **1993**, 34(2), 227–237.

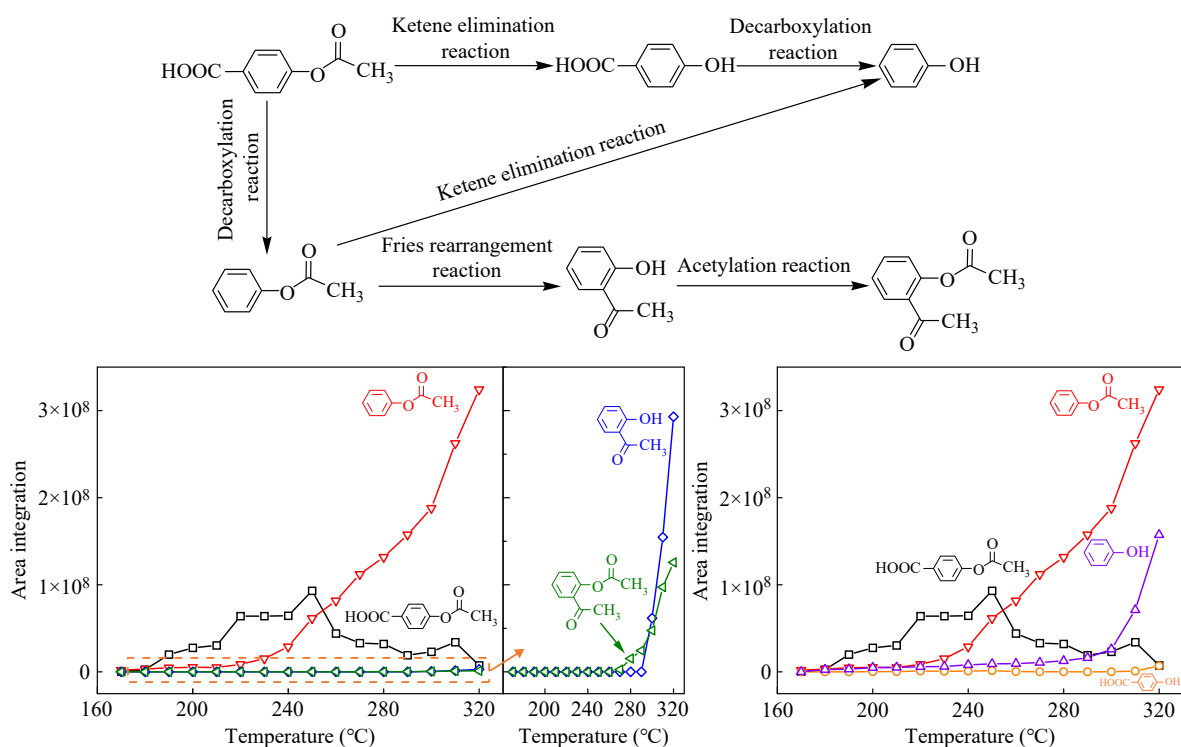
Research Article

Evolution Pathways and Suppression Strategies for Side Reactions in Aromatic Liquid Crystalline Copolyester Synthesis

Qing Yan, Wen-da Li, Shao-chun Shen, Si-zhi Wang, Ruo-yuan Tao*

(PetroChina Shanghai Advanced Materials Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200122)

Abstract For decades, research on aromatic liquid crystalline copolyesters (LCPES) has primarily focused on analyzing and characterizing product properties, while the dynamic changes during polymerization, especially the temperature-dependent evolution of side-reaction products, have remained understudied, thereby hindering the in-depth elucidation of LCPES polymerization mechanisms and the rational optimization of polymerization processes. To address this issue, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was employed to dynamically monitor the side reaction products generated during the melt polymerization of LCPES based on 4-hydroxybenzoic acid (HBA) and 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA). This clarified the formation and temperature-dependent evolution trends of seven characteristic side-reaction products, including phenol, phenyl acetate, and 2-hydroxyacetophenone. Based on these findings, a three-stage heating strategy for melt polymerization was proposed: the low-temperature stage (≤ 250 °C) focused on suppressing the sublimation of 4-acetoxybenzoic acid (ABA) to minimize deviations in the feed ratio; the medium-temperature stage (250–300 °C) was prolonged to reduce side reactions such as decarboxylation, ketene elimination, and Fries rearrangement; and the high-temperature stage (>300 °C) was shortened to mitigate the phenolysis process and avoid issues such as molecular chain scission or cross-linking caused by long-term high temperatures. The experimental results demonstrated that this three-stage heating strategy has significant advantages over the single-stage heating process. The thermal decomposition temperature



* Corresponding author: Ruo-yuan Tao, E-mail: taoruoyuan@petrochina.com.cn

of the product increased by approximately 11 °C, with notable improvements in the liquid crystalline characteristics and mechanical properties. Given the high complexity and difficulty in directly characterizing the LCPES polymerization process, dynamic monitoring of side-reaction products indirectly reveals the side reactions and their evolution patterns within the polymerization system, providing guidance for process control and facilitating the preparation of high-performance LCPES products.

Keywords Liquid crystalline copolyester; Gas chromatography-mass spectrometry; Side reactions; Polymerization process