http://pmse.scu.edu.cn

“一锅法”顺序聚合制备星形热致液晶聚芳酯及其性能

曾华，孙晓艺，宋升，李谦

（中蓝晨光化工研究设计院有限公司，四川 成都 610041）

摘要：热致液晶聚芳酯（TLCP）及其薄膜制品因其优异的介电性能成为下一代高频通讯技术的关键基础材料，但其高各向异性使其成膜性不佳，研制非线性星型 TLCP 有望提供一类具有改善的成膜性能的本征低各向异性材料。本研究通过在以对羟基苯甲酸（HBA）和 6-羟基-2-萘甲酸（HNA）为共聚单体的熔融缩聚中引入反应性较低的 1,3,5-三乙酰氧基苯（PGAc）实现了星形拓扑结构 TLCP 的“一锅法”制备。PGAc 的较低反应活性保证了线型聚合物的优先形成，并在聚合后期作为核心用以连接多个线型结构。通过红外、熔体粘度测试、热重分析、差示扫描量热、广角 X 射线衍射以及热台偏光显微镜对星形 TLCP 结构及其性能进行了研究。结果表明，随 PGAc 添加量的提高，聚合物主体结构和热稳定性不受影响，尽管结晶行为呈现先抑制后促进的变化，但均能形成液晶态。聚合物拉伸强度及弯曲强度逐步下降，但模量变化较小，体现出材料的刚性特点，进而成功制备了一类非线性星型 TLCP 材料。

关键词：热致液晶聚芳酯；星形结构；结晶行为；力学性能

前言

热致液晶聚合物（TLCP）是一类可在受热熔融时形成有序的分子链排列的热塑性聚合物材料[1,2]。作为一类特种工程塑料，TLCP 具有高强高模、高耐热耐候、本征阻燃、低吸水性以及优异的介电性能等特点，广泛应用于航天航空、特种防护、通信线缆等领域[3]。近年来随着高频通信技术的高速发展，TLCP 及薄膜制品因其低介电常数及介电损耗成为该领域的明星材料，其发展开启了新一轮的快速增长[4]。

线型 TLCP 的热致液晶行为使其十分适用于简单的熔融挤出加工过程，刚棒状结构在熔融挤出时沿挤出方向取向，无明显的巴拉斯效应[5,6]，注塑时收缩率小，产品尺寸稳定性高[7]，方便制备高质量的注塑产品以及纤维制品。线型 TLCP 处于液晶态时，熔体强度低，熔融挤出时的单轴取向行为导致的各向异性使得薄膜制品的制备难度极大，使用传统的双向拉伸或吹塑设备及工艺难以制备性能均匀的 TLCP 薄膜，技术壁垒较高，限制了其薄膜制品的进一步发展。使用改进的制膜设备虽可得到薄膜制品，但其各向异性依然明显，横向容易撕裂，长期使用可能发生翘曲[8,9]。对 TLCP 薄膜进行适当的后续热处理可明显改善链的取向，使之逐步转变为各向同性，但也会造成纵向力学性能的同步下降[10]。引入非线型结构可适当提高 TLCP 的熔体强度或降低熔融时的取向度，它们均有利于提升 TLCP 的成膜性[11]。Gao 等[12]基于含环氧侧基的聚合物与 TLCP 制备了含 TLCP 链段的接枝共聚物，具有较高的力学性能和熔体强度。Ward 等[13]引入高反应性柔性三酚单体制备了非线型 TLCP，链取向和模量有一定程度的下降，而熔体强度有所提升，Lai 等[14]基于这类非线型 TLCP 结合流延挤出和热压工艺得到相应薄膜制品，但该策略在

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0140
收稿日期：2025-09-03
通讯联系人：李谦，主要从事特种工程塑料及合金，E-mail: liqian26@sinochem.com

引入高比例三酚结构时会导致分子量增长困难。先制备线型 TLCP，再引入多官能团结构可以解决以上问题，但步骤略为繁琐[15]。

本文关注含有刚性三酚结构的 TLCP 制备，通过使用与三酚结构不同反应活性的单体， 基于“一锅法”顺序聚合实现了高分子量星形 TLCP 的制备，避免了封端效应对聚合物合成的影响。基于多种表征手段对星形 TLCP 结构与性能进行了全面研究，建立了这类非线型 TLCP 的构效关系。相比于柔性三酚，引入刚性三酚后的 TLCP 在剪切作用下进行取向时，必然引发另一链段沿纵向方向的排列，因而有望更有效的改善各向异性，为进一步开发新型膜级 TLCP 材料提供新的方法和思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-三羟基苯（PG，纯度≥99%），上海麦克林生化科技有限公司；4-羟基苯甲酸（HBA，纯度≥99%），天津市博迪化工有限公司；6-羟基-2-萘甲酸（HNA，纯度 98%），上海阿拉丁试剂有限公司；乙酸酐（AA，纯度≥98.5%），重庆万盛川东化工有限公司；醋酸锌（$Zn(OAc)_2$，纯度≥99%），成都市科隆化学品有限公司。所有试剂及药品未经过进一步纯化。

核磁共振波谱仪（^{1}H NMR，Bruker Ascavll 400），德国 Bruker 公司；红外光谱仪（FTIR，Nicolet），赛默飞世尔科技有限公司；差示扫描量热仪（DSC，DSC250），美国 TA 仪器有限公司；热失重分析仪（TG，TG 209 F3），德国 Netzsch 公司；热台偏光显微镜（POM，DYP-990C），上海点应光学仪器有限公司；微量注塑机（HAAKE MiniJet Pro），美国赛默飞世尔科技公司；万能材料试验机（Z100），德国 ZWICK 公司。

1.2 实验过程

1,3,5-乙酰氧基苯（PGAc）的制备（Fig.1）。在 250 mL 三口瓶中加入 PG（12.61 g，0.1 mol）、AA（40.84 g，0.4 mol）与催化剂 $Zn(OAc)_2$（18.35 mg，0.1 mmol），磁力搅拌下先用氮气缓慢吹扫 2 min 除去体系内空气。置于油浴中，缓慢升至 140℃，并在该温度下回流反应 2 h。反应结束后，缓慢滴加进入装有去离子水的烧杯中，边滴加边搅拌。滴加完毕后，搅拌 1 h，随后过滤，并用去离子水洗涤 3 次。洗涤完成后将滤饼置于真空烘箱中，120℃下干燥过夜。得到白色粉末状 PGAc，24.05 g，产率 95.44%。^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-*d*6): 6.94 (Ar-H, 3H), 2.27 (CH_3COO-Ar, 9H).

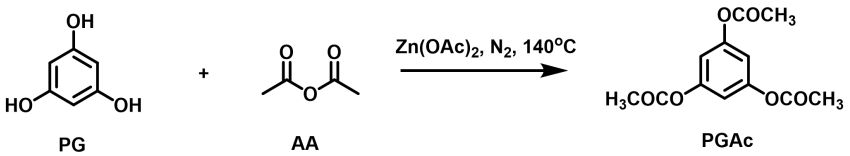


Fig. 1 Preparation route of PGAc

含 PGAc 的星形 TLCP（PGAc-TLCP）的制备（Fig.2）。以 PGAc 添加量为 0.3 mol%的样品制备为例：在玻璃试管中加入 HBA（22.08 g，0.16 mol）、HNA（11.07 g，0.059 mol）、PGAc（0.17 g，0.67 mmol）、AA（24.56 g，0.24 mol）以及催化剂 $Zn(OAc)_2$（6.61 mg，0.036 mmol）。其中 HBA/HNA 为 73/27。氮气缓慢吹扫 10 min，除去体系中空气。在氮气氛围下，机械搅拌的同时缓慢升温至 140℃左右，并在该温度下反应 2 h 使酚羟基及萘羟基发生乙酰化反应得到乙酰氧基。然后

在 3 h 内缓慢升温至 300℃。达到该温度时，关闭氮气，抽真空，直至体系压力降至 1 mmHg（130 Pa）以下。真空下再进行熔融缩聚反应 10-60 min，不同缩聚时间下分别得到星形 PGAc-TLCP-1 以及 PGAc-TLCP-1-2。同样的制备方法下，改变 PGAc 添加量为 0 mol%、0.5 mol%、1.0 mol%以及 2.0 mol%时，分别得到 PGAc-TLCP-0、PGAc-TLCP-2、PGAc-TLCP-3 以及 PGAc-TLCP-4。此外，使用 0.3 mol%的未乙酰化的 PG 时得到 PG-TLCP。

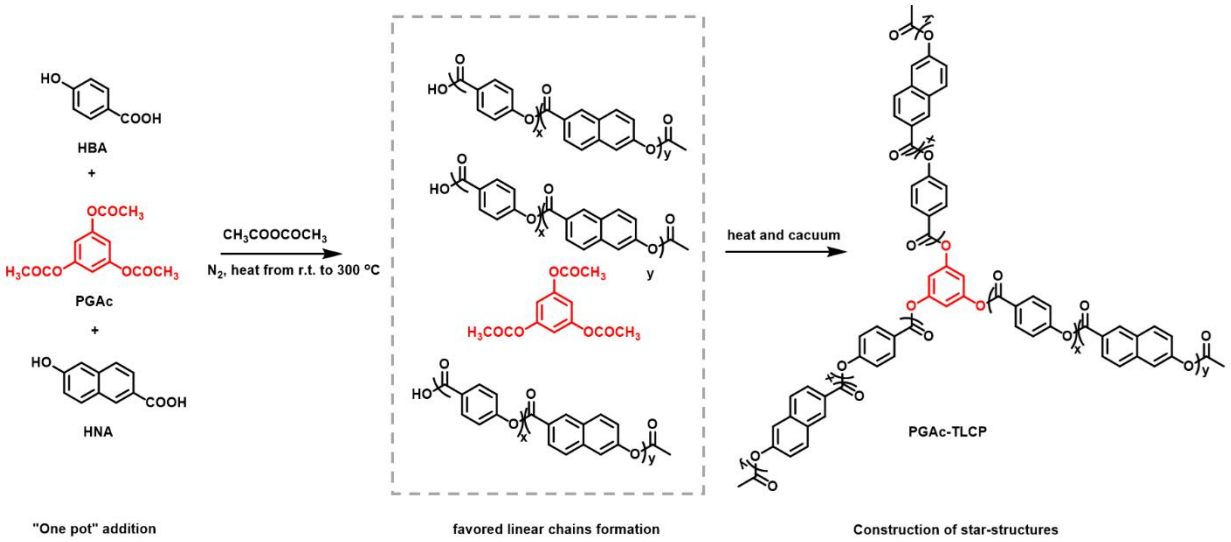


Fig. 2　Polymerization of star-shaped TLCPs containing PGAc

1.3　测试与表征

1.3.1 特性粘度测试：称取 100 mg TLCP 于含有 50 mL 五氟苯酚的三口烧瓶中，80℃下溶解 4 h 得到均相溶液。溶液进行热过滤，前 10 mL 滤液舍去不用。取用中段滤液于乌氏粘度计中，并在 60℃恒温水浴中静置 30 min。静置完成后进行溶液流出时间的测试，与五氟苯酚纯溶剂的流出时间作比，共同计算得到 TLCP 的特性粘度[η]，单位为 dL/g。

1.3.2 化学结构分析：利用红外（FTIR）对样品进行测试，测试方法为全反射法，扫描次数为 64 次，波数范围为 4000 cm^{-1}~400 cm^{-1}。

1.3.3 熔体粘度测试：分别取线型和星形聚芳酯制成 2.0×1.5 mm 的薄片，使用旋转流变仪升温至 300℃，在旋转模式下测定熔体粘度，频率范围为 0-200 s^{-1}。

1.3.4 热分析：热重分析（TGA）和差示扫描量热（DSC）分析。TGA 测试条件为：热致液晶聚合物经真空干燥后，于氮气下，以 20 ℃/min 的速率从 100℃升温至 800 ℃，得 TGA 及 DTG 曲线以及热分解温度（$T_{d,5\%}$）等信息。DSC 测试条件为：取 2-5 mg 干燥的热致液晶聚合物，在氮气氛围下，以 10 ℃/min 的速率升温至 350 ℃；恒温 5 min 后，以 10 ℃/min 的速率降至 50℃，得到结晶点（T_c）等信息；恒温 5 min，再以 10 ℃/min 的速率升温至 350℃，得到熔点（T_m）等信息。

1.3.5 WAXD 分析：取 2-5 mg 聚芳酯粉末真空烘箱 120℃干燥 12 h 后，使用 X 射线衍射仪（型号：日本 Rigaku Ultima IV）进行测试，X 射线光源为 Cu-Kα（0.154 nm），扫描范围为 5°~90°。结晶度基于 MDI Jade 6 软件拟合得到。

1.3.6 POM 分析：利用偏光显微镜（POM）分析 TLCP 的液晶织构，操作步骤为：取少量 TLCP 粉

末于载玻片上，升温至熔点以上 20℃后进行偏光下液晶织构的观察，放大倍数分别为 100 倍及 400 倍。

1.3.7 力学性能测试：使用微量注塑机分别制备 TLCP 的 10 根拉伸样条（注射压力：700 kPa；注射温度：320℃；保压：400 kPa；模温：80℃）和 5 根弯曲样条（注射压力：800 kPa；注射温度：320℃；保压：400 kPa；模温：80℃），使用万能材料试验机对以上样条进行测试，其中拉伸样条用于拉伸强度、拉伸模量以及断裂伸长率的测试，测试标准为 GB/T 1040.2；弯曲样条用于弯曲强度和弯曲模量的测试，测试标准为 GB/T 9341。

2 结果与讨论

2.1 聚芳酯合成与结构表征

TLCP 熔融缩聚使用的 HBA 和 HNA 中酚羟基的 pKa 分别为 9.89 和 9.5 左右，相较于脂肪醇类化合物来说，酯化活性较低，因而需经乙酰化提高其反应活性，进而顺利与羧酸基团进行酯交换反应形成酯基[16,17]。类似的，本研究使用的 PG 的酚羟基 pKa 为 8.45-8.88，明显低于 HBA 与 HNA，经过乙酰化反应得到 PGAc 后，其酯交换活性仍应低于乙酰化后的 HBA 与 HNA。东华大学相关研究表明，HBA 在 145℃乙酰化过程中发生明显自聚现象，自聚比例大于 10%[16]。作为对比，以对苯二甲酸作为芳香羧酸模型化合物，与 PGAc 在 145℃下反应 1.5 h 后，未观察到明显的酯交换反应发生，表明 PGAc 与芳香羧酸的反应性较低。因而在聚合时，HBA 和 HNA 的乙酰化物会优先通过酯交换反应形成线型聚合物，而 PGAc 参与的酯交换反应整体上呈现滞后的状态，主要表现为在聚合的中后期与体系中的线型聚合物进一步反应形成三臂的星形聚合物，体现出顺序聚合的特点[18]。因而引入少量 PGAc 时，聚合反应可以顺利的进行，而不会发生在聚合前期由于失衡的乙酰氧基/羧基比例所导致的封端效应的发生，可得到较大分子量或特性粘度的聚芳酯（Fig.2）。

结合以上考虑以及“一锅法”熔融缩聚所具有的便捷高效的特点，实验时在称量 HBA 与 HNA 的同时一并加入 PGAc，进行乙酰化过程时，PGAc 几乎不反应；升温进行酯交换时，PGAc 作为芳香核缓慢参与反应，经后续熔融缩聚即得到三臂星形结构。如 Tab.1 所示，不同 PGAc 添加量下，均可顺利得到对应热致液晶聚芳酯，通过控制聚合时间，特性粘度均在 4.3-6.1 范围内。进一步延长聚合时间时，聚芳酯特性粘度还可持续增加，得到特性粘度为 10.56 的 PGAc-TLCP-1-2，体现了顺序聚合策略在获得较大分子量星形聚芳酯方面的有效性。同时，所得聚芳酯颜色与 PGAc 添加量存在明显的关联，随添加量增加，颜色发生从浅黄色到黄色再到棕色的转变。PGAc 作为 PG 的乙酰化物，苯环电子密度较高，易氧化生成棕色或深色物质，这与高 PGAc 添加量下的聚芳酯所观察到的颜色一致，表明少量的 PGAc 氧化结构导致了聚芳酯外观颜色的转变。这与顺序聚合时 PGAc 进入聚合物链结构较晚，PGAc 在长时间高温下发生部分氧化有关。同时，实验也证明对 PG 的提前乙酰化是降低氧化影响的有效手段。PG-TLCP 是在聚合时添加未乙酰化的 PG 所得到的聚合物。此时 HBA、HNA 以及 PG 在 140℃时同步乙酰化，并经相似的顺序聚合过程得到星形聚芳酯。所得聚芳酯颜色较同一摩尔添加量的 PGAc-TLCP-1 颜色更深，与稍高 PGAc 添加量得到的 PGAc-TLCP-2 颜色相近，表明其氧化程度更高。

Tab. 1　Preparation and characterization of star-shaped TLCPs

Sample	PGAc (mol%)	Color	Solubility [a]	[η] (dL/g)
PGAc-TLCP-0	0	Light yellow	+	4.34
PGAc-TLCP-1	0.3	Yellow	+	5.06
PGAc-TLCP-2	0.5	Light brown	+	4.59
PGAc-TLCP-3	1	Brown	+	5.19
PGAc-TLCP-4	2	Brown	+	6.03
PG-TLCP	0.3 [b]	Light brown	+	4.92
PGAc-TLCP-1-2 [c]	0.3	Light brown	+	10.56

a: taking pentafluorophenol as solvent; b: taking PG as addictive; c: obtained by the polymerizing for longer time

利用 IR 对所得聚芳酯进行了表征，如 Fig.3 所示，PGAc-TLCP-0、PGAc-TLCP-2、PGAc-TLCP-4 的 IR 吸收光谱基本一致，表明其主成分基本一致，包含由 23 mol%的 HNA 与 73 mol%的 HBA 聚合形成的结构，其中 1629 cm^{-1} 处的吸收峰归属于与萘环直接相连的羰基，1598 cm^{-1} 则来源于与苯环相连的羰基，由于顺序聚合过程的存在，引入 PGAc 时未对 HBA 与 HNA 的共聚过程产生可见的影响。同时由于 PGAc 的添加量相对较低，以及其通过与 HBA 或 HNA 发生酯交换形成类似的与苯环或萘环直接相连的羰基，相应的 IR 吸收峰可能与线型链段中羰基的吸收峰重叠，因此未对红外吸收产生明显的影响。IR 吸收光谱证明了具有芳香核心和线型聚芳酯臂的星形 TLCP 的成功合成。

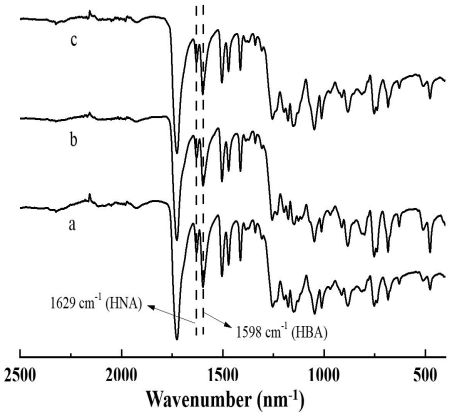


Fig. 3　IR spectra of TLCPs (a: PGAc-TLCP-0; b: PGAc-TLCP-2; c: PGAc-TLCP-4)

为进一步考察是否成功引入星形结构，对 PGAc-TLCP-0 和 PGAc-TLCP-2 的熔体粘度进行了对比研究。如 Fig.4 所示，两个聚合物均随剪切作用的增大，液晶态的熔体中分子链取向，表现出明显的剪切变稀特征。同时，PGAc-TLCP-2 熔体粘度远小于线型的 PGAc-TLCP-0，暗示其取向作用降低，这源于产生的星形结构对取向过程的抑制作用，进一步证明了星形结构的成功构建。

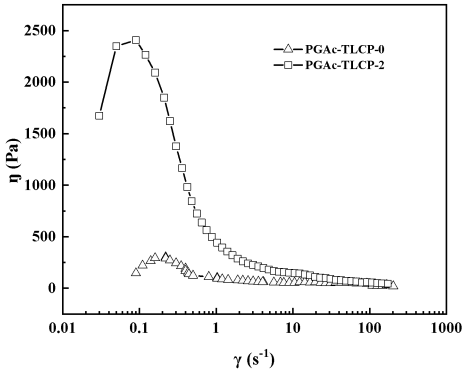


Fig. 4　Melt viscosity of PGAc-TLCP-0 and PGAc-TLCP-2

结合星形聚芳酯外观和其熔体粘度的变化，可知引入 PGAc 时一方面通过顺序聚合可形成星形聚芳酯，同时 PGAc 较低的反应活性也造成部分 PGAc 无法进入聚合物链中而以小分子杂质的状态存在于聚合物中。

2.2 聚芳酯的热分析

在成功得到一系列星形 TLCP 后，对其热性能进行了基本表征。如 Tab.2 所示，所有 TLCP 均具有极好的热稳定性，5%热失重温度均在 500℃左右，除 PGAc 添加量最高的 PGAc-TLCP-4 以外，其它含 PGAc 的样品 5%热失重温度与 PGAc-TLCP-0 基本一致，表明适量的 PGAc 几乎不影响所得聚芳酯热稳定性。同时样品均具有 530℃左右的最速失重温度，进一步佐证了以上结论。随 PGAc 添加量提升，800℃时的残碳率略有下降，与支化结构的引入所带来的材料堆积紧密度的下降有关。

Tab. 2　Thermo-dynamic properties of TLCPs

Sample	$T_{d,5\%}$ (℃)	$T_{d,max}$ (℃)	CY (%) [a]	$T_{m,1}$ (℃)	$T_{m,2}$ (℃)	ΔH_m（J/g）	T_c (℃)
PGAc-TLCP-0	510	529	43.6	284, 300	285	0.66	233
PGAc-TLCP-1	510	530	43.6	284, 301	292	1.52	240
PGAc-TLCP-2	508	528	43.5	284, 300	-	-	220
PGAc-TLCP-3	510	534	42.8	287,302	-	-	217
PGAc-TLCP-4	498	531	40.2	292	276	1.15	218

a: CY means char yield at 800 °C

由 Fig.5 的 PGAc-TLCP-0~4 的 TGA 及 DTG 曲线可进一步阐述 PGAc 对材料性能的影响。随 PGAc 含量的增加，升温前期样品的失重变得愈发明显，这可能与高 PGAc 添加量时体系内热稳定性不佳的 PGAc 及较高的 PGAc 氧化物残留有关，其在升温前期分解从而对热失重曲线造成一定影响。PGAc 较低的反应性使其容易残留，因此 PGAc 添加量不宜过高。总的来说，类似的热失重曲线以及相近的热分解温度等数据还进一步表明星形聚芳酯的每一臂结构均与线型聚芳酯 PGAc-TLCP-0 具有类似的链段分布，这是线型聚芳酯优先形成，再与 PGAc 反应形成星形结构的必然结果。

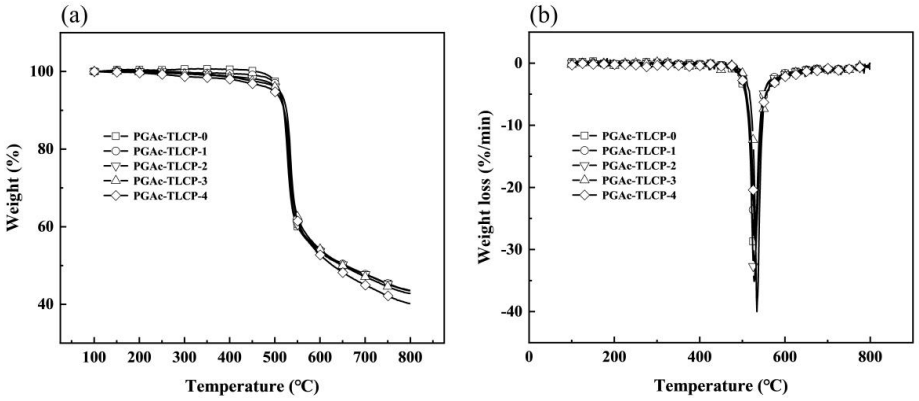


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of TLCPs

进一步利用 DSC 对星形 TLCP 的结晶行为进行了初步研究。Fig.6 和 Tab.2 分别展示和列举了聚芳酯的第一次升温曲线、第一次降温曲线、第二次升温曲线及其相应熔点和结晶点数据。第一次升温时，所有聚芳酯均具有明显熔融峰，表明其均具有一定的结晶区。PGAc-TLCP-0~3 在 284℃和 300℃附近具有两个熔融峰，表明可能含有两种不同尺寸晶粒，低温处熔融峰为较小尺寸晶粒的熔融，较高温处熔融峰为稍大尺寸晶粒的熔融。而高 PGAc 添加量的 PGAc-TLCP-4 在 292℃附近仅有一个较大的熔融峰。第一次升温曲线中熔融峰的存在表明聚合物在出料时的快速冷却过程中，所有聚芳酯均有一定程度的结晶。同时随 PGAc 添加量的增加，300℃处的熔融峰逐渐减小，284℃的熔融峰逐渐增大，并在 PGAc 添加量为 2.0 mol%时，300℃处的熔融几乎消失，表明 PGAc 的引入明显影响其在快速冷却过程中的结晶行为。具体来说，随 PGAc 添加量增加，晶粒的生长受到抑制，大尺寸晶粒逐渐减少，小尺寸晶粒逐渐增多，到 PGAc 添加量为 2.0 mol%时，仅能生成较小尺寸的晶粒。该结晶抑制的行为与 PGAc 引入的非线型拓扑结构有关，其使得聚合物间位阻作用增大，形成有序结构的能力降低，进而导致结晶能力的下降。第一次降温时，所有聚芳酯均在 200℃以上出现明显结晶峰，且随 PGAc 含量的增加，结晶温度整体呈现下降的趋势，从 240℃左右下降至 218℃左右，结晶过程变得更加困难，这与第一次升温曲线中发现的 PGAc 抑制聚芳酯结晶能力的结论一致。第二次升温曲出现了一些不同，仅在 PGAc-TLCP-0、PGAc-TLCP-3 和 PGAc-TLCP-4 的曲线中观察到了明显的熔融峰，表明随 PGAc 含量变化，结晶程度有了明显差异，仅当 PGAc 含量较低或较高时有晶区的熔融行为，且 PGAc 较低含量下的聚芳酯熔点高于 PGAc 较高含量的聚芳酯，与第一次升温曲线中观察到的特点相近。两次升温曲线中熔融行为的差异主要源于降温速率不同带来的不同结晶速率[19]。第一次升温时的熔融峰体现了聚合物出料时的快速冷却过程中的快速结晶过程，第二次升温时则反映了缓慢降温过程中的较低的结晶速率。同时，PGAc 对聚芳酯结晶能力的影响是复杂的，PGAc 含量较低时，线型聚芳酯含量较高，更易形成由线型聚芳酯构成结晶区，PGAc 含量较高时，星形聚芳酯比例增加，由星形聚芳酯形成的晶区占优，而 PGAc 含量适中时，两类结晶行为可能互相拮抗，导致结晶受到明显的抑制。

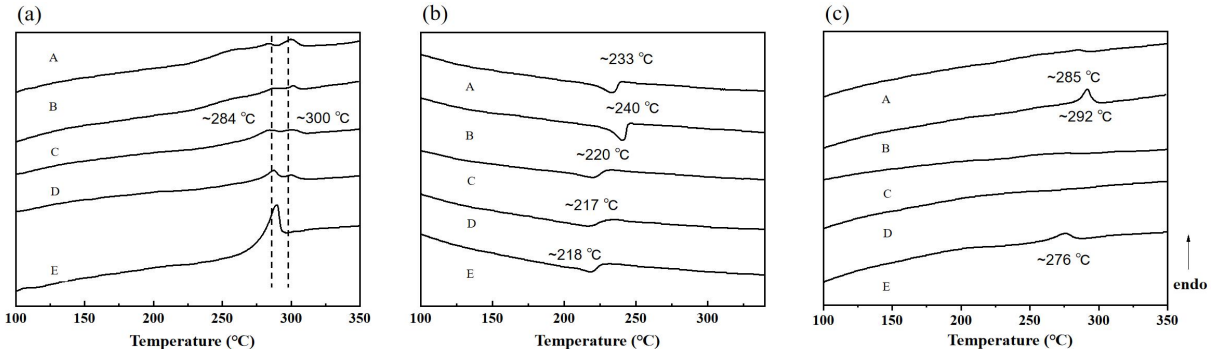


Fig. 6 (a) The first heat curves, (b) the first cooling curves, and (c) the second heat curves of DSC for TLCPs (A: PGAc-TLCP-0; B: PGAc-TLCP-1; C: PGAc-TLCP-2; D: PGAc-TLCP-3; E: PGAc-TLCP-4)

2.3 聚芳酯的 WAXD 及 POM 分析

向聚芳酯中引入 PGAc 对结晶行为造成了相对复杂的影响，为进一步定量分析 PGAc 对结晶的影响，对系列聚芳酯进行了 WAXD 分析。如 Fig.7 所示，聚芳酯均在 2θ=20°附近出现较强衍射信号，这与向列相热致液晶的 WAXD 曲线基本一致。通过拟合进一步得到其结晶度。与 DSC 观察到的现象类似，PGAc 含量较低时，产生的星形结构可略微提升其结晶度，星形结构可能发挥类似成核剂的作用；PGAc 进一步增加时，整体结晶度有所下降；PGAc 含量提升至 2 mol%时，结晶度又有一定程度提升。WAXD 观察到的结晶度的变化趋势与 DSC 第二次升温曲线结果基本一致。

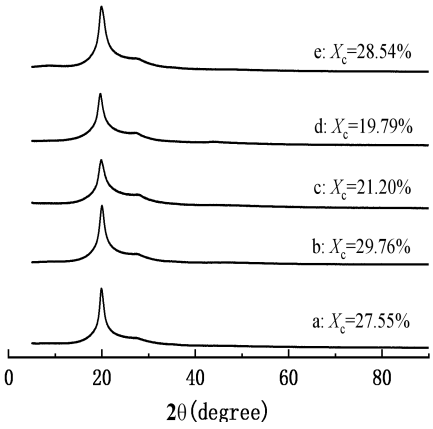


Fig. 7 WAXD characterization of TLCPs (a: PGAc-TLCP-0; b: PGAc-TLCP-1; c: PGAc-TLCP-2; d: PGAc-TLCP-3; e: PGAc-TLCP-4)

对聚芳酯结晶行为的分析显示了非线型拓扑结构的引入对有序结构产生了一定程度的抑制，为进一步探讨抑制作用对其液晶行为的潜在影响，使用热台偏光显微镜对所得聚芳酯的液晶态进行了表征。如 Fig.8 所示，320℃下，所有聚芳酯在不同的放大倍数下均可观察到归属于向列相液晶态的典型织构，表明其均顺利形成了液晶结构。

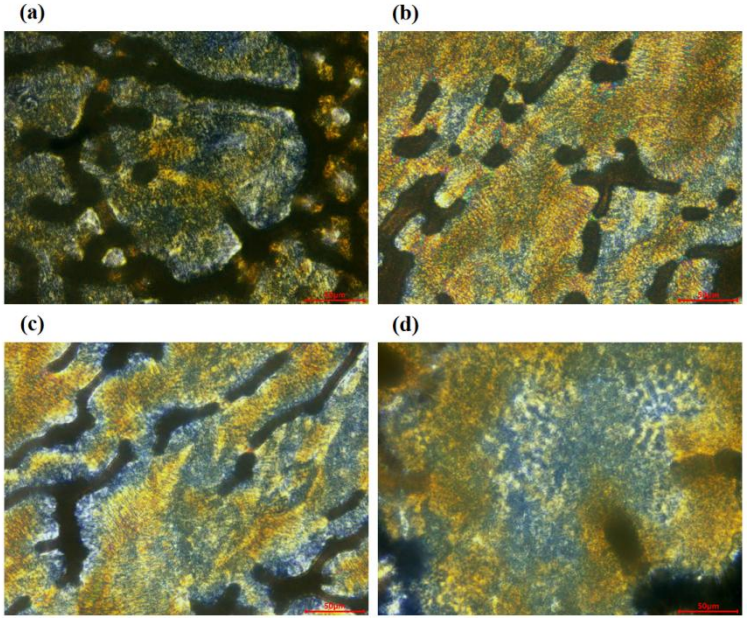


Fig. 8　POM pictures of (a) PGAc-TLCP-1, (b) PGAc-TLCP-2, (c) PGAc-TLCP-3 and (d) PGAc-TLCP-4

2.4 聚芳酯的力学性能

在对星形热致液晶聚芳酯的热性能、液晶行为进行了初步表征后，进一步对所得聚芳酯的力学性能展开了研究。如 Tab.3 所示，相对于 PGAc-TLCP-0 来说，引入 PGAc 得到的星形热致液晶聚芳酯拉伸性能和弯曲性能均有一定的下降。当 PGAc 含量低于 0.5 mol%，性能下降的幅度较小，拉伸强度和弯曲强度均大于 110 MPa，PGAc 含量大于 1.0 mol%时，拉伸强度和弯曲强度下降明显。同时，拉伸模量和弯曲模量的变化不大，表明其力学强度的下降来源于 TLCP 拓扑结构的变化。

Tab. 3　Mechanical properties of TLCPs

Sample	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Tensile elongation/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
PGAc-TLCP-0	143±14	11.3±0.9	2.8±0.6	126±3	6.57±0.25
PGAc-TLCP-1	119±13	8.56±0.11	2.7±0.5	116±2	5.65±0.22
PGAc-TLCP-2	114±21	9.93±0.33	2.2±0.2	116±4	6.18±0.32
PGAc-TLCP-3	82.5±23.9	8.69±0.16	1.5±0.4	98.6±8	5.52±0.15
PGAc-TLCP-4	36.1±10.3	7.20±0.17	0.61±0.26	66.8±22	5.98±0.71

如 Fig.9 所示，弯曲强度、拉伸强度及断裂伸长率与 PGAc 含量呈现较好的线性关系，体现了 PGAc 的引入对其力学性能的强调控作用。同时，拉伸模量及弯曲模量受 PGAc 含量变化的影响较小。在对材料强度无苛刻要求的场合，引入 PGAc 所带来的材料各方向性能平衡，可进一步扩宽其应用面，因而具有一定的发展潜力。

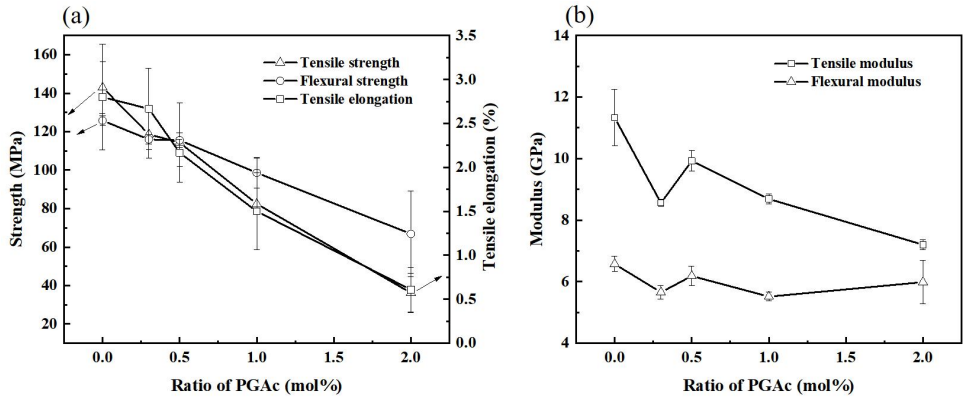


Fig. 9 (a) Tensile strength, flexural strength, and tensile elongation; (b) tensile modulus and flexural modulus of TLCPs with ratio of PGAc

3 结论

本文描述了一类具有星形拓扑结构 TLCP 的合成，并对其热性能、结晶及液晶行为以及力学性能进行了详细的研究：

(1) 通过引入低反应活性多酚羟基单体，可在“一锅法”熔融缩聚中顺利得到更高熔体粘度的非线性星型 TLCP，且无明显封端效应，聚合物特性粘度可持续提升。

(2) 星型 TLCP 热稳定性优异，仅随 PGAc 含量增加而轻微下降，且高温下均能顺利进入液晶态。

(3) 引入 PGAc 后显著影响材料结晶行为，星型结构抑制材料中共存线性分子的结晶，使结晶度随 PGAc 含量增加呈现先下降后上升的变化趋势。

(4) 引入 PGAc 同步影响材料力学性能，拉伸及弯曲强度随 PGAc 含量增加而下降，但拉伸及弯曲模量受影响较小，材料刚性保持的较好。

下一步，本项目组将继续聚焦非线性 TLCP 材料研制和开发，以高性能星型 TLCP 材料用于低各向异性 TLCP 薄膜制备。

参考文献：

[1] Lyu X L, Xiao A Q, Shi D, et al. Liquid crystalline polymers: discovery, development, and the future[J]. Polymer, 2020, 202: 122740.

[2] Zülle B, Demarmels A, Plummer C, et al. Processing, morphology and properties of a thermotropic liquid-crystalline polymer[J]. Polymer, 1993, 34: 3628-3637.

[3] 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 S, Chen H, Guo J B. Research progress of polyarylate thermotropic liquid crystal polymers[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2022, 37(2):138-155.

[4] Thompson D C, Tantot O, Jallageas H, et al. Characterization of liquid crystal polymer (LCP) material and transmission lines on LCP substrates from 30 to 110 GHz[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and

Techniques, 2004, 52: 1343-1352.

[5] Song B S, Lee J Y, Jang S H, et al. Fiber formation and structural development of HBA/HNA thermotropic liquid crystalline polymer in high-speed melt spinning[J]. Polymers, 2021, 13: 1134.

[6] 韩式方. 高强度液晶高分子纺丝纤维取向机制研究[J]. 力学与实践, 2004, 26(3): 39-41.
Han S F. Research on nematic mechanism of high strength fiber of liquid crystalline polymer[J]. Mechanics in Engineering, 2004, 26(3): 39-41.

[7] 殷卫峰, 曾耀德, 杨中强, 等. 液晶高分子聚合物的类型、加工、应用综述[J]. 材料导报, 2022, 36(S1): 536-540.
Yin W F, Zeng Y D, Yang Z Q, et al. Categories, processability, application and research advances in liquid crystalline polymer[J]. Materials Report, 2022, 36(S1): 536-540.

[8] Lusignea R W. Orientation of LCP blown film with rotating dies[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39: 2326-2334.

[9] Yang Z T, Zeng J J, Yang Z, et al. Rotational blow molding of thermotropic liquid crystal polymers and resulting orientational structure and mechanical properties[J]. Polymer, 2022, 255: 125144.

[10] 黎智源, 唐大航, 谢嘉宜, 等. 退火对热致型液晶共聚酯吹塑薄膜结晶和力学性能的影响[J]. 高分子通报, 2024, 37(7): 917-923.
Li Z Y, Tang D H, Xie J Y, et al. Study on crystalline and mechanical properties of thermotropic liquid crystal polymer films by annealing[J]. Polymer Bulletin, 2024, 37(7): 917-923.

[11] Zhou Q F, Wu Z C, Lenz R W. Liquid crystalline polyesters with two-dimensional mesogenic units[J]. Polymer Bulletin, 1991, 27: 257-260.

[12] Wang S Y, Ma S N, Jie S Y, et al. Branched thermotropic liquid crystal polymer with favourable processability and dielectric properties[J]. European Polymer Journal, 2023, 196: 112302.

[13] Zhang W, Nicholson T M, Davies G R, et al. The effect of branching on the mechanical properties of HBA/HNA copolymer[J]. Polymer, 1996, 37: 2653-2656.

[14] Lai C C, Yu C T, Chen M H, et al. Design of long-chain branched copolyesters and manufacture as well as physical properties of their extrusion films[J]. Reactive and Functional Polymers. 2018, 122: 98-106.

[15] Li Z P, Gonzalez Garza P A, Baer E, et al. Modification of rheological properties of a thermotropic liquid crystalline polymer by melt-state reactive processing[J]. Polymer, 2012, 53: 3245-3252.

[16] 孙晓艺, 宋升, 张磊, 等. 乙酰化时间对热致性液晶聚合物性能的影响[J]. 塑料工业, 2025, 53(3): 50-55.
Sun X Y, Song S, Zhang L, et al. Effect of acetylation time on the properties of thermotropic liquid crystalline polymers[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(3): 50-55.

[17] 石森昊, 吕楠, 康建平, 等. 聚芳酯类热致液晶聚合物(TLCP)合成技术研究进展[J]. 纺织科技进展, 2025, 47(3): 30-34.
Shi S N, Lyu N, Kang J P, et al. Research progress on the synthesis of thermotropic liquid crystal polymer (TLCP) [J]. Progress in Textile Science & Technology, 2025, 47(3): 30-34.

[18] 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: 8549-8562.

[19] 唐大航, 肖中鹏, 姜苏俊, 等. 热致液晶聚合物(TLCP)流变及结晶行为的研究[J]. 高分子通报, 2023, 36(12): 1716-1724.

Tang D H, Xiao Z P, Jiang S J, et al. The rheology and crystallization behavior of thermal liquid crystalline polymer (TLCP) resin[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(12): 1716-1724.

Preparation and Properties of Star-like Thermotropic Liquid Crystalline Polyarylates via “One-pot” Sequential Polymerization

Hua Zeng, Xiaoyi Sun, Sheng Song, Qian Li

(China Bluestar Chengrand Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: While thermotropic liquid crystalline polymers (TLCP) enable next-generation high-frequency communications via superior dielectric properties, their high anisotropy compromises film formability. Synthesizing non-linear star-shaped TLCPs is a promising way to yield intrinsically low-anisotropy and readily processable films. The article reported that non-linear and star-like thermotropic liquid crystalline polymers (TLCP) was obtained via “one-pot” copolymerization of 4-hydroxybenzoic acid (HBA) and 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA) by inducing 1,3,5-triacetoxybenzene (PGAc), lower reactivity compared to monomers of which guaranteed linear polymers made of HBA and HNA form priorly and was involved in the construction of star-like structures as cores. As the increasing of PGAc ratio, the structure of main chain and thermal stability of the polymers change little, while the crystallization is suppressed firstly and promoted later, and all star-like polymers could form liquid crystals under heat, as evidenced by IR, melt viscosity, TGA, DSC, WAXD, and POM. Meanwhile, the tensile strength, flexural strength, and tensile elongation gradually decrease with the increasing of PGAc addition amount, but the tensile and flexural modulus decrease little, suggesting enhancement in toughness, thereby enabling the successful preparation of non-linear star-shaped TLCP materials.

Keywords: thermotropic liquid crystalline polyarylates; star-like structure; crystallization; mechanical properties