

· 研究论文 ·

非线性双酚结构对热致液晶聚芳酯性能的影响

管清宝^{1*} 张海洋¹ 邓晓媛¹ 陈超峰^{2*} 游正伟^{1*}

(¹东华大学材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 上海 201620)

(²高技术有机纤维及复合材料四川省重点实验室 成都 610042)

摘要 热致液晶聚芳酯(TLCP)是一类具有独特液晶凝聚态结构的高性能聚合物, 对其性能的调控是值得关注的问题. 非线性双酚单体引入是 TLCPs 性能调控的有效手段, 但其非线性结构与连接键对 TLCPs 的影响规律尚不明确. 本工作采用一步熔融缩聚法, 通过引入具有不同连接键的非线性双酚单体, 设计合成了一系列 TLCPs, 并对其熔融结晶行为、热机械性能、热稳定性、流变性能及微观形貌进行了表征. 结果表明, 非线性双酚单体的引入可以显著改变 TLCPs 主链规整度及分子间作用力, 进而改变 TLCPs 熔融结晶行为及流变性能. 但非线性双酚单体中存在的弱连接键导致对应的 TLCPs 热稳定性降低, 并且非线性双酚单体引入可能会导致部分 TLCPs 存在刚性域和柔性域的不均匀分布, 进而导致模量存在双重台阶式下降的情况.

关键词 热致液晶聚芳酯; 非线性双酚单体; 一步熔融缩聚法; 分子链规整度

引用: 管清宝, 张海洋, 邓晓媛, 陈超峰, 游正伟. 非线性双酚结构对热致液晶聚芳酯性能的影响. 高分子学报, 2026, 57(4), 868-876.

Citation: Guan, Q. B.; Zhang, H. Y.; Deng, X. Y.; Chen, C. F.; You, Z. W. The effect of nonlinear bisphenol structures on the properties of thermotropic liquid crystalline polyarylates. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 868-876.

高性能聚合物凭借在高温、外力、化学或辐射等作用下仍可服役应用的能力^[1], 成为先进结构与复合材料的重要组成部分. 近年来, 具有出色机械性能、热稳定性^[2]的聚醚醚酮^[3,4]、聚酰亚胺^[5,6]、聚苯硫醚^[7-9]、液晶聚芳酯^[10,11]等高性能聚合物, 在航空航天、电子电器等领域得到了广泛应用. 其中热致液晶聚芳酯(TLCP)作为一类由刚性液晶基元构成的高性能聚合物, 当温度高于熔点(T_m)时, 会表现出独特的液晶凝聚态结构^[12], 刚性棒状分子链运动能力大幅提升, 此时, 分子链在剪切的作用下可以发生高度取向, 并在冷却后形成具有原位自增强效应的纳米微纤结构, 呈

现高强度、高模量的特性. 因此, TLCP 常被用作分子复合材料的增强材料. 但是, 部分 TLCPs 也面临着玻璃化转变温度低、熔融温度高和熔体黏度大等问题, 严重限制了其大规模发展和应用.

为解决 TLCP 面临的棘手问题, 通常采用 2 种改性策略: (1) 物理改性, 通过将多种聚合物共混以降低体系的熔体黏度或 T_m . 如 Siegmann 等^[13]通过熔融共混的方式制备了 TLCP 和非晶态聚酰胺(PA)的共混物, 探究了二者添加量与共混物体系流变行为的关系. 研究表明, TLCP/PA 共混物的熔体黏度低于 2 种纯聚合物的熔体黏度, 即通过多种聚合物混合的方式可以降低聚合物的

特约论文; 2025-12-08 收稿, 2026-01-05 录用, 2026-03-04 网络出版.

基金项目: 高技术有机纤维及复合材料四川省重点实验室开放课题项目(项目号 PLN2023-01)、载人空间站工程空间科学与应用项目(项目号 KJZ-YY-NJS0601)和东华大学 2025 年学科创新领域培育项目(项目号 xkcx-202521).

* 通信联系人, E-mail: qbguan@dhu.edu.cn; chenchaofeng@sinochem.com; zyou@dhu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25272; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7549

熔体黏度,有效改善其加工性能;(2)化学改性,以共聚的方式向TLCP分子链中引入不同单体,旨在通过破坏分子链的规整性,降低TLCP的熔点,从而改善聚合物的加工性^[14]. Wilsens等^[15]向TLCP中分别引入2,5-呋喃二甲酸、辛二酸单体,探究了不同类型单体引入对聚合物性能的影响,其中刚性链段(2,5-呋喃二甲酸)的引入使得聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和 T_m 增加,而脂肪族单体(辛二酸)的引入可以降低聚合物的 T_m ,从而改善聚合物的加工性能.

然而常规的改性方法无法使共混物/共聚物兼具优异的加工性能和机械性能,理论上可以通过引入非线性单体对聚合物进行性能调控来解决这一问题^[16]. 但不同类型的非线性双酚单体对TLCPs的影响规律并不明确,为此,本工作采用一步熔融缩聚技术,以非线性双酚类单体替代线性双酚单体4,4'-二羟基联苯(BP),通过改变非线性双酚单体中心基团的种类及键角的大小,探究其对TLCPs热性能、流变行为和结晶行为的影响规律,为TLCP的改性提供了指导.

1 实验部分

1.1 主要原料

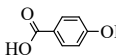
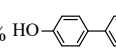
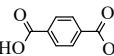
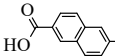
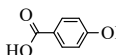
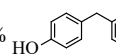
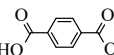
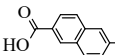
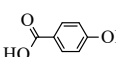
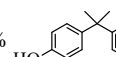
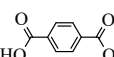
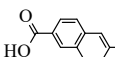
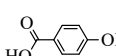
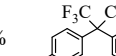
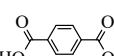
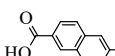
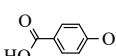
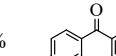
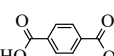
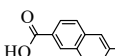
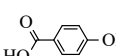
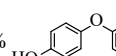
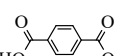
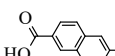
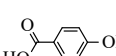
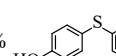
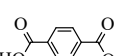
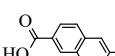
对羟基苯甲酸(HBA, 99%)、对苯二甲酸(TA, 99%)、2,6-萘二甲酸(NDA, 99%)、4,4'-二羟基联苯(BP, 98%),购自北京百灵威科技有限公司;双酚F(BF, 99.5%),购自中国医药集团有

限公司;双酚A(BPA, 98%)、双酚AF(BPAF, 98%)、4,4'-二羟基二苯甲酮(DHBP, 99%),购自上海泰坦科技股份有限公司;4,4'-二羟基二苯醚(DHPE, 97%),购自韶远科技(上海)有限公司;4,4'-二羟基二苯硫醚(DHPS, 98%),购自上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸钾(KAc, 99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙酸酐(Ac_2O , 分析纯),购自江苏永华精细化学品有限公司.

1.2 TLCPs的合成

在装有氮气入口阀、机械搅拌桨和回流装置的500 mL三口烧瓶中加入HBA(16.576 g, 0.6 mol)、TA(4.984 g, 0.15 mol)、NDA(2.162 g, 0.05 mol)、双酚单体(BP、BF、BPA、BPAF、DHBP、DHPE或DHPS单体中的一种, 0.2 mol)、催化剂醋酸钾(0.1 wt%)、溶剂乙酸酐(羟基的1.5倍摩尔量). 在氮气氛围中升温至140 °C并恒温1 h进行乙酰化反应,随后程序升温至310 °C,在该温度下进行抽真空. 通过冷却回流装置收集反应过程产生的乙酸副产物. 反应结束,待反应物在氮气氛围下冷却至室温后,将其移出三口烧瓶并磨成粉末,最后置于真空烘箱中在260 °C下后缩聚24 h以除去产物中残留的乙酸小分子,得到TLCPs. 合成产物产率均在95%以上. 根据所用双酚单体的不同,制备的TLCPs分别命名为LCP-BP、LCP-BF、LCP-BPA、LCP-BPAF、LCP-DHBP、LCP-BHPE、LCP-DHPS(如表1).

Table 1 Polycondensation reaction of different TLCPs.

Polymer name	Composition
LCP-BP	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-BF	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-BPA	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-BPAF	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-DHBP	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-DHPE	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 
LCP-DHPS	60 mol%  + 20 mol%  + 15 mol%  + 5 mol% 

1.3 TLCPs薄膜的制备

采用标准的热压技术制备了TLCPs薄膜. 将处理后的TLCP粉末放在2张聚酰亚胺(Kapton)薄膜之间, 制成“三明治”结构样品. 将其放于热压机中, 在温度 T_m 下施加5 kN的力热压2 min.

1.4 测试与表征

采用Q20示差扫描量热仪(TA)进行非等温示差扫描量热(DSC)测试. 取样品5~10 mg, 测试条件: 氮气流量20 mL/min, 升温速率为20 °C/min, 温度范围30~400 °C.

采用Libra/209F1热重分析仪(耐驰)进行热重分析(TGA)测试. 取样品1~5 mg, 测试条件: 氮气流量20 mL/min, 升温速率为10 °C/min, 温度范围50~600 °C.

采用RSA-G2动态热机械分析(梅特勒)进行动态热机械分析(DMA)测试. 样品为(10.00±1.00) mm × (0.50±0.20) mm × (0.10±0.05) mm (长×宽×厚)的薄膜, 测试条件: 氮气氛围, 以5 °C/min的升温速率, 温度范围25~360 °C.

采用Discovery HR-2流变仪(TA)进行流变行为测试. 测试样品为直径20 mm, 厚度1 mm的圆板, 测试条件: 空气氛围, 升温速率为3 °C/min, 温度范围80~350 °C, 频率1 Hz, 振幅0.1%.

采用JSM-7500F场发射扫描电镜(日本电子)进行形貌表征. 薄膜低温脆断, 真空干燥12 h, 测试前喷金80 s.

采用MFP-3D原子力显微镜(牛津仪器)进行相容性表征. 测试频率为1 Hz, 探针力的大小根据试样性质调整.

采用BX53P偏光显微镜(OLYMPUS)进行液晶相行为表征, 样品在热台上, 升温速率为20 °C/min.

采用D2 phaser粉末X射线衍射仪进行X射线衍射(XRD)测试, 使用10 mm光栅, 对聚合物在5°~45°进行晶体结构表征.

2 结果与讨论

2.1 TLCPs的熔融与结晶行为

为探究不同双酚单体的引入对TLCPs热学行为的影响, 采用DSC表征了TLCPs在两次升温过程中的热学行为, 在图1(a)中首次加热过程, LCP-BP在350 °C存在明显熔融峰, 对应着体系内结晶相-向列相转变行为. LCP-DHPE在

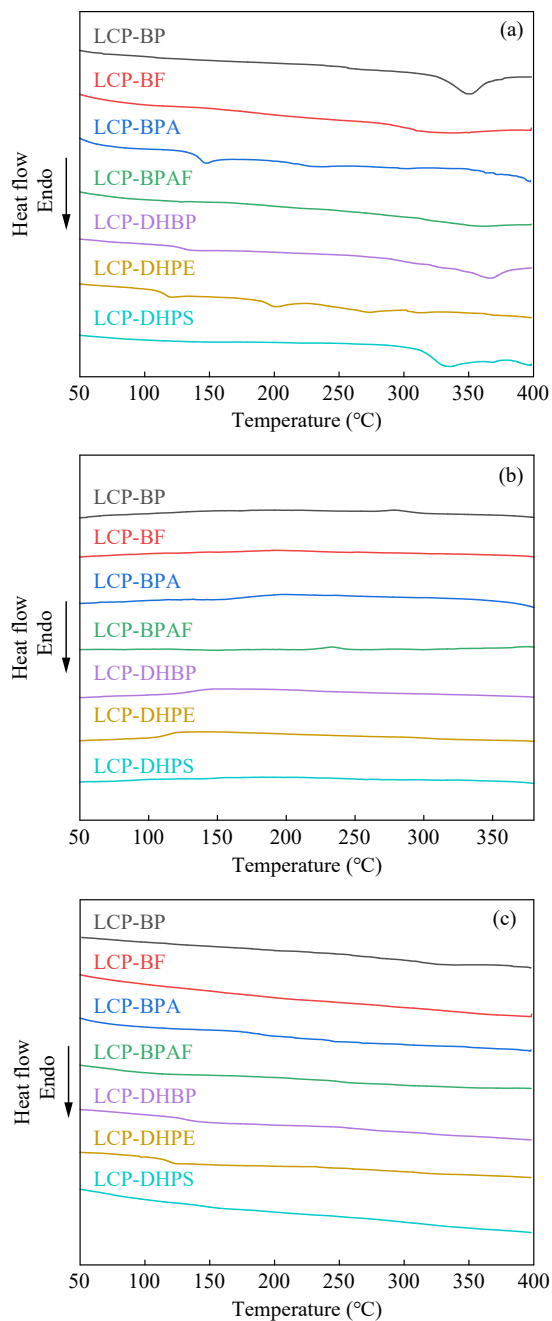


Fig. 1 Melting and crystalline behavior of TLCPs. (a) First heating trace, (b) first cooling trace, (c) second heating trace with a rate of 20 °C/min.

200 °C附近表现出微弱的熔融峰, 而LCP-BF、LCP-BPAF在400 °C前呈现出宽而不明显的熔融峰. 这是由于非线性双酚单体的引入破坏了TLCPs分子链的规整性, 阻碍了TLCPs的结晶, 此时结晶度极低. LCP-DHBP的 T_m 相较于LCP-BP上升至370 °C, 是由于分子链中的酮基与酯基的协同作用形成了类似于聚芳醚酮(PAKE)的稳定结晶结构. LCP-DHPS的 T_m 相较于LCP-BP

有所下降, 这是由于DHPS中心基团的引入降低了TLCP分子链的有效堆叠, 从而导致 T_m 的下降. 在图1(b)和1(c)的降温结晶与升温再熔融曲线中, TLCPs的结晶峰与熔融峰均已不再明显, 这是由于在经历了第一轮升温熔融后, 以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温时, 聚合物分子链无法充分运动排列结晶, 反映出该系列TLCPs不易结晶, 更倾向于呈现为非晶相.

通过TLCPs的热学行为分析可知, 引入非线性双酚单体后, TLCPs的熔融行为发生了明显改变. 为进一步研究其结晶行为的变化, 通过XRD对TLCPs的结晶行为进行表征. 如图2(a)所示, 非线性双酚单体引入后, 除LCP-BP外的几类TLCPs结晶峰均呈现变宽及减弱的趋势, 表明非线性双酚单体的引入制约了分子链的结晶, 图2(b)中相对结晶度相比于LCP-BP均有不同程度的降低. 而LCP-BP在 $2\theta=20^\circ$ 存在特征峰, 对应着主链型向列相LCP的典型特征峰^[17], 此峰

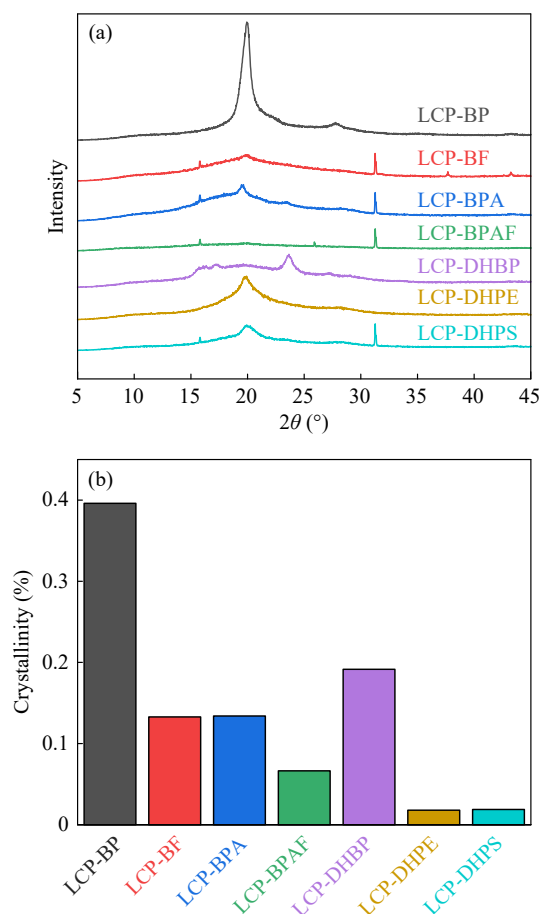


Fig. 2 The crystalline behavior of TLCPs. (a) WAXRD patterns of the TLCPs powders at $25\text{ }^\circ\text{C}$; (b) The degree of crystallinity of TLCPs.

通常是由规整排列的取向刚性棒状分子形成^[18]. 其中LCP-DHBP在 $2\theta=23^\circ$ 处呈现出与PAKE相似的结晶衍射峰^[19], 这是由于酮基与酯键的协同作用会使TLCP呈现出与PAKE相似的结构特征, 从而导致结晶峰发生变化, 这与DSC测试中熔融行为变化相对应. LCP-BF、LCP-BPA、LCP-BPAF、LCP-DHPS在其它位置均呈现不同的特征峰, 进一步表明非线性双酚单体的引入在一定程度上会影响TLCPs的结晶类型.

2.2 TLCPs的热稳定性

为研究不同类型双酚单体引入对TLCPs的热稳定性的影响, 采用热重分析对TLCPs的热失重行为进行了表征. LCP-BP表现出最佳的热稳定性, 图3(a)中其质量损失5%时的分解温度($T_{d,5\%}$)为 $507\text{ }^\circ\text{C}$, 图3(b)中最大速率分解温度($T_{d,max}$)可达 $522\text{ }^\circ\text{C}$, 这得益于LCP-BP全刚性分子结构中的芳香环的键能较高, 在升温过程中可以保持较高的热稳定性. 在发生热分解时, 芳香环之间更容易发生缩合、交联和石墨化, 形成连续碳骨架, 进而使其在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 具备高残碳率(54.4 wt%). 而不

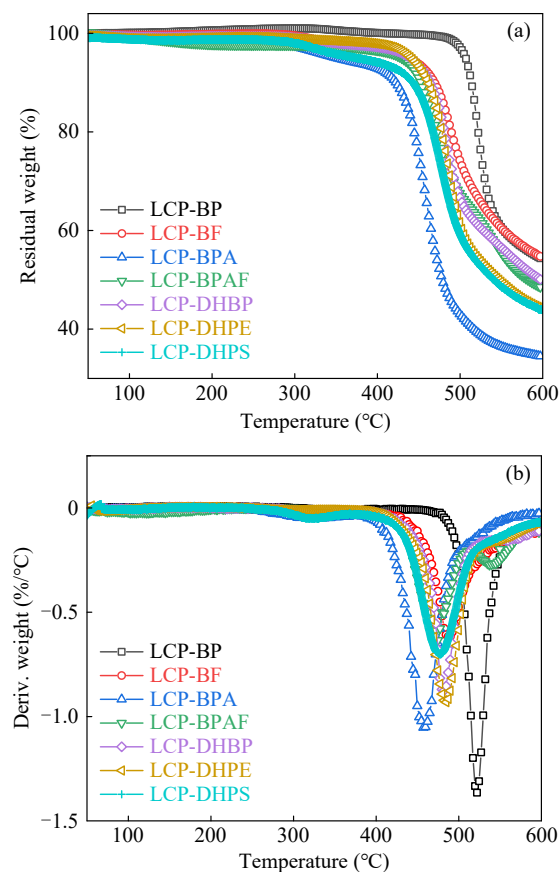


Fig. 3 Thermal stability of TLCPs. (a) The thermogravimetric analysis; (b) Derivative thermogravimetric analysis.

同结构的非线性双酚单体被引入刚性聚合物分子链后, TLCPs的 $T_{d,5\%}$ 、 T_{dmax} 和残炭率表现出不同程度的下降, 这可归因于非线性分子结构破坏了紧密堆砌的芳香环, 制约了后续芳香族聚合物的石墨化过程. 非线性双酚结构被引入到TLCPs中后, 原有的刚性分子的紧密排列结构被破坏, 键能稍弱的C—O键和C—S键暴露, 导致其在高温下的热稳定性显著降低.

2.3 TLCPs的热机械性能表征

热机械性能是衡量聚合物性能的重要指标之一, 采用动态热机械分析仪(DMA)对TLCPs的储能模量(E')、损耗模量(E'')和 T_g 进行表征. 由于LCP-BF、LCP-BPA、LCP-BPAF在400 °C无法熔融, 难以制样, 因此仅对LCP-BP、LCP-DHBP、LCP-DHPE和LCP-DHPS进行了表征. 由图4(a)及4(b)可知, TLCPs在室温下的 E' 均维持在较高水平, 表明非线性芳香族单体在室温下对聚合物分子链刚性不会产生显著影响, 但随着温度提高至超过100 °C后, TLCPs的 E' 变化趋势产生了显

著差异. 随着温度提高, LCP-BP的 E' 始终维持在较高水平, 直至270 °C时才发生明显下降. 而LCP-DHBP、LCP-DHPE、LCP-DHPS的 E' 在100~300 °C范围内发生了双重台阶式下降, 这可能与TLCPs分子链组分的不均匀分布有关. LCP-BP结晶度较高, 限制了聚合物链段的运动, 使其在高温下也可以保持高模量. 非线性双酚单体引入后, TLCPs分子链规整性被破坏, 结晶度大幅降低, 此时储能模量的变化趋势直接反映了TLCPs的组分分布情况. Flory等^[20]认为若熔融缩聚过程各单体的反应活性相同, 则所得产物为无规聚合物. 但非线性双酚单体引入后, 由于其连接键及单体活性的不同, 导致TLCPs反应动力学发生改变, 聚合物体系存在分子链尺度上不均匀分布, 一种组分由富含高刚性组分组成(对应高温度的模量台阶), 另一种富含非线性组分(对应低温度的模量台阶), 进而导致TLCPs呈现类似双重台阶式的现象.

2.4 TLCPs的微观形貌

TLCPs热机械性能表征结果显示, 非线性双酚单体引入后, 改变了原有的聚合反应动力学, 导致部分TLCPs呈现嵌段共聚物所具备的双重玻璃化转变特征, 这意味着体系内可能存在不相容链段所导致的相分离现象. 为探究体系内是否存在宏观相分离, 采用SEM对低温脆断的TLCPs表面形貌进行表征. 如图5所示, LCP-BP显示出典型的LCP取向微纤结构形貌, 其余3种TLCPs也存在类似的取向纤维簇形貌, 并未表现出明显的宏观相分离行为^[21]. 但由于非线性双酚单体引入破坏了TLCPs分子链的规整性, 导致纤维的致密性与规整性有不同程度的下降.

为进一步探究TLCPs的微观相分离行为, 通过原子力显微镜(AFM)测定TLCPs薄膜表面高度和相位值来分析不同相的分布情况, 如图6(a)~6(c)所示. 相位值可表示聚合物中不同相的黏弹性差异, 可为介观尺度相分离提供有力的证据^[22]. LCP-BP的高度图和对应的相位图中可观察到均匀纤维结构, 与Gould等^[23]报道的形貌相似. 在平均相位值保持同一范围条件下, 分别从LCP-DHBP、LCP-DHPE、LCP-DHPS的相位图中随机选取了3 μm 长的直线区域, 由相位差曲线可知, 相位值不存在阶跃现象, 而是在一定范围内随机分布, 说明所得嵌段共聚物TLCPs

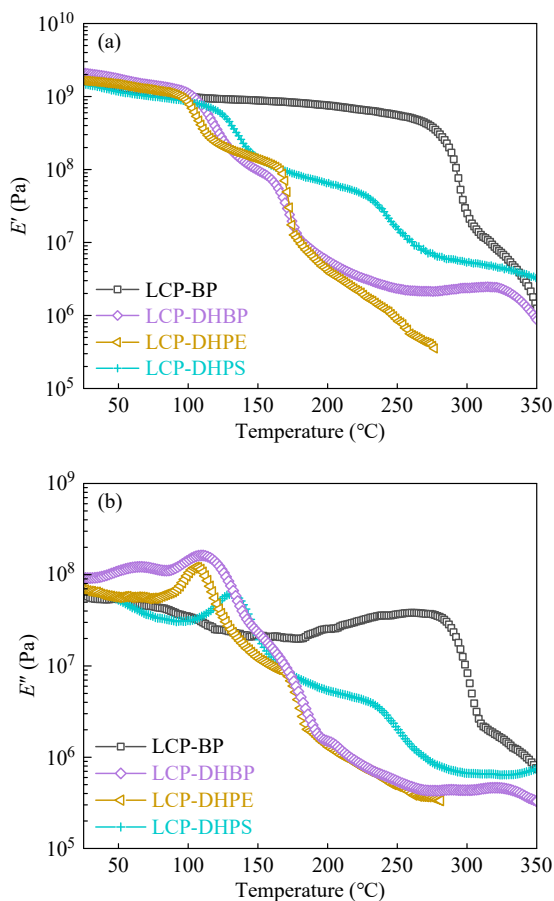


Fig. 4 DMA analysis of various TLCPs. (a) Storage modulus (E') curves; (b) Loss modulus (E'') curves.

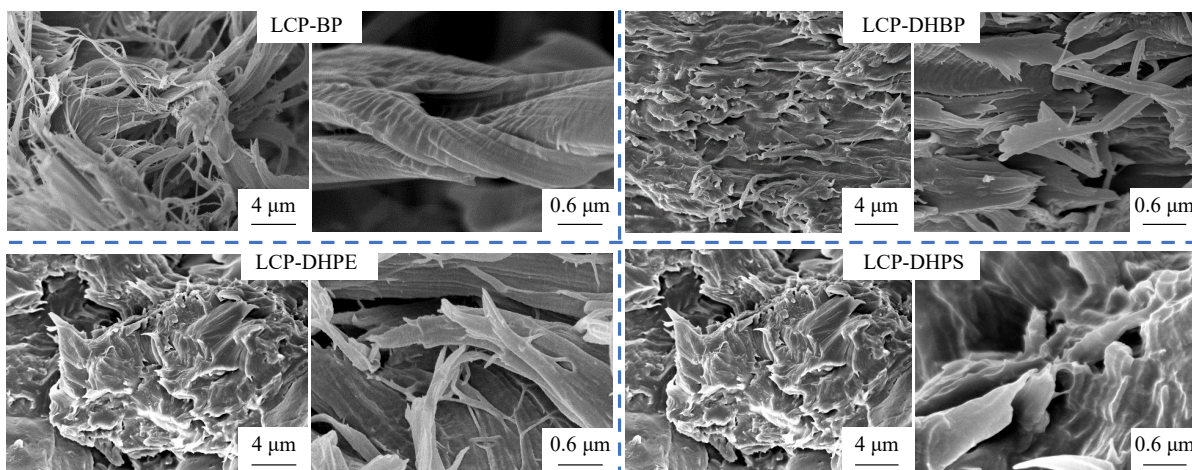


Fig. 5 SEM images of TLCPs thin films broken in liquid nitrogen.

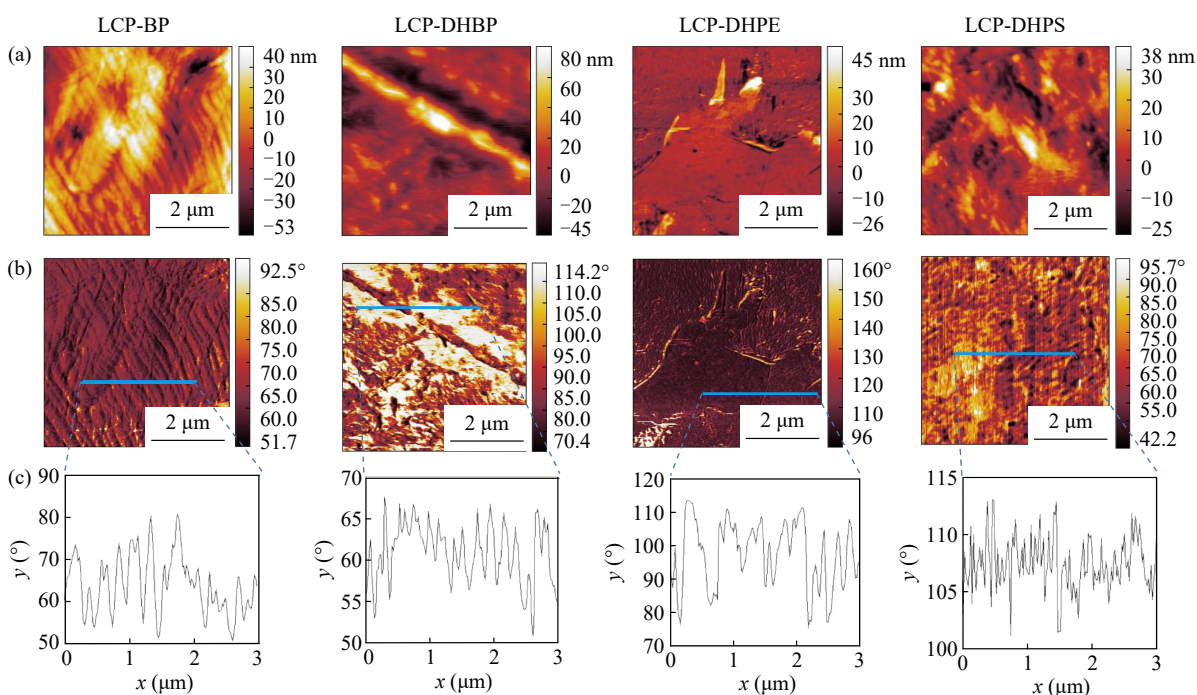


Fig. 6 The tapping-mode AFM phase images on the surface of the TLCPs films and phase profiles of random selected scan paths: The height (a) and phase (b) profiles on surface and (c) phase difference curves of TLCPs thin films.

的刚度均匀性较好. 因此, 结合SEM结果, 证明了LCP-DHBP、LCP-DHPE、LCP-DHPS无微观相分离.

2.5 TLCPs的流变行为

熔体复数黏度($|\eta^*|$)是确定聚合物加工窗口与流变行为的重要参数. 为研究不同非线性型双酚单体引入对TLCPs流变行为的影响, 采用旋转流变仪表征了 $|\eta^*|$ 与时间的关系. 如图7(a)所示, 在温度超过280 °C时, LCP-BP的 $|\eta^*|$ 由于分子链段运动能力增强而缓慢下降, 此时LCP-BP由玻璃态进入高弹态, 与热机械性能测得的 T_g 相对应.

当温度达到 T_m (315 °C)时, LCP-BP进入熔融态, 此时 $|\eta^*|$ 迅速下降, 330 °C时达到最低值. 此后, $|\eta^*|$ 随着温度升高而逐渐上升, 这是由于LCP-BP在高温时, 熔体会发生后缩聚反应导致分子量增加, 进而导致复数黏度的提升. 由于LCP-DHBP中存在不同于酯基键角的酮基(120°), 其空间位阻效应及与酯键的协同作用使分子间作用力增大, 分子链运动困难, 熔融温度及黏度明显高于LCP-BP. 醚键作为典型的柔性基团, 可以改善刚性分子主链的运动能力. LCP-DHPE在温度高于200 °C后 $|\eta^*|$ 迅速下降, 达到 $|\eta^*|_{\min}$ 时所对

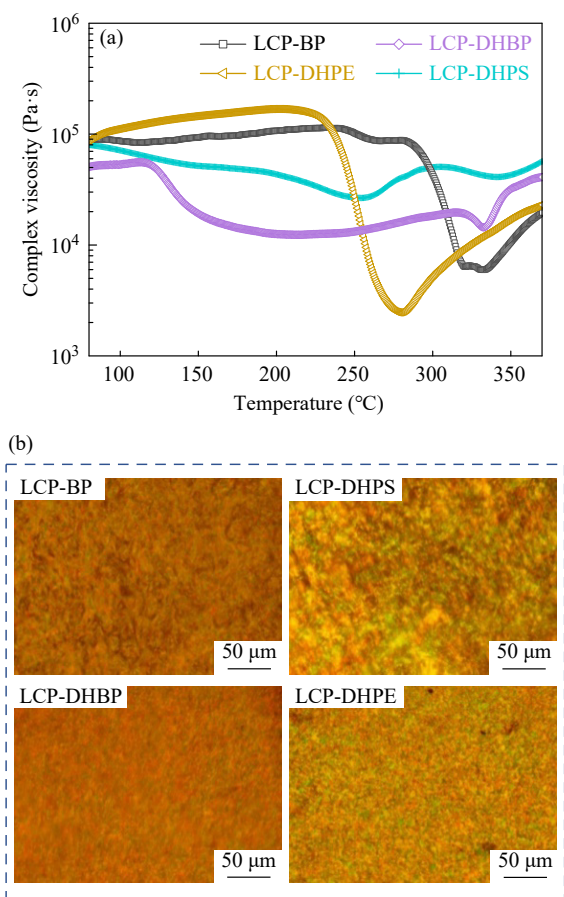


Fig. 7 (a) Complex melt viscosity-temperature curves of TLCPs; (b) Polarizing optical microphotographs of TLCPs.

应的温度为 282 °C, 表明其优异的加工性能. LCP-DHPS 中 S 原子的引入导致分子间作用力较大, 在整个测试温度范围(80~350 °C), $|\eta^*|$ 都高于 LCP-DHBP.

为深入了解非线性单体对 TLCPs 相转变行

为的影响, 采用热台偏光显微镜对其液晶相转变行为进行了研究. 其中 LCP-BF、LCP-BPA 与 LCP-BPAF 在 400 °C 内无法熔融, 因此未观察到其液晶态. 其它 TLCPs 的晶态特征如图 7(b) 所示, 在结晶相-向列相转变温度(T_{K-N})到 400 °C 范围内均表现出典型的向列相液晶纹影织构, 表明稳定的液晶凝聚态结构^[24].

3 结论

通过引入非线性双酚单体, 基于一步熔融缩聚法制备了一系列 TLCPs, 探究了非线性双酚单体的键角结构及连接键对 TLCPs 的熔融结晶行为、热稳定性、热机械性能、流变行为及微观形貌的影响. 结果表明, 非线性双酚单体引入破坏了 TLCPs 分子链的规整排列, 显著降低了其结晶能力. 其中, LCP-DHBP 中由于 DHBP 单体中酮基与 TLCPs 中酯键的协同作用使其呈现出与 PAKE 相似的结晶行为. 得益于 DHPE 单体的空间结构, LCP-DHPE 的最小复数黏度显著降低. 尽管非线性双酚单体的引入可能导致 TLCPs 内存在刚性域与柔性域的微观分离, 进而表现双重玻璃化转变现象, 但 TLCPs 仍保持了宏观均一的相形态. 然而, 不恰当的非线性双酚单体引入会对体系产生负面影响, 如非线性双酚单体中存在的 C-S、C-O 弱键会导致对应的 TLCPs 热稳定性降低; LCP-DHBP 与 LCP-DHPS 中非线性双酚单体的相互作用反而导致其最小复数黏度发生明显提升. 综上所述, 本研究为 TLCPs 分子结构设计 with 性能优化提供了指导.

REFERENCES

- Sariyev, B.; Amrin, A.; Mergenbay, A.; Rao, H. J.; Khabdulayeva, A.; Spitas, C.; Golman, B. Thermal, hardness, and tribological assessment of PEEK/CoCr composites. *Sci. Rep.*, **2025**, 15, 28724.
- Friedman, M.; Walsh, G. High performance films: review of new materials and trends. *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, 42(8), 1756-1788.
- Tang, H. B.; Zhang, S. X.; He, L.; Yang, Z. S.; Liu, T. T. 3D printing of high-stiffness and high-strength glass fiber reinforced PEEK composites by selective laser sintering. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 187, 108470.
- Zeng, L. X.; Li, R. S.; Chen, P.; Xu, J. J.; Liu, P. Q. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyarylate with ether ether ketone segments in the main chain. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(32), 43800.
- Zhang, J. Q.; Zhang, Q. Y.; Zhang, T. D.; Zhang, Y. Q.; Zhang, Y.; Zhang, C. H.; Zhang, T. Q.; Tong, X.; Chi, Q. G. Study on high electric field electron transfer characteristics and high-temperature energy storage performance of polyimide modified with polar group. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, e18827.
- 孙国华. 高性能聚酰亚胺复合材料的研究进展. *中国塑料*, **2021**, 35, 147-155.
- 强新雷, 扈广法, 高超峰. 聚苯硫醚的合成与应用. *应用化工*, **2014**, 43, 2, 357-359.

- 8 王淼, 相鹏伟, 邵宝刚, 陆盼望, 袁卓伟. 聚苯硫醚复合材料的应用及进展. *塑料*, **2020**, 49(6), 148–151.
- 9 Zuo, P. Y.; Teharkhtchi, A.; Shirinbayan, M.; Fitoussi, J.; Bakir, F. Overall investigation of poly(phenylene sulfide) from synthesis and process to applications: a review. *Macromol. Mater. Eng.*, **2019**, 304(5), 1800686.
- 10 Lyu, X. L.; Xiao, A. Q.; Shi, D.; Li, Y. J.; Shen, Z. H.; Chen, E. Q.; Zheng, S. J.; Fan, X. H.; Zhou, Q. F. Liquid crystalline polymers: discovery, development, and the future. *Polymer*, **2020**, 202, 122740.
- 11 Lee, J. H.; Moon, J.; Shin, Y. R.; Hwang, G. I.; Lee, S.; Jeong, Y. G. Fabrication and characterization of low dielectric nanocomposites based on thermotropic liquid crystalline polyester and octaphenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(9), 8133–8145.
- 12 Yang, P. P.; Wu, Y. F.; Wang, K. X.; Lu, S.; Zhang, Y. M.; Wan, J. X.; Wu, K.; Shi, J. Enhanced intrinsic thermal conductivity of liquid crystalline polyester through monomer structure optimization in main chains. *J. Mater. Chem. C*, **2025**, 13(19), 9601–9610.
- 13 Siegmann, A.; Dagan, A.; Kenig, S. Polyblends containing a liquid crystalline polymer. *Polymer*, **1985**, 26(9), 1325–1330.
- 14 单国荣, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 一种支氏液晶共聚酯的合成. *高分子学报*, **2002**, (5), 672–676.
- 15 Wilsens, C. H. R. M.; Verhoeven, J. M. G. A.; Noordover, B. A. J.; Hansen, M. R.; Auhl, D.; Rastogi, S. Thermotropic polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and vanillic acid: synthesis, thermal properties, melt behavior, and mechanical performance. *Macromolecules*, **2014**, 47(10), 3306–3316.
- 16 Chang, H. S.; Wu, T. Y.; Chen, Y. Synthesis and properties of TLCPs with 2,6-naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83(7), 1536–1546.
- 17 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.
- 18 Zhang, H. Y.; Zhao, W.; Guan, Q. B.; You, Z. W. Readily processable high performance liquid crystalline block copolymer with mesoscale phase separation. *Macromolecules*, **2025**, 58(19), 10423–10432.
- 19 Acierno, D.; La Mantia, F. P.; Polizzotti, G.; Ciferri, A.; Valenti, B. Ultra-high modulus liquid crystalline polyesters. p-Hydroxybenzoic acid copolyesters. *Macromolecules*, **1982**, 15(6), 1455–1460.
- 20 Flory, P. J. Fundamental principles of condensation polymerization. *Chem. Rev.*, **1946**, 39(1), 137–197.
- 21 Sarlin, J.; Törmälä, P. Fiber formation and characterization of a thermotropic LCP. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 40(3–4), 453–469.
- 22 Salmerón Sánchez, M.; Molina Mateo, J.; Romero Colomer, F. J.; Gómez Ribelles, J. L. Nanoindentation and tapping mode AFM study of phase separation in poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer networks. *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(6), 1378–1383.
- 23 Gould, S. A. C.; Shulman, J. B.; Schiraldi, D. A.; Ocelli, M. L. Atomic force microscopy (AFM) studies of liquid crystalline polymer (LCP) surfaces. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74(9), 2243–2254.
- 24 Taguchi, Y.; Yen, C. C.; Kang, S.; Tokita, M.; Watanabe, J. Difference in steady shear flow viscosity between polar and nonpolar nematic liquid crystals in aromatic polyesters derived from VECTRA. *Macromolecules*, **2009**, 42(8), 3179–3185.

Research Article

The Effect of Nonlinear Bisphenol Structures on the Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyarylates

Qing-bao Guan^{1*}, Hai-yang Zhang¹, Xiao-yuan Deng¹, Chao-feng Chen^{2*}, Zheng-wei You^{1*}

(¹State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering,

Donghua University, Shanghai 201620)

(²High-Tech Organic Fibers and Composite Materials Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610042)

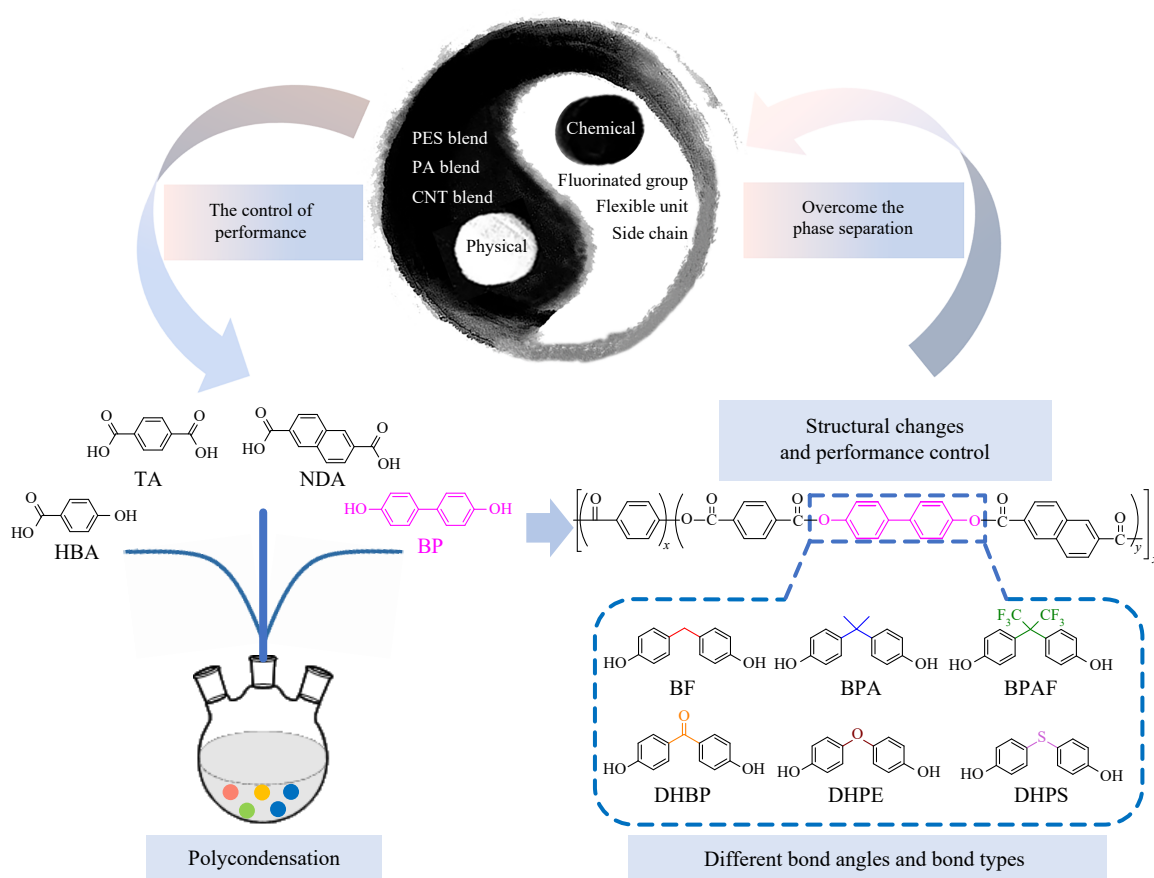
Abstract Thermotropic liquid crystalline polyarylates (TLCPs) are high-performance polymers with unique

* Corresponding authors: Qing-bao Guan, E-mail: qbguan@dhu.edu.cn

Chao-feng Chen, E-mail: chenchaofeng@sinochem.com

Zheng-wei You, E-mail: zyou@dhu.edu.cn

nematic phases and the regulation of their performance is always an issue of significant interest. The introduction of nonlinear bisphenol monomer is recognized as an effective method, however, the effects of nonlinear chemical structures and linkage on the properties of TLCPs have not been clearly understood. In this study, a series of TLCPs with various nonlinear bisphenol monomers were synthesized *via* one-step melt polycondensation. The melting and crystallization behaviors, thermomechanical properties, thermal stability, rheological behavior, and microscopic morphology were investigated. The results indicated that the nonlinear chemical structure disrupted the molecular chain regularity, thereby enabling effective regulation of the crystallization and rheological behavior. The presence of weak bonds in nonlinear bisphenols reduced the thermal stability of the TLCPs. Moreover, the incorporation of nonlinear bisphenol monomers led to an inhomogeneous distribution of rigid and flexible domains in certain TLCPs, which consequently resulted in a two-step decrease in the modulus.



Keywords Thermotropic liquid crystalline polyarylate; Nonlinear bisphenol monomer; One-step polycondensation; Molecular chain regularity