

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815562.6

[51] Int. Cl.

C08G 63/685 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

C08G 73/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100448914C

[22] 申请日 2001.3.15 [21] 申请号 01815562.6

[30] 优先权

[32] 2000.9.13 [33] US [31] 60/232,504

[32] 2001.1.5 [33] US [31] 09/757,398

[86] 国际申请 PCT/US2001/008301 2001.3.15

[87] 国际公布 WO2002/022706 英 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.13

[73] 专利权人 美国政府美国国家宇航管理局管理者代表

地址 美国华盛顿哥伦比亚特区

[72] 发明人 T·丁厄曼斯 E·韦泽

T·圣克莱尔

[56] 参考文献

DE19749123A1 1999.5.12

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民

权利要求书 10 页 说明书 18 页 附图 7 页

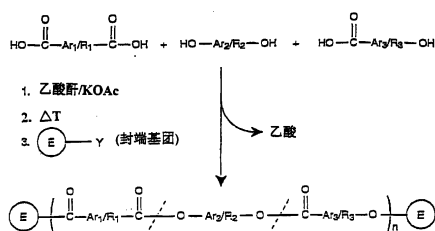
[54] 发明名称

由酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物制成的液晶热固性材料

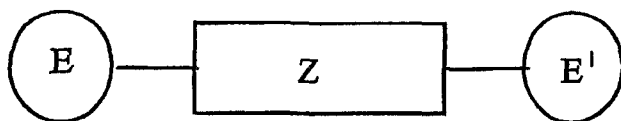
[57] 摘要

主链热致液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺是由 AA、BB 和 AB 型单体物质制备的，而且是用苯乙炔、苯基马来酰亚胺、或 nadimide 活性端基进行封端。制成的活性封端液晶低聚物展现出各种改进的和优选的物理性能。封端液晶低聚物是热致性的，且优选的分子量在大约 1000 - 15,000 克/摩尔之间。该封端液晶低聚物具有广阔的熔程且在可达到温度内具有高熔融稳定性和非常低的熔体粘度。该封端液晶低聚物在熔融相中可以保持 1 个小时的稳定。这些特性使得该封端液晶低聚物在多种熔融成型和混合工艺中都具有高度的可加工性能，这些工艺包括薄膜挤出、纤维纺丝、反应注射成型 (RIM)、树脂亚铸 (RTM)、树脂薄膜注射 (RFI)、粉料成型、拉挤成型、注射成型、吹塑成型和热成

型。一旦被加工和成型，该封端液晶低聚物被加热至进一步聚合并形成液晶热固性材料 (LCT)。完全固化后的产品在其玻璃化转变温度之上是橡胶。制成的热固性材料显示出许多优于其未封端高分子量类似物的性能。

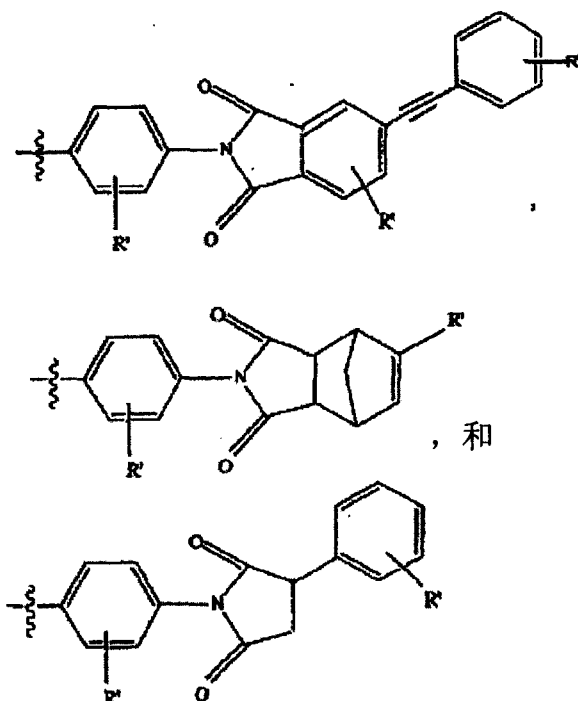


1. 一种含有自活性封端的低聚物混合物，其中各个单体具有通式：



其中 Z 是选自酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺的低聚物混合物的液晶主链，所述液晶主链仅由含有苯环系统的一个或多个结构重复单元组成；

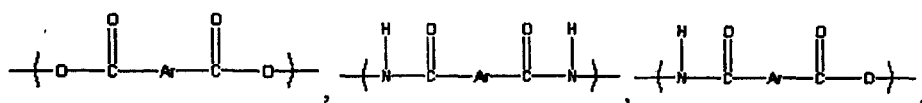
其中 E 和 E' 选自

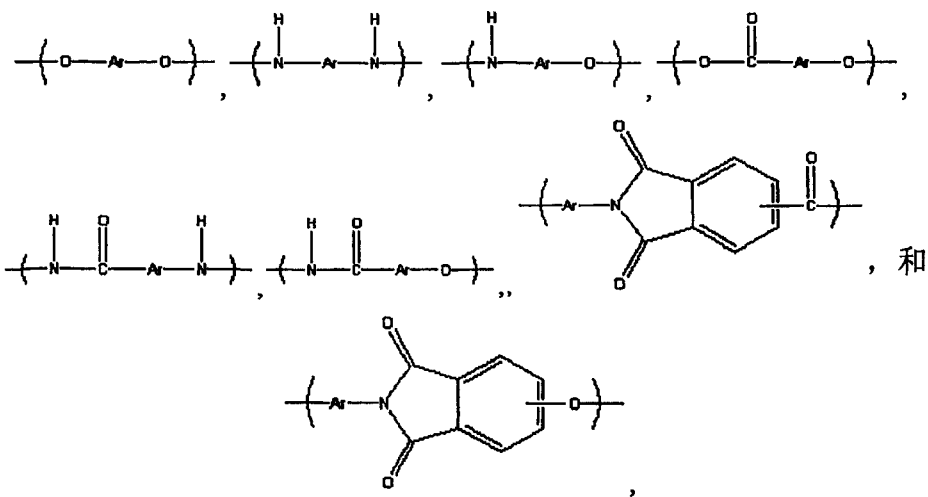


以及其中 R' 选自氢、含六个或更少碳原子的烷基、含少于十个的碳原子的芳基、含六个或更少碳原子的低碳烷氧基、含十个或更少碳原子的低碳芳氧基、氟、氯、溴或碘。

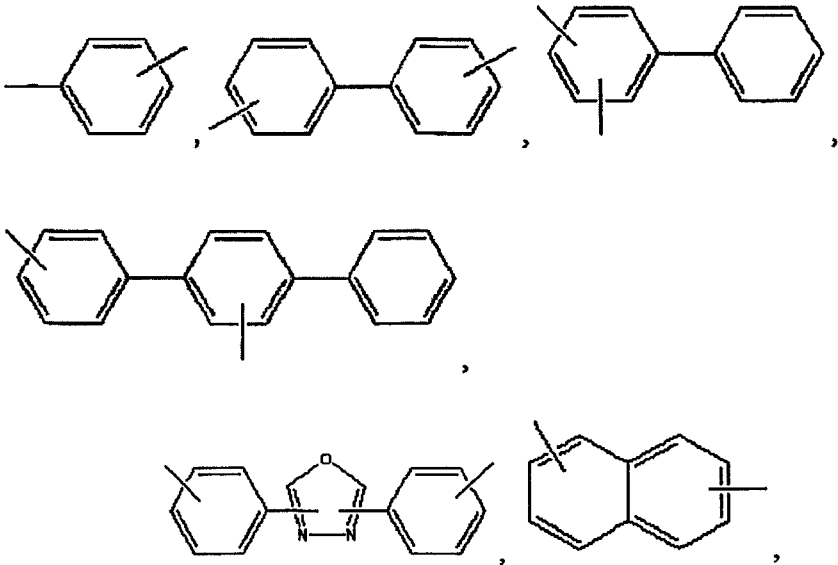
2. 一种如权利要求 1 所述含有自活性封端的低聚物混合物，

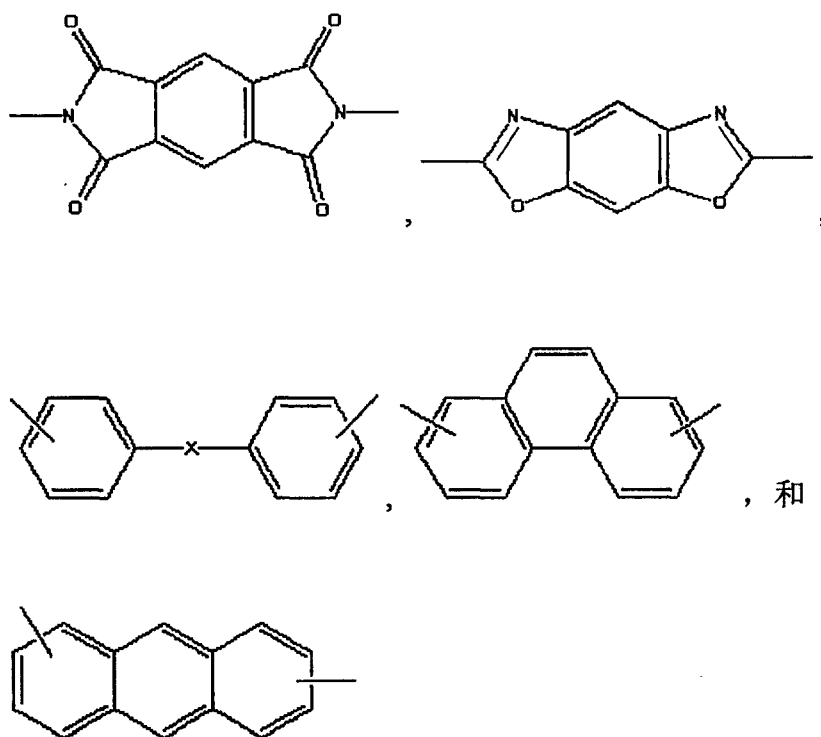
其中 Z 是低聚物混合物的液晶主链，含有至少一种选自下组结构式的结构重复单元：



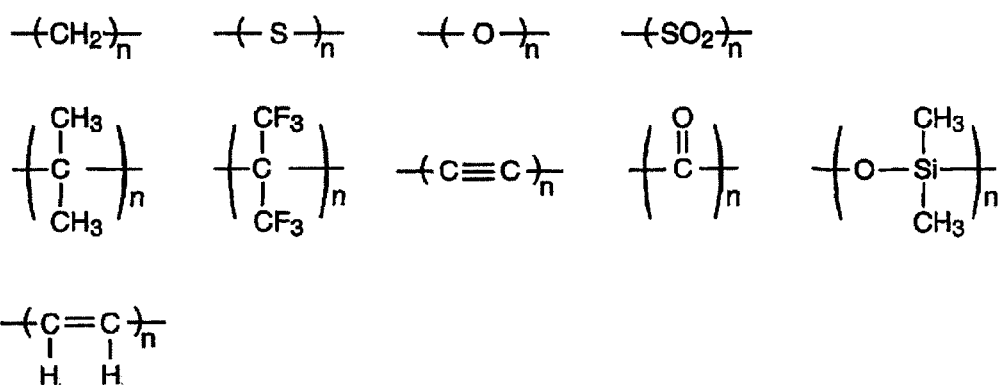


其中 Ar 选自下组结构式：





其中 X 选自下组结构式：



并且其中 n 是小于 500 的数。

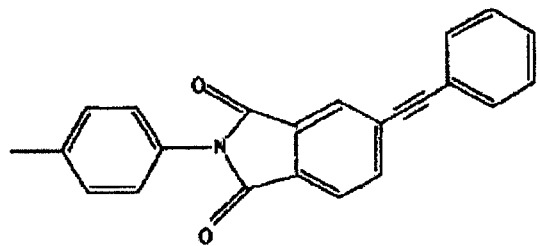
3. 一种如权利要求 1 所述含有自活性封端的低聚物混合物，其中 E 和 E' 相同。

4. 一种如权利要求 1 所述含有自活性封端的低聚物混合物，其中低聚物的分子量范围在 1000 至 15000 克/摩尔之间。

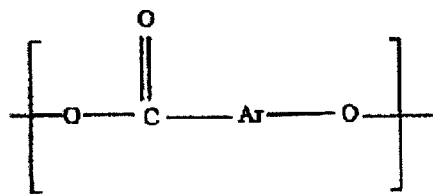
5. 一种如权利要求 1 所述含有自活性封端的低聚物混合物，其中

200℃至 350℃时,所述低聚物混合物的熔体粘度在 0.1 至 25 帕斯卡·秒之间。

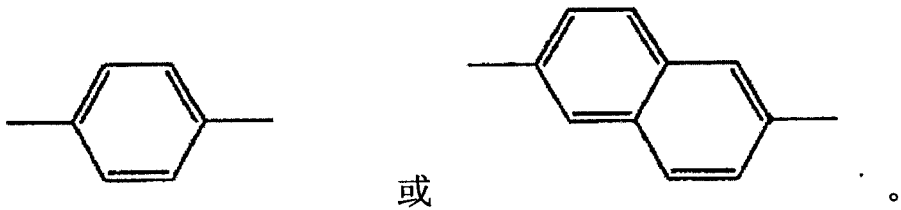
6. 一种根据权利要求 2 所述的低聚物混合物, 其中 E 和 E' 是



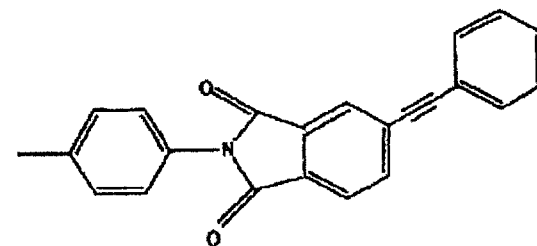
Z 是



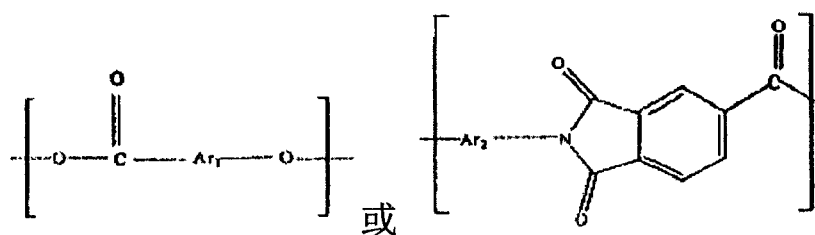
其中 Ar 是



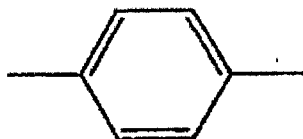
7. 一种根据权利要求 2 所述的低聚物混合物, 其中 E 和 E' 是



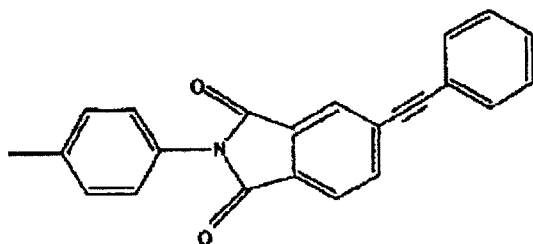
Z 是



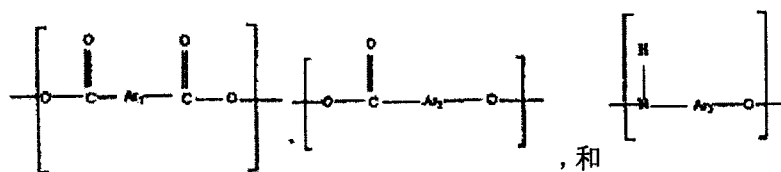
其中 Ar_1 和 Ar_2 是



8. 一种根据权利要求 2 所述的低聚物混合物，其中 E 和 E' 是



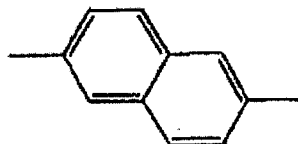
Z 选自



其中 Ar_1 和 Ar_3 是



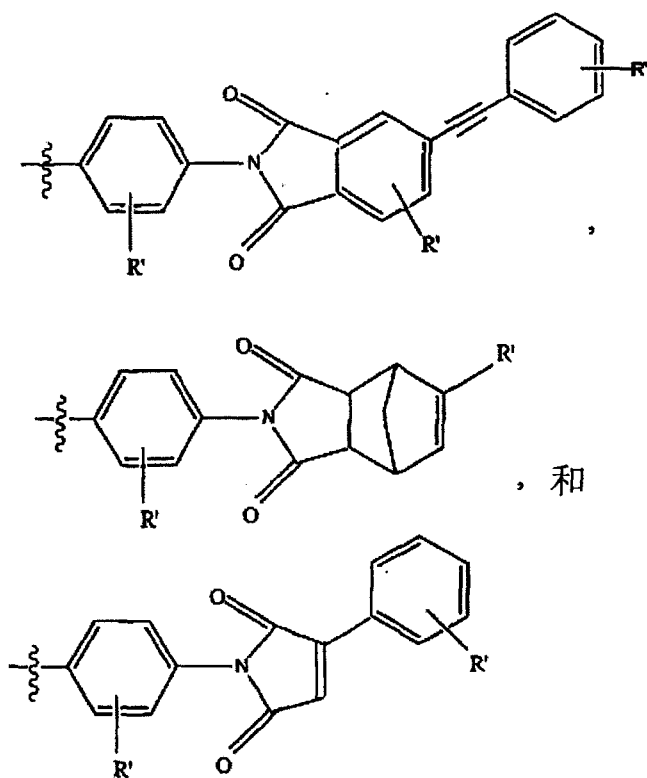
以及 Ar_2 是



9. 一种制备含有自活性封端的低聚物混合物的方法，包括以下步骤：

(1) 使一种或多种选自下列物质的成分发生反应以形成低聚物主链：芳族、杂环或脂族二羧酸；芳族、杂环或脂族二醇；芳族、杂环或脂族二胺；羟基苯甲酸和氨基苯甲酸，特征在于所述主链仅由含有苯环系统的一个或多个结构重复单元组成；

(2) 提供至少一个封端物，其中所述至少一个封端物选自：



其中 R' 选自氢、含六个或更少碳原子的烷基、含少于十个的碳原子的芳基、含六个或更少碳原子的低碳烷氧基、含十个或更少碳原子的低碳芳氧基、氟、氯、溴或碘；以及

(3) 使所述低聚物主链与所述至少一个封端物发生反应以形成一种含有自活性封端的低聚物混合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述步骤 (3) 是熔体状态缩合反应。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中选择所述封端物，以使其在高于熔融缩合所用的温度范围但低于会引起低聚物主链交联的温度下，互相聚合。

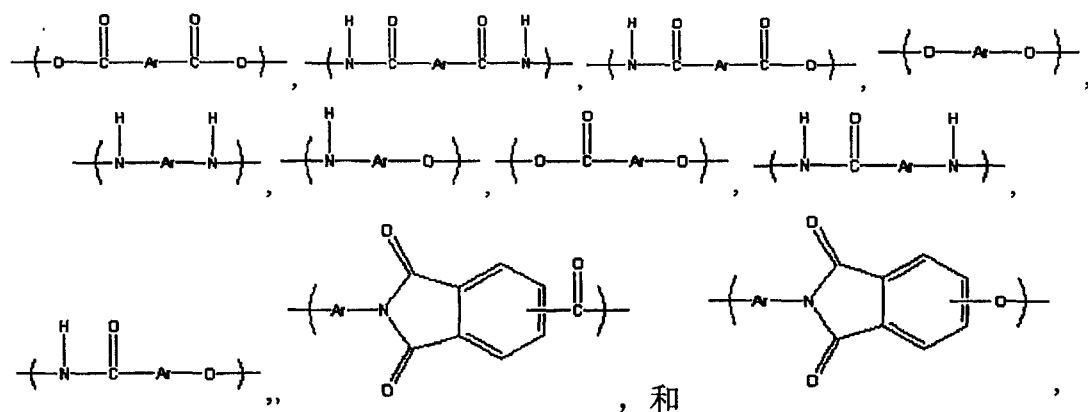
12. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述反应步骤在 140℃到 350℃之间进行。

13. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中提供步骤 (2) 之前的步骤是在反应器皿中合成所述至少一个封端物。

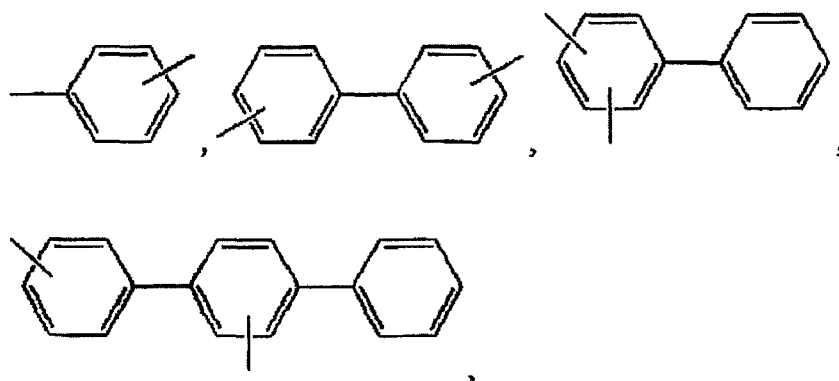
14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述至少一个封端物是通过酐与氨基苯酚或氨基羧酸反应合成的。

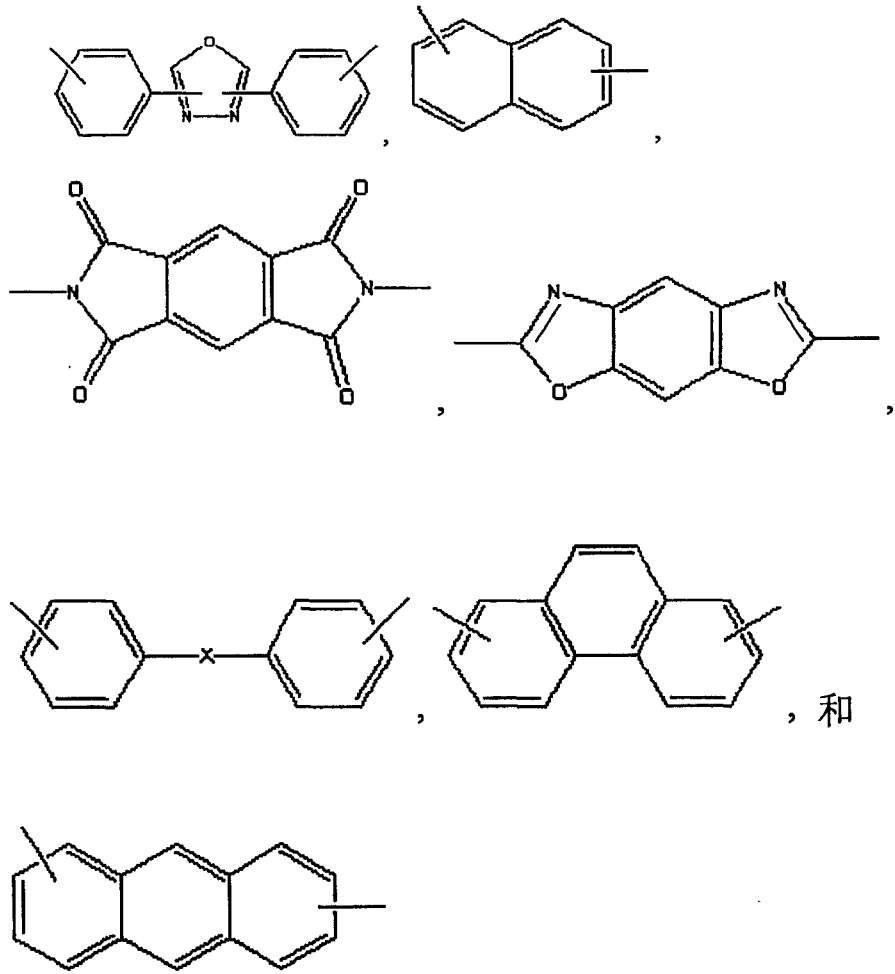
15. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中反应步骤 (3) 之后的步骤是提供足够的热量以形成交联的液晶低聚物热固性材料或部分交联的低聚物。

16. 根据权利要求 9-15 任一项所述的方法, 其中所述低聚物主链含有至少一种选自下组结构式的结构重复单元:

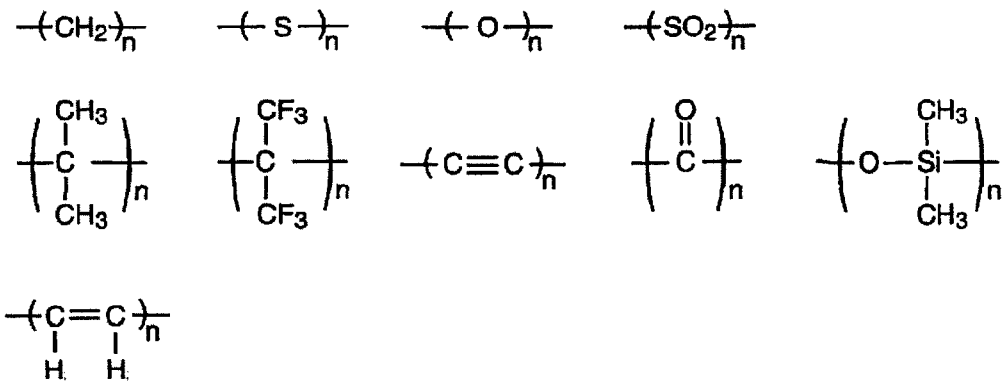


其中 Ar 选自下组结构式:



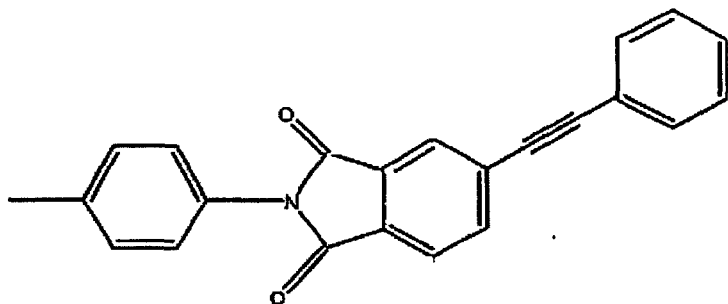


其中 X 选自下组结构式：

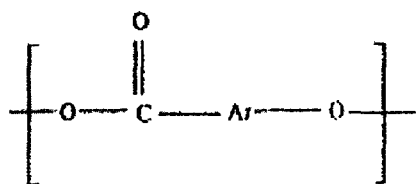


并且其中 n 是小于 500 的数。

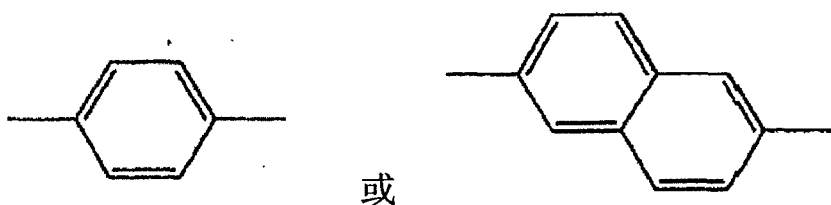
17. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的方法，其中所述至少一个封端物是



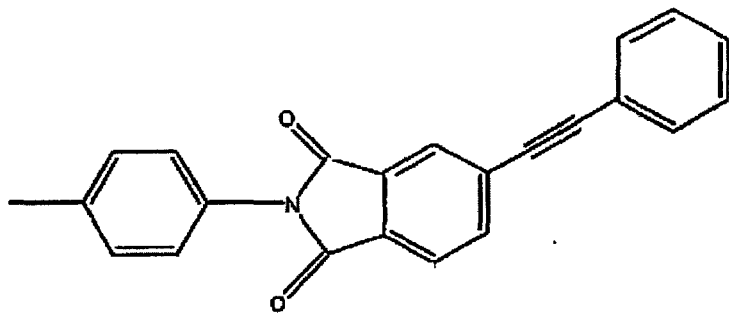
并且所述低聚物主链含有重复单元:



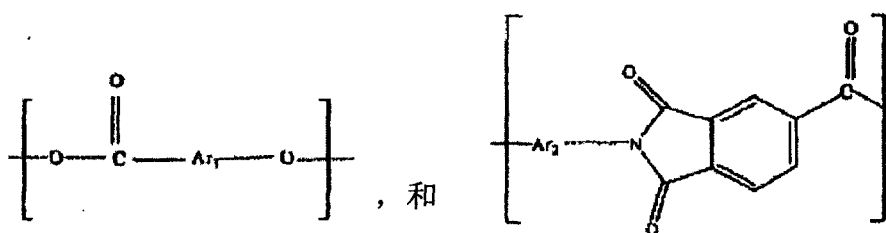
其中 Ar 是



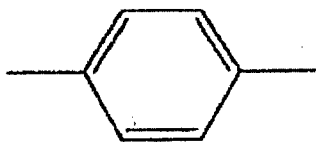
18. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的方法, 其中所述至少一个封端物是



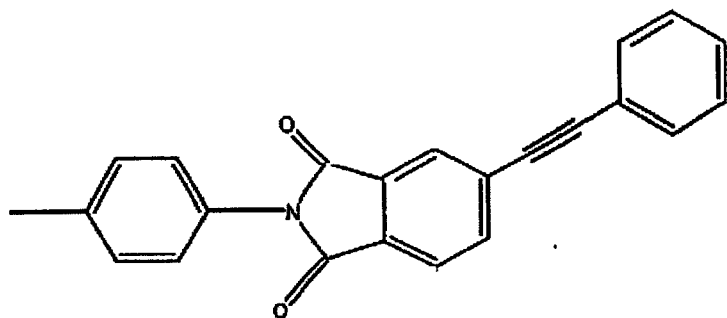
并且所述低聚物主链含有选自下组结构式的重复单元:



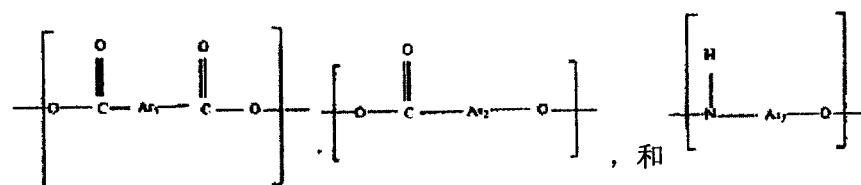
其中 Ar₁ 和 Ar₂ 是



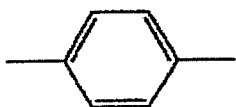
19. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的方法，其中所述至少一个封端物是



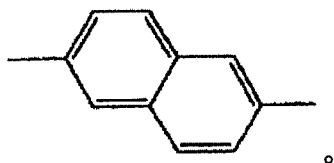
并且所述低聚物主链含有选自下组结构式的重复单元：



其中 Ar_1 和 Ar_3 是



以及 Ar_2 是



由酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物制成的液晶热固性材料

发明来历

本发明是由美国政府的雇员发明的；出于政府管理的目的，可以不于此或者为此支付任何特许使用费，由政府或为了政府对其进行制造和使用。

技术领域

本发明主要涉及液晶聚合物和液晶热固性材料。具体而言，本发明涉及液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物，以及用苯乙炔、苯基马来酰亚胺、或 nadimide 封端的单官能反应体将这些物类封端后改良的物理性能。本发明还涉及液晶聚合物的加工性能，以及它们在熔融成型和混合工艺（薄膜挤出、纤维纺丝、反应注射成型（RIM）、树脂亚铸（RTM）、树脂薄膜注射（RFI）、粉料成型、拉挤成型、注射成型、吹塑成型和热成型）中的应用。

背景技术

高分子量线型酯基热致液晶聚合物（TLCP）在有关文献中是已知的。Kuhfuss 和 Jackson 在美国专利 3,778,410 和 3,804,805 中阐述了无封端 TLCP 共聚多酯。Calundann 在美国专利 4,067,852 和 4,161,470 中，Calundann 等在美国专利 4,083,829 中阐述了含非活性苯酯和乙酯封端基团，只能通过氧化的主链交联在升温时才有热固性的 TLCP 聚酯。McCarthy 等在美国专利 5,319,064 中、Plotzker 等在美国专利 5,688,895 中阐述了高分子量液晶聚（酯-酰胺）。Alanko 等在美国专利 5,843,541 中阐述了高分子量聚（酯-二酰亚胺）。Hisgen 等在美国专利 4,762,906 中阐述了高分子量聚（醚-酯-二酰亚胺）。McCarthy 等、Plotzker 等、Alanko 等、Hisgen 等的专利并没有揭示熔体粘度在大约 1 至 250 泊的聚合物，且他们申请权利的高分子量液晶聚合物既没有活性封端，也没有 T_g 以上的橡胶特性。Kricheldorf 等在

Mol. Cryst. Liq. Cryst. 254, 87 (1994) 上阐述了其他的脂族和芳族液晶聚(酯-二酰亚胺), 而 Calundann 等在 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 157, 615 (1988) 和美国专利 4, 351, 918 上阐述了其他的热致变聚(酯-酰胺)。上述所有原料都由于其较高的熔体粘度很难进行熔融处理。

按照 Froix 在美国专利 4, 267, 289 和 Yoon 在美国专利 4, 581, 399 中的阐述, 可以通过在分子量液晶聚合物的熔融处理过程中加入少量低分子量有机化合物来改良线型高分子量 TLCP 的熔融加工性能。Charbonneau 等在美国专利 4, 746, 694 中阐述了通过破坏聚合物主链的线型级数而具有相对较低熔体粘度(在 345℃、剪切速率为 100radials/sec 时为 200 至 1000 泊)的液晶聚合物。这种方法会带来不理想的挥发性。

热致液晶聚合物已经被用来制备热固性材料。Uryu 和 Kato 在美国专利 4, 710, 547 中阐述了通过在 TLCP 中加入三官能交联单元来固定各向异性熔体的方法来制备热致液晶热固性材料(TLCT)。Haider 等在美国专利 5, 216, 073 中阐释了一种将液晶聚酯和环氧-官能橡胶相混合的可模压的组合物。在美国专利 4, 654, 412 中, Calundann 等阐释了将 1, 2-二苯乙烯和二苯乙炔型双官能单体加入主链全芳基液晶聚酯的主链中, 其中以这些聚合物为原料的固化成型制品要通过使用马来酞浸涂步骤的主链交联来制备, 而该步骤还需要一个不合要求的第二加工步骤。

一些由 Benicewicz 等提交的专利, 即美国专利 5, 114, 612、美国专利 5, 198, 551、美国专利 5, 315, 011、美国专利 5, 475, 133 和美国专利 5, 575, 949, 以及论文: A. E. Hoyt 和 B. C. Benicewicz, J. Polym. Sci.; PartA; Polym. Chem. 28, 3417 (1990); E. P. Douglas、D. A. Langois 和 B. C. Benicewicz, Chem. Mat. 6, 1925(1994); W. Mormann 和 C. Kuckertz, Macromol. Chem. Phys. 199, 845 (1998); A. J. Gavrin, C. L. Curts, E. P. Douglas, J. Polym. Sci.; PartA; Polym. Chem. 37, 4184 (1999), 阐述了以溶液制备的完好的低分子量纯酯和酰胺为原料的 TLCT, 其具有自活性封端基团, 如炔丙基、乙炔基苯、马来酞亚胺、nadimide 和甲基 nadimide。Benicewicz 等人的著作阐述的既不是低聚物材料也不

是在它们的 T_g 之上的橡胶材料。Benicewicz 等人的数据表明他们的化合物在大批量生产时具有很大的放热性，而且熔融加工范围很短。

Lubowitz 等人在美国专利 4661604 号、4687714 号，美国专利 4739030 号，美国专利 4851501 号和美国专利 5550204 号中阐述了用于制备包括聚酯在内的低聚高分子树脂的自活性封端化合物单体。然而，Lubowitz 等人没有指出本发明所要求保护的对液晶低聚物使用封端化合物。Lubowitz 等人进一步阐述无法承受熔融缩聚条件的封端基团的使用。最后，Lubowitz 等人没有阐述熔体粘度在大约 1 到大约 250 泊范围内，剪切速率为 100radials/秒的材料。

Bilow 等人在美国专利 3864309 号中表明，聚酰亚胺低聚物用末端炔基或氰基封端。Bilow 等人对术语“低聚物”的使用与我们通常对术语“低聚物”的使用不同。Bilow 等人所指的是低分子量纯封端聚酰亚胺而非低分子量的聚酰亚胺低聚物；Bilow 等人的专利阐述了只有一单位的封端主链结构，在该单位中，一个完整的样品含有仅仅具有相同长度和分子量的分子。Bilow 等人阐述了封端基团的使用将无法承受熔融缩聚条件。最后，Bilow 等人阐述了既非液晶，在剪切速率为 100radials/秒时的熔体粘度又不处于大约 1 到大约 250 泊的范围内的材料。

Reinhardt 等人在美国专利 4513131 号中阐述了苯基乙炔封端的低分子量纯聚芳基醚而非聚酯、聚酰胺酯和聚酯酰亚胺低聚物。Reinhardt 等阐述了非液晶材料。Reinhardt 等阐述了纯低分子量聚合物而非低聚物混合物的例子。

同样的，Sheppard 等在美国专利 4851495 号中，Kwiatkowski 等在美国专利 3839287 号中，Kovar 在美国专利 3975444 号中，Baudouin 等在美国专利 4225497 号中及 Kumar 等在美国专利 4550177 号中阐述了非液晶材料。这些专利既没有涉及剪切速率为 100radials/秒时的熔体粘度处于大约 1 到大约 250 泊范围内的材料，也没有涉及那些能够承受熔融缩聚条件的封端基团的使用。

要求保护的活性封端低聚物液晶聚酯、聚酰胺酯和聚酯酰亚胺的发明是新颖的，并对于现有技术而言是非显而易见的。通过熔融缩合技术而非溶液化学得到了本发明，并且制得低聚物混合物而非完好的纯分

子类物质。本发明是低聚物的而不是纯的，其中相对于纯净的相似物，含有各种较大分子量和/或各种长度的 TLCP 的混合物，通常其分子量的分布在大约 1000 到大约 15000 克/摩尔之间。本发明中单独的低聚物联合主要是通过仅在端基间的反应来发生，而不是主链对主链或主链对端基的交联。最后，本发明具有意料之外的改良的物理性质和熔融加工性，包括在剪切速率为 100radials/秒时熔体粘度处于大约 1 到大约 250 泊的范围内、高于 T_g 时的橡胶特性、在批量生产中无放热现象、以及在大约 300℃时有高达一小时的熔融加工范围。

发明简述

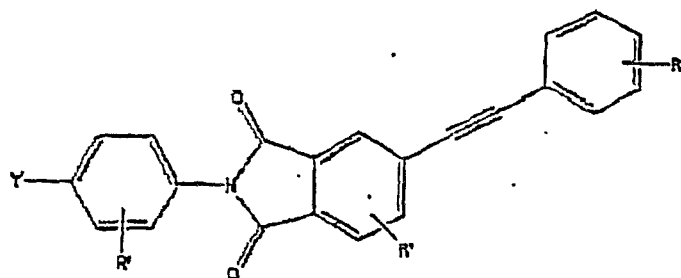
基于上文所述，本发明的一个目的是制备高性能的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物。这些封端液晶低聚物是在较宽的温度范围内通过熔融缩合技术进行制备，同时还保持液晶状态和性能。考虑到熔融加工，封端液晶低聚物相对于其他更高分子量的类似物来说，在长时间内具有较低的熔体流动粘度。选择封端基团是为了在液晶低聚物的熔融缩合制备时所用的温度范围内保持稳定。选择封端基团是为了使其在温度高于低聚物的熔融缩合制备所用温度和高于会引起液晶低聚物链延长的温度时，互相聚合。熔融加工的封端液晶低聚物，通过暴露在足以引起封端聚合而不会造成液晶主链交联的高温下，转化成液晶热固性材料。封端聚合的程度通过改变长度和暴露的温度来控制。

本发明的另一目的是制备高性能的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物，它们可以利用可以通过商业渠道可以获得的单体在相对便宜且环保的容器中合成而进行制备。

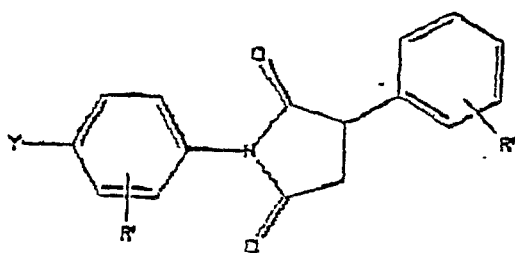
本发明的另一目的是制备高性能的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物，它们可依照熔融成型和混合工艺，例如薄膜挤出、纤维纺丝、反应注射成型(RIM)、树脂传递成型(RTM)、树脂薄膜注射(RFI)、粉料成型、拉挤成型、注射成型、吹塑成型、等离子喷涂和热成型进行控制。更具体而言，该目的是制备适合树脂传递成型(RTM)的高性能的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物。优选的低聚物具有低熔体粘度、低介电常数、低吸湿性、高抗溶剂性、高粘合性和高抗渗性。

更具体而言,该低聚物具有上述性质,且能够被用作复合基质、粘合剂、高防渗涂层、低介电薄膜、隔膜、纤维和模塑。

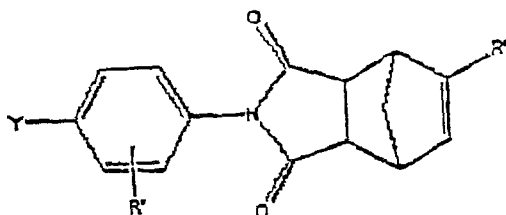
封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的“主链”是通过不同量和不同组合的一种或多种芳族、杂环或脂族二羧酸;芳族、杂环或脂族二醇;芳族、杂环或脂族二胺;羟基苯甲酸和氨基苯甲酸之间的反应制备的。封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物主链的优选实施方案在图1中有所描述,其中R是图2所述的结构单元、Ar是图3所述的结构单元、X是图4所述的结构单元。“主链”液晶低聚物同时用化学计量的单官能反应物封端来控制低聚物的链长。封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的封端单元可以通过本领域中的方法制备,并且包括具有通式(I)的苯乙炔衍生物:



和/或具有通式(II)的苯马来酰亚胺,



和/或具有通式(III)的 nadimide



其中 Y 可以是羧基、羟基、氨基或任何相似的活性物（如乙酰基、丙酰氧基、丁氧基等）或是酯化的羧基（如苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯等）。R' 取代基在特定封端单元上可以是相同的或不同的，只要它们不会影响液晶低聚物的熔融缩合合成或高温固化步骤。可能的 R' 取代基包括氢、低碳烷基（优选含四个或更少的碳原子，如甲基、乙基、丙基和丁基）、芳基（优选含六至十个碳原子，如苯基或萘基）、低碳烷氧基（如甲氧基、乙氧基和丙氧基），低碳芳氧基（如苯氧基或苄氧基）或卤基（如氟基、氯基、溴基或碘基）。其他苯乙炔封端衍生物包括 4-苯乙炔基-苯酚和 4-苯乙炔基苯甲酸。

本发明的封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物可以通过使用习惯用的惯用添加剂进行改进，包括稳定剂、抗氧化剂、防止热或紫外线分解的剂、润滑剂、脱模剂、着色剂如染料和色素、纤维或粉状填充料和增强剂、成核剂和/或增塑剂。

附图简述

图 1 表明，但并不限于，封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的结构重复单元。

图 2 表明，但并不限于，图 1 所述的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的结构重复单元中的 R 单元。

图 3 表明，但并不限于，图 1 所述的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的结构重复单元中的 Ar 单元。

图 4 表明，但并不限于，图 3 所述的 X 单元。

图 5 是一个试样反应。

图 6 是一个试样反应。

图 7 是一个试样反应。

图 8 是封端液晶低聚物的复合层压叠层构型。

图 9 是将 6HBA/4HNA-5PE 熔融加工到层压石墨布（(6HBA/4HNA-5PE)/IM-7）的固化周期示意图。

图 10 是将 6HBA/4HNA-9PE 熔融加工到层压石墨布（6HBA/4HNA-9PE）的固化周期示意图。

图 11 是（6HBA/4HNA-9PE）瓷花金属板成形的模制构型。

发明详述

在本发明的范围内，术语“低聚物”和“低聚物混合物”指的是各种主链长度的液晶聚合物的混合物，最多 500 个重复单元，重量范围在约 1000 至约 15,000 克/摩尔，这一重量并非分开指单个聚合物的分子量。

术语“纯的”指的是给定样品中所有分子都具有相同长度和分子量的液晶化合物。术语“高重量”和“高分子量”指的是这样的聚合物和聚合物的混合物，即聚合物长度和重量的额外增加并不会影响其物理性能，包括加工性能。

线型液晶聚合物（LCP）在熔融状态下展现出比其他聚合物类更高的分子序。这些物类在熔融状态下保持分子序的能力已经表明其对这类聚合物的固态物理性质具有影响。具体地说，线型液晶聚合物显示出固态时的分子序和更高分子量时较低的熔体粘性。固态下改良的分子序使液晶聚合物适于在成型复合材料中使用。尽管 LCP 显示出降低的熔体粘性，但熔体粘性直到现在才低到足以使较高重量的 LCP 可依照改进的熔融成型和混合工艺，例如薄膜挤出、纤维纺丝、反应注射成型（RIM）、树脂传递成型（RTM）、树脂薄膜注射（RFI）、粉料成型、拉挤成型、注射成型、吹塑成型、等离子喷涂和热成型进行控制。

线型热致液晶通常具有非常高的熔点和分子量，这限制了它们进行熔融加工的能力。本发明包括通过传统的熔体状态缩合技术制备具有相对适中重量和长度的液晶低聚物。液晶低聚物是在熔体状态下用苯乙炔、苯马来酰亚胺或 nadimide 封端的单官能反应物进行封端的。这些封端化合物在制备液晶低聚物所需的熔体状态缩合条件下是稳定的。选择封端基团是为了使其在温度高于低聚物的熔融缩合制备所用温度但低于会引起液晶主链交联的温度时，互相聚合。

与其未封端的高分子量类似物相比，形成的封端的 LCT 展现出许多优越和改进的性能，这是文献中并非显而易见，而且是未曾预料到的。这些性能是：与未封端的高分子量类似物相比，这些重量的聚合物类中罕见的低熔体粘度；与前述封端的低分子量非低聚物（封端的单纯的纯分子）相比和/或比其优越之处是，在相对于前面的液晶产物延长的时间内的升高温度下，熔体粘度的稳定性；和高于玻璃化转变

温度时降低的脆度（如橡胶化现象）

封端的液晶低聚物比相应的未封端高重量相似物具有更低的熔体粘度。相对于界限分明的封端低重量纯液晶酯，作为聚合体的封端液晶低聚物具有较好的物理性能。因此，这种封端的液晶低聚物，与高重量相似物相比具有改进的加工性能；与界限分明的封端低重量纯液晶酯相比保持了聚合体的优点。在许多例子中，相对于未封端的高重量相似物和封端的低重量纯液晶酯，较低的熔体粘度可以保持更长的时间。降低的熔体粘度使得折中新型液晶聚合物更适于熔融加工。较高重量的液晶低聚物第一次可以在熔融加工成型和混合工艺中有效地使用。

一旦被熔融加工和成型，封端的液晶低聚物在升高的温度下进行固化（温度高于熔体状态下缩合的温度），形成液晶热固性材料。这第二步导致封端之间互相反应，并增加了液晶聚合物的分子量。通常，聚合物模型的热固化是在足以引起聚合物主链交联的高温下进行的。然而，主链交联通常使固化后的产物变脆。在本发明中，封端之间的反应可以在低于引起液晶聚合物主链明显交联的温度下进行，同时可以通过改变加工的长度和温度来控制封端聚合的程度。出乎意料的是，缺乏明显的主链交联造成液晶聚合物在温度升高至其玻璃化转变温度之上时，表现出橡胶化而非变脆。

制备方法

封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的“主链”是通过不同量和不同组合的一种或多种芳族、杂环或脂族二羧酸；芳族、杂环或脂族二醇；芳族、杂环或脂族二胺；羟基苯甲酸和氨基苯甲酸之间的反应制备的。封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物主链的优选实施方案在图1中有所描述，其中R是图2所述的结构单元、Ar是图3所述的结构单元、X是图4所述的结构单元。优选的制备封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的通用方法如图5、6、7所示，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 可以相同或不同，而且是图2所述的结构单元； Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 可以相同或不同，而且是图3所述的结构单元；X是图4所述的结构单元。E-Y表示可以通过本文提供的方法制备的封端单元I、II和/或III，其中Y

可以是羧基、羟基、氨基或任何相似的活性物（如乙酰基、丙酰氧基、丁氧基等）或是酯化的羧基（如苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯等）。R' 取代基在特定封端单元上可以是相同的或不同的，只要它们不会影响液晶低聚物的熔融缩合合成或高温固化步骤。可能的 R' 的取代基包括氢、低碳烷基（优选含四个或更少的碳原子，如甲基、乙基、丙基和丁基）、芳基（优选含六至十个碳原子，如苯基或萘基）、低碳烷氧基（如甲氧基、乙氧基和丙氧基），低碳芳氧基（如苯氧基或苄氧基）或卤基（如氟基、氯基、溴基或碘基）。制备不同大小、重量、性能和化学含量的低聚物，每种反应物和封端基团的化学计量量可以不同。图 5、6、7 所述的反应通常在约 140℃ 至 350℃ 之间进行。封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的熔体粘度比它们的未封端类似物低。

本发明的封端液晶酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物可以通过使用习用量的惯用添加剂进行改进，包括稳定剂、抗氧化剂、防止热或紫外线分解的剂、润滑剂、脱模剂、着色剂如染料和色素、纤维或粉状填充料和增强剂、成核剂和/或增塑剂。

以下特定实施例是用来进行例证说明的。这些实施例并不限制本发明的范围。

实施例

活性封端化合物的制备

以下实施例阐明了用来制备封端酯、酯-二酰亚胺和酯-酰胺低聚物的活性端基的反应顺序。

实施例 A（苯乙炔封端的羧酸；PE-COOH）

在一个配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口管的 250mL 双颈圆底烧瓶中，加入 4-氨基苯甲酸（8.0g, 58mmol）、4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐（14.5g, 58mmol）和 150mL 冰醋酸。该混合物在 25℃ 下搅拌 1 小时，随后将温度加热回流 12 小时。将反应混合物冷却至 25℃，通过过滤、用热乙醇洗两次、在真空 100℃ 下干燥 8 小时，收集到沉淀产物。

实施例 B（苯乙炔封端的乙酰基苯酚；PE-OAc）

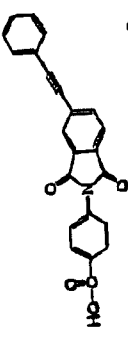
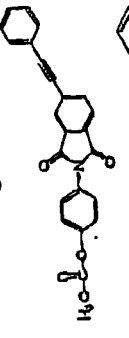
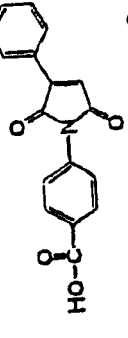
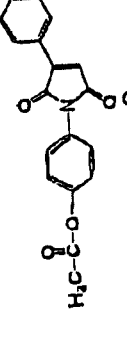
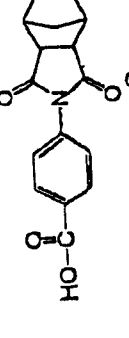
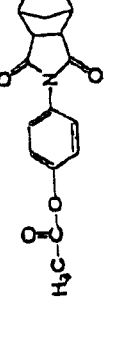
在一个配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口管的 250mL 双颈圆

底烧瓶中，加入 4-氨基苯酚 (6.3g, 58mmol)、4-苯乙炔基邻苯二甲酸酐 (14.5g, 58mmol) 和 200mL 冰醋酸。该混合物在 25℃ 下搅拌 1 小时，随后将温度加热回流 12 小时。将反应混合物冷却至 25℃，通过过滤、用热乙醇洗两次、在真空 50℃ 下干燥 8 小时，收集到沉淀产物。

干燥的封端产物在 150mL 乙醚中回流 5 小时。黄色晶体在冷却时沉淀，并通过过滤、用乙醇清洗、在真空 80℃ 下干燥 8 小时，收集得到。

其他端基通过类似方法制得。所有化合物的产量和热分析结果（差示扫描量热法）概括在表 1 中。

表 1. 活性端基的产率和热性质

分子结构	名称	产率 (%)	T _m (°C)	ΔH _{fus} (KJ. mol ⁻¹)	放热范围 (°C)	ΔH _{exo} (KJ. mol ⁻¹)
	PE-COOH	92	347.8	36.21	363-421	-67
	PE-OAc	93	236.6	38.71	340-426	-115
	PM-COOH	92	261.2	30.2	311-407	-23
	PM-OAc	94	155.6	29.3	302-421	-54
	NOR-COOH	77	233.1	30.61	290-360	-21
	NOR-OAc	90	191.4	27.2	310-388	-32

封端液晶低聚物的制备

实施例 I

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 4-乙酰基苯甲酸 (45.1g, 0.25mol), 6-乙酰基-2-萘甲酸 (naphtoic acid) (38.4g, 0.17mol), PE-COOH (2.43g, 6.6mmol), PE-OAc (2.52g, 6.6mmol) 和 4mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器, 一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗, 在缓慢的氮气流下, 在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时, 反应温度由 150℃ 上升到 300℃。此时温度升至 310℃, 并超过 30 分钟, 然后缓慢地抽成真空, 时间为大约 25 分钟。不透明的熔体冷却至室温, 将产物 (6HBA/4HNA-9PE) 由烧瓶中移出, 并研磨为精细粉末。

实施例 II

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 4-羟基苯甲酸 (20.72g, 0.15mol), 6-羟基-2-萘甲酸 (naphtoic acid) (18.82g, 0.1mol) NOR-COOH (1.13g, 4mmol), NOR-OAc (1.19g, 4mmol), 乙酐 (28.1g, 0.275mol) 和 5mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器, 一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗, 在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 1 小时, 在缓慢的氮气流下, 达到 140℃, 并在这个温度保持 1 小时。反应温度在 100 分钟内升高到 250℃, 并保持此温度 50 分钟。在 30 分钟里, 反应温度由 250℃ 升高到 275℃。然后缓慢地抽成真空, 时间为大约 20 分钟。不透明的熔体冷却至室温, 并将产物 (6HBA/4HNA-9NOR) 由烧瓶中移出, 并研磨为精细粉末。

实施例 III

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 4-羟基苯甲酸 (20.72g, 0.15mol), 6-羟基-2-萘甲酸 (naphtoic acid) (18.82g, 0.1mol) PM-COOH (1.17g, 4mmol), PM-OAc (1.23g, 4mmol), 乙酐 (28.1g, 0.275mol) 和 5mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器, 一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗, 在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 1 小时, 在缓慢的氮气流下, 达到 140℃, 并在这个温度保

持 1 小时。反应温度在 110 分钟内升高到 250℃，并保持此温度 50 分钟。在 30 分钟里，反应温度由 250℃升高到 300℃。然后缓慢地抽成真空，时间为大约 20 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（6HBA/4HNA-9PM）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

实施例 IV

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 4-乙氧基苯甲酸(19.8g, 0.11mol), 6-乙氧基-2-萘甲酸(naphtoic acid) (2.3g, 0.01mol), 2,6-二乙氧基萘(9.77g, 0.04mol), 对苯二甲酸 (6.65g, 0.04mol), PE-COOH (1.17g, 3.2mmol), PE-OAc(2.21g, 3.2mmol)和 4mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器，一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗，在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时，在缓慢的氮气流下，反应温度由 150℃达到 300℃。三小时后缓慢地抽成真空，时间为 25 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（55HBA/20TA/5HNA/20ND-9PE）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

实施例 V

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入对苯二甲酸(8.31g, 0.05mol), 二(4-羟基苯甲酸) 乙烯酯 (13.33g, 0.044mol), 4-乙氧基苯基乙炔 (2.77g, 0.012mol), 和 4mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器，一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗，在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时，在缓慢的氮气流下，反应温度由 150℃升高到 260℃。三小时后温度升高至 280℃超过 30 分钟并缓慢地抽成真空，时间为 15 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（50TA/25HBA/5HNA/20EG-5APE）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

实施例 VI

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 6-乙氧基-2-萘甲酸 (naphtoic acid) (11.51g, 0.05mol), 对苯二甲酸 (2.77g, 0.017mol), 4-乙氧基乙酰苯胺 (3.22g, 0.017mol), PE-COOH (0.49g, 1.3mmol), PE-OAc(0.5g, 1.3mmol)和 3mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌

器，一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗，在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时，在缓慢的氮气流下，反应温度由 150℃升高到 300℃。三小时后缓慢地抽成真空，时间为 25 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（6HNA/2TA/2AP-9PE）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

实施例 VII

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入对苯二酸(7.62g, 0.046 mol)，二(4-乙酰苯胺)乙烯(18.85g, 0.049mol)，PE-COOH(2.32g, 6.3mmol)和 4mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器，一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗，在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时，在缓慢的氮气流下，反应温度由 150℃升高到 300℃。此时温度升高到 310℃，超过 30 分钟。缓慢地抽成真空，时间为 15 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（50TA/25AB/25EG-9PE）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

实施例 VIII

在一个 100 毫升 3 口圆底烧瓶中加入 4-乙酰基苯甲酸（10.81g, 0.06mol），N-（3'-乙酰基苯基）三苯六甲胺（11.33g, 0.4mol），PE-COOH(0.58g, 1.6mmol)，PE-OAc(0.61g, 1.6mmol)和 2mg 乙酸钾。烧瓶配以密封玻璃桨式搅拌器，一个氮气入口管和一个保温蒸馏头。烧瓶用氮气清洗，在一个木头金属水槽上将反应混合物加热超过 3 小时，在缓慢的氮气流下，反应温度由 150℃升高到 300℃。此时温度升高到 310℃，缓慢地抽成真空，时间为 20 分钟。不透明的熔体冷却至室温，并将产物（6HBA/4IM-9PE）由烧瓶中移出，并研磨为精细粉末。

封端液晶低聚物的表征鉴定

封端液晶低聚物用熔体流变学、热解重量分析（TGA）和差示扫描量热法（DSC）来表征。所有结果概括在表 2 和表 3 中。

表 2. 光学显微镜检查法和熔体流变学结果

实施例	名称	250℃时的 相特性	370℃保持 1 小 时的相类型	1 小时的 (100rad. s ⁻¹ 下的 η (P))/T(℃)
	6HBA/4HNA	N	N	(1E5-9E5)/250
	6HBA/4HNA-1PE	N	N	(200-900)/250
I	6HBA/4HNA-5PE	N	N	(30-9)/250
	6HBA/4HNA-9PE	N	N	(30-3)/250
	6HBA/4HNA-13PE	N	N	(4E4-1E5)/250
II	6HBA/4HNA-9NOR	N	N	(5E3-1E4)/250
III	6HBA/4HNA-9PM	N	N	—
IV	55HBA/20TA/5HNA/20N D-9PE	N	N	(150)/250 (2)/280
V	50TA/25HBA/25EG-5APE	N	I	(2)/250
VI	6HNA/2TA/2AP-9PE	N	N	(30)/250 (9)/(280)
VII	50TA/25AB/25EG-9PE	N	N	—
VIII	6HBA/4IM-9PE	N	N	—

N=向列型

I=各向同性型

表 3. LC 低聚物的热性质

实施例	名称	在 N ₂ 中	在空气中	T _g (℃)	T _m (℃)	T _g (℃)	T _m (℃)
		损耗 5%wt. (℃)	损耗 5%wt. (℃)	热 1	热 2	热 3	热 4
	6HBA/4HNA	414	401	91	—	91	—
	6HBA/4HNA-1PE	431	411	100	205	—	—
I	6HBA/4HNA-5PE	458	454	85	—	—	—
	6HBA/4HNA-9PE	454	449	80	—	84	—
	6HBA/4HNA-13PE	409	393	—	245	—	—
II	6HBA/4HNA-9NOR	433	401	—	—	—	—
III	6HBA/4HNA-9PM	394	361	—	—	—	—
IV	55HBA/20TA/5H NA/20ND-9PE	438	400	—	—	231	—
V	50TA/25HBA/25E G-5APE	368	333	56	185	65	—
VI	6HNA/2TA/2AP- 9PE	427	400	—	—	139	—
VII	50TA/25AB/25EG- 9PE						—

VIII	6HBA/4IM-9PE	385	408	138	317	210	294
注意：TGA 实验的加热速率为 2.5 °C.min ⁻¹ ，且用于 DSC 实验的加热速率为 10°C.min ⁻¹ 。TGA 样品在测量前加热至 350°C 并保持 1 小时。DSC 样品在第二次加热前加热至 350°C 并保持 1 小时。							

封端液晶低聚物的熔融处理的实施例

将 7HBA/3HNA 9PE 加热，以 10°C/min. 加热至 370°C 并保持这个温度 1 小时使活性端基进行反应，用这种方法来制备薄膜。降冰片烯和苯基马来酰亚胺端基在 250°C 和 400°C 之间反应。苯基乙炔端基在熔体中更加稳定，且在低于 310°C 的温度下观察不到明显的端基化学，即观察不到熔体粘度的增加。除带有脂肪族间隔团的酯类低聚物外，所有低聚物均形成在应力下不流动，并在熟化后表现出本质上的向列型的薄膜。活性端基浓度低的薄膜在超过其 Tg 后表现出更强的弹性，而活性端基浓度高的薄膜在本质上更加易碎。对整个芳族低聚物系列而言，观察不到其各向同性温度。机械测试数据列示于表 4 和表 5 中。

表 4. 室温下薄膜张力试验结果

7HBA/3HNA-9PE	破裂时张力 (%)	模量 (Gpa)	屈服应力 (MPa)
平均值	2.635	2.700	55.187
标准偏差	0.088	0.144	2.760

表 5. 室温下薄膜三点弯曲实验结果 (ASTM D790)

7HBA/3HNA-9PE	峰值应变 (%)	模量 (Gpa)	最大应力 (MPa)
平均值	3.215	3.925	91.5
标准偏差	0.757	0.409	10.0

实施例 IX （复合层压薄膜）

在一金属板上铺放一层 kapton 薄膜，并在 kapton 薄膜上涂敷 25 克（6HBA/4HNA-5PE）。四层平纹组织 IM-7 石墨织物放置在粉末上，接着放置两层 0.0025” 聚四氟乙烯渗色/通气织物。图 8 是一种封端液晶低聚物的复合层压叠层结构。整个叠层被容纳在一个金属挡板内，并为了获得高温聚酰亚胺而采用标准真空封装法进行真空封装。

(6HBA/4HNA-5PE) /IM7 织物在 5" Hg 真空下加热至 482°F，并保持 1 小时。在这 1 小时的保持中，树脂的粘度降低，在 5" Hg 真空作用下树脂被敷布在平织织物上。在 482°F 下，60 分钟后真空增加至 20Hg，温度升高至最终固化温度 700°F。当温度达到 600°F 时，完全真空被用于 (30" Hg) 提高压固压力以及确保树脂渗透入 IM-7 纤维。当达到最终保持温度 (700°F) 时，部件保持 30 分钟以使活性端基 (PE) 反应，并在完全真空下将压层冷却至环境温度。在环境温度下，将模具移出真空封袋，将压层由金属挡板中移出。图 9 是 6HBA/4HNA-5PE 熔融过程到压层石墨织物 ((6HBA/4HNA-5PE) /IM-7) 的固化周期的图示。经外观检查和超声波检查后，确定压层质量良好。结果显示，热致液晶 (LC) 母体的低零剪切粘度导致了极佳的加强碳纤维的浸湿性。

实施例 X (树脂板)

通过图 10. 中所示方法，将 (6HBA/4HNA-9PE) 组装在一块净树脂板材上。使用净树脂板材是为了检测类似 KLC (开放模式断裂韧性)，弯曲强度和模量，压缩强度和模量等机械性能。图 11. 是用于制造净树脂板材的模具的概念图。模具为 3.5" × 3.5" 且限制最大高度为 0.5"。在模具中放置钢制间隔器来限制高度，以此确保最后的板材尺寸为至少 3" × 3" × 0.5"。将两片尺寸为 1.5" × 0.25" × 0.5" 的钢制间隔器放置在模具中。将一片 Kapton 薄膜放置在模具底部，在薄膜上灌注 100 克 (6HBA/4HNA-9PE)。在液压机上将材料压紧，并将另一片 Kapton 薄膜和钢制活塞放入模具。整个模具放入真空液压机。在没有压力或真空条件下，将 (6HBA/4HNA-9PE) 加热至 572°F 并保持 30 分钟。保持过程中，(6HBA/4HNA-9PE) 开始反应，通过粘度的增加和乙酸的产生可以清楚的知道。30 分钟后，在 572°F 下，提高温度至 608°F，并抽真空至 30" Hg。聚合物在 608°F 温度保持 30 分钟，并升高至最终持续温度 675°F。温度接近 675°F 时，开始加压 (100psi)。板材温度在 675°F 保持 1 小时，然后在完全真空及加压条件下冷却至室温。从模具中移出板材，外观检查证明为一块密度为 0.86g/cm³ 的加固良好的净树脂板材。

实施例 XI（泡沫结构）

用未充分聚合的（6HBA/4HNA-9PE）制造泡沫结构。方法与实施例 X 中所描述的一样。在高温真空步骤中释放的乙酸起到了发泡剂的作用，所得板材具有良好的疏松密度（ 0.43g/cm^3 ），并显示出良好的机械性能。

实施例 XII（粘性树脂）

为试验粘和剂结合法，将一块粘和剂粗支纱稀平布在 280°C 用熔化的（6HBA/4HNA-9PE）浸透。所得织物含有 28wt% 的树脂，并将其放置在两个钛切片之间，形成一个具有 $2.54 \times 1.27\text{cm}$ （ 1×0.5 英寸）表面面积的叠接接头。钛切片在使用前经过喷沙、用 Pasa-Gel 107 处理、清洗和干燥。叠接接头在 350°C ，15psi 条件下热压 1 小时来粘接。所得叠接接头在室温下根据 ASTM D 1002 进行检测。结果总结在表 6 中。

表 6. 室温下（6HBA/4HNA-9PE）在钛（Ti，6Al-4V）表面的剪切强度

样品组	粘接压力 MPA (psi)	粘和层厚度 m(mils)	交叠面积 (inch^2)	交叠长度 (inch)	剪切强度 (psi)
1	0.1 (15)	28 (1.1)	0.5	0.5	1998
2	0.1 (15)	20 (0.8)	0.5	0.5	1863

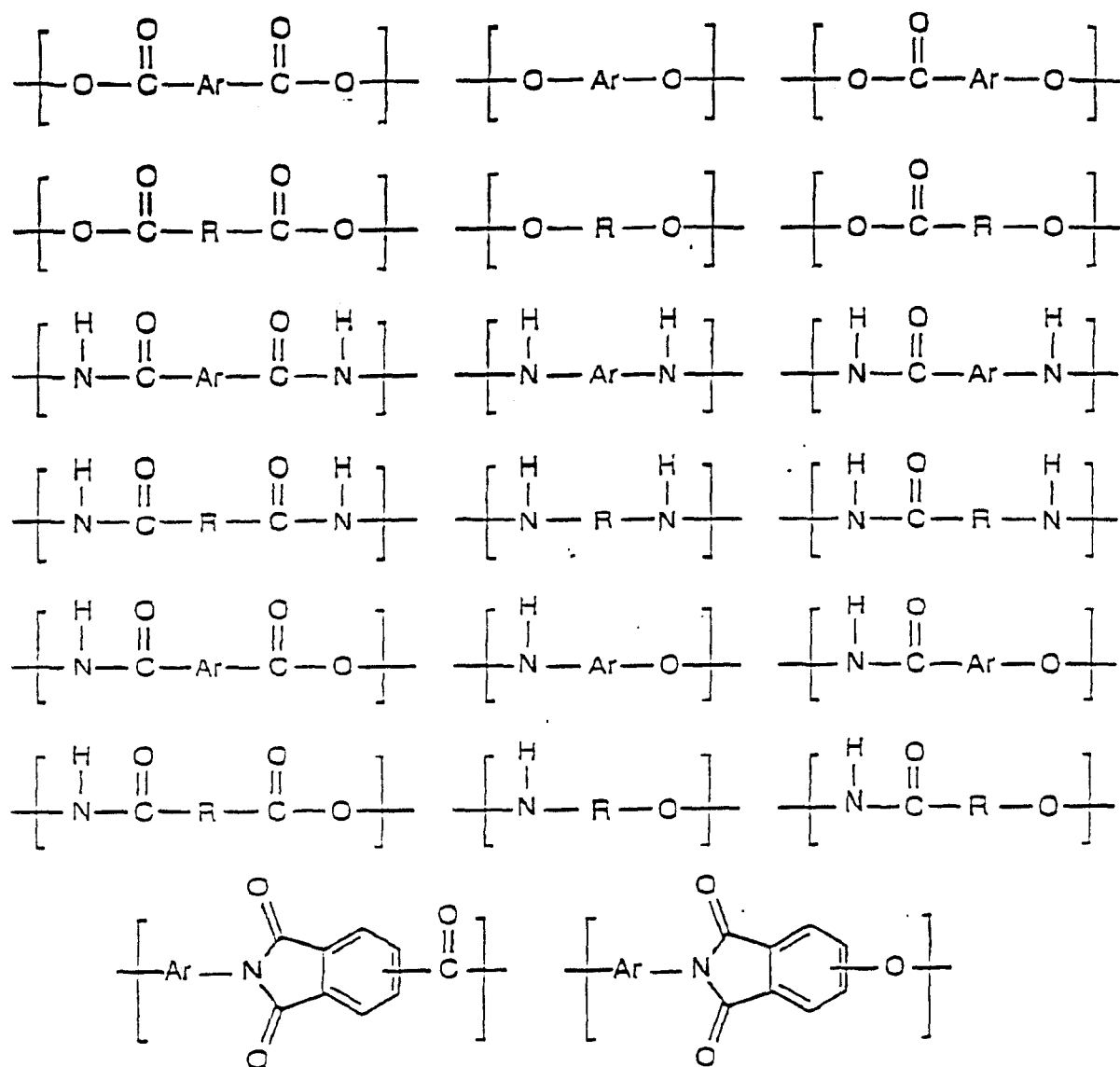


图 1

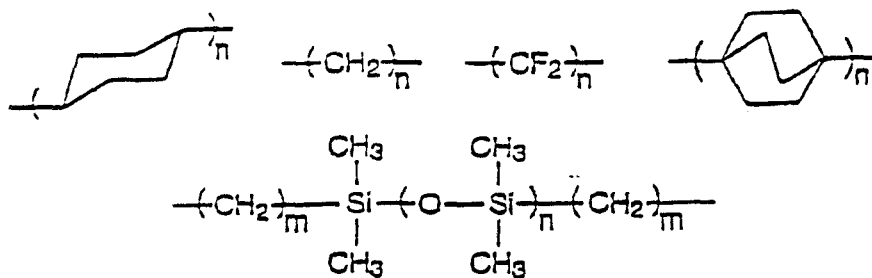


图 2

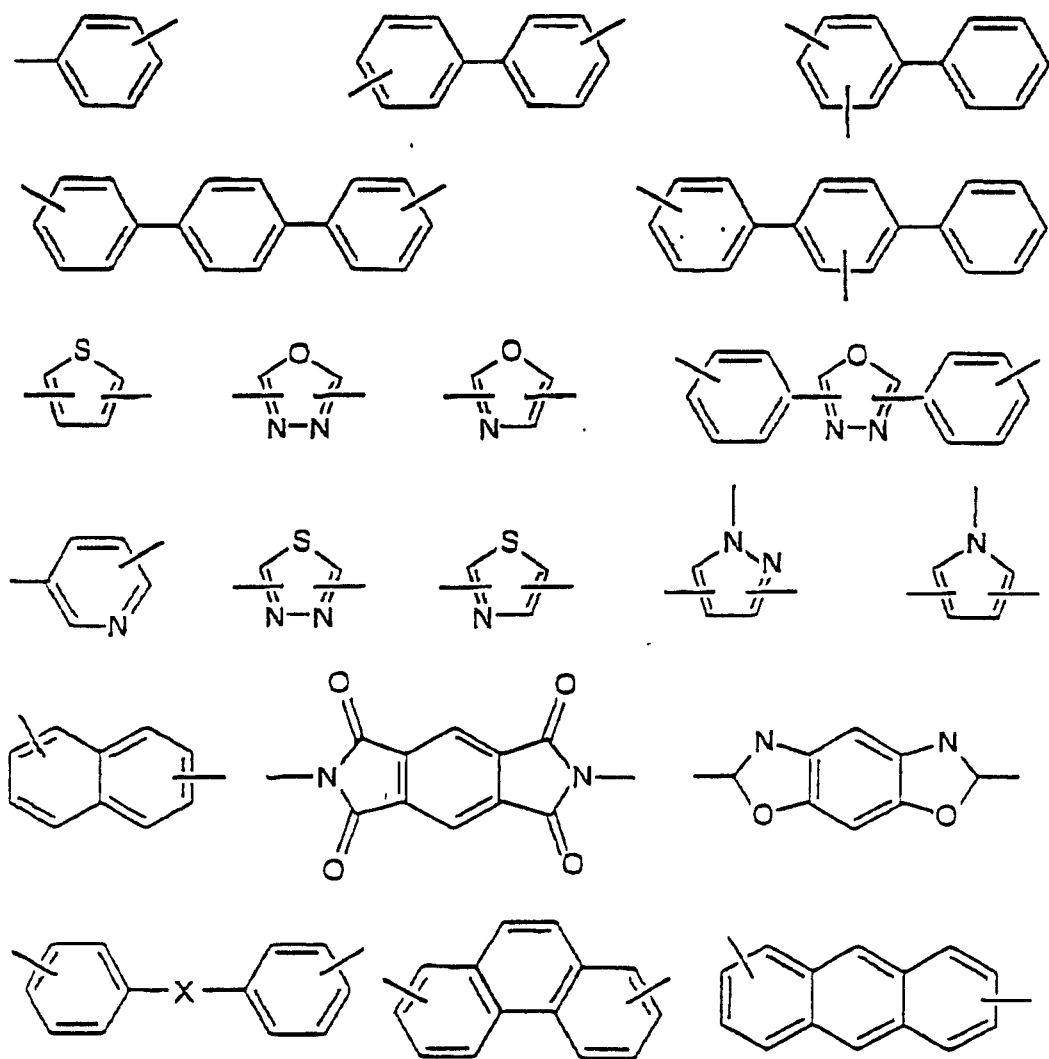


图 3

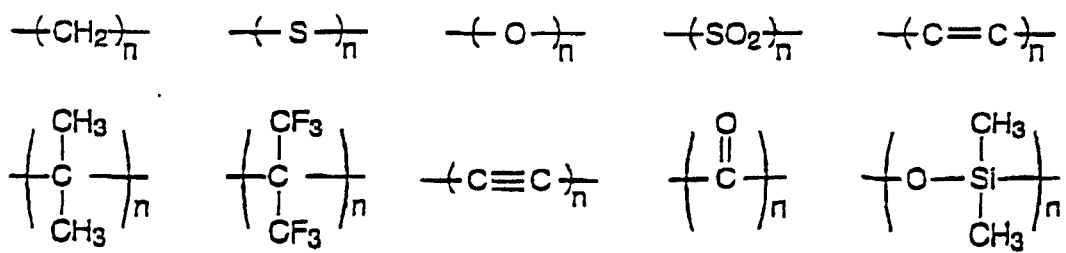


图 4

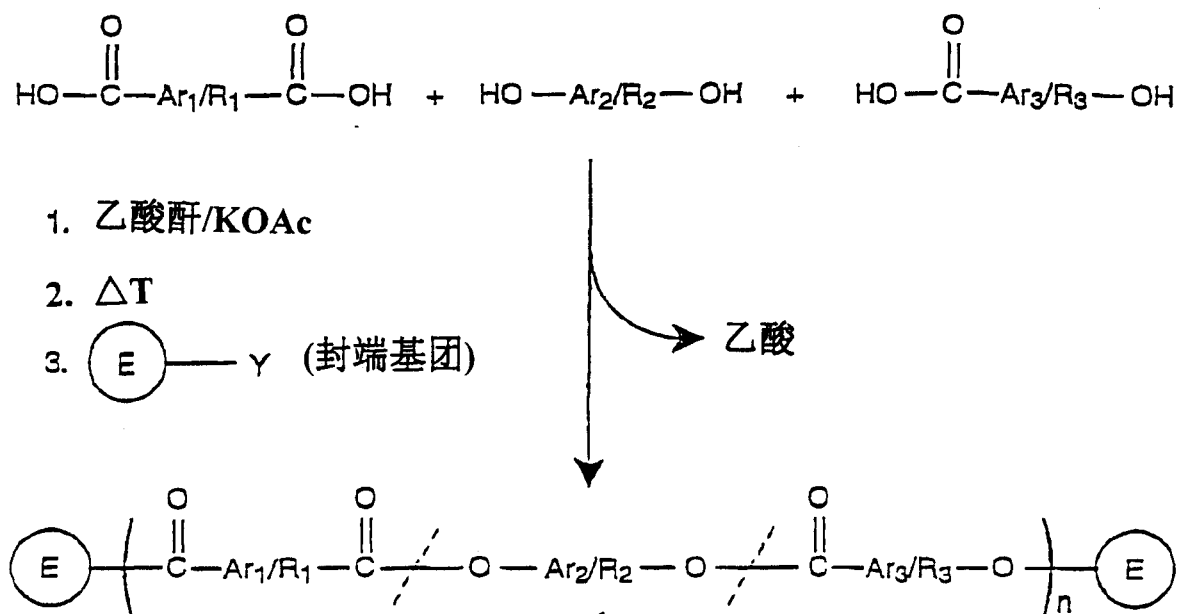


图 5

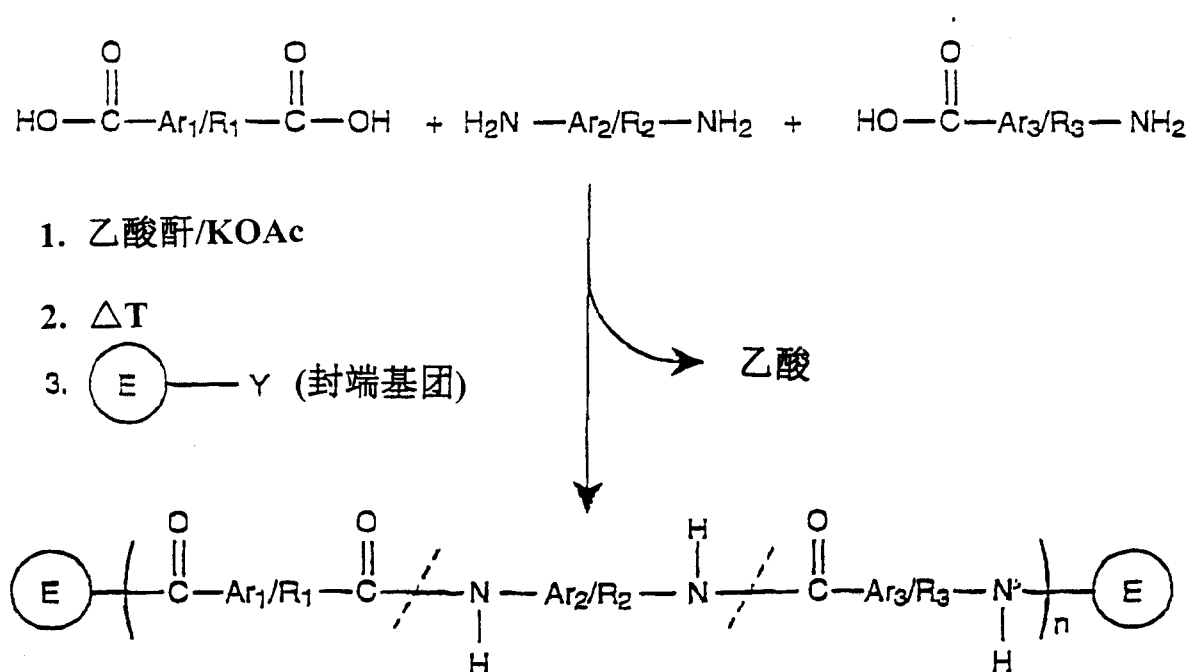


图 6

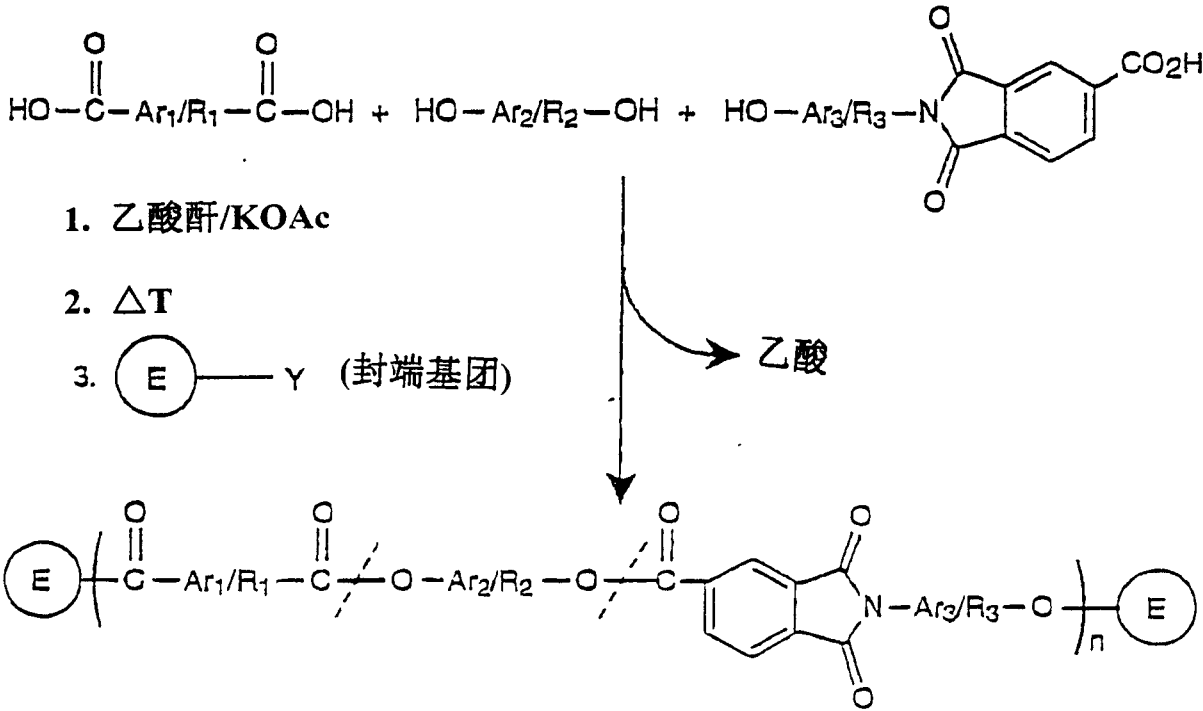


图 7

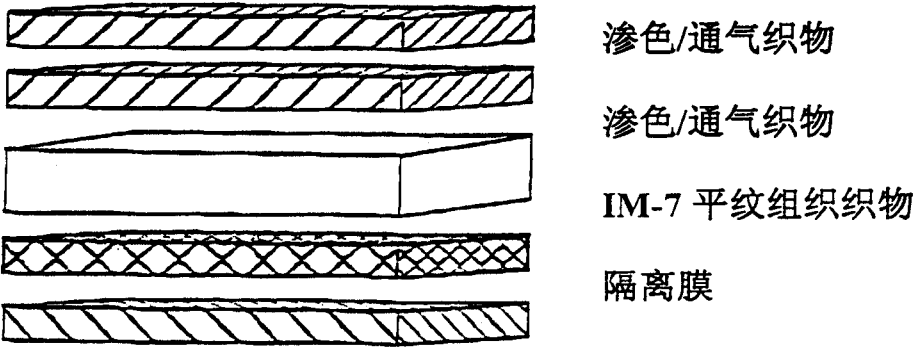


图 8

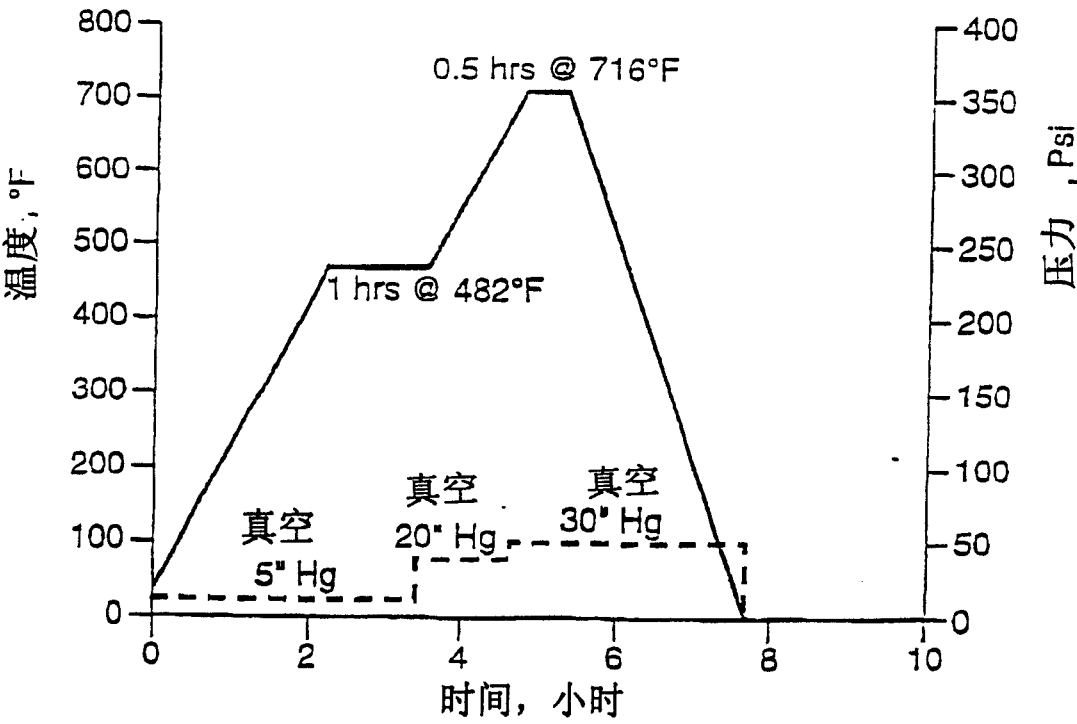


图 9

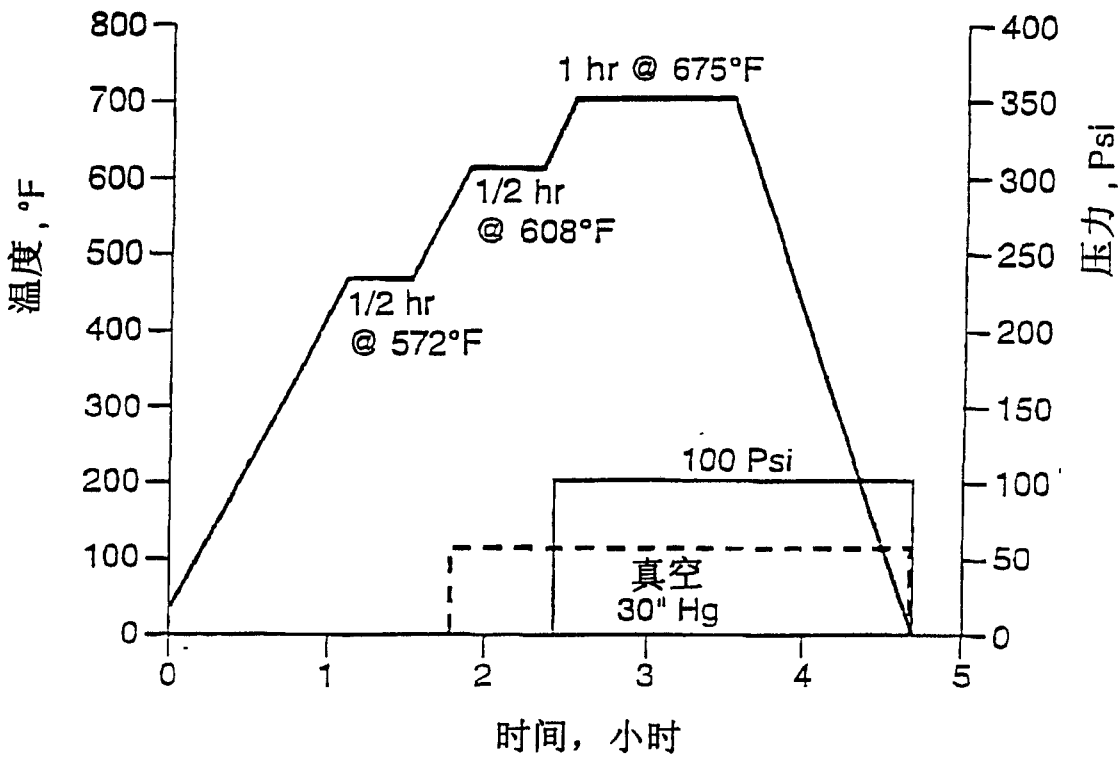


图 10

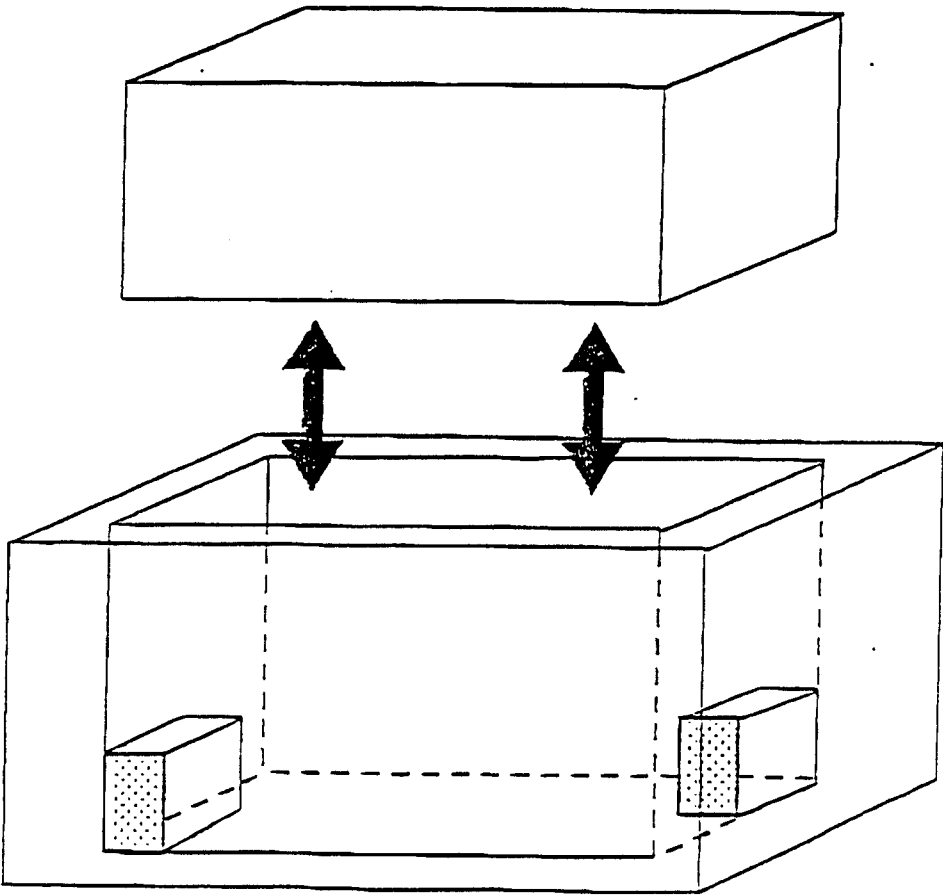


图 11