



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730715 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 200880016972. 2

代理人 周文强 李献忠

(22) 申请日 2008. 05. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 65/48 (2006. 01)

0709815. 5 2007. 05. 22 GB

C08J 5/24 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 11. 23

US 4882397 A, 1989. 11. 21, 说明书第 1 栏第 50 行 - 第 2 栏第 44 行, 第 4 栏第 35 行 - 第 7 栏第 23 行, 第 11 栏第 38 行 - 第 66 行, 第 18 栏第 38 行 - 第 54 行.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/063822 2008. 05. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/147722 EN 2008. 12. 04

US 3734888 A, 1973. 05. 22, 权利要求 1-6.

CN 1482158 A, 2004. 03. 17, 权利要求 1-5.

CN 1753932 A, 2006. 03. 29, 权利要求 1-16.

(73) 专利权人 氰特技术公司

审查员 杜田

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 保罗·马克·克洛斯

帕特里克·特伦斯·麦格埃尔

霍华德·马修·科洪

弗朗索瓦·皮埃尔·文森特·保罗尼

菲利普·霍奇 马诺拉克丝·扬尼斯

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

权利要求书4页 说明书23页 附图9页

(54) 发明名称

聚(芳基醚酮)的可逆衍生

(57) 摘要

本发明的实施方案提出了用于聚(芳基醚酮)(PAEK)可逆增溶的系统和方法。使用硫缩醛化方法来将 PAEK 改性成聚(芳基醚硫缩醛),其不同于 PAEK,在普通溶剂中是基本可溶的。这种改性使得所选择的分析技术例如凝胶渗透色谱法能够更容易的在 PAEK 上进行。该硫缩醛化通过脱保护反应逆转来恢复到初始的 PAEK,而基本上没有降解,允许非破坏性的表征 PAEK。有利的,该硫缩醛化方法通常适用于宽范围的 PAEK,这不同于目前已知的增溶 PAEK 的方法。PAEK 的增溶进一步扩大了 PAEK 的用途,打开了另外的化学改性 PAEK 的途径,以及使得从溶液中加工 PAEK 成为可能。

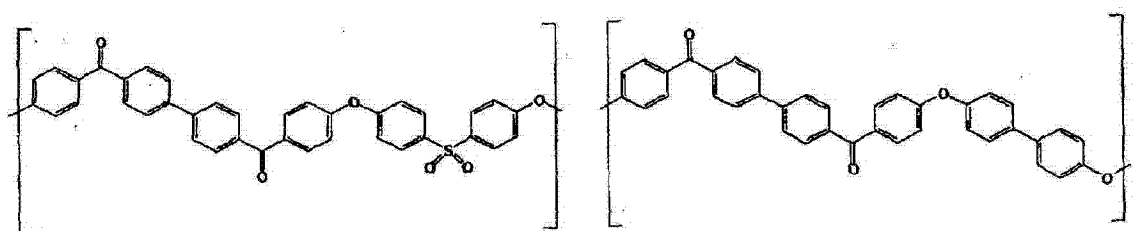
1. 一种形成聚(芳基醚酮)PAEK聚合物的可溶性衍生物的方法,其包含:

将起始 PAEK 聚合物与溶剂和酸混合,所述溶剂选自二乙醚、四氢呋喃(THF)、二氧芑、二氯甲烷(DCM),三氯甲烷(氯仿)、二氯乙烷和二氯苯组成的组;和

将 PAEK 混合物与三氟化硼-二乙醚配合物和硫醇化合物以足以形成聚(芳基醚硫缩醛)化合物的量混合,该聚(芳基醚硫缩醛)化合物包含至少一个硫缩醛基团,

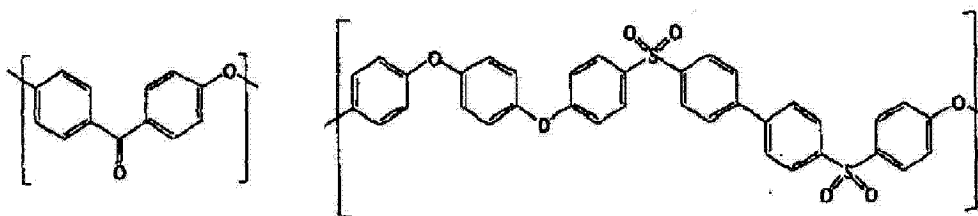
其中所述聚(芳基醚硫缩醛)化合物能通过反应转化回 PAEK 聚合物,所述反应去除硫缩醛基团并将羰基基团恢复原位。

2. 权利要求 1 的方法,其中该起始 PAEK 聚合物选自下面的至少一种:聚(醚酮),聚(醚醚酮),聚(醚酮酮),聚(醚酮醚酮酮),聚(醚醚酮醚醚酮),聚(醚二苯基酮),聚(醚二苯基醚酮),聚(醚二苯基醚酮酮),聚(醚酮醚萘),包含具有至少一种式(I)的结构的重叠单元的聚合物:



式(I)

和包含具有至少一种式(II)的结构的重叠单元的聚合物:



式(II)。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述的聚(芳基醚硫缩醛)化合物选自下面的至少一种:聚(醚二硫缩醛),聚(醚醚二硫缩醛),聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛),聚(醚醚二硫缩醛醚二硫缩醛),聚(醚二苯基二硫缩醛),聚(醚二苯基醚二硫缩醛),聚(醚二苯基醚二硫缩醛二硫缩醛)和聚(醚二硫缩醛醚萘)。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述的硫醇化合物选自下面的至少一种:R-SH 的单硫醇,HSRSH 的二硫醇和 HSR₂OH 的硫醇,其中 R 选自下面的至少一种:取代的 C₁-C₃₀ 脂肪族基团和取代的 C₆-C₃₀ 芳基。

5. 权利要求 4 的方法,其中二硫醇化合物选自 1,2- 乙二硫醇和 1,3- 丙二硫醇中的至少一种。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述的酸包含非磺化的酸。

7. 权利要求 6 的方法,其中该酸包含三氟乙酸。

8. 权利要求 1 的方法,其进一步包含通过沉淀来从溶液中除去聚(芳基醚硫缩醛)化合物。

9. 权利要求 1 的方法,其中聚(芳基醚硫缩醛)的产率大于 80%。

10. 一种可逆溶解聚(芳基醚酮)PAEK 聚合物的方法,其包含:

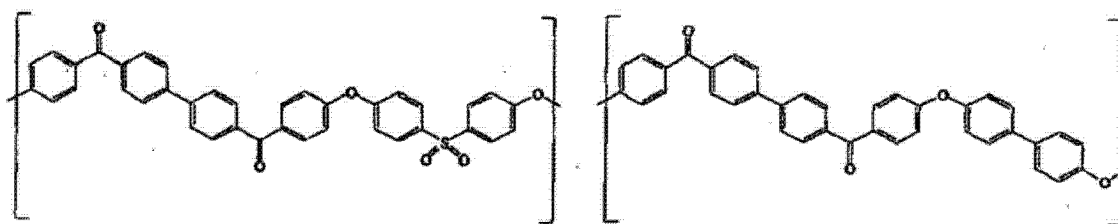
将起始 PAEK 聚合物与溶剂和酸混合,所述溶剂选自二乙醚、四氢呋喃、二氧芑、二氯甲烷,三氯甲烷、二氯乙烷和二氯苯组成的组;

将 PAEK 混合物与三氟化硼-二乙醚配合物和硫醇化合物以足以形成聚(芳基醚硫缩醛)化合物的量混合,该聚(芳基醚硫缩醛)化合物包含至少一个硫缩醛基团;

将该聚(芳基醚硫缩醛)化合物与叔丁基碘和二甲基亚砷的混合物进行反应以将该聚(芳基醚硫缩醛)化合物转化成 PAEK 聚合物,由此除去该硫缩醛基团并将羰基基团恢复原位,其中转化的 PAEK 具有与起始 PAEK 大致相等的固有粘度。

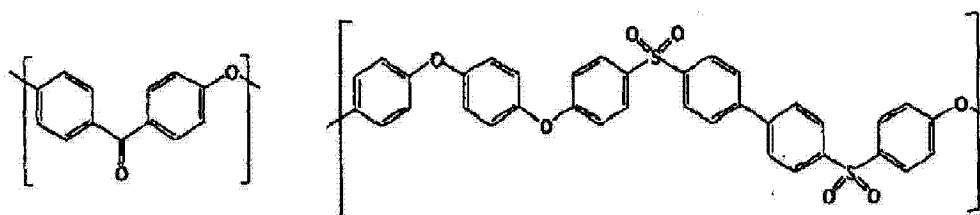
11. 权利要求 10 的方法,其中该聚(芳基醚硫缩醛)选自下面的至少一种:聚(醚二硫缩醛),聚(醚醚二硫缩醛),聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛),聚(醚醚二硫缩醛醚二硫缩醛),聚(醚二苯基二硫缩醛),聚(醚二苯基醚二硫缩醛),聚(醚二苯基醚二硫缩醛二硫缩醛)和聚(醚二硫缩醛醚萘)。

12. 权利要求 10 的方法,其中该聚(芳基醚酮)PAEK 选自下面的至少一种:聚(醚酮),聚(醚醚酮),聚(醚酮酮),聚(醚酮醚酮),聚(醚醚酮醚酮),聚(醚二苯基酮),聚(醚二苯基醚酮),聚(醚二苯基醚酮酮),聚(醚酮醚萘),包含具有至少一种式(I)的结构的重叠单元的聚合物:



式(I)

和包含具有至少一种式(II)的结构的重叠单元的聚合物:



式(II)。

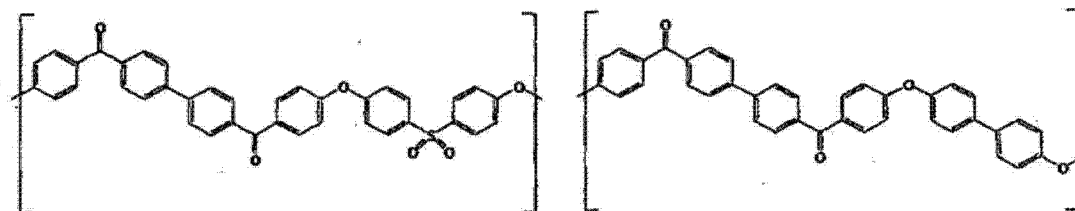
13. 权利要求 10 的方法,其中所转化的 PAEK 进一步具有等于起始的 PAEK 的分子量分布。

14. 一种通过凝胶渗透色谱法(GPC)来分析聚(芳基醚酮)PAEK 的方法,其包含:按照权利要求 1 所述的方法增溶该 PAEK 来形成聚(芳基醚硫缩醛)化合物;

将该聚(芳基醚硫缩醛)化合物溶解在适于 GPC 的溶剂中;

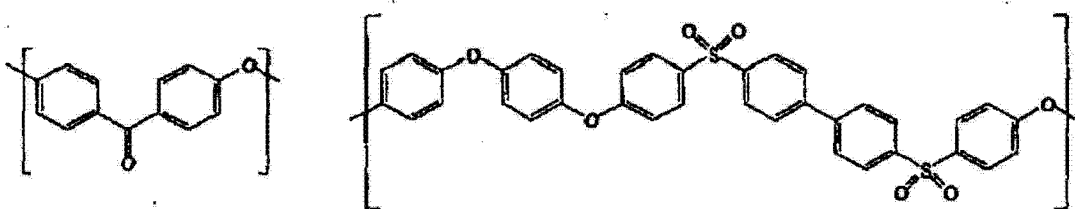
对该聚(芳基醚硫缩醛)化合物进行 GPC。

15. 权利要求 14 的方法,其中该聚(芳基醚酮)PAEK 选自下面的至少一种:聚(醚酮),聚(醚醚酮),聚(醚酮酮),聚(醚酮醚酮酮),聚(醚醚酮醚醚酮),聚(醚二苯基酮),聚(醚二苯基醚酮),聚(醚二苯基醚酮酮),聚(醚酮醚萘),包含具有至少一种式(I)的结构的重叠单元的聚合物:



式(I)

和包含具有至少一种式(II)的结构的重叠单元的聚合物:



式(II)。

16. 权利要求 14 的方法,其中该硫醇化合物选自下面的至少一种:R-SH 的单硫醇,HSRSH 的二硫醇和 HSRSH 的硫醇,其中 R 选自下面的至少一种:任选取代的 C_1-C_{30} 脂肪族基团和任选取代的 C_6-C_{30} 芳基。

17. 权利要求 16 的方法,其中该二硫醇化合物选自下面的至少一种:1,2- 乙二硫醇和 1,3- 丙二硫醇。

18. 权利要求 14 的方法,其中所述的酸包含非磺化的酸。

19. 权利要求 18 的方法,其中该酸包含三氟乙酸。

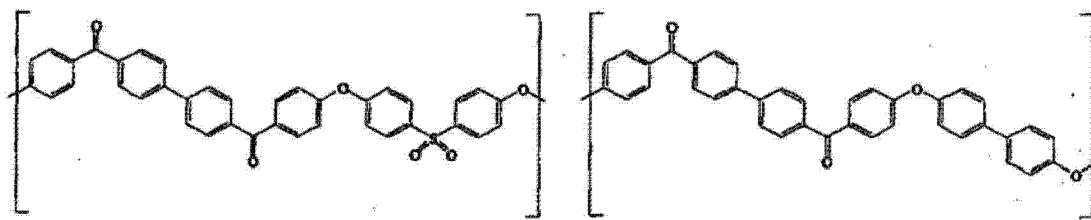
20. 一种形成聚合物基体复合材料的方法,其包含:

将起始 PAEK 聚合物与溶剂和酸混合,所述溶剂选自由二乙醚、四氢呋喃、二氧芑、二氯甲烷,三氯甲烷、二氯乙烷和二氯苯组成的组;

将 PAEK 混合物与三氟化硼-二乙醚配合物和硫醇化合物以足以形成聚(芳基醚硫缩醛)化合物的量混合,该聚(芳基醚硫缩醛)化合物包含至少一个硫缩醛基团;以及在溶液中预浸渍多个纤维,其中该溶液包含所述聚(芳基醚硫缩醛)化合物。

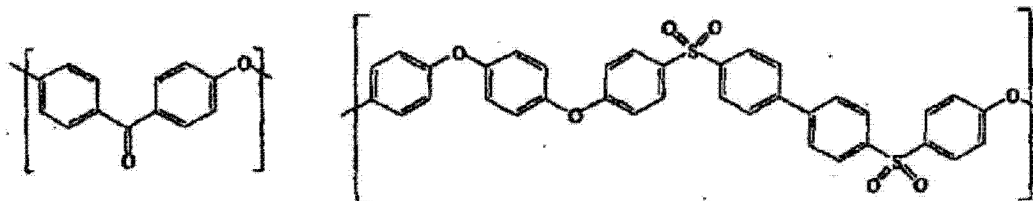
21. 权利要求 20 的方法,其中所述预浸渍包含溶液预浸渍和溶液喷涂之一。

22. 权利要求 20 的方法,其中该 PAEK 选自聚(醚酮)、聚(醚醚酮)、聚(醚酮酮)、聚(醚酮醚酮酮)、聚(醚醚酮醚醚酮)、聚(醚二苯基酮)、聚(醚二苯基醚酮)、聚(醚二苯基醚酮酮)、聚(醚酮醚萘)、包含具有至少一种式(I)的结构的重叠单元的聚合物:



式(I)

和包含具有至少一种式 (II) 的结构的重叠单元的聚合物：



式(II)。

23. 权利要求 20 的方法, 其中该聚(芳基醚硫缩醛)化合物选自下面的至少一种: 聚(醚二硫缩醛), 聚(醚醚二硫缩醛), 聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)和聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)。

24. 按照权利要求 1 所述的方法产生的聚(芳基醚硫缩醛)化合物。

聚（芳基醚酮）的可逆衍生

技术领域

[0001] 本发明通常涉及聚合物的增溶,特别是涉及聚（芳基醚酮）(PAEK) 可逆的衍生来提高它们的溶解性。

背景技术

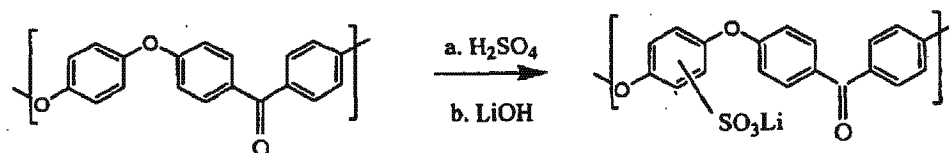
[0002] 在过去的 20 年里,一种新的高性能材料聚（芳基醚酮）或者 PAEK 已经出现并且获得了商业价值。已经开发了具有宽范围醚 / 酮比例的 PAEK,来调节所形成材料的性能。市场上重要的 PAEK 的例子包括聚（醚酮）(PEK),聚（醚醚酮）(PEEK),聚（醚酮酮）(PEKK) 和聚（醚酮醚酮酮）(PEKEKK)。这些材料是热塑性的,其具有高的玻璃化转变温度,大于大约 140℃,良好的氧化稳定性和低的介电常数。它们在高温时也基本上保持了这些机械性能。

[0003] PAEK 已经被用于制作直接与身体接触的医学仪器,例如内窥镜,导管和心脏泵系统。这些半结晶材料在宽的温度范围内表现出明显的耐溶剂性和化学稳定性,并且通常被用作色谱法系统例如高性能液体色谱法 (HPLC) 和凝胶渗透色谱法 (GPC) 中的注射回路的固定片和接头, GPC 也被称作高压排阻色谱法。PAEK 另外抗许多广泛用于航空航天工业中的化学品,包括二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 润滑油, 液压机液体和汽油, 并因此在航行器生产中用于舱室中来保护电线和光纤丝。PAEK 低的可燃性和低的发烟性还使得它们是商业航行器内饰的优异备选材料。此外,基于 PAEK 的聚合物复合材料具有优异的机械特性,并且可以是非常轻的。例如,芳香族聚合物复合材料 -2 (APC-2, Cytac, Inc.) 是一种具有 PEEK 基体和增强碳纤维的复合材料,其目前广泛的用于商用和军用航行器二者的结构中。

[0004] 虽然 PAEK 的耐化学品性在它们的商业应用中通常是有益的,但是这种性能也限制了表征 PAEK 的能力。例如,高性能液体色谱法 (HPLC) 技术例如凝胶渗透色谱法 (GPC) 基于组分在溶液中的分子大小来分离它们,以确定聚合物的分子量分布。但是, PAEK 如 PEEK 会吸收有机溶剂例如二氯甲烷, 邻二氯苯或者 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF), 引起溶剂诱导结晶和塑化。此外,普通有机溶剂甚至在高温时也对半结晶的 PEEK 具有很少的作用或者没有作用。因此,很少知道关于这些材料质量分布的信息,这归因于难以找到可用于 GPC 的 PAEK 溶剂。

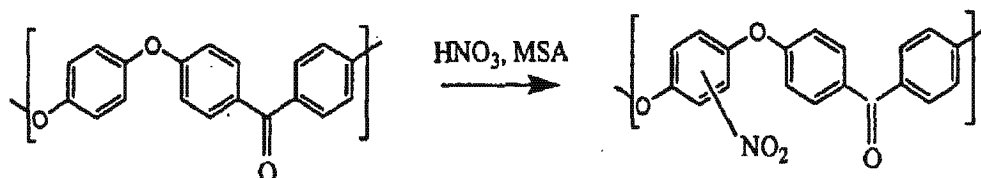
[0005] PEEK 和其他 PAEK 的商业价值因此引起人们对于 PAEK 溶解性问题的重点关注,并且已经发展了多种表征和增溶 PAEK 的方法。在一种方案中, PAEK 是通过聚合物在浓硫酸中的稀溶液的固有粘度来表征的。不幸的是,这种技术没有提供多分散性指数的测量、聚合物分子量分布的测量。在另外一种方案中,已经发现苯酚和 1,2,4- 三氯苯的混合物可以用作在大约 115℃ 的 PEEK GPC 分析的洗提液。但是,这些溶剂是高毒性的,所以,不适于 PEEK 或者其他 PAEK 的例行表征。

[0006] 在另一个例子中, PEEK 根据下面的反应进行磺化:



PEEK 磺化的 PEEK 已经发现该磺化的 PEEK 可溶于双极性非质子溶剂例如 DMF 和 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。

[0007] 在另一个例子中,将硝酸加入到 PEEK 的甲烷磺酸 (MSA) 溶液中,导致了 PEEK 硝基衍生物的形成。



PEEK 硝化的 PEEK

[0008] 但是,上述路线的一种主要的不足是每个路线是以不同的效率来起作用的。也就是说,甚至在苛刻的条件下,也只有相当少的 PAEK 能够被磺化。例如,磺化是作用在 PAEK 例如 PEEK 上,而不是作用在聚合物例如 PEK 上。因此,还没有一个通用的、能够对全部的 PAEK 起有效作用的路线。

[0009] 这些路线另一个缺点是聚合物链经常发生了不可逆的化学变化或者降解,产生了性能不同于起始聚合物的最终聚合物。例如,在 PEEK 的硝基衍生物形成中,因为所观察到的硝化的 PEEK 溶液粘度的显著降低,因此据信聚合物链发生了降解。因此,这种衍生物不适于 GPC 分析。

[0010] 一种生产可溶性 PAEK 的方法是单体的聚合,其将赋予该聚合物可溶性。这包括选择这样的单体,该单体具有大体积的侧基来破坏所形成的聚合物的结晶化,并且聚合这样的单体来制造可溶的 PAEK。这种方法对于制备可溶性 PAEK 是有用的,但是不能使用常规的市售 PAEK。这种方法还必需选择单体和聚合来用于所期望的每个可溶性 PAEK。因此这种方法在某种意义上不是通用的,即,常规的市售 PAEK 在它们已经聚合之后不能被制造成可溶性的,而是必须在聚合时被制造成可溶性的。

[0011] 从前面可见,这里需要一种增溶 PAEK 系统的改进的方法。具体的,这里需要一种增溶 PAEK 的方法,其广泛的适用于 PAEK,并且基本上是可逆的。

发明内容

[0012] 本发明的实施方案提供了一种形成聚(芳基醚酮) (“PAEK”) 可溶衍生物的方法。该方法包含将 PAEK 溶解在包含溶剂和酸的混合物中,并且将路易斯酸例如三氟化硼-二乙醚配合物和硫醇化合物与该 PAEK 混合物以足以来形成聚(芳基醚硫缩醛)的量来混合,该聚(芳基醚硫缩醛)对应于溶液中的 PAEK,然后,如果期望,进一步与溶剂 N- 溴琥珀酰亚胺 (NBS) 和醇进行反应,来形成基本上可溶的聚(芳基醚缩醛)。

[0013] 本发明的其他实施方案提供了一种由衍生的聚(芳基醚硫缩醛)或者聚(芳基醚缩醛)来形成 PAEK 的方法。该方法(在硫缩醛的情况中)包含获得衍生自所选择的 PAEK 的聚(芳基醚硫缩醛),和将该聚(芳基醚硫缩醛)与叔丁基碘和二甲基亚砷的混合物进行反应。所形成的 PAEK 具有大约等于原始 PAEK 的固有粘度。PAEK(在缩醛的情况中)可以

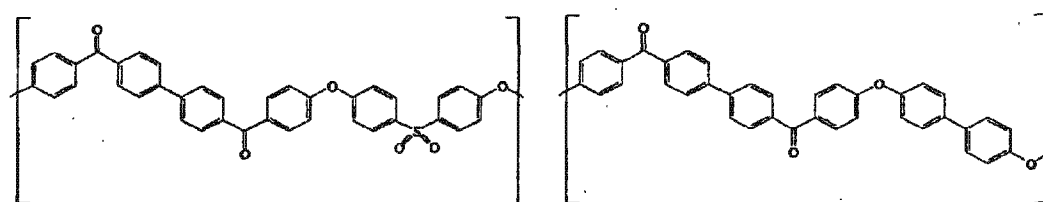
通过施加热或者蒸气（具有或者不具有酸）来恢复。

[0014] 本发明另外的实施方案提供了一种通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析 PAEK 的方法。该方法包含增溶 PAEK, 这里对 PAEK 增溶改性来形成聚（芳基醚硫缩醛）。该方法还包含将聚（芳基醚硫缩醛）溶解在适于 GPC 的溶剂中。该方法另外包含通过 GPC 来探测该聚（芳基醚硫缩醛）。

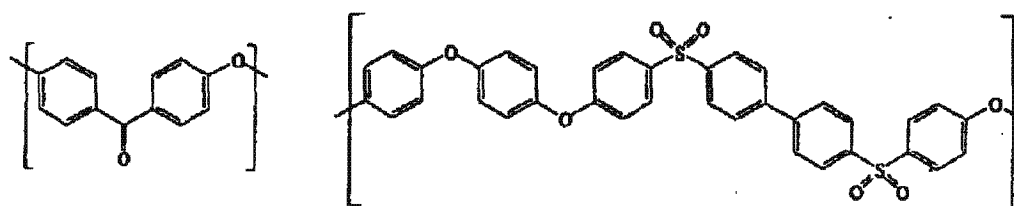
[0015] 本发明另外的实施方案提供了一种形成聚合物基体复合材料的方法。该方法包含将多个纤维预浸渍到溶液中, 这里该溶液包含聚（芳基醚硫缩醛）或者聚（芳基醚缩醛）。该方法进一步包含通过施加热和压力的至少一种来固结所述的纤维。

[0016] 本发明另外的实施方案提供了通过上述方法所形成的聚合物基体复合材料。

[0017] 本发明的其他实施方案提供了 PAEK 的硫缩醛化的或者缩醛化衍生物。该 PAEK 选自 PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK, PEEKEEK, PEDK, PEDEK, PEDEKK, PEKEN, 包含具有至少一种式 (I) 的结构的重叠单元的聚合物:



式 (I) 和包含具有至少一种式 (II) 的结构的重叠单元的聚合物:



式 (II)。

附图说明

[0018] 图 1 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEEK Avecia 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0019] 图 2 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEEK 150G 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0020] 图 3 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEEK 450G 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0021] 图 4 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEK 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0022] 图 5 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEKK HTM 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0023] 图 6 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEKK DSM 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0024] 图 7 表示了由用 1,2- 乙二硫醇保护的 PEKEKK 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0025] 图 8 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEEK Avecia 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析;

[0026] 图 9 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEEK 150G 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0027] 图 10 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEEK 450G 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0028] 图 11 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEK 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0029] 图 12 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEKK HTM 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0030] 图 13 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEKK DSM 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0031] 图 14 表示了由用 1,3- 丙二硫醇保护的 PEKEKK 所形成的硫缩醛的 GPC 痕量分析；

[0032] 图 15 表示了 PEEK 的二硫缩醛化之前和之后分子量分布的测量，其图示了在起始的和最终的 PEEK 材料之间，分子量分布表现出基本上很少的变化；和

[0033] （本段删除）

[0034] 这种硫缩醛化和缩醛化反应广泛的用在有机合成中，用于小分子作为保护性基团和工具来实现进一步的有机转化。用硫醇或醇来保护酮以及它们的随后的脱保护是公知的和文献中广泛报道的。但是该反应用于聚合物来赋予溶解性不是已知的。所述反应的这种应用被认为是新颖的，虽然该反应本身是公知的。

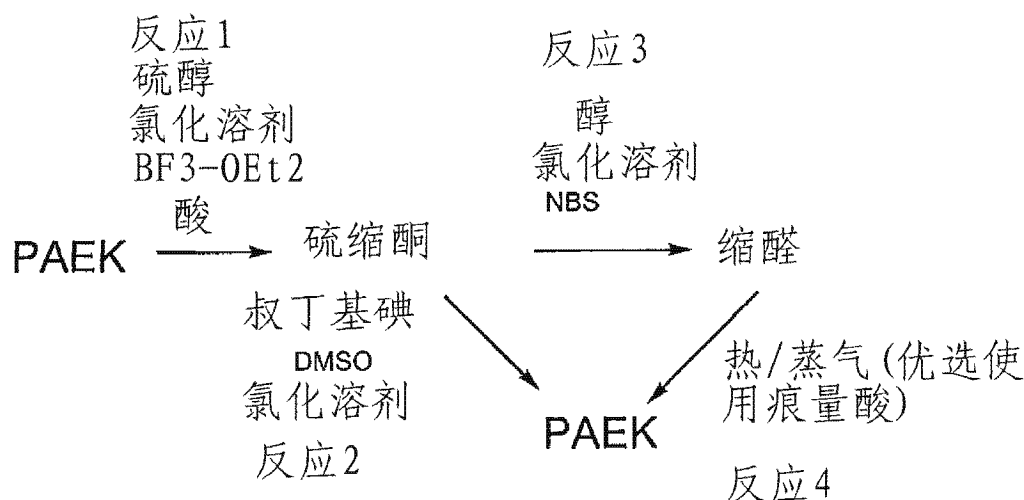
[0035] 具体实施方式

[0036] 本发明的实施方案提出了这样的系统和方法，其用于聚（芳基醚酮），也称为聚（芳香族醚酮）或者 PAEK 的可逆衍生。PAEK 是在苯环之间含有酮和醚连接二者的芳香族聚合物种类的通用名。通常，增溶 PAEK 包括 PAEK 与硫醇化合物在一种可逆的硫缩醛化过程中的初始反应。硫醇与 PAEK 中存在的酮基进行反应，来产生硫缩醛化合物，其基本上可溶于普通溶剂。该改性的硫缩醛然后进行第二个脱保护反应来转化回初始的 PAEK，或者进一步反应成缩醛物质，然后脱保护回初始的 PAEK。

[0037] 增溶 PAEK 在许多方面是有益的。在一方面，增溶 PAEK 促进了使用分析技术例如凝胶渗透色谱法 (GPC) 来表征 PAEK。在另一方面，增溶打开了另外的化学改性 PAEK 的路线。例如硫改性的 PAEK 可以进一步改性来形成二缩醛和单缩醛 - 单硫醇，或者季铵化来形成相应的盐。在另一方面，增溶在加工 PAEK 中提供了增加的灵活性，允许由溶液来加工，而不是如传统上所作的那样，从熔融物来加工。

[0038] 有利的，下面公开的可逆的硫缩醛化和缩醛化路线提供了比目前所知道的用于增溶 PAEK 的路线更明显的优势。在一方面，硫缩醛化提供了高产率的改性 PAEK，促进了这些方法在大规模生产中的使用。在另一方面，该改性的 PAEK 是基本上可溶于普通溶剂的，这减少了对于昂贵的和 / 或高毒性 / 腐蚀性溶剂的需要。此外，该改性的 PAEK 可以转化回起始的聚合物，并且基本上不降解。另外，硫缩醛化和随后的缩醛化被预期能够应用于基本上全部的 PAEK，为增溶 PAEK 提供了一个通用的方法。本发明的这些和其他目标以及优点在下面更详细的讨论。

[0039] 该 PAEK 的可逆增溶包括两个反应加工步骤，示意性的表示在下面的反应 (1)，(2)，(3) 和 (4) 中。



[0040] 在反应(1)中,将PAEK与硫醇化合物进行反应。这个反应用硫醇保护了PAEK的羰基基团,形成了聚(芳基醚硫缩醛),其是PAEK的一种基本可溶性衍生物。如同下面将要更详细描述的那样,该聚(芳基醚硫缩醛)是以高产率来生产的,并且基本上可溶于普通有机溶剂。这种溶解性是通过破坏PAEK的结晶化来帮助的。例如,PEEK可以反应来形成聚(醚醚硫缩醛)或者PEET。几种其他PAEK的其他二硫缩醛衍生物也已经使用硫醇来形成,并且发现具有类似的有机溶剂溶解性,这使得它们能够用GPC来表征。

[0041] 反应(1)是以下面的方式来进行的。首先将PAEK溶解在合适的溶剂和酸的混合物中。接着,将三氟化硼-二乙醚配合物和过量的硫醇与该PAEK混合物进行混合。这些材料过量使用来促进完成反应。随后使该反应进行一个选定的时间,来保证PAEK基本上完全转化为聚(芳基醚硫缩醛)。在一种实施方案中,该时间期间可以在大约16小时到4天之间变化。聚(芳基醚硫缩醛)然后从溶液中沉淀除去。在一种实施方案中,沉淀是在冷甲醇中进行的。如果需要,在转化回起始的PAEK之前,然后可以进行特征化、改性(反应(3)和反应(4)),和该改性PAEK的其他加工。

[0042] 该聚(芳基醚硫缩醛)通过脱保护反应(反应(2))被转化回起始的PAEK。该脱保护反应除去了硫缩醛基团,并且将羰基基团恢复到它的位置上,恢复了该PAEK。该脱保护反应包含将硫缩醛溶解在合适的溶剂中,随后将叔丁基碘和二甲基亚砷(DMSO)混合到该硫缩醛溶液中,在DMSO溶剂的情况中是在大约70℃进行混合。可以使用溶剂来帮助将该硫缩醛在反应早期持续期的至少一部分内保持在溶液中。该溶剂的例子包括但不限于二乙醚,四氢呋喃(THF),二氧芑和氯化的溶剂例如二氯甲烷(DCM),三氯甲烷(氯仿),二氯乙烷和二氯苯。将该混合物回流一个选定的时间,在一种实施方案中是大约48小时,随后冷却到室温左右。该PAEK然后从溶液中沉淀回收,例如通过用冷甲醇回收该混合物。在一个有利的方面,这种混合物所提供的温和的和基本中性的条件使得PAEK降解的可能性降低。

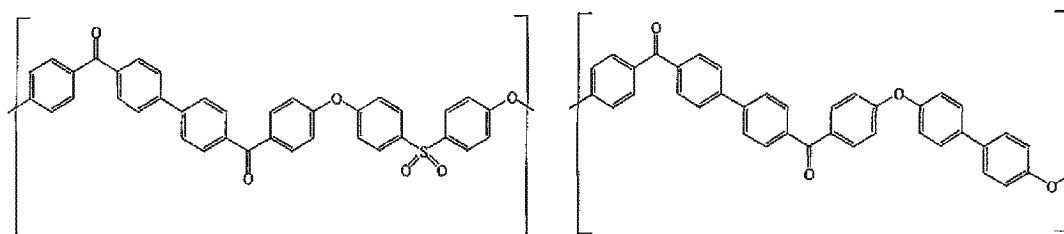
[0043] 目前的使用化学手段的脱保护方法在应用中受到限制,虽然另外的脱保护方法也是可能的(其在商业上可能是更可行的)。PAEK还可以由复合材料例如上述的这些来再循环。这可以例如如下来完成:用上面的反应(1)所提出的溶剂和试剂处理该复合材料,来获得PAEK在溶液中的硫缩醛衍生物。该溶液然后可以与再循环复合材料的纤维材料分离,并且用于进一步的预浸渍加工中。可选择的,该硫缩醛溶液可以进一步如反应(2)或者反应(3)所述进行处理。

[0044] 聚(芳基醚硫缩醛)另外的化学改性也是可能的,并且允许用可选择的保护性基团来完全或者部分的代替所述聚合物上的硫缩醛基团。可以对这些基团进行选择,来使得可选择的脱保护方法能够返回到初始的PAEK。这种另外的化学改性的例子是用缩醛基团来代替硫缩醛保护性基团(反应(3)),其允许使用不同的脱保护方法来将所保护的聚合物转化回初始的PAEK。

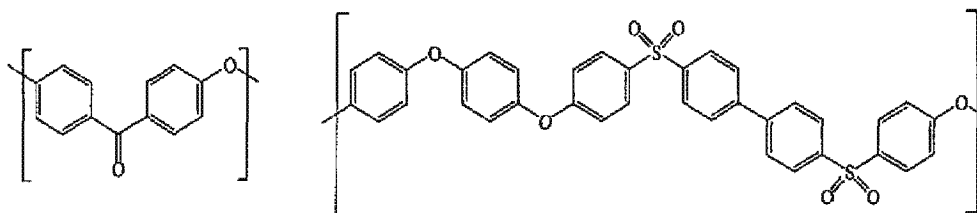
[0045] 反应(3)是以下面的方式来进行的。将聚(芳基醚硫缩醛)溶解在二氯甲烷中来形成粉红色/淡紫色溶液。然后逐滴加入乙二醇到该溶液中,并且随后立即非常缓慢的在大约10-15分钟内加入细微的NBS。该溶液在加入NBS时逐渐变成深紫色,然后将该溶液搅拌另外的5-7分钟。该另外的搅拌时间是由溶液从紫色到橙色/绿色/褐色的颜色变化来确定的。该溶液然后沉淀到搅拌的甲醇中,并搅拌20分钟。在这个时间之后,过滤所述材料,然后用另外的甲醇清洗,搅拌20分钟,然后过滤和干燥。

[0046] 反应4可以通过多种方法来进行,一些这样的方法不是最优化的。所示的将缩醛保护的聚合物完全脱保护回PAEK的方法包括:使用微波将在水中的缩醛保护的聚合物加热到160℃保持15min,任选的有酸存在。这种微波被设计来模仿生产环境中的高压蒸气。低于160℃的温度也显示出实现了明显的脱保护,虽然对于完全脱保护来说,该条件并非最优化的。

[0047] 基本上任何的PAEK都可以用于上述的反应方案。该PAEK的实施方案可以包括但不限于聚(醚酮)(PEK),聚(醚醚酮)(PEEK),聚(醚酮酮)(PEKK),聚(醚醚酮酮)(PEEKK),和聚(醚酮醚酮酮)(PEKEKK),聚(醚醚酮醚酮)(PEEKEEK),聚(醚二苯基酮)(PEDK),聚(醚二苯基醚酮)(PEDEK),聚(醚二苯基醚酮酮)(PEDEKK),聚(醚酮醚萘)(PEKEN),包含具有至少一种式(I)的结构的重单元的聚合物:



式(I);和包含具有至少一种式(II)的结构的重单元的聚合物:



式(II)。

[0048] 但是,应该理解这些PAEK是作为示例性目的而引用的,并且决不当限制能够用于本发明实施方案中的PAEK。该PAEK可以通过已知的化学合成路线来形成或者在市场上购买。

[0049] 在一种实施方案中,多种硫醇化合物可用于本发明的实施方案中。例如,该硫醇化合物可以包含R-SH的单硫醇,HSRSH的二硫醇和HSROH的硫醇,其中R选自下面的至少一种:任选取代的 C_1 - C_{30} 脂肪族基团和任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基。该芳基可以直接连接到醇或

者硫醇基团上,以及与该化合物中的其他芳基相连接。优选的硫醇实施方案包含 1,2- 乙二硫醇和 1,3- 丙二硫醇。另外的反应也能够取代一些或者全部的该硫缩醛保护性基团(一个例子是反应(3))。这些反应可以用来将不同的保护性基团引入到聚合物中,与二硫缩醛相比,该保护性基团可以通过不同的手段或者不同的条件来除去。该硫缩醛基团可以交换成许多不同类型的酮保护化学中通常使用的保护性基团。

[0050] 在另一种实施方案中,所述的酸可以包含任何已知的非磺化的酸。在一种优选的实施方案中,该酸包含三氟乙酸。在另外一种实施方案中,当 PAEK 包含 PEEK 时,该酸可以包含硫酸。

[0051] 广泛的多种溶剂可以用于反应(1)和(2)和(3)中。在一种实施方案中,该溶剂可以包含二乙醚,四氢呋喃(THF),二氧芑和本领域已知的氯化溶剂,例如二氯甲烷(DCM),三氯甲烷(氯仿),二氯乙烷和二氯苯。该溶剂可以基于成本、效率、可用性和毒性水平进行选择。

[0052] 虽然本发明具体的描述了使用三氟化硼-二乙醚配合物作为路易斯酸,但是其他的路易斯酸或者路易斯酸混合物也可以使用。

[0053] 硫缩醛化,脱保护,硫缩醛向缩醛的交换和随后的反应的例子将在下面的实施例中更详细的讨论。

[0054] 可以使用 PAEK 的增溶来有益于使用 PAEK 的制造加工。通常,对于需要在苛刻的运行条件下的极度耐久性的应用而言,PAEK 例如 PEEK,PEK 和 PEKEKK 是重要的工程热塑性塑料。这些聚合物具有氧化和水解稳定性以及大约 340-380°C 的熔点,这产生了非常良好的热-机械稳定性以及耐溶剂溶解性。因此,PAEK 通常被用作聚合物基体复合材料中的基体材料。

[0055] 在某些实施方案中,增溶 PAEK 能够提高它们在用于制作复合材料的预浸渍技术中的应用。在一种实施方案中,预浸渍包含单向的或者机织的纤维的薄片或者薄板,其已经预先用基体材料填充来形成复合材料体。该基体典型的包含热固性聚合物。预浸渍可以堆叠所述的薄板,并随后用热和压力处理来固结该薄板,除去捕集的空气,和固化该聚合物基体。在其他实施方案中,在形成期望的形状之前,单个纤维可以用基体材料例如增溶的 PAEK 的溶液或者溶剂溶胀的凝胶来填充,例如通过卷绕模塑和加热成型。

[0056] 可溶性 PAEK 可以用在以前基本上不溶的 PAEK 不能做到的加工中。这样的加工的例子包括溶液浸渍,溶液喷涂,镀膜和纤维填充。在溶液浸渍中,将基体材料以所选择的浓度溶解在溶剂中,并且使纤维通过该溶液,在这里它们带走了一定量的基体固体。在溶液喷涂加工中,将该增溶的基体材料喷涂到纤维上。在镀膜加工中,将溶剂溶胀的聚合物压到纤维中。在织物填充加工中,将纤维布浸入到溶解的基体浴中。在一种实施方案中,真空压力可以用来将空气推出该纤维布之外,并且将基体溶液推入该纤维布中。有利的,相对低粘度的 PAEK 溶液/溶剂溶胀的 PAEK 可以进入到单向的和机织布的纤维之间的空隙空间中,甚至在固结之前置换所捕集的空气,降低最终复合材料的空隙量,并且相对于其他加工路线而言,潜在的提高复合材料的性能。

[0057] 本发明现在将参考下面的实施例以非限定性的方式进行说明。 实施例

[0058] 下面的实施例提出了反应(1)的硫缩醛化反应的实施方案,用于形成 PAEK 的可溶性硫缩醛衍生物,其包含聚(芳基醚硫缩醛)。这些实施例说明了使用一定范围的 PAEK 和

硫醇的硫缩醛 化反应。具体的,硫缩醛衍生物通过 NMR 测量的试验特征说明不存在酮基,并且形成了硫缩醛。另外的实施例还说明了反应 (2) 的脱保护反应的实施方案,其将 PAEK 的可溶性硫缩醛衍生物转化回初始的 PAEK,而基本上没有 PAEK 的降解。具体的,GPC 表征说明该脱保护的材料基本上与初始的 PAEK 相同。接下来的实施例还说明了许多潜在改性中的一种,其可以在 PAEK 的硫缩醛衍生物上进行,即,硫缩醛和缩醛之间的交换反应(反应 (3)) 和这种缩醛衍生物脱保护回 PAEK。 仪器

[0059] 聚合物的熔点、玻璃化转变温度和熔融转变温度是通过差示扫描量热法 (DSC) 来确定的。使用在氮气氛下的扫描速率为 10 或者 20°C 的 Mettler Toledo DSC20 系统。

[0060] 聚合物的红外光谱获自聚合物在溴化钾中的分散体,并且记录在 Perkin Elmer FT 1700 仪器上。

[0061] 聚合物的质子 NMR (^1H NMR) 光谱记录在分别为 250MHz、400MHz 和 500MHz 的 Bruker DPX 250 分光计、JEOLGSX 400 或者 JEOL Eclipse⁺500 上。碳 NMR (^{13}C NMR) 是在分别为 62.8MHz、75.57MHz 和 125.8MHz 的 Bruker DPX 250、JEOLLambda 300 或者 JEOL Eclipse⁺500 上进行的。记录来自四甲基硅烷 (TMS) 峰的共振位置,单位 δ (ppm)。

[0062] 聚合物的溶液粘度 (η_{inh}) 是使用 Schott-Gerate CT 150 半自动粘度计在 25°C 测量的。将聚合物溶解在大约 98% 的硫酸中,并强力搅拌过夜来保证基本上完全磺化。过滤该聚合物溶液来基本上除去任何的不溶性粒子,然后测量。

[0063] 凝胶渗透色谱法是使用 PolymerLabsPL-GPC220 (Amherst,MA) 或者 Viscotek GPC Max 来进行的。对于保护的 PAEK 的分析是在大约 35°C 的氯仿中来进行的,使用两个尺寸为大约 300mmx7.5mm 的 Plgel 10 μm Mixed-B 色谱柱。对于标准 PAEK 的分析是如下来进行的:将样品 (20mg) 溶解在 4-氯酚 (1ml) 中,然后用 4ml 的 130°C 的流动相进行稀释,该流动相由 1 : 1 混合的 1,2,4-三氯苯和酚组成,并且使用 ViscoGELGMHhr-M-GMHhr-N 色谱柱。

[0064] 折射率测量也是在该聚合物上,使用整合在 GPC 系统中的折射率测量仪来进行的。该折射率测量仪是用一系列的聚苯乙烯标准物来校正的。

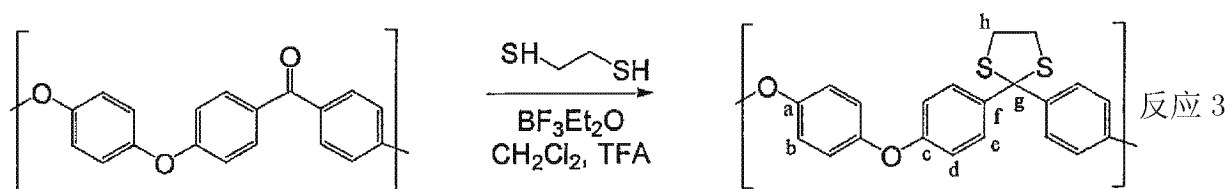
[0065] 该保护的聚合物的绝对分子量是使用来自 PrecisionDetectors 的、运行在大约 15° 和 90° 的 PD2000DLS 仪器来计算的。每个聚合物样品的折射率增量值 dn/dc 是通过用单分散的聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 的样品校正该测量仪,并且由用折射率测量仪所获得浓度痕量来计算的,所述样品的 M_p 是大约 100000, M_w/M_n 是大约 1.04。

[0066] 在缩醛保护的样品的脱保护中所用的微波加热是在 CEM Mars 5 微波消解设备上进行的。

[0067] 缩醛物质的热脱保护和 DSC 分析是通过使用 Mettler-Toledo DSC822e 加热来进行的。在脱保护样品和未改性的 PEEK 上的 DSC 分析是如下来进行的:将样品加热到 420°C,来除去热历史,以 20°C /min 的速度冷却,然后以 20°C /min 的速度重新加热到 400°C。

[0068] TGA 分析是在 Netzsch TG201 F1 上,在空气和氮气氛二者中进行的。用每个所提交的样品来制备称重是大约 3.5mg 的样品。将样品以 10°C /min 的速度从大约 25°C 加热到 100°C,然后以 SuperRes 模式从 100°C 加热到 520°C。 实施例 1-PEEK 和 1,2-乙二硫醇 (EDT)

[0069] 在实施例 1 中,PEEK 的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇 (EDT) 根据反应 (3) 来进行的:



[0070] 在氮气氛围下,将大约 0.752g(大约 7.99mmol)的 EDT 加入到大约 1.153g 的 PEEK(来自 Avecia plc)在大约 20mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)和大约 5mL 三氟乙酸(TFA)中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.571g(大约 4.02mmol)三氟化硼二乙醚配合物($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 18 小时,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后用大约 50mL 的 CH_2Cl_2 稀释,随后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的细微白色粉末。回收了大约 1.456g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 100%。

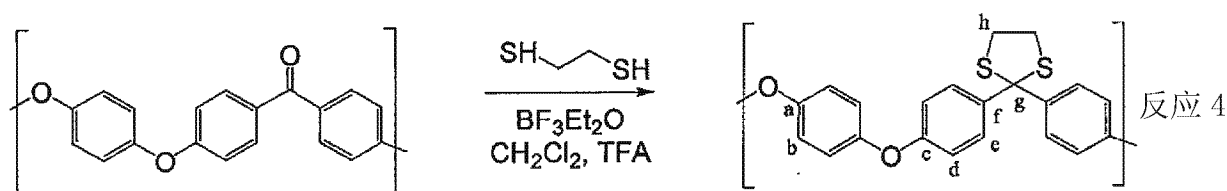
[0071] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 1 所示的痕量。下表 1 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0072] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3039(C-H), 2926(C-H), 1603(C-C), 1490(C-C), 1224(C-O-C), 1192(C-H); δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 3.40(4H, s, H_h), 6.88(4H, AA' XX', H_d), 6.99(4H, s, H_b), 7.53(4H, AA' XX', H_e); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 40.6(C_h), 76.5(C_g), 117.6(C_d), 121.2(C_b), 130.2(C_f), 139.3(C_e), 152.8(C_c), 157.4(C_a)。表 1- 来自 PEEK 和 EDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	193,900	63,400
M_w	55,400	193,900
PDI	2.07	3.06

[0073] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 2-PEEK 和 1,2-乙二硫醇(EDT)

[0074] 在实施例 2 中,PEEK 的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇(EDT) 根据反应(4)来进行的:



[0075] 在氮气氛围下,将大约 0.393g(大约 4.17mmol)的 EDT 加入到大约 0.576g 的 PEEK(150G,来自 Victrex plc)在大约 20mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)和大约 2mL 三氟乙酸(TFA)中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.280g(大约 1.97mmol)三氟化硼二乙醚配合物($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.718g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 98%。

[0076] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 2 所示的痕量。下表 2 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

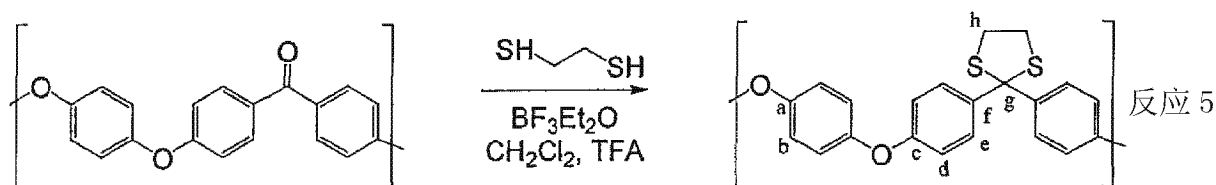
[0077] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2929(C-H), 1603(C-C), 1492(C-C), 1225(C-O-C), 1193(C-H); δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 3.40(4H, s, H_h),

6.92(4H, AA' XX', H_d), 7.03(4H, s, H_b), 7.50(4H, AA' XX', H_e); δC (62.5MHz, $CDCl_3$) 40.6(C_h), 76.5(C_g), 117.6(C_d), 121.2(C_b) 130.2(C_f), 139.3(C_e), 152.8(C_c), 157.4(C_a)。表 2- 来自 PEEK150G 和 EDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	18,500	89,600
M_w	52,500	244,500
PDI	2.84	2.73

[0078] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 3-PEEK 和 1,2-乙二硫醇(EDT)

[0079] 在实施例 3 中,PEEK 450G(来自 Victrex plc)的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇(EDT)根据反应(5)来进行的:



[0080] 在氮气氛围下,将大约 0.393g(大约 4.17mmol)的 EDT 加入到大约 0.576g 的 PEEK 450G 在大约 20mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)和大约 2mL 三氟乙酸(TFA)中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.280g(大约 1.97mmol)三氟化硼二乙醚配合物(BF_3Et_2O)。将溶液搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.718g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 98%。

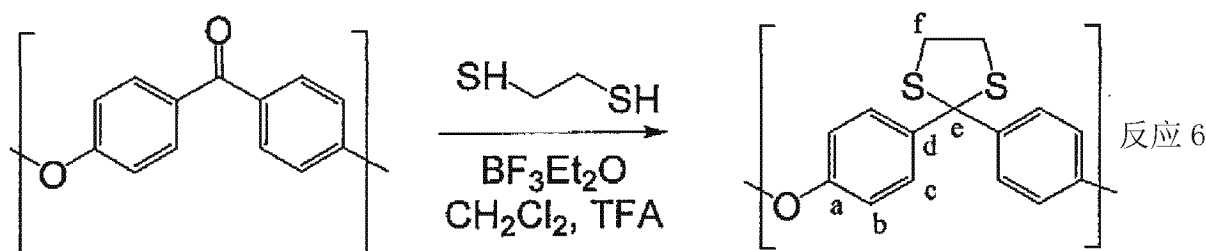
[0081] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 3 所示的痕量。下表 3 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0082] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: v_{max}/cm^{-1} 3039(C-H), 2926(C-H), 1603(C-C), 1490(C-C), 1224(C-O-C), 1192(C-H); δ_H (250MHz, $CDCl_3$) 3.40(4H, s, H_h), 6.88(4H, AA' XX', H_d), 6.99(4H, s, H_b), 7.53(4H, AA' XX', H_e); δC (62.5MHz, $CDCl_3$) 40.7(C_h), 76.5(C_g), 117.6(C_d), 121.2(C_b) 130.2(C_f), 139.3(C_e), 152.8(C_c), 157.4(C_a)。表 3- 来自 PEEK450G 和 EDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	22,700	62,000
M_w	68,500	181,300
PDI	3.02	2.92

[0083] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 4-PEK 和 1,2-乙二硫醇(EDT)

[0084] 在实施例 4 中,PEK 的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇(EDT)根据反应(6)来进行的:



[0085] 在氮气氛下,将大约 0.393g(大约 4.17mmol) 的 EDT 加入到大 约 0.392g 的 PEK 在 大约 25mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.280g(大约 1.97mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌 大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛)的细微白色粉末。回收了大约 0.532g 的聚(醚二硫缩醛),产率是大约 98%。

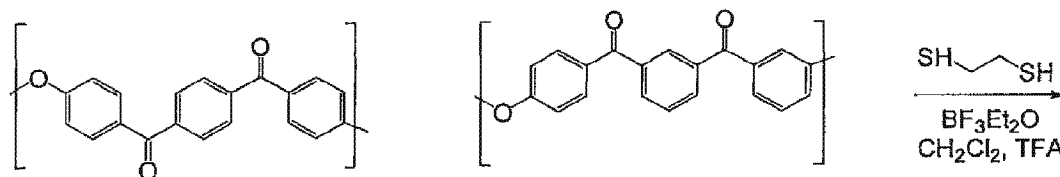
[0086] 该聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 4 所示的痕量。下表 4 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0087] 该聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2926(C-H), 1711(C-C), 1595(C-C), 1496(C-C), 1241(C-O-C), 1171(C-H); δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 3.39(4H, s, H_f), 6.89(4H, AA' XX', H_b), 7.55(4H, AA' XX', H_c); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 40.7(C_f), 76.5(C_e), 118.5(C_b), 130.2(C_c) 139.7(C_d), 156.5(C_a)。表 4- 来自 PEK 和 EDT 的聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征

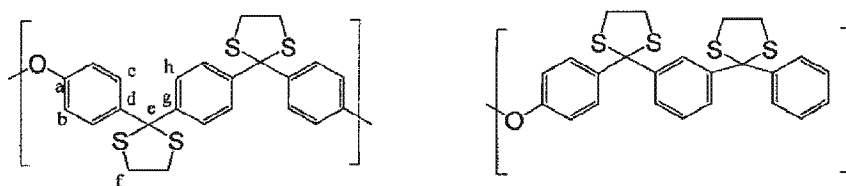
	RI	LS
M_n	32,600	13,000
M_w	63,700	42,400
PDI	1.95	3.26

[0088] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛: 聚(醚二硫缩醛)。 实施例 5-PEKK (HTM 级,来自 Cvtac Inc) 和 1,2- 乙二硫醇 (EDT)

[0089] 在实施例 5 中,PEKK HTM 的硫缩醛化是使用 1,2- 乙二硫醇 (EDT) 根据反应 (7) 来 进行的:



反应 7



[0090] 在氮气氛下,将大约 0.752g(大约 7.98mmol) 的 EDT 加入到大 约 0.600g 的 PEKK HTM 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.571g(大约 4.02mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌 大约 18 小时,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.899g 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 99%。

[0091] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 5 所示的痕量。下表 5 汇总了 折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

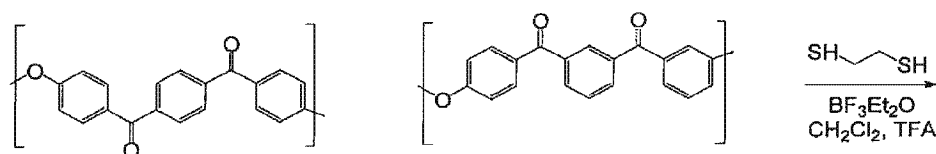
[0092] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3155(C-H),

2930 (C-H), 1596 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_{H} (250M Hz, CDCl_3) 3.37 (8H, s, H_f), 6.87 (4H, AA' XX', H_b), 7.51 (8H, AA' XX', H_c, H_h); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_f), 128.3 (C_h), 130.2 (C_c) 139.6 (C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a)。表 5- 来自 PEKK HTM 和 EDT 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

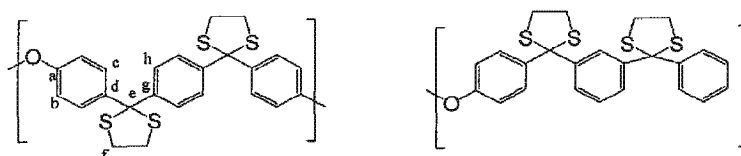
	RI	LS
M_n	16,400	13,000
M_w	37,600	29,200
PDI	2.29	2.24

[0093] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例 6-PEKK DSM 和 1,2-乙二硫醇 (EDT)

[0094] 在实施例 6 中,PEKK DSM 的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇 (EDT) 根据反应 (8) 来进行的:



反应 8



[0095] 在氮气氛围下,将大约 0.752g (大约 7.98mmol) 的 EDT 加入到大约 0.600g 的 PEKK DSM 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.571g (大约 4.02mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液在室温搅拌大约 18 小时,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.888g 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 98%。

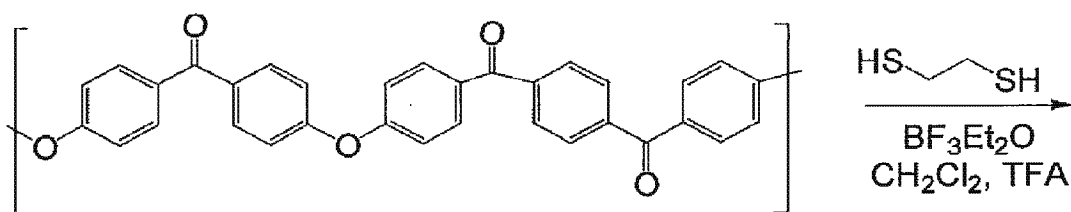
[0096] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 6 所示的痕量。下表 6 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0097] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3155 (C-H), 2930 (C-H), 1596 (C-C), 1496 (C-C), 1241 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 3.37 (8H, s, H_f), 6.87 (4H, m, H_b) 7.51 (8H, AA' XX', H_c, H_h); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f), 76.5 (C_e), 118.5 (C_f), 128.3 (C_h), 130.2 (C_c) 139.6 (C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a)。表 6- 来自 PEKK DSM 和 EDT 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

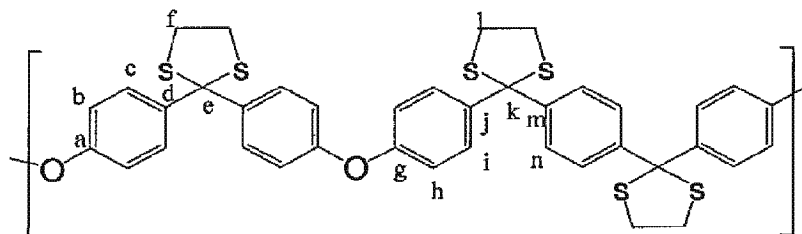
	RI	LS
M_n	13,200	65,600
M_w	26,200	126,800
PDI	1.98	1.93

[0098] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例 7-PEKEKK 和 1,2-乙二硫醇 (EDT)

[0099] 在实施例 7 中,PEKEKK 的硫缩醛化是使用 1,2-乙二硫醇 (EDT) 根据反应 (9) 来进行的:



反应 9



[0100] 在氮气氛围下,将大约 0.561g (大约 5.95mmol) 的 EDT 加入到大约 0.496g 的 PEKEKK 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 EDT 加入之后,加入大约 0.426g (大约 3.00mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液在室温搅拌大约 18 小时,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.718g 的聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 99%。

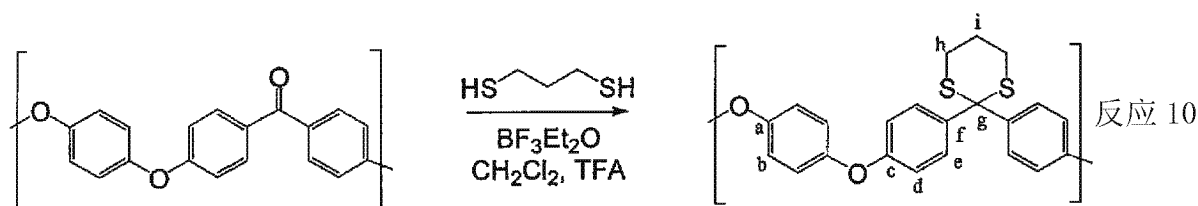
[0101] 该聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 7 所示的痕量。下表 7 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0102] 该聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果:
 $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2927 (C-H), 1594 (C-C), 1495 (C-C), 1240 (C-O-C), 1172 (C-H), δ_H (250M Hz, CDCl_3) 3.37 (12H, m, H_f , H_l), 6.88 (8H, m, H_b , H_h) 7.48 (12H, m, H_c , H_i , H_n); δ_C (62.5MHz, CDCl_3) 40.6 (C_f , C_l), 76.5 (C_e , C_k), 118.5 (C_b , C_h), 128.3 (C_n), 130.2 (C_c) 139.6 (C_d), 143.8 (C_g), 156.5 (C_a)。表 7- 来自 PEKEKK 和 EDT 的聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	29,600	18,100
M_w	52,400	42,700
PDI	1.77	2.35

[0103] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例 8-PEEK Avecia 和 1,3-丙二硫醇 (PDT)

[0104] 在实施例 8 中,PEEK Avecia 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇 (PDT) 根据反应 (10) 来进行的:



[0105] 在氮气氛围下,将大约 0.431g (大约 3.98mmol) 的 PDT 加入到大约 0.576g 的 PEEK Avecia 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在

该 PDT 加入之后,加入大约 0.280g (大约 1.97mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 5 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.705g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 93%。

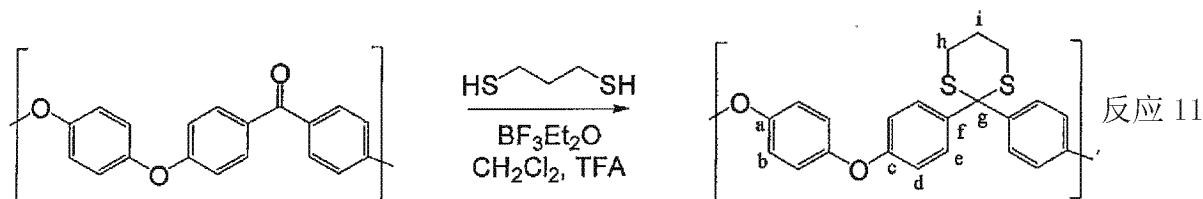
[0106] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 8 所示的痕量。下表 8 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0107] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2907 (C-H), 1602 (C-C), 1490 (C-C), 1225 (C-O-C), 1192 (C-H); δ_H (250MHz, CDCl_3) 1.99 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_h), 6.92 (4H, AA' XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA' XX', H_e); δ_C (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_i), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b), 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.6 (C_a)。表 8- 来自 PEEK Avecia 和 PDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	28,000	10,100
M_w	75,500	38,400
PDI	2.7	3.8

[0108] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 9-PEEK 150G 和 1,3-丙二硫醇 (PDT)

[0109] 在实施例 9 中, PEEK150G 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇 (PDT) 根据反应 (11) 来进行的:



[0110] 在氮气氛围下,将大约 0.431g (大约 3.98mmol) 的 PDT 加入到大约 0.576g 的 PEEK 150G 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加入之后,加入大约 0.280g (大约 1.97mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.737g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 98%。

[0111] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 9 所示的痕量。下表 9 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

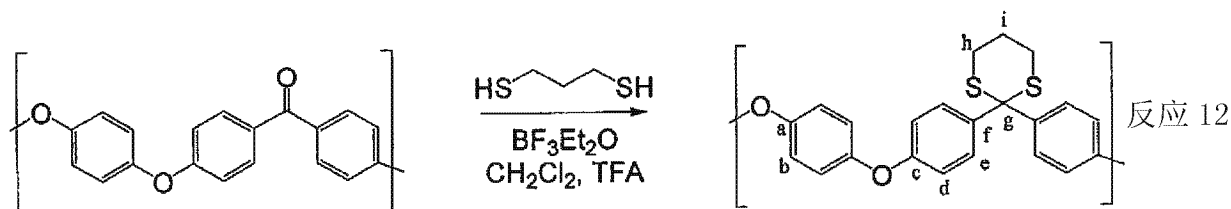
[0112] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3155 (C-H), 2908 (C-H), 1602 (C-C), 1492 (C-C), 1226 (C-O-C), δ_H (250MHz, CDCl_3) 1.99 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_h), 6.92 (4H, AA' XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA' XX', H_e); δ_C (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_i), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b), 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.6 (C_a)。表 9- 来自 PEEK 150G 和 PDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	25,700	13,400

M_w	72,800	72,200
PDI	2.83	5.39

[0113] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 10-PEEK 450G 和 1,3-丙二硫醇 (PDT)

[0114] 在实施例 10 中,PEEK 450G 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇 (PDT) 根据反应 (12) 来进行的:



[0115] 在氮气氛下,将大约 0.431g (大约 3.98mmol) 的 PDT 加入到大约 0.576g 的 PEEK 450G 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加入之后,加入大约 0.280g (大约 1.97mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚醚二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.727g 的聚(醚醚二硫缩醛),产率是大约 96%。

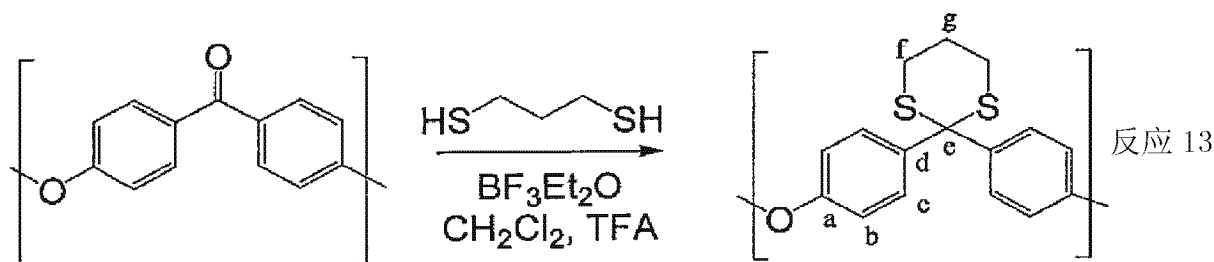
[0116] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 10 所示的痕量。下表 10 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0117] 该聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3155 (C-H), 2908 (C-H), 1711 (C-C), 1602 (C-C), 1492 (C-C), 1225 (C-O-C), δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 2.00 (2H, br, H_1), 2.78 (4H, br, H_h), 6.90 (4H, AA' XX', H_d), 7.02 (4H, s, H_b), 7.59 (4H, AA' XX', H_e); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_1), 29.9 (C_h), 62.2 (C_g), 117.9 (C_d), 121.4 (C_b), 131.3 (C_f), 137.3 (C_e), 152.8 (C_c), 157.6 (C_a)。表 10- 来自 PEEK1450G 和 PDT 的聚(醚醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	32,800	13,500
M_w	97,800	50,900
PDI	2.98	3.77

[0118] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚醚二硫缩醛)。实施例 11-PEK 和 1,3-丙二硫醇 (PDT)

[0119] 在实施例 11 中,PEK 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇 (PDT) 根据反应 (13) 来进行的:



[0120] 在氮气氛下,将大约 0.431g (大约 3.98mmol) 的 PDT 加入到大约 0.392g 的 PEK 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加

入之后,加入大约 0.280g(大约 1.97mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛)的细微白色粉末。回收了大约 0.558g 的聚(醚二硫缩醛),产率是大约 97%。

[0121] 该聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 11 所示的痕量。下表 11 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

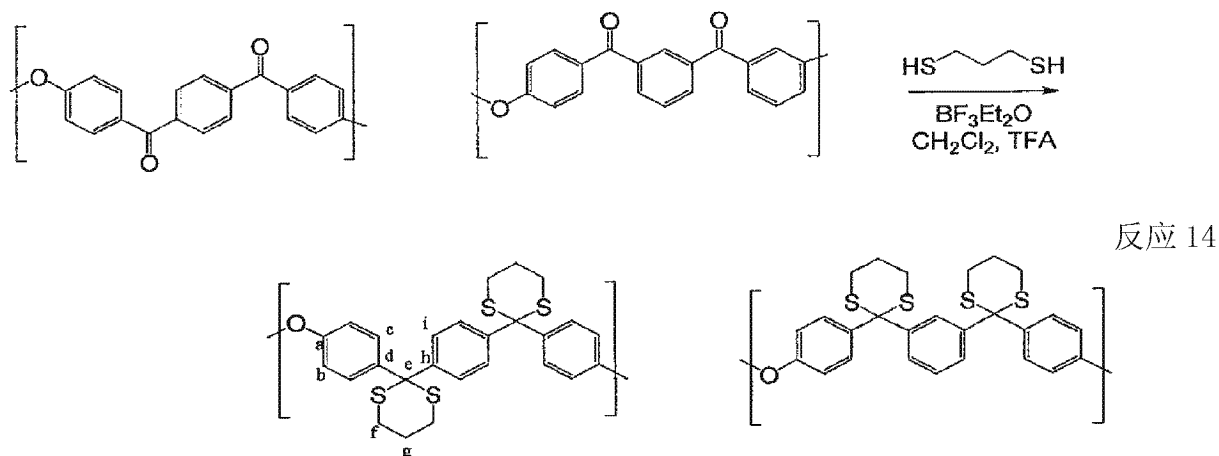
[0122] 该聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2926(C-H), 1711(C-C), 1595(C-C), 1496(C-C), 1241(C-O-C), 1171(C-H); δ_{H} (250M Hz, CDCl_3) 2.00 (2H, br, H_i), 2.76 (4H, br, H_f), 6.97 (4H, AA' XX', H_b), 7.65 (4H, AA' XX', H_c); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g), 29.9 (C_f), 62.3 (C_e), 119.0 (C_b), 131.3 (C_c), 137.9 (C_d), 156.6 (C_a)。

表 11- 来自 PEK 和 PDT 的聚(醚二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	39,500	11,900
M_w	92,600	48,500
PDI	2.34	4.08

[0123] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛)。 实施例 12-PEKK HTM 和 1,3-丙二硫醇 (PDT)

[0124] 在实施例 12 中,PEKK HTM 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇 (PDT) 根据反应 (14) 来进行的:



[0125] 在氮气氛下,将大约 0.852g(大约 7.96mmol) 的 PDT 加入到大约 0.600g 的 PEKK HTM 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加入之后,加入大约 0.571g(大约 4.02mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液搅拌大约 4 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.788g 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 82%。

[0126] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 12 所示的痕量。下表 12 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

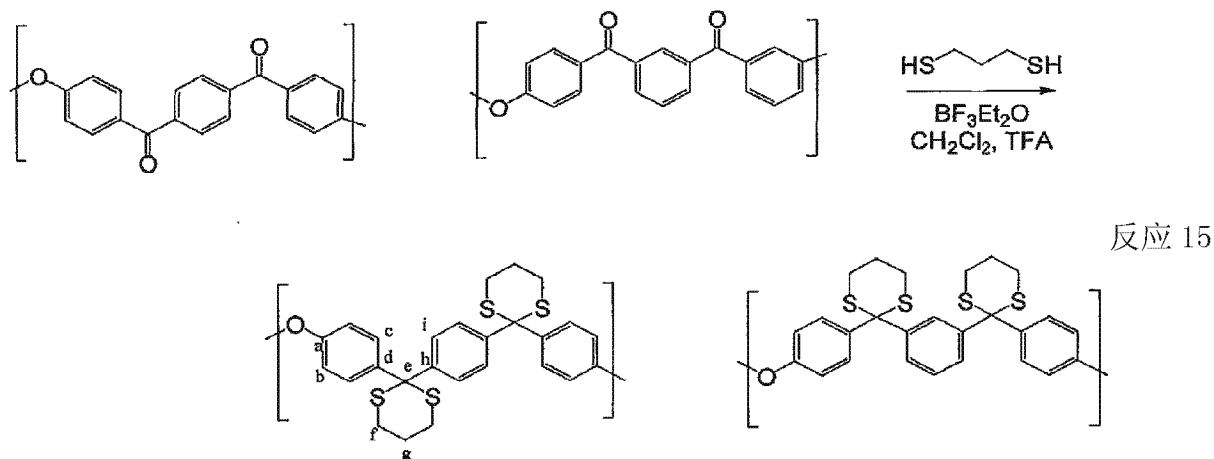
[0127] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2904(C-H), 1593(C-C), 1494(C-C), 1241(C-O-C), 1172(C-H), δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 1.99 (4H, br, H_g), 2.76 (8H, s, H_f), 6.96 (4H, m, H_b), 7.55 (8H, AA' XX', H_c , H_h); δ_{C} (62.5MHz,

CDCl_3) 24.8 (C_g), 29.8 (C_f), 62.3 (C_e), 119.0 (C_f), 129.6 (C_h), 131.2 (C_c), 137.5 (C_d), 142.5 (C_g), 156.5 (C_a)。表 12- 来自 PEKK HTM 和 PDT 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

	RI	LS
M_n	23,200	30,500
M_w	67,700	71,000
PDI	2.92	2.33

[0128] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例 13-PEKK DSM 和 1,3-丙二硫醇(PDT)

[0129] 在实施例 13 中,PEKK DSM 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇(PDT) 根据反应(15)来进行的:



[0130] 在氮气氛围下,将大约 0.647g (大约 5.98mmol) 的 PDT 加入到大约 0.600g 的 PEKK DSM 在大约 20mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)和大约 2mL 三氟乙酸(TFA)中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加入之后,加入大约 0.426g (大约 3.00mmol) 三氟化硼二乙醚配合物($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液在室温搅拌大约 3 天,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.742g 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 97%。

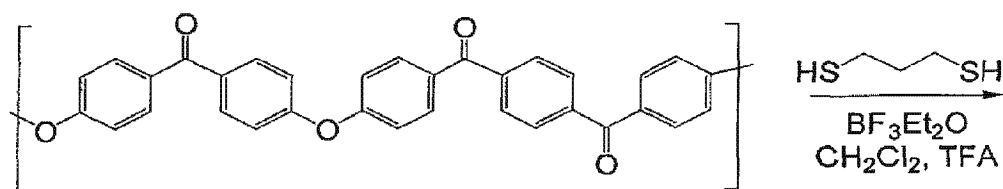
[0131] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 13 所示的痕量。下表 13 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0132] 该聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2908 (C-H), 1594 (C-C), 1495 (C-C), 1242 (C-O-C), 1173 (C-H), δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 1.98 (4H, br, H_g), 2.75 (8H, br, H_f), 6.96 (4H, m, H_b), 7.62 (8H, AA' XX', H_c , H_h); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g), 29.8 (C_f), 62.3 (C_e), 119.0 (C_f), 129.6 (C_h), 131.2 (C_c), 137.5 (C_d), 142.5 (C_g), 156.6 (C_a)。表 13- 来自 PEKK DSM 和 EDT 的聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

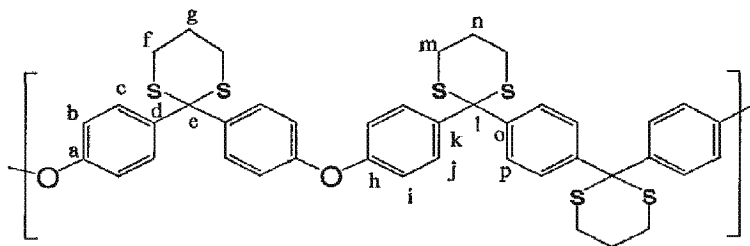
	RI	LS
M_n	23,000	15,500
M_w	57,700	35,000
PDI	2.51	2.26

[0133] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例 14-PEKEKK 和 1,3-丙二硫醇(PDT)

[0134] 在实施例 14 中,PEKEKK 的硫缩醛化是使用 1,3-丙二硫醇(PDT) 根据反应(16)来进行的:



反应 16



[0135] 在氮气氛围下,将大约 0.561g (大约 5.95mmol) 的 PDT 加入到大约 0.496g 的 PEKEKK 在大约 20mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和大约 2mL 三氟乙酸 (TFA) 中的搅拌的溶液中。在该 PDT 加入之后,加入大约 0.426g (大约 3.00mmol) 三氟化硼二乙醚配合物 ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$)。将溶液在室温搅拌大约 18 小时,在此期间,该溶液形成了深红颜色。将该溶液然后倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤 所形成的溶液来回收聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的白色纤维。回收了大约 0.718g 的聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛),产率是大约 99%。

[0136] 该聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了图 14 所示的痕量。下表 14 汇总了折射率和光散射测量二者所测量的 M_n , M_w 和 PDI 值。

[0137] 该聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征产生了下面的结果： $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2908 (C-H), 1594 (C-C), 1494 (C-C), 1240 (C-O-C), 1172 (C-H), δ_{H} (250MHz, CDCl_3) 1.99 (6H, br, H_g , H_n), 2.77 (12H, m, H_f , H_m), 7.06 (8H, m, H_b , H_i), 7.61 (12H, m, H_c , H_j , H_p) ; δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3) 24.8 (C_g , C_n), 29.8 (C_f , C_m), 62.3 (C_e , C_i), 119.0 (C_b , C_j), 129.6 (C_p), 131.3 (C_c) 137.9 (C_d), 142.5 (C_h), 156.5 (C_a)。表 14- 来自 PEKEKK 和 PDT 的聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)的 GPC 表征

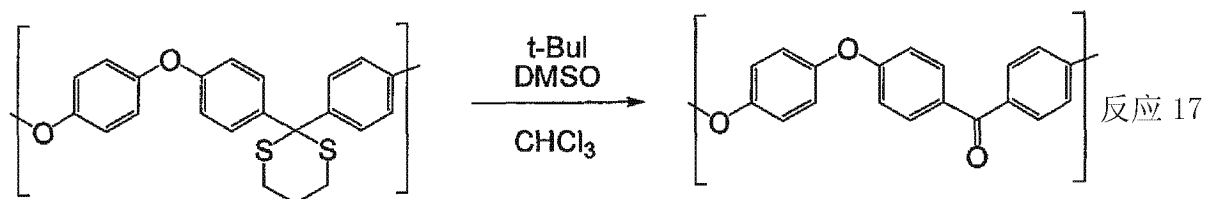
	RI	LS
M_n	37, 100	17, 500
M_w	71, 500	42, 300
PDI	1.93	2.42

[0138] 这些数据证明了起始材料的羰基基团已经被除去,并且已经形成了硫缩醛:聚(醚二硫缩醛醚二硫缩醛二硫缩醛)。实施例-PEEK 的硫缩醛衍生物的脱保护

[0139] 在下面的实施例中,对 PEEK 的硫缩醛衍生物:聚(醚醚硫缩醛)或者 PEET 进行脱保护,来恢复该 PEEK 材料。用来形成该硫缩醛衍生物的原始的 PEEK Avecia 的 GPC 是在苯酚和 1,2,4-三氯苯的混合物中,在大约 115°C 进行的。分子量是比照聚苯乙烯标准物来测量的,固有粘度是在大约 25°C 的 98% 的浓硫酸中测量的。

[0140] 该 PEEK Avecia 是作为具有近似于下面的特征白色粉末来提供的: $T_g = 142^\circ\text{C}$, $T_c = 166$, $T_m = 344^\circ\text{C}$, $M_n = 31100$, $M_w = 78100$, $\text{PDI} = 2.5$; $\eta_{\text{inh}} = 0.82$, δ_{H} (250MHz, CDCl_3 +TFA 6 : 1) ; 7.13 (4H, AA' XX'), 7.20 (4H, s), 7.84 (4H, AA' XX'); δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3 +TFA 6 : 1) 117.4, 122.6, 130.4, 130.9, 133.9, 152.2, 163.5, 200.0。实施例 15-用 1,3-丙二硫醇保护的 PEEK Avecia

[0141] 在实施例 15 中,对用 1,3- 丙二硫醇 (FP4-95) 保护的 PEEK Avecia 溶液进行脱保护反应 (反应 17),来回收 PEEK Avecia。



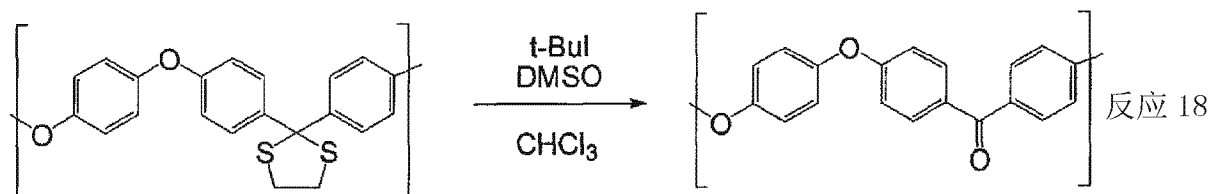
[0142] 将温度为大约 70℃ 的大约 0.926g (大约 5.03mmol) 的 2- 碘 -2- 甲基丙烷 (也称作叔丁基碘或者 t-Bul) 和大约 0.781g (大约 10.00mmol) 二甲基亚砷 (DMSO) 的混合物加入到用大约 0.189g 的 1,3- 丙二硫醇 FP4-95 保护的 PEEK Avecia 在大约 20mL 的氯仿 (CHCl_3) 中的溶液中。在回流大约 48 小时之后,将该混合物放置冷却到室温左右,并倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤回收大约 0.142g 的聚(醚醚酮)的灰色粉末,其代表了大约 99% 的产率。

[0143] 所回收的 PEEK 被发现具有大约下面的性能: $T_g = 143^\circ\text{C}$, $T_c = 176$, $T_m = 334^\circ\text{C}$, $M_n = 30300$, $M_w = 77900$, $\text{PDI} = 2.6$; $\eta_{\text{inh}} = 0.82$, δ_{H} (250MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6 : 1) ; 7.13 (4H, AA' XX'), 7.20 (4H, s), 7.84 (4H, AA' XX'); δ_{C} (62.5MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$ 6 : 1) 117.4, 122.6, 130.4, 130.9, 133.9, 152.2, 163.5, 200.0。

[0144] 这些数据证明了所回收的脱保护的 PEET 化合物与起始 PEEK 基本上相同。明显的,应当指出的是所回收的材料在硫酸中的固有粘度与起始 PEEK 的完全相同,都是 0.82。这个结果表明可以通过硫缩醛化来实现 PAEK 的增溶,而基本上没有链降解,因此这提供一种工具,用于通过 GPC 来分析这些通常难以增溶的聚合物。

[0145] 为了进一步验证这个结论,在起始 PEEK 和再生 PEEK 上进行 GPC 分析,图 15 表示了每个在大约 40℃ 的 THF 中所测量的分子量分布。该曲线清楚的表明作为硫缩醛化的结果,在摩尔质量分布中基本上没有变化。聚苯乙烯被用作标准物,并且显示 M_n 是大约 27500, M_w 是大约 48600。这个分子量范围与前面测量的类似固有粘度的 PEEK 样品的该范围一致,该前面的测量是使用 PEEK 的高温 GPC 在作为溶剂的苯酚 / 三氯苯中进行。 实施例 16- 用 1, 2- 乙二硫醇保护的 PEEK Avecia

[0146] 在实施例 16 中,对用 1,2- 乙二硫醇 (FP4-34) 保护的 PEEK Avecia 溶液进行脱保护反应 (反应 18),来回收 PEEK Avecia。



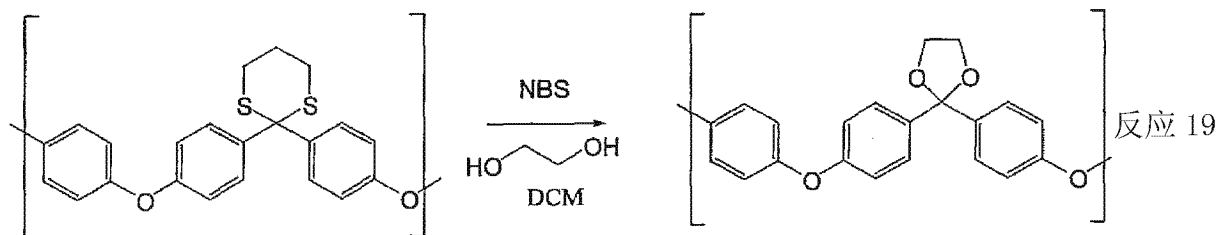
[0147] 将大约 0.463g (大约 2.52mmol) 的 2- 碘 -2- 甲基丙烷和大约 0.396g (5.07mmol) 二甲基亚砷 (DMSO) 的混合物加入到用大约 0.091g 的 1,2- 乙二硫醇保护的 PEEK Avecia 在大约 20mL 的氯仿 (CHCl_3) 中的溶液中。在回流大约 50 小时之后,将该混合物放置冷却到室温左右,并倾倒入大约 100mL 冷甲醇中。过滤回收大约 0.069g 的聚(醚醚酮)的灰色粉末,其代表了大约 96% 的产率。

[0148] 所回收的 PEEK 被发现具有大概下面的性能: $T_m = 341^\circ\text{C}$, $\eta_{\text{inh}} = 0.82$,

δ_{H} (250MHz, CDCl_3 +TFA 6 : 1) ;7.13 (4H, AA' XX'), 7.20 (4H, s), 7.84 (4H, AA' XX');
 δ_{C} (62.5MHz, CDCl_3 +TFA 6 : 1) 117.4, 122.6, 130.4, 130.9, 133.9, 152.2, 163.5, 200.0。

[0149] 这些数据证明了所回收的脱保护的 PEET 化合物与起始 PEEK 基本上相同。明显的, 应当指出的是所回收的材料在硫酸中的固有粘度与起始 PEEK 的完全相同, 都是 0.82。这个结果表明可以通过硫缩醛化来实现 PAEK 的增溶, 而基本上没有链降解, 因此这提供一种工具, 用于通过 GPC 来分析这些通常难以增溶的聚合物。 实施例 17- 硫缩醛 PEEK 向缩醛 PEEK 的转化

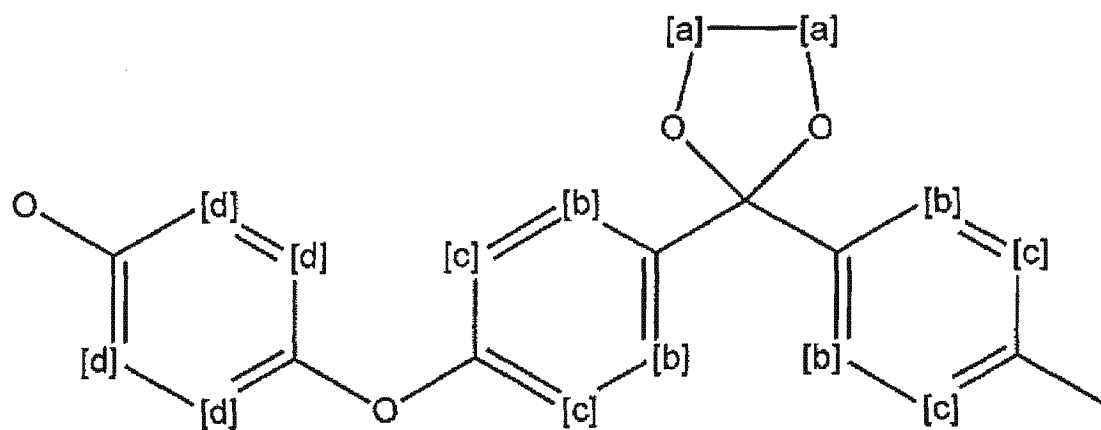
[0150] 在实施例 17 中, 将用 1,3 丙二硫醇保护的 AVECIA 的 PEEK 的溶液与乙二醇进行保护性基团交换反应 (反应 19)。



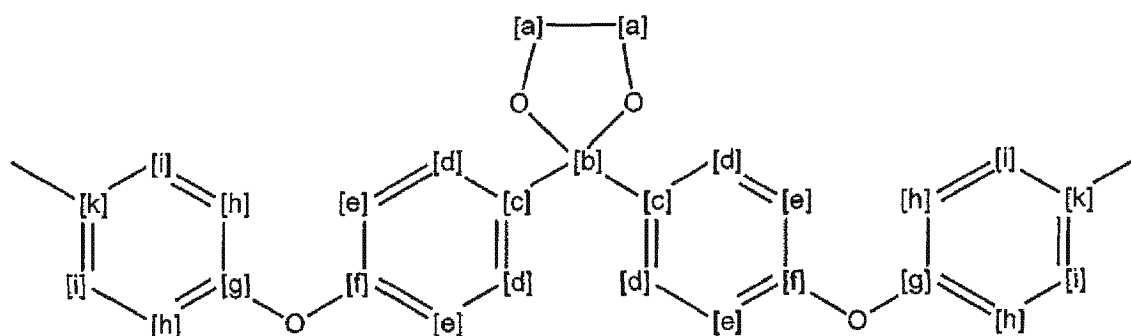
[0151] 将 1.878g (4.962mmol) 的 PEEK 1,3-二噻烷加入到 150ml 的 DCM 中, 并强力搅拌, 直到全部的固体溶解。形成一种粉红色 / 淡紫色溶液。

[0152] 向该溶液中加入 1.78ml (29.77mmol) 的乙二醇 (6 倍过量), 随后立即逐滴加入 1.237g (6.947mmol) 的 NBS。该 NBS (细微粉末形式) 非常缓慢的加入 (每 5-10 秒几粒), 以使得加入在 10-15 分钟内完成。通过 NBS 的加入, 该溶液逐渐变成更深的淡紫色 / 紫色。然后将该溶液搅拌另外 5-7 分钟, 直到全部的 NBS 溶解。该时间取决于最终可观察到的向橙色 / 褐色 / 绿色的颜色变化。

[0153] 将该溶液然后倾倒入 450ml 搅拌的甲醇中, 在过滤之前, 将白色沉淀物搅拌 20 分钟。滤出液然后用另外的 400ml 甲醇清洗, 并且在过滤之前, 搅拌另外 20 分钟, 放置一整夜来空气干燥。产率是 90-97%, 硫缩醛向缩醛的转化率是 60% 到 93%。剩余的硫缩醛基团已经被转化回酮基。



(隐蔽 500MHz@25°C, CDCl_3) δ_{H} 4.06 (4H, s, Ha) 6.95 (4H, AA' XX', Hc), 7.05 (4H, s, Hd)。7.46 (4H, AA' XX', Hb)。



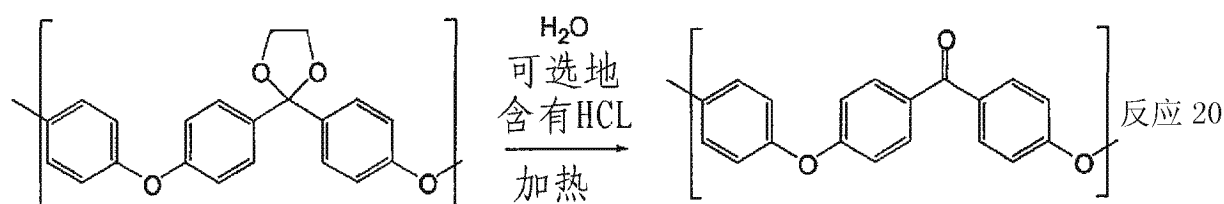
(Lambda76. 6MHz@25 °C, CDCl₃) δ 65 (Ca), 109. 2 (Cb), 117 (Ce), 118 (Ch), 121. 5 (Cd), 128. 5 (Ci), 132. 3 (Ck), 138 (Cc), 153 (Cf), 157 (Cg)。

[0154] 当使用 5 重量%固体构成时,发现该缩醛保护程度为 60-93%的缩醛保护的 PEEK 在溶剂例如 THF 和 DCM 中具有 83-92%可溶性分数。将该缩醛保护的 PEEK 样品以 30 和 40 重量%的聚合物浓度溶解在 THF 溶剂中,并且在一定的频率范围内在室温测量它们的粘度。两种样品都表现出剪切稀化的行为,并且在 1Hz 分别具有 53500 和 1208000cP 的粘度,在 10Hz 分别具有 14500 和 277000cP 的粘度。

[0155] 还收集了该乙二醇缩醛保护的 PEEK 在空气和氮气二者中的热重分析。该样品在空气中在 270°C -326°C 的温度范围开始失重,并且在大约 430-440°C 结束失重。在这个温度左右,PEEK 本身降解,因此不能规定一个保护性基团除去的准确温度。在该脱保护中总重量损失(其还包含了聚合物降解的一些元素)对于 80%缩醛保护的 PEEK 来说是大约 11.17%,并且理论上的脱保护重量损失是 10.6%。对于 89%缩醛保护的 PEEK 来说,该重量损失是 17.14%,并且理论上的脱保护重量损失是 11.8%。在氮气中最终的重量损失值分别近似在 10.61%和 17.14%,但是重量损失开始的温度和重量损失结束的温度增加到开始温度是 308-347°C,质量损失结束的温度是 448-456°C。

[0156] 在该缩醛保护的样品上进行的 TGA MS 显示聚合物如预期那样进行了脱保护,并且该缩醛保护的 PEEK 失去了醛。 实施例 18- 通过使用水或者酸化的水来脱保护缩醛保护的聚合物

[0157] 实施例 18 描述乙二醇缩醛保护的 PEEK 通过与水或者酸化的水进行反应来脱保护(反应 20)。



[0158] 将 1g (3.01mmol) 的乙二醇缩醛保护的 PEEK 加入到 5ml 的水、带有 1% HCl 或者浓 HCl 的水中的一个中。然后将其在微波 消解设备中加热到 160°C 保持 15 分钟。加热后,然后过滤该固体,水洗,干燥,然后通过 ¹H NMR, ¹³C NMR, DSC, 溶液粘度和 GPC 进行分析。对该脱保护样品进行的 NMR 表明微波脱保护完成的很充分。在 160°C 和 15 分钟内,所述的浓酸和 1% 酸溶液二者都完全对样品进行了脱保护,而水仅仅脱保护了大约 87% 的样品。在 110°C 的更低温度,也观察到该含酸的 PEEK 样品完全被脱保护。

[0159] 全部的脱保护样品表现出具有下面信号的光谱。仅仅用水在 160°C 脱保护的样品在 ¹³C NMR 光谱中还在 ~ 64ppm 表现出一个峰,其可能指示着与保护性基团相关的少量

的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 官能度。类似的信号在 ^1H NMR 光谱中没有观察到。 δ_c (75.6MHz, CD_2Cl_2 + 甲烷磺酸) 118, 123, 124, 139, 151.5, 168.5, 200.0。 DSC 分析表示在下表中：

	冷却			加热		
	结晶开始	峰值	标准化积分	熔融开始	熔融峰	标准化积分
脱保护方法	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(J/g)			(J/g)
水	290	281	49	326	343	56
1% HCl	296	287	53	329	343	59
浓 HCl	292	279	51	319	339	48
未改性 PEEK	304	294	53	331	344	63

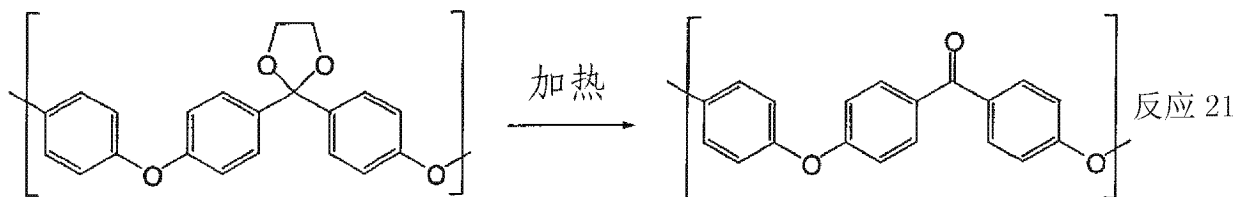
[0160] 该数据显示在脱保护的 PEEK 聚合物和未改性的聚合物之间没有明显差异。GPC 分析表示在下表中：

脱保护方法	Mw	Mn	Mw/Mn
水	63462	24057	2.64
1% HCl	64547	24905	2.59
浓 HCl	62521	24495	2.55
未改性 PEEK	62013	20698	3

[0161] 该数据表明一些低分子量聚合物已经在加工过程中被洗掉,但是没有表明在脱保护之后聚合物有任何显著的降解。聚合物在硫酸中的固有粘度表示如下。

脱保护方法	固有粘度 (dL/g)
1% HCl	0.7
浓 HCl	0.68
未改性 PEEK	0.63

[0162] 该数据显示在通过保护-脱保护循环之后,脱保护样品没有降解,并且具有比初始的、未改性的 PEEK 稍高的粘度。 实施例 19- 通过施加热来脱保护缩醛保护的聚合物在实施例 19 中,单独使用热来对缩醛保护的聚合物进行脱保护 (反应 21)。



[0163] 制备少量的 (大约 10mg) 缩醛保护的 PEEK 聚合物样品,来用于 DSC 分析。将样品

以 20℃ /min 的速度从室温加热到 420℃。然后在这个温度保持 10 分钟,随后冷却回室温。然后将该样品溶解在甲烷磺酸和二氯甲烷中,并且通过 NMR 光谱法进行分析。

[0164] 该样品显示出所预期的常规 PEEK 聚合物以及其他可溶性杂质的峰,但是没有证据表明存在着残留的缩醛桥键。该样品还包括一些被认为是降解的聚合物的不溶性黑色材料。

[0165] 虽然前述的说明书已经显示、描述和指出了本发明的基本的新颖特征,但是应当理解本领域技术人员能够对所示设备的细节及其用途进行不同的删减、置换和变化,而不脱离本发明的范围。因此,本发明的范围不应当局限于前述的讨论,而是应当通过附加的权利要求来界定。

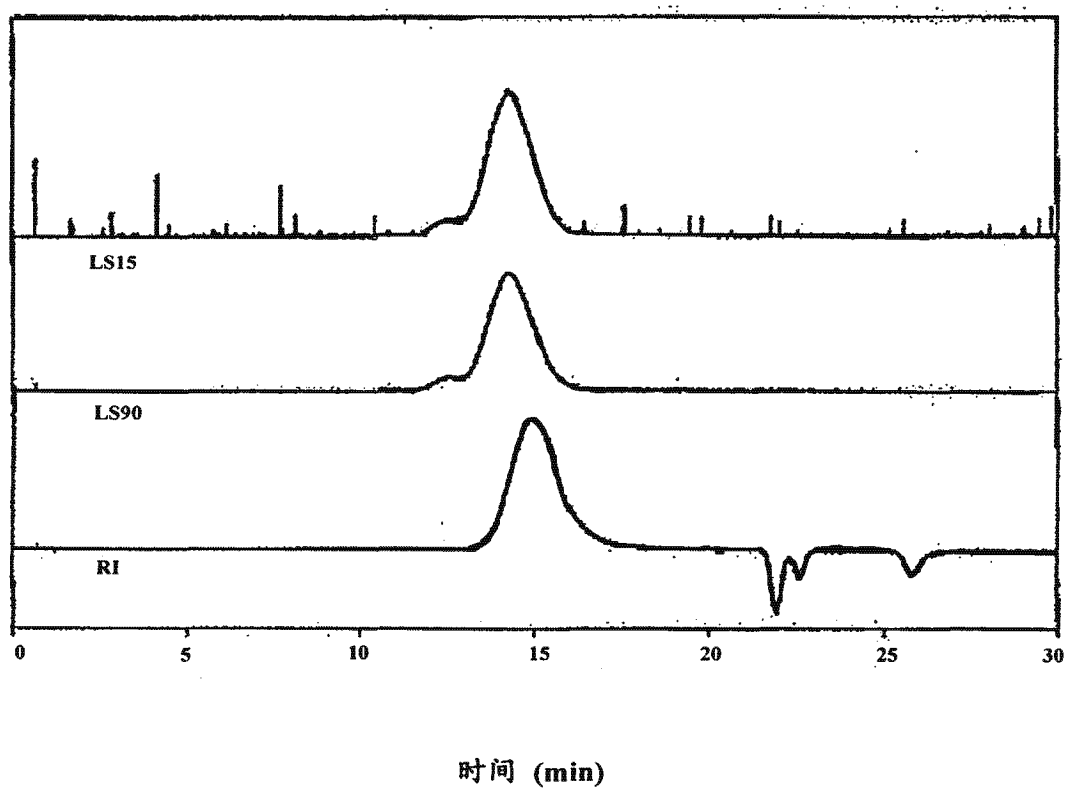


图 1

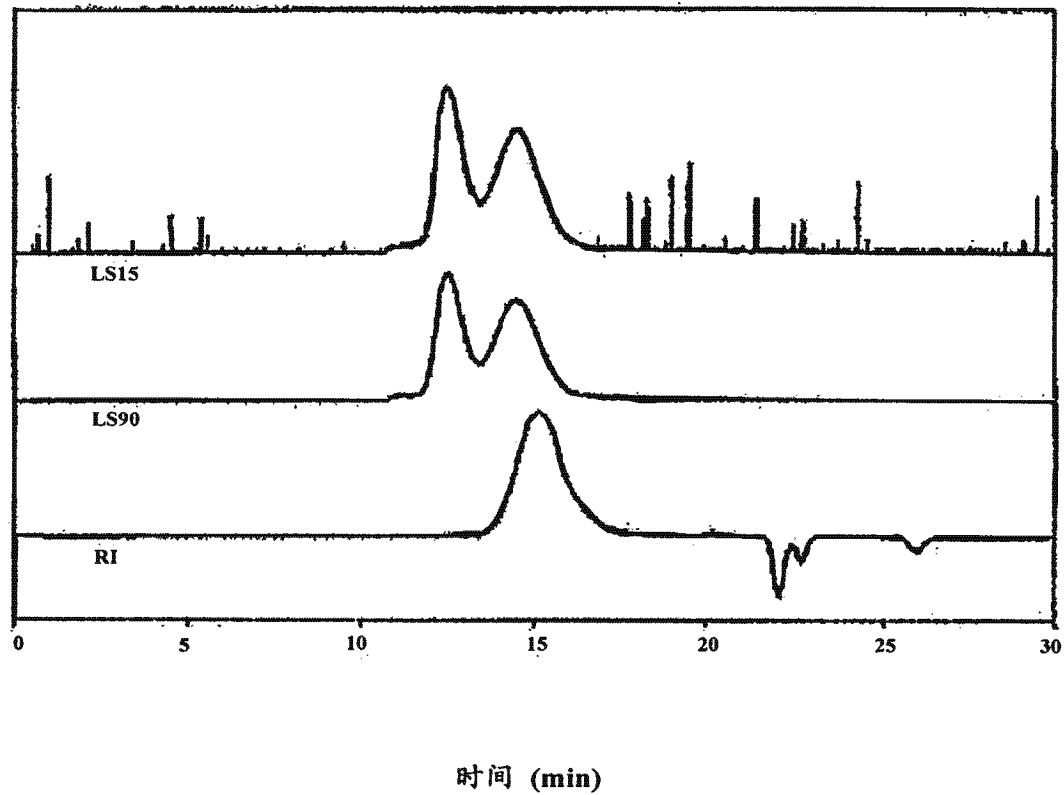


图 2

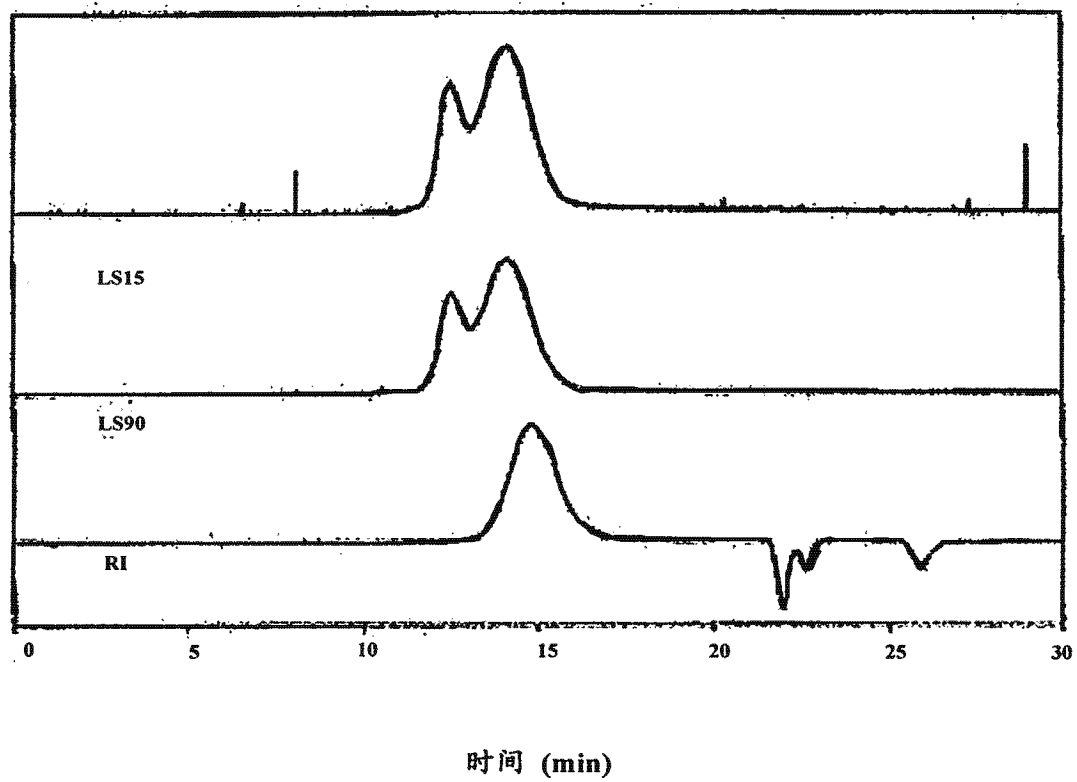


图 3

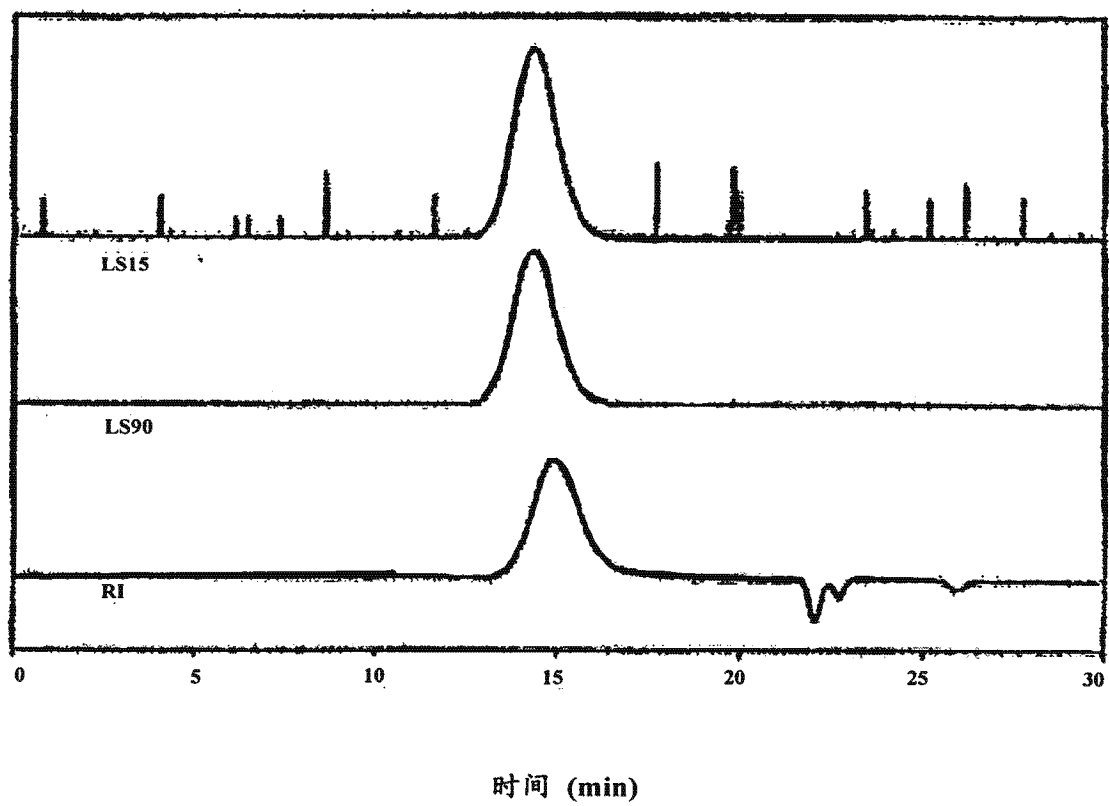


图 4

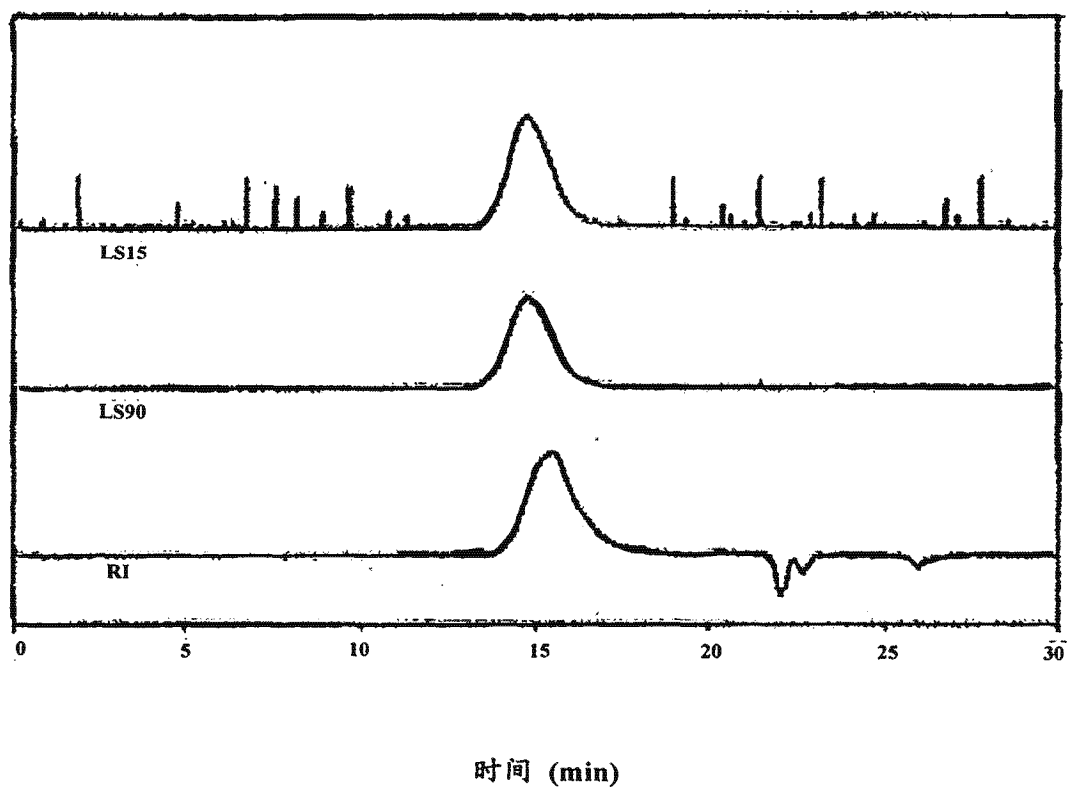


图 5

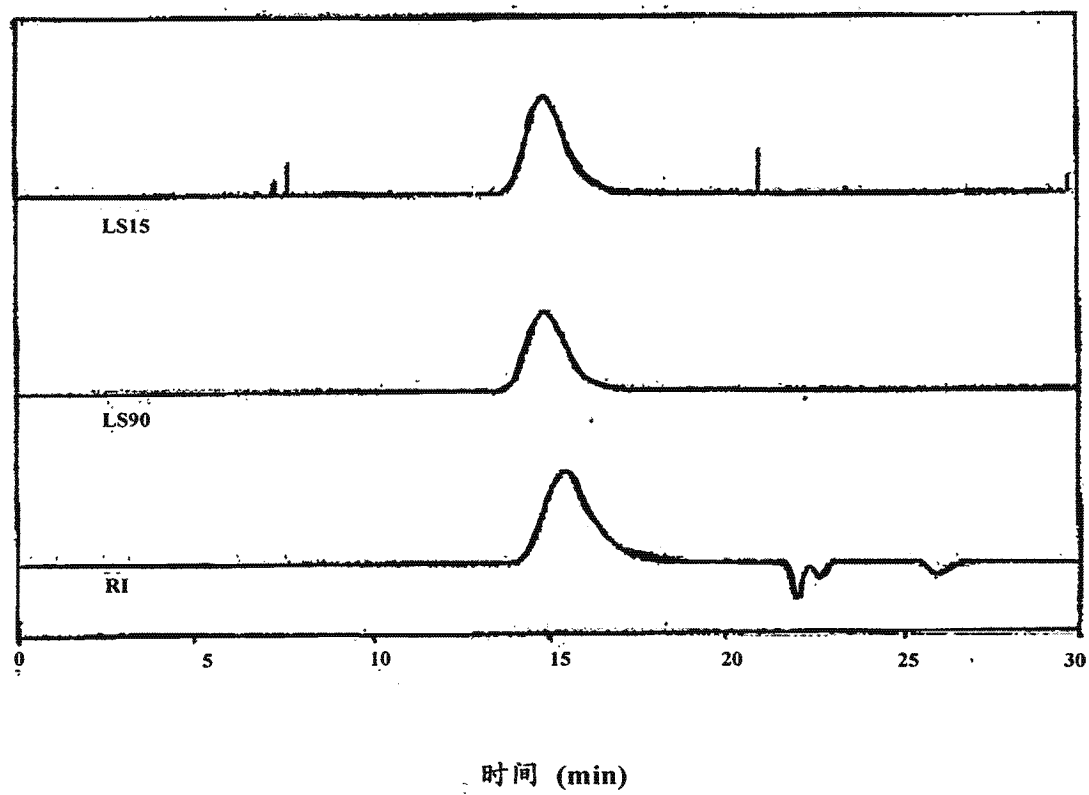


图 6

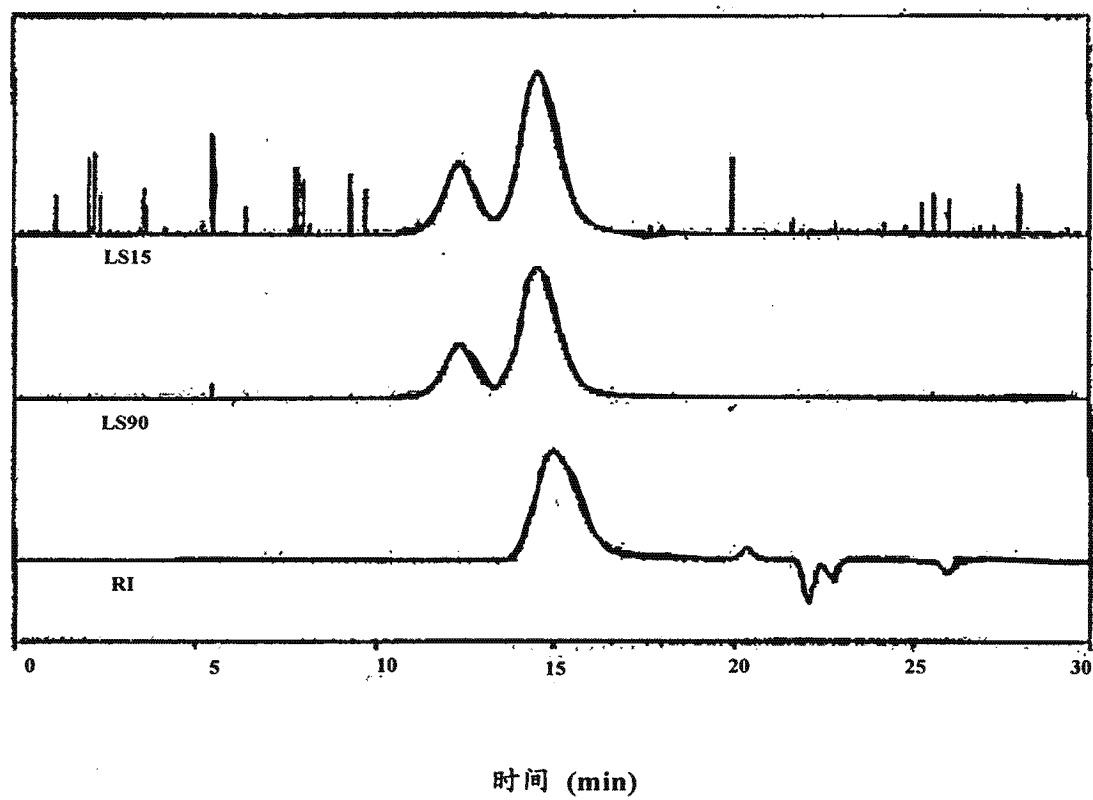


图 7

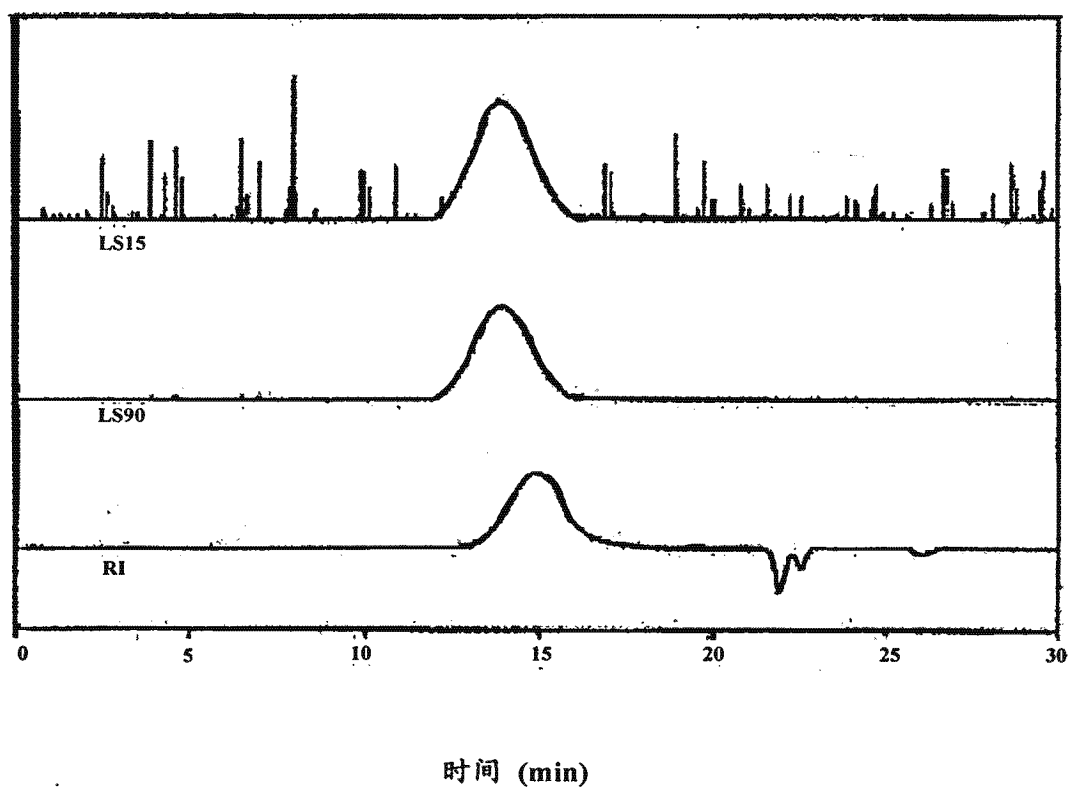


图 8

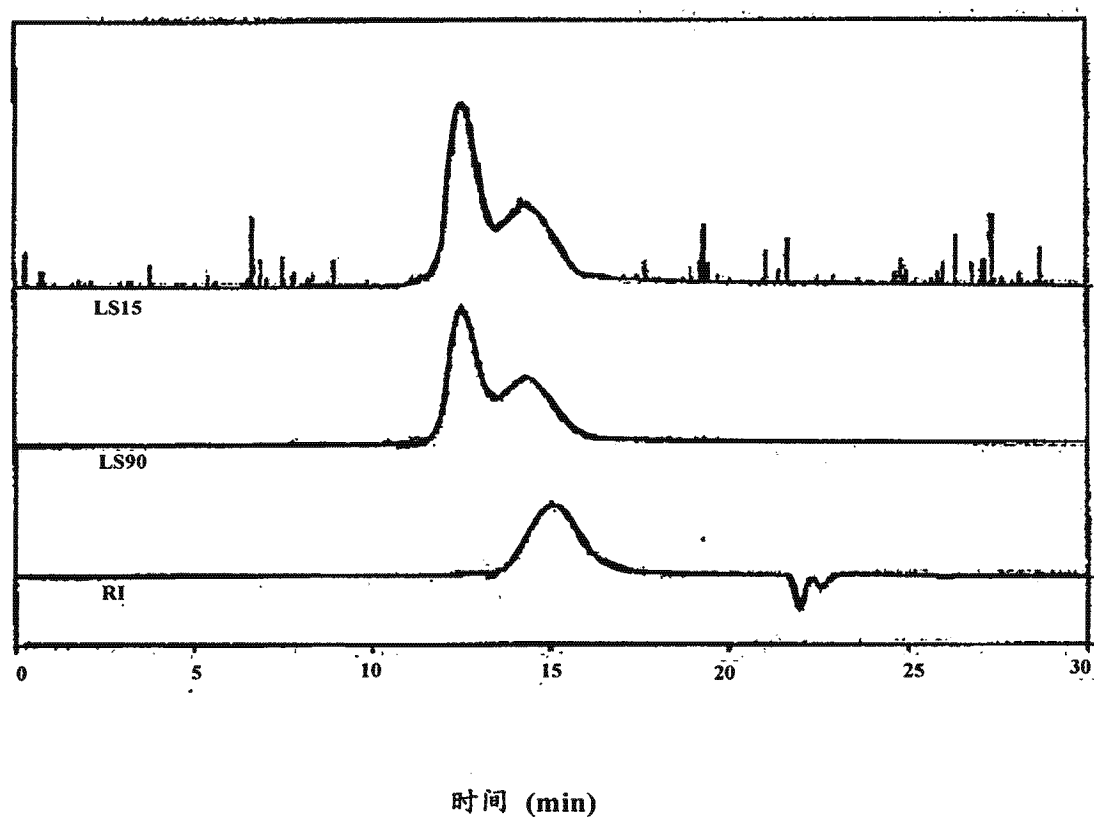


图 9

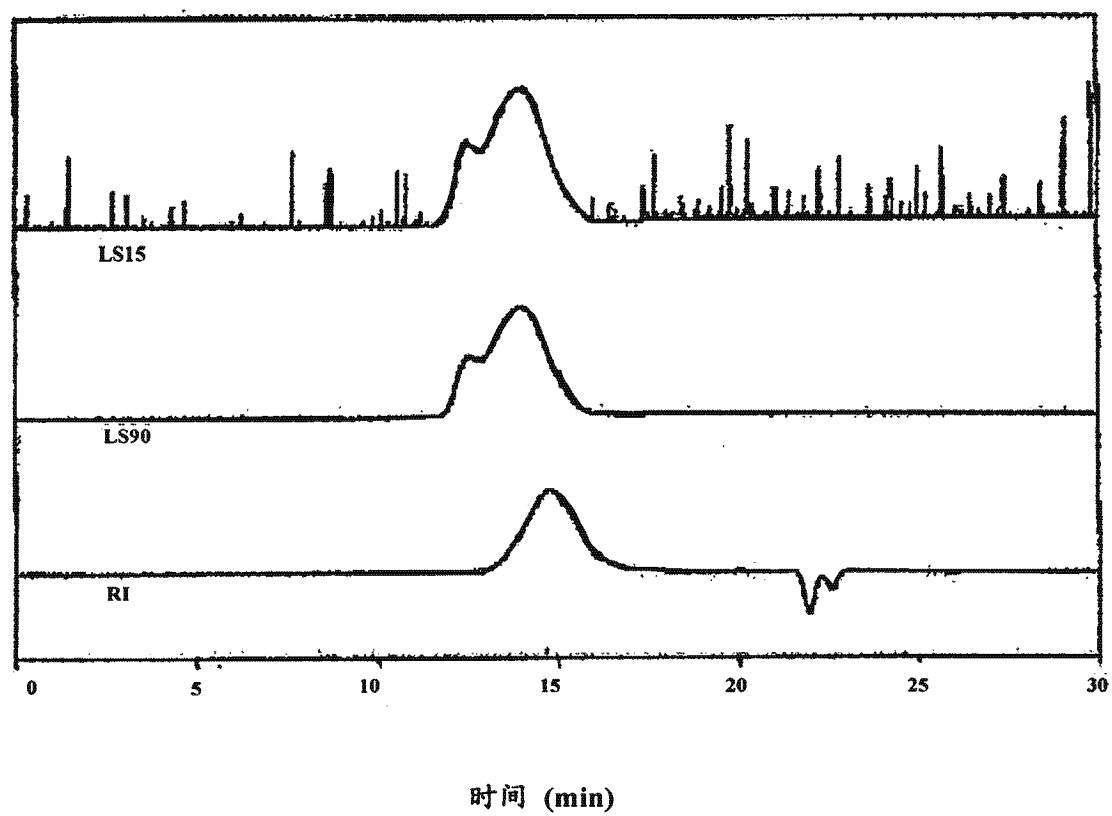


图 10

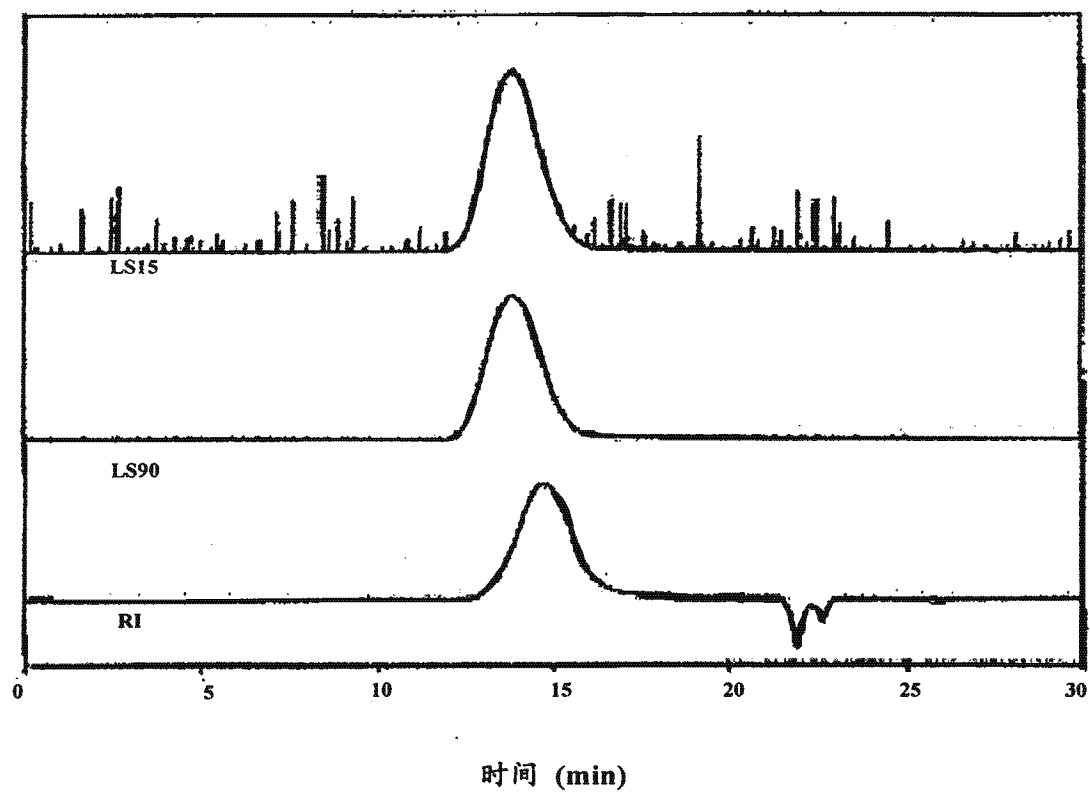


图 11

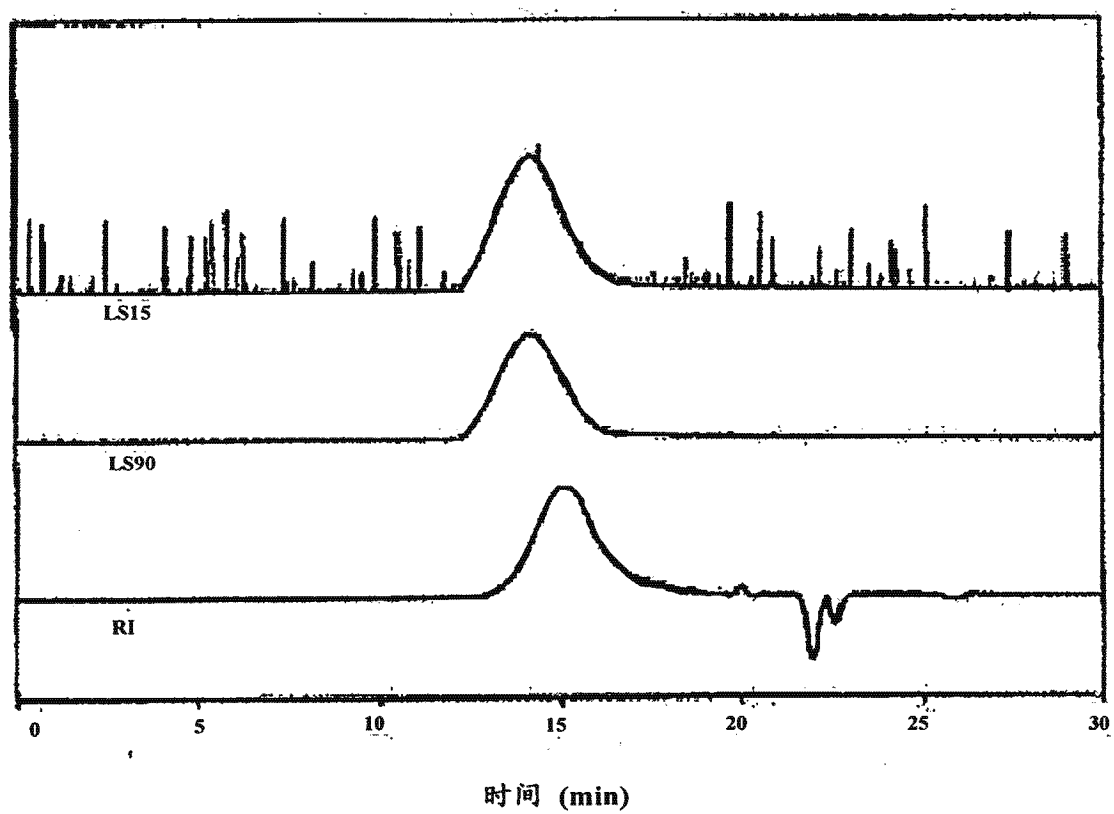


图 12

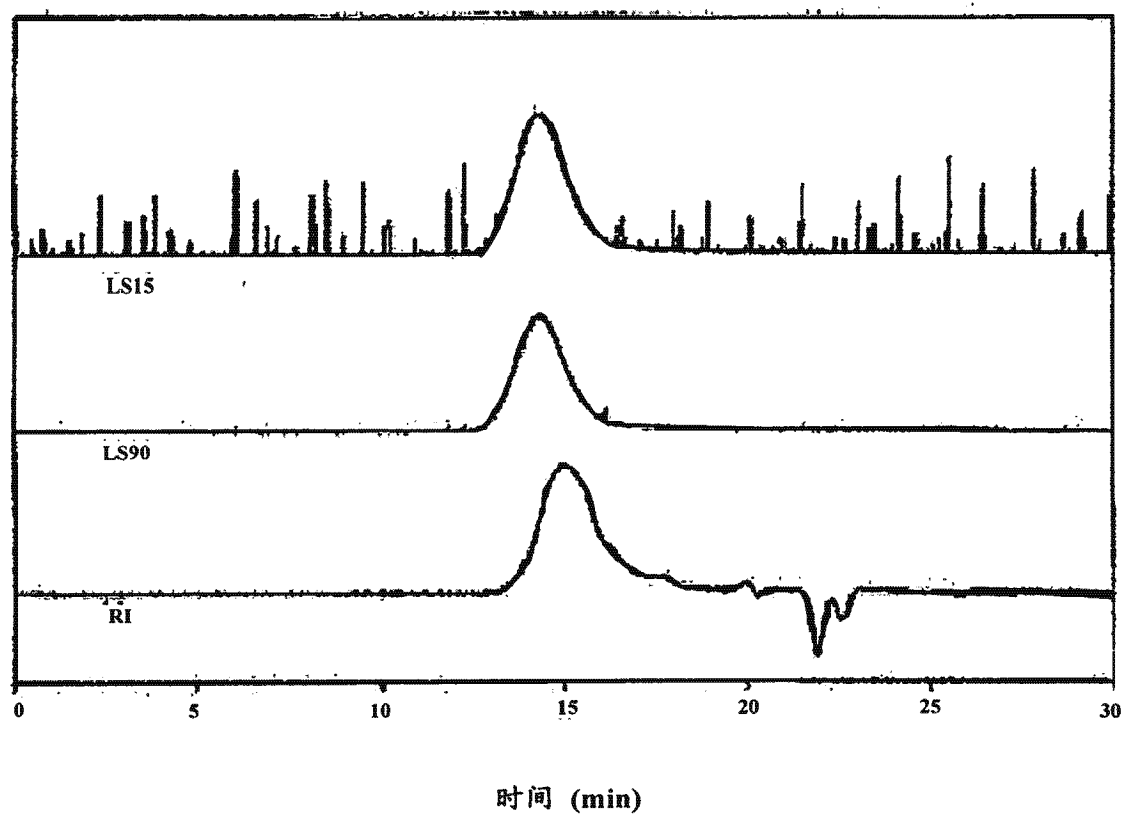


图 13

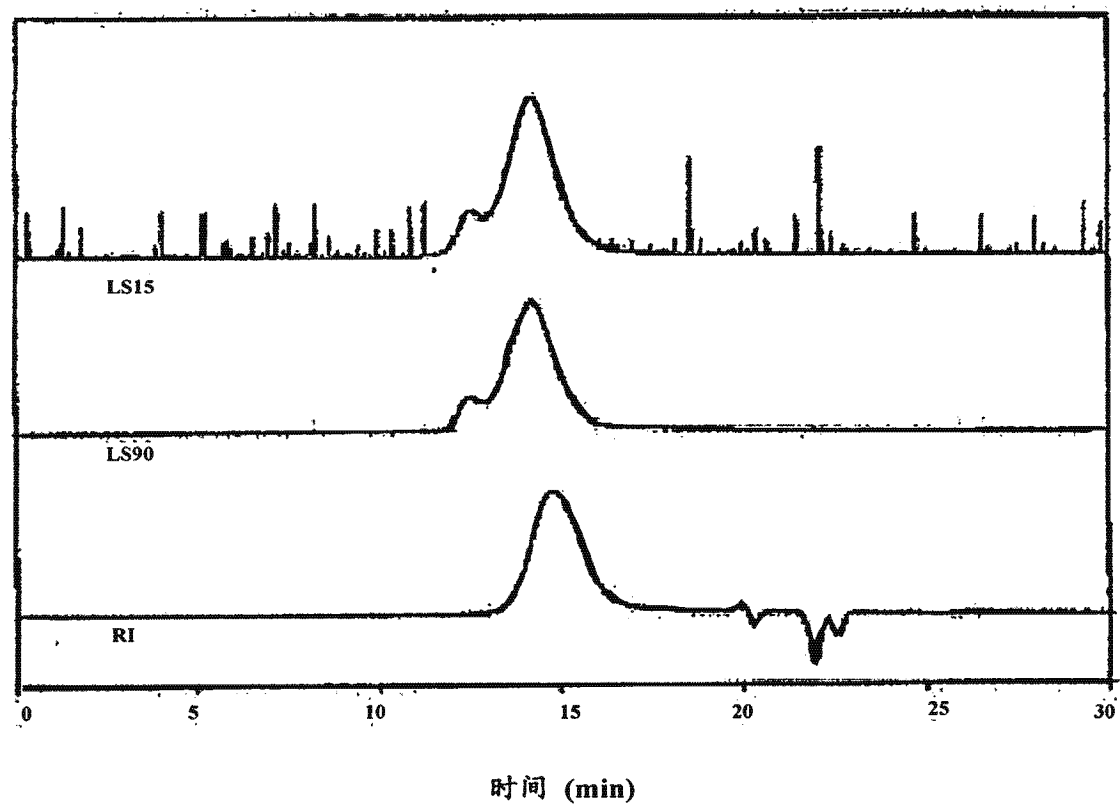


图 14

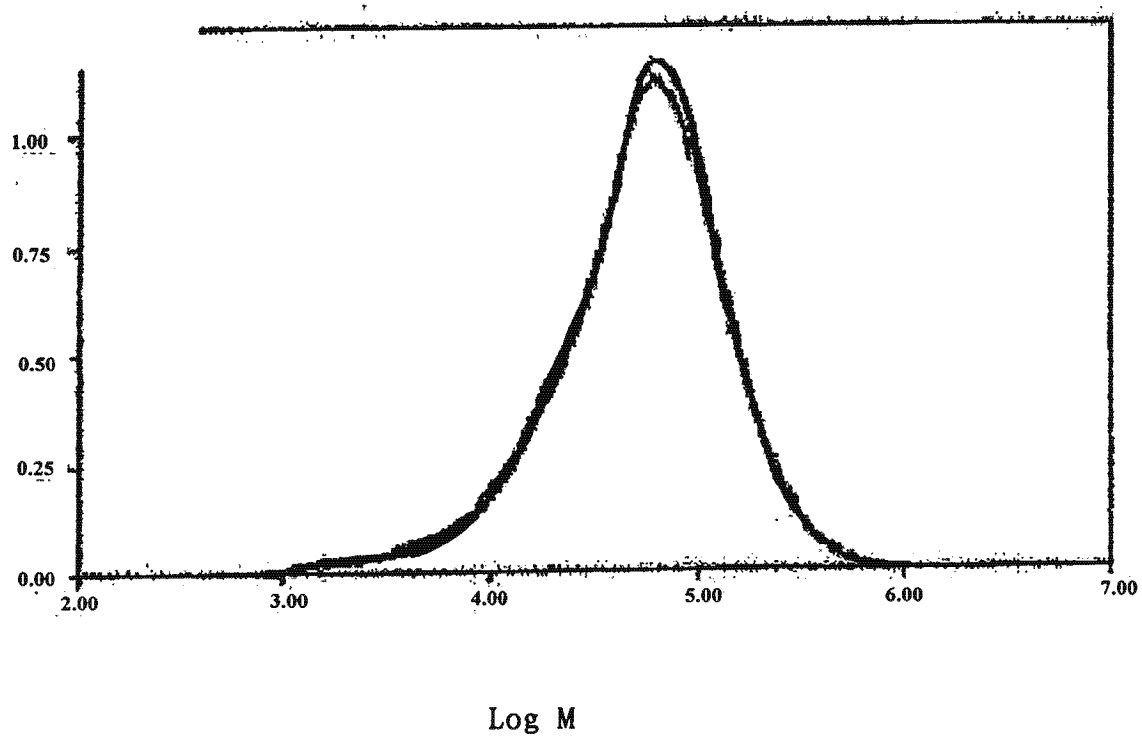


图 15