(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106574046 B
(45)授权公告日 2022.02.08

(21)申请号 201580040353.7
(22)申请日 2015.07.29
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106574046 A
(43)申请公布日 2017.04.19
(30)优先权数据
1413489.4 2014.07.30 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2015/052187 2015.07.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/016643 EN 2016.02.04

(73)专利权人 威格斯制造有限公司
地址 英国兰开夏郡
(72)发明人 亚当·卓别林 卡罗·卡普拉
(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224
代理人 刘培培

(51)Int.Cl.
C08G 65/40(2006.01)
C08L 71/00(2006.01)
(56)对比文件
US 4942216 ,1990.07.17
EP 0184458 B1,1989.10.18
审查员 张嘉慧

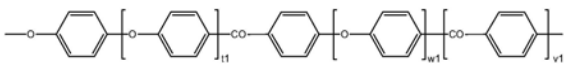
权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

聚合材料

(57)摘要

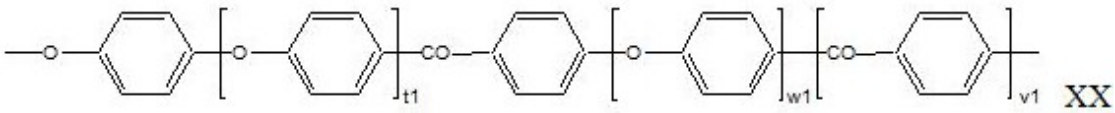
一种掺合物,其包含:(i)聚合材料(A),其具有下式的重复单元-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-I和下式的重复单元-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-II其中Ph表示亚苯基部分;以及(ii)聚合材料(B),其具有式(XX)的重复单元



其中t1和w1独立地表示0或1并且v1表示0、1或2。

CN 106574046 B

1.一种提高具有式(XX)重复单元的聚合材料(B)的断裂韧度的方法，



其中t1=1、v1=0并且w1=0,所述方法包含：

(a)选择聚合材料(B)；

(b)选择聚合物(A),其具有下式的重复单元

-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分;以及

(c)将聚合材料(A)与聚合材料(B)掺合，

其中,式I重复单元中的亚苯基部分的数量的至少99%具有与其键合的部分的1,4键,式II重复单元中的亚苯基部分的数量的至少99%具有与其键合的部分的1,4键；

其中,在聚合材料(A)中,所述重复单元I和II的相对摩尔比例I:II为65:35到75:25。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合材料(A)具有至少15%的结晶度;并且所述聚合材料(B)具有至少30%的结晶度。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中,在步骤(c)之后,所述掺合物具有至少30%的结晶度。

4.聚合材料(A)的用途,其用于提高聚合材料(B)的断裂韧度,其中,(i)所述聚合材料(A)具有下式的重复单元

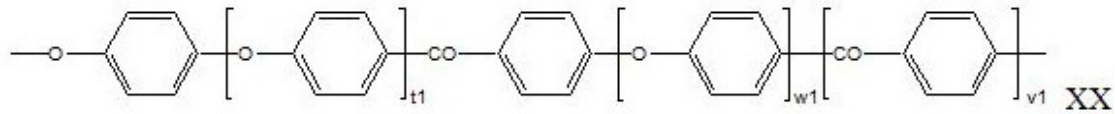
-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分;以及

(ii)所述聚合材料(B)具有式(XX)的重复单元



其中t1=1、v1=0并且w1=0，

其中,式I重复单元中的亚苯基部分的数量的至少99%具有与其键合的部分的1,4键,式II重复单元中的亚苯基部分的数量的至少99%具有与其键合的部分的1,4键；

其中,在聚合材料(A)中,所述重复单元I和II的相对摩尔比例I:II为65:35到75:25。

聚合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合材料，并且尤其，但非排他性地，涉及包含聚芳基醚酮，例如聚醚醚酮(PEEK)的掺合物。

背景技术

[0002] PEEK是极熟知的高性能热塑性聚合物。其具有极佳耐机械性和耐化学性特性。举例来说，其具有高断裂韧度和高水平结晶度。然而，对于一些应用来说，需要提供具有提高的断裂韧度同时又保持高水平结晶度的材料。本发明的一个目的为解决此问题。

发明内容

[0003] 根据本发明的第一方面，提供一种掺合物，其包含：

[0004] (i)聚合材料(A)，其具有下式的重复单元

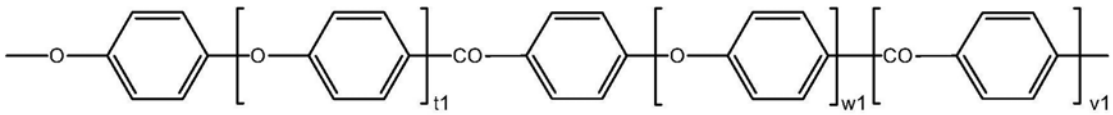
[0005] -O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

[0006] 和下式的重复单元

[0007] -O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

[0008] 其中Ph表示亚苯基部分；以及

[0009] (ii)聚合材料(B)，其具有式(XX)的重复单元

[0010] 

[0011] 其中t1和w1独立地表示0或1并且v1表示0、1或2。

[0012] 有利的是，发现掺合物展现高断裂韧度以及高结晶度。此外，有利的是，熔融温度(Tm)低于聚合材料(B)；玻璃化转变温度(Tg)高于聚合材料(B)并且结晶温度(Tc)低于聚合材料(B)。

[0013] 所述聚合材料(A)优选半结晶体。技术人员可以容易评估聚合物是否是半结晶体，例如通过广角X射线衍射(也称为广角X射线散射或WAXS)或通过差示扫描热量测定(Differential Scanning Calorimetry;DSC)评估。

[0014] 在聚合材料(A)中，所述重复单元I和II的相对摩尔比例I:II优选为50:50到95:5，更优选为60:40到95:5，最优选为65:35到95:5，例如75:25。

[0015] 优选地，在所述聚合材料(A)中，以下关系式适用：

[0016] $\log_{10}(X\%) > 1.50 - 0.26MV$；

[0017] 其中X％是指如实例4中所描述测量的结晶度％并且MV是指在340℃下如实例3中所描述测量的熔融粘度。

[0018] 每个重复单元I和II中的亚苯基部分(Ph)可以独立地具有1,4-对位键(相对于其键结的原子)或1,3-间位键。当亚苯基部分包括1,3-键时，部分将在聚合物的非晶相中。结晶相将包括具有1,4-键的亚苯基部分。在许多应用中，聚合材料(C)优选高度结晶体，并且

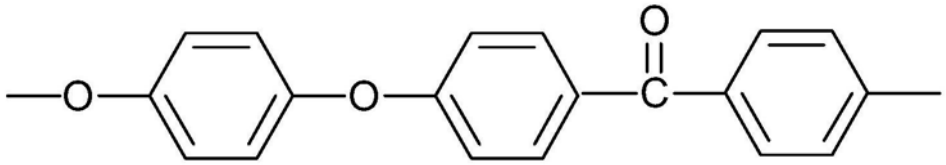
因此聚合材料(C)优选地包括高含量的具有1,4-键的亚苯基部分。

[0019] 在一个优选实施例中,式I重复单元中的亚苯基部分(Ph)的数量的至少95%,优选至少99%具有与其键结的部分的1,4-键。特别优选地,式I重复单元中的每个亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

[0020] 在一个优选实施例中,式II重复单元中的亚苯基部分(Ph)的数量的至少95%,优选至少99%具有与其键结的部分的1,4-键。特别优选地,式II重复单元中的每个亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

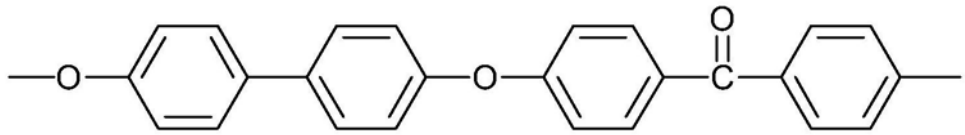
[0021] 优选地,式I重复单元中的亚苯基部分是未经取代的。优选地,式II重复单元中的亚苯基部分是未经取代的。

[0022] 所述式I重复单元适当地具有以下结构

[0023] 

III。

[0024] 式II的所述重复单元适合地具有以下结构

[0025] 

IV。

[0026] 所述聚合材料(A)可以包括至少50mol%,优选至少60mol%的式III重复单元。特别有利的聚合物可以包括至少62mol%或尤其至少64mol%的式III重复单元。所述聚合材料(A)可以包括少于90mol%,适合地82mol%或更少的式III重复单元。所述聚合材料(A)可以包括58到82mol%,优选60到80mol%,更优选62到77mol%的式III单元。

[0027] 所述聚合材料(A)可以包括至少10mol%,优选至少18mol%的式IV重复单元。所述聚合材料(A)可以包括少于42mol%,优选少于39mol%的式IV重复单元。特别有利的聚合物可以包括38mol%或更少;或36mol%或更少的式IV重复单元。所述聚合材料(A)可以包括18到42mol%,优选20到40mol%,更优选23到38mol%的式IV单元。

[0028] 所述聚合材料(A)中的式III单元与式IV单元的mol%总和适当地为至少95mol%,优选至少98mol%,更优选至少99mol%并且尤其是约100mol%。

[0029] 定义为式III单元的mol%除以式IV单元的mol%的比率可以在1.8到5.6范围内,适当地在2.3到4范围内并且优选在2.6到3.3范围内。

[0030] 所述聚合材料(A)的Tm可以是小于330℃,适合地小于320℃,优选小于310℃。在一些实施例中,Tm可以是小于306℃。Tm可以大于280℃,或大于290℃、295℃或300℃。Tm优选在300℃到310℃范围内。

[0031] 在一个优选实施例中,所述聚合材料(A)的Tg在145℃到155℃范围内,Tm在300℃到310℃范围内并且Tm与Tg之间的差在145℃到165℃范围内。

[0032] 所述聚合材料(A)可以具有如实例4中所描述测量的至少5%,优选至少10%,更优选至少15%,甚至更优选至少20%,甚至更优选至少23%的结晶度。通过WAXS测量的结晶度(如Blundell和Osborn所描述,上文)也可以是至少23%。

[0033] 所述聚合材料(A)适当地具有至少0.06kNsm^{-2}的熔融粘度(MV)(如在400℃下实例3中所描述测量),优选具有至少0.09kNsm^{-2}的MV,更优选至少0.12kNsm^{-2},尤其至少0.15kNsm^{-2}。

[0034] 所述聚合材料(B)中的结晶度水平(如实例4中所描述或通过如WAXS所描述测量)可以是至少15%,适当地至少20%,优选至少25%,并且更优选至少30%。在特别优选的实施例中,结晶度可以大于30%,更优选大于35%。结晶度水平可以是小于60%。

[0035] 所述聚合材料(B)可以具有选自重复单元XX的重复单元,其中t1=1,v1=0并且w1=0;t1=0,v1=0并且w1=0;t1=0,w1=1,v1=2;或t1=0,v1=1并且w1=0。聚合材料(B)更优选地具有其中t1=1、v1=0并且w1=0;或t1=0、v1=0并且w1=0的重复单元。聚合材料(B)更优选地具有其中t1=1、v1=0并且w1=0的重复单元。

[0036] 聚合材料(B)适当地包括至少50mol%(例如50-100mol%),优选至少60mol%(例如60-100mol%),更优选至少80mol%(例如80至100mol%)的式XX重复单元,尤其其中t1=1、v1=0并且w1=0的此类单元。

[0037] 聚合材料(B)适当地包括至少50wt%(例如50-100wt%)的式XX重复单元。

[0038] 聚合材料(B)优选地基本上由式XX重复单元组成,尤其其中t1=1、v1=0并且w1=0的此类重复单元。

[0039] 在优选实施例中,所述聚合材料(B)选自聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮醚酮酮和聚醚酮酮。在一个更优选的实施例中,所述聚合材料(B)选自聚醚酮和聚醚醚酮。在一个尤其优选的实施例中,所述聚合材料(B)是聚醚醚酮。

[0040] 所述聚合材料(B)在400℃下如实例3中所描述测量的熔融粘度(MV)优选为至少0.06kNsm^{-2},MV优选为至少0.08kNsm^{-2},更优选为至少0.085kNsm^{-2},尤其至少0.09kNsm^{-2}。所述聚合材料(B)可以具有小于1.00kNsm^{-2},适当地小于0.8kNsm^{-2}的MV。

[0041] 聚合材料(A)的MV与聚合材料(B)的MV(两者都在400℃下如实例3中所描述测量)之间的差优选小于0.3kNsm^{-2},更优选小于0.15kNsm^{-2}。

[0042] 包含聚合材料(A)和聚合材料(B)的掺合物可以具有通过实例4方法的一种或两种或如所描述的WAXS测量的至少30%或至少33%的结晶度。

[0043] 聚合材料(A)和聚合材料(B)适当地限定展现单一Tm和/或单一Tg的组合(其优选为基本上均匀的混合物)。

[0044] 在掺合物中,Tm与Tg之间的差可以在155℃到185℃范围内。

[0045] 在掺合物中,Tm优选小于335℃。其可以在310℃到335℃范围内。

[0046] 在掺合物中,Tg优选大于148℃。其可以在149℃到158℃范围内。

[0047] 所述掺合物可以是可以包括所述掺合物和填料的组合物的部分。所述填料可以包括纤维填料或非纤维填料。所述填料可以包括纤维填料和非纤维填料两者。所述纤维填料可以是连续或不连续的。

[0048] 所述纤维填料可以选自无机纤维材料、不熔融和高熔点有机纤维材料(如芳纶纤维和碳纤维)。

[0049] 所述纤维填料可以选自玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维、氟碳树脂纤维以及钛酸钾纤维。优选的纤维填料是玻璃纤维和碳纤维。

[0050] 纤维填料可以包含纳米纤维。

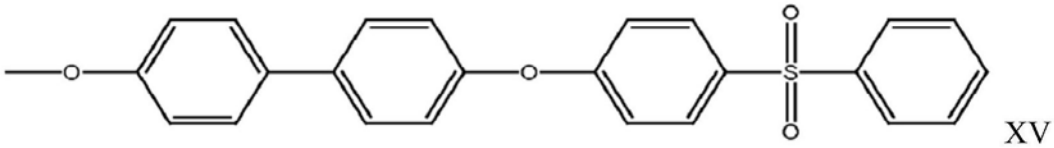
[0051] 所述非纤维填料可以选自云母、硅石、滑石、氧化铝、高岭土、硫酸钙、碳酸钙、氧化钛、铁氧体、粘土、玻璃粉末、氧化锌、碳酸镍、氧化铁、石英粉末、碳酸镁、氟碳树脂、石墨、碳粉末、纳米管和硫酸钡。非纤维填料可以粉末或片状粒子形式引入。

[0052] 优选地，所述填料包含一种或多种选自玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、碳黑和氟碳树脂的填料。更优选地，所述填料包含玻璃纤维或碳纤维。此类填料优选包含玻璃纤维。

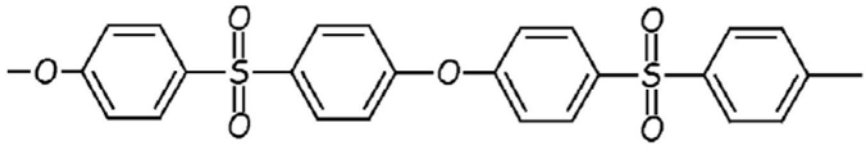
[0053] 如所描述的组合物可以包括50到90wt％(例如60到80wt％)所述掺合物和10到50wt％(例如20到40wt％)填料。优选实施例包括大于20wt％，更优选大于30wt％填料。

[0054] 所提及的所述掺合物优选基本上由热塑性聚合物，例如聚合材料(A)和聚合材料(B)和任选的其它热塑性聚合物组成。

[0055] 所述掺合物可以包括具有下式的重复单元的聚合材料(C)

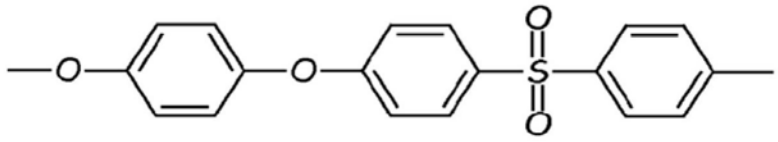


XV



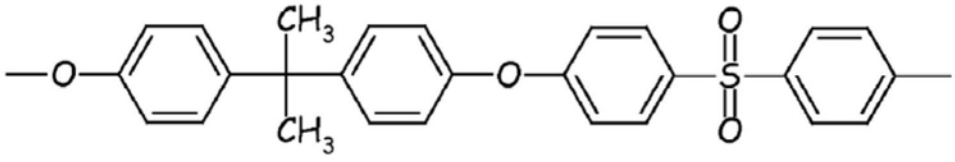
XVI

[0056]



XVII

或



XVIII。

[0057] 所述聚合材料(C)可以包括至少75mol％，优选至少90mol％，更优选至少99mol％，尤其至少100mol％式XV、XVI、XVII或XVIII重复单元。

[0058] 所述聚合材料(C)可以包括至少75mol％，优选至少90mol％，更优选至少99mol％，尤其至少100mol％式XV、XVI、XVII或XVIII重复单元。

[0059] 所述聚合材料(C)可以是均聚物或共聚物，例如无规或嵌段共聚物。当聚合材料(C)是共聚物时，其可以包括超过一种选自XV、XVI、XVII和XVIII的重复单元。

[0060] 在一个优选实施例中，聚合材料(C)包括所述式XV重复单元。

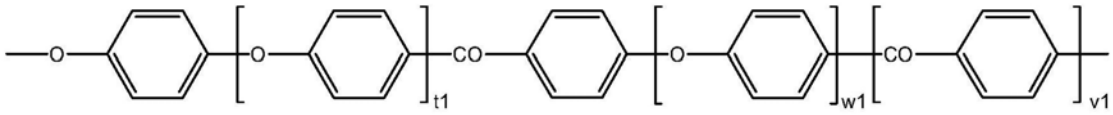
[0061] 所述聚合材料(C)的熔体流动速率(MFR)可以等于或高于在365℃下并且在5.0kg负荷下的5g/10min，优选等于或高于在365℃下并且在5.0kg负荷下的10g/10min，更优选等于或高于在365℃下并且在5.0kg负荷下的14g/10min，如根据ASTM方法D1238所测量；可以使用天氏欧森挤压式塑性计熔体流动测试设备以测量所述熔体流动速率。

[0062] 所述掺合物可以包括0到40wt％所述聚合材料(C)。

[0063] 在一个优选实施例中，提供在填料不存在下包含热塑性聚合物的掺合物。可以提供包含所述掺合物的丸粒或颗粒。所述丸粒或颗粒适当地包含至少90wt％，至少95wt％或至少99wt％热塑性聚合物，例如所述聚合材料(A)、所述聚合材料(B)以及任选地所述聚合材料(C)。所述丸粒或颗粒可以包含25到80wt％聚合材料(A)、20到75wt％聚合材料(B)以及0到40wt％聚合材料(C)。在一个实施例中，所述丸粒或颗粒可以包含30到40wt％聚合材料(A)、30到40wt％聚合材料(B)以及20到40wt％聚合材料(C)。在另一个实施例中，所述丸粒或颗粒可以包括50到80wt％聚合材料(A)和20到50wt％聚合材料(B)。

[0064] 丸粒或颗粒可以具有小于10mm，优选小于7.5mm，更优选小于5.0mm的最大尺寸。

[0065] 根据本发明的第二方面，提供一种提高具有式(XX)重复单元的聚合材料(B)的断裂韧度的方法

[0066] 

[0067] 其中t1和w1独立地表示0或1，并且v1表示0、1或2，所述方法包含：

[0068] (a)选择聚合材料(B)；

[0069] (b)选择聚合物(A)，其具有下式的重复单元

[0070] -O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

[0071] 和下式的重复单元

[0072] -O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

[0073] 其中Ph表示亚苯基部分；以及

[0074] (c)将聚合材料(A)与聚合材料(B)掺合。

[0075] 所述方法优选包含例如使用挤出机熔融处理所述聚合材料(A)和所述聚合材料(B)所述方法的步骤(c)优选在高于聚合材料(A)和聚合材料(B)的熔融温度Tm的温度下进行。

[0076] 所述聚合材料(A)的结晶度优选为至少5％，优选至少10％，更优选至少15％，甚至更优选至少20％，甚至更优选至少23％，甚至更优选至少27％，最优选至少30％，或为可结晶的以具有至少5％，优选至少10％，更优选至少15％，甚至更优选至少20％，甚至更优选至少23％，甚至更优选至少27％，最优选至少30％的结晶度。

[0077] 所述聚合材料(B)优选具有至少30％，优选至少35％的结晶度或为可结晶的以具有至少30％，优选至少35％的结晶度。

[0078] 在步骤(c)之后，掺合物可以具有至少30％，优选至少33％的结晶度或为可结晶的以具有至少30％，优选至少33％的结晶度。

[0079] 可以通过如上文所描述的WAXS评估结晶度。

[0080] 所述聚合材料(A)和所述聚合材料(B)可以如根据第一方面所描述。

[0081] 所述方法可以包括如根据第一方面所描述选择聚合材料(C)和使其与聚合材料(A)和聚合材料(B)接触(和适当地熔融处理)以制备包含聚合材料(A)、聚合材料(B)和聚合材料(C)的掺合物。

[0082] 所制备的所述掺合物可以具有第一方面的掺合物的任何特征。

[0083] 所述方法可以包括:包含在步骤(c)之后形成丸粒的步骤,所述丸粒包含聚合材料(A)、聚合材料(B)以及任选地聚合材料(C)。所述丸粒可以具有第一方面的丸粒的任何特征。

[0084] 根据本发明的第三方面,提供一种制得组合物的方法,所述方法包含:

[0085] (i)选择填料;

[0086] (ii)使填料与如根据第一和第二方面所描述的掺合物接触。

[0087] 第三方面的组合物可以具有第一方面中描述的组合物的任何特征。

[0088] 在第四方面中,提供如根据第一和/或第二方面所描述的聚合材料(A)的用途,其用于提高如根据第一和/或第二方面所描述的聚合材料(B)的断裂韧度。

[0089] 根据本发明的第五方面,提供包含如本文所描述的掺合物的包装。

[0090] 所述包装可以包括至少1kg,适当地至少5kg,优选至少10kg,更优选至少14kg材料,其中至少一种部分由所述掺合物组成。所述包装可以包括1000kg或更少,优选500kg或更少的所述材料。优选的包装包括10到500kg所述材料。

[0091] 所述包装可以包括至少1kg,适当地至少5kg,优选至少10kg,更优选至少14kg所述掺合物。所述包装可以包括1000kg或更少,优选500kg或更少的所述掺合物。优选的包装包括10到500kg所述掺合物。

[0092] 所述包装中的所述掺合物可以呈粉末或粒状形式。

[0093] 所述包装可以包含包装材料(其意图丢弃或再使用)和所需材料(其适当地包含所述掺合物)。所述包装材料优选基本上完全包封所述所需材料。所述包装材料可以包含第一收纳器,例如柔性收纳器,如塑料袋,其中配置所述所需材料。第一收纳器可以含有在第二收纳器内,例如在如纸板盒的盒中。

[0094] 在第六方面中,提供包含根据第一方面的掺合物或组合物,优选基本上由其组成的组分。所述组分可以是射出成型组分或挤出组分。其可以是管道。所述组分优选包括至少10g(例如至少100g或至少1kg)所述聚合材料(A)和至少10g(例如至少100g或至少1kg)所述聚合材料(B)。

[0095] 当所述组分是管道时,所述管道可以具有至少0.8mm的壁厚度。优选地,所述组分是厚壁管道。在此情况下,所述管道可以具有至少5mm,尤其至少10mm的壁厚度(优选沿着管道的长度的至少1m)。壁厚度可以在5到30mm范围内。管道可以具有至少5m,优选至少10m的长度。

[0096] 本文所描述的任何本发明的任何方面可以与任何其它本发明或本文所描述的实施例的任何特征组合,可以作必要的修正。

具体实施方式

[0097] 现将通过举例的方式描述本发明的特定实施例。

[0098] 下文中提及以下材料:

[0099] VICTREX 650G-是指可购自英国威克特瑞(Victrex,UK)的聚醚醚酮。当在400℃下如实例3中所描述测量时,聚合物具有0.65KNsm^{-2}的MV。

[0100] VICTREX 150G-是指可购自英国威克特瑞的聚醚醚酮。当在400℃下如实例3中所描述测量时,聚合物具有0.15KNsm^{-2}的MV。

[0101] PPSU-是指获自BASF的Ultrason P3010,其在360℃/10kg具有20g/10min的MFR。

[0102] 实例1-制备0.5mol聚醚醚酮(PEEK)-聚醚二苯基醚酮(PEDEK)共聚物

[0103] 向装备有磨砂玻璃盖、搅拌器/搅拌器引导件、氮气入口和出口的0.5升凸缘烧瓶中装入4,4'-二氟二苯甲酮(111.29g,0.510mol)、1,4-二羟基苯(41.30g,0.375mol)、4,4'-二羟基二苯(23.28g,0.125mol)以及二苯砜(241.07g)并且用氮气净化1小时。接着在氮气层下将内含物加热到160℃以形成几乎无色的溶液。当维持氮气层时,添加都经由目径500微米的筛网筛分的经干燥的碳酸钠(53.00g,0.5mol)和碳酸钾(2.76g,0.02mol)。温度以1℃/分钟升高到185℃并且保持100分钟。温度以1℃/分钟升高到205℃并且保持20分钟。温度以1℃/分钟升高到315℃并且在此温度下保持直到达到所需MV为止,如搅拌器上升高的扭矩所指示。所需的扭矩升高是利用扭矩升高相对于MV的校准图确定。接着将反应混合物倒入箔盘中,使其冷却,研磨并且在40-50℃的温度下用2公升丙酮洗涤并且接着用温水洗涤直到废水的导电率<2μS为止。在120℃下使所得聚合物粉末在空气烘箱中干燥12小时。所得聚合物的MV为0.60kNsm^{-2},在400℃下根据实例3测量,并且根据实例4测量的结晶度为21%。

[0104] 实例2-制备聚醚醚酮(PEEK)-聚醚二苯基醚酮(PEDEK)共聚物

[0105] 向装配有盖子、搅拌器/搅拌器引导件、氮气入口和出口的300升容器中装入二苯砜(125.52kg)且加热到150℃。在充分熔融后,将4,4'-二氟二苯甲酮(44.82kg,205.4mol)、1,4-二羟基苯(16.518kg,150mol)以及4,4'-二羟基联苯(9.311kg,50mol)装入容器中。接着将内含物加热到160℃。当维持氮气层时,添加都经由目径500微米的筛网筛分的经干燥的碳酸钠(21.368kg,201.6mol)和碳酸钾(1.106kg,8mol)。碳酸钠的D50为98.7μm。温度以1℃/分钟升高到180℃并且保持100分钟。温度以1℃/分钟升高到200℃并且保持20分钟。温度以1℃/分钟升高到305℃并且保持直到达到熔融粘度为止,如通过搅拌器的扭矩升高来确定。所需的扭矩升高是利用扭矩升高相对于MV的校准图确定。经由带式浇注机将反应混合物倒入水浴中,使其冷却,研磨并且用丙酮和水洗涤。在转筒式干燥器中干燥所得聚合物粉末直到内含物温度测量为112℃。所得聚合物的MV为0.15kNsm^{-2},在400℃下根据实例3测量,并且根据实例4测量的结晶度为29%。

[0106] 实例3-测定聚合物的熔融粘度(MV)

[0107] 除非另外陈述,否则其使用在340℃或400℃(如所指定)下操作的毛细管流变测定法测量,剪切速率为1000s^{-1},使用0.5mm圆形横截面碳化钨冲模(毛细管直径x 3.175mm(毛细管长度))。在聚合物充分熔融之后5分钟进行MV测量,其视为在聚合物装载到流变仪的圆筒之后5分钟。

[0108] 实例4-实例的聚芳基醚酮的差示扫描热量测定

[0109] 本文所描述的结晶度可以通过数种方法,例如通过密度、通过IR光谱学、通过x射线衍射或通过差示扫描热量测定(DSC)评估。DSC方法已用于使用具有FRS5传感器的梅特勒托利多(Mettler Toledo)DSC1星形系统来评估实例1和2的聚合物中所产生的结晶度。

[0110] 使用以下DSC方法测定聚合物的玻璃化转变温度(Tg)、熔融温度(Tm)以及熔体熔化热(ΔHm)。

[0111] 通过以下将每个聚合物的干燥样品压缩模制成非晶形膜:在50巴的压力下在400℃下,在模具中加热7g聚合物保持2分钟,接着在冷水中淬灭,产生尺寸为120x 120mm、厚度

在0.20mm区域中的膜。如下通过DSC扫描每个膜的8mg加或减3mg样品：

[0112] 步骤1通过以20℃/分钟将样品从30℃加热到400℃来进行和记录初步热循环。

[0113] 步骤2保持5分钟。

[0114] 步骤3以20℃/分钟冷却到30℃并且保持5分钟。

[0115] 步骤4以20℃/分钟从30℃再加热到400℃，记录Tg、Tn、Tm、ΔHn和ΔHm。

[0116] 在冷却循环(步骤3)上测量Tc并且其是结晶放热达到最小的温度。

[0117] 从产生于步骤4中扫描的DSC轨迹来看，当沿预转化基线所绘制的线相交时获得Tg的起始，并且在转化期间获得沿最大斜度所绘制的线。Tn为冷结晶放热曲线的主峰达到最大值时的温度。Tm是熔融吸热曲线的主峰达到最大值时的温度。

[0118] 熔体熔化热(ΔHm)是通过将熔融吸热线偏离相对较直基线的两个点连接来获得。吸热曲线下随时间而变的积分区域产生熔融转化的焓(mJ)：通过焓除以样本质量来计算质量标准化的熔化热(J/g)。结晶水平(X(%))通过样本的熔化热除以完全结晶聚合物的熔化热测定，聚醚醚酮和PEEK-PEDEK共聚物为130J/g，并且含有实例15的掺合物的PPSU是91J/g。应注意，PPSU是非晶形的并且不促成DSC轨迹中的结晶峰值。91J/g的值是基于含有30wt％PPSU和70wt％PEEK和/或PEEK-PEDEK的掺合物。因此，熔化热是70％×130J/g＝91J/g。

[0119] 实例5-用于制备掺合物的一般程序

[0120] 通过在用360℃的冲模温度、340℃-360℃圆筒温度和84rpm的螺杆速度操作的荣都(Rondol)10mm双螺杆挤压机上混配制备掺合物。混合聚合物粉末并且接着经由料斗，使用‘粉末’螺杆进料装置添加到挤出机中；以每小时196g的通量获得聚合物颗粒。

[0121] 实例6-断裂韧度测试的聚合物的射出成型的一般程序

[0122] 在具有220℃的工具温度、360℃-400℃的圆筒温度和400℃的喷嘴温度以及10mm/s的螺杆速度的Boy 12A射出成型机器上模制ASTM影响测试条。固持压力为80-95巴。

[0123] 实例7-用于测试断裂韧度的一般程序

[0124] 使用3点弯曲测试，在具有30KN测力计的英斯特朗(Instron)5567拉力计上，根据修改后的ASTM D 5045-99测试方法测量断裂韧度。修改测试以使得ASTM弯曲支持(51mm时间间隔)并且使用机器锯齿状样品以100mm/分钟的十字头速度使用砧座。

[0125] 结果

[0126] 测试使用VICTREX 650G制得的掺合物和实例1的PEEK-PEDEK共聚物。

[0127] 结果提供于以下表1中。

[0128]

实例编号	PEEK/PEDEK中的PEEK（mol分数）	掺合物组合物（wt%）		断裂能量（KJm^{-2}）	Tg（℃）	Tm（℃）	X（%）	Tc（℃）
		PEEK/PEDEK	PEEK					
8*	1.00	0	100	15.8	147	338	40	284
9	0.65	25	75	15.9	151	333	34	278
10	0.65	50	50	17.3	151	327	33	271
11	0.75	75	25	16.5	155	315	36	251
12*	0.90	100	0	15.5	149	322	32	259
13*	0.85	100	0	14.3	150	314	29	248
14*	0.80	100	0	15.9	152	305	24	231

[0129] *-是指比较实例

[0130] 表1

[0131] 结果显示实例9到11的掺合物展现高断裂能量和高结晶度两者。相比于单独的PEEK(实例8)和单独的PEEK-PEDEK(实例12到14)改进特性的组合。另外,实例9到11的掺合物的Tm小于PEEK的Tm,意味着可以在较低温度下处理掺合物。另外,掺合物的Tg高于PEEK的Tg,意味着掺合物将在比PEEK更高的温度下有利地保留机械特性。此外,掺合物的Tc小于PEEK的Tc,意味着射出成型部分可以由具有较小机内应力的掺合物制成。此可以使得掺合物有利于一些应用,例如齿轮。另外,掺合物可以适用于生产厚壁管道,因为此类管道可以具有高结晶度但具有较低的机内应力(并且因此提高的断裂韧度)。

[0132] 作为仅包含实例9到11中描述的PEEK和PEEK-PEDEK共聚物的掺合物的替代方案,可以制得包含前述和如下文所描述的PPSU的掺合物。

[0133] 实例15-制备PEEK/PEEK-PEDEK/PPSU掺合物

[0134] 通过在具有365℃的冲模温度、350℃-360℃的圆筒温度和250rpm的螺杆速度的ZSK25双螺杆挤压机上混配VICTREX 150G、实例2和PPSU的PEEK-PEDEK共聚物制备掺合物。混合聚合物粉末并且接着经由料斗,使用'粉末'螺杆进料装置添加到挤出机中,螺杆速度为150rpm;以每小时12Kg的通量获得聚合物颗粒。

[0135] 实例16-断裂韧度测试的PEEK/PEEK-PEDEK/PPSU掺合物的射出成型的一般程序

[0136] 在具有195℃的工具温度、360℃-400℃的圆筒温度和400℃的喷嘴温度以及10mm/s的螺杆速度的Boy 12A射出成型机器上模制ASTM影响测试条。固持压力为35巴。

[0137] 结果

[0138] 实例17到19的掺合物的特征如实例4中所描述评估并且结果提供于表2中。

[0139]

实例编号	PEEK/PEDEK中的PEEK(mol分数)	掺合物组合物(wt%)			断裂能量(KJm^{-2})	Tg(℃)	Tm(℃)	X(%)	Tc(℃)
		PEEK/PEDEK	PEEK	PPSU					
17*	n/a	0	70	30	1.33	147	338	36	285
18*	0.75	70	0.00	30	2.35	154	303	23	244
19	0.75	35	35	30	2.22	148	328	31	272

[0140] *-是指比较实例

[0141] 表2

[0142] 参看表2,应注意,实例19的PEEK/PEEK-PEDEK/PPSU掺合物的断裂能量和结晶度都高于PEEK和PPSU的掺合物和PEEK-PEDEK和PPSU的掺合物。

[0143] 所描述的掺合物可以具有需要高断裂韧度和高结晶度的宽范围应用。

[0144] 本发明不受前述实施例的细节限制。本发明扩展至本说明书(包括任何所附权利要求书、摘要以及图式)中所公开的特征的任何新颖特征或任何新颖组合,或至如此公开的任何方法或过程的步骤的任何新颖步骤或任何新颖组合。