



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105940036 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(21)申请号 201480067773.X

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

(22)申请日 2014.12.08

代理人 刘培培

(30)优先权数据

1322080.1 2013.12.13 GB

(51)Int.Cl.

*G08G 65/40*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.12

*G08L 71/00*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/053632 2014.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/087059 EN 2015.06.18

(71)申请人 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 艾琳·布赖斯

迈克尔·大卫·本斯特德

迈克尔·路易斯·特纳

权利要求书4页 说明书16页

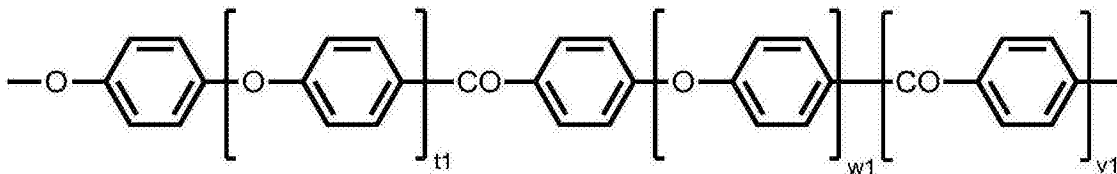
(54)发明名称

聚合物材料

(57)摘要

生产用含苯基乙炔基的部分进行封端的聚芳醚酮。该封端材料的分子量相对较低,可以进行热循环以生产具有杰出的机械性能、结晶度相对较高,且 $T_m$ 和 $T_g$ 可接受的高分子量材料。

1. 一种聚合物材料,其包括化学式I的重复单元:



I

其中t1和w1独立地代表0或1,并且v1代表0、1,或2;

其中所述聚合物材料还包括苯基乙炔基部分,并且其中,优选地,所述聚合物材料的比浓粘度(RV)为至少0.6dL/g。

2. 根据权利要求1所述的聚合物材料,其特征在于,所述聚合物材料的RV为至少0.8d/Lg。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物材料,其特征在于,所述苯基乙炔基部分包括连接部分L<sup>1</sup>,通过所述连接部分L<sup>1</sup>,所述苯基乙炔基部分并入聚合物材料中和/或通过所述连接部分L<sup>1</sup>,所述苯基乙炔基部分键合至化学式I的所述重复单元,其中所述连接部分包括芳族部分,在与乙炔基部分键合至所述苯基乙炔部分的苯基部分的末端相反的末端处,所述芳族部分直接键合至所述苯基乙炔基部分。

4. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在于,所述苯基乙炔基部分具有如下化学式:

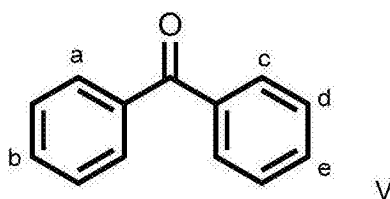


其中Ph<sup>1</sup>代表任选取代的苯基,Ph<sup>2</sup>代表任选取代的苯基,且L<sup>1</sup>代表连接部分,所述苯基乙炔基部分II通过所述连接部分并入聚合材料中和/或所述苯基乙炔基部分II通过所述连接部分键合至所述化学式I的重复单元。

5. 根据权利要求4所述的聚合物材料,其特征在于,部分-Ph<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>包括二苯甲酮部分。

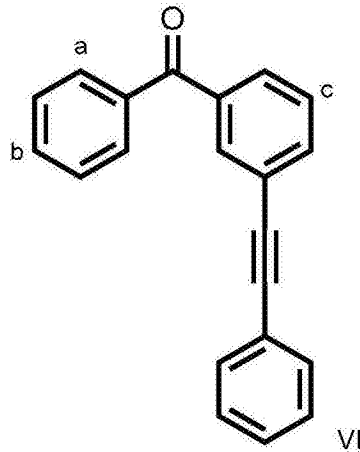
6. 根据权利要求4或5所述的聚合物材料,其特征在于,部分-Ph<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>可以选自如下部分:

(a)



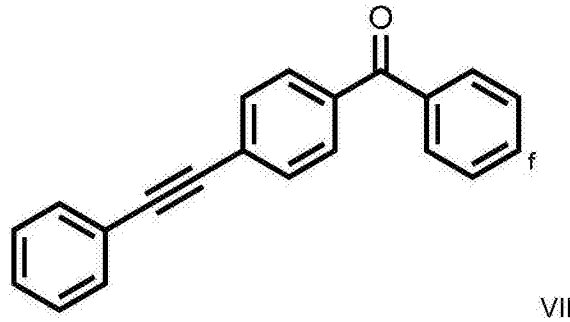
其中,“a”或“b”代表键合至化学式I的重复单元的碳原子,并且键合至乙炔基碳原子的原子选自“c”、“d”和“e”;以及

(b)



其中“a”或“b”代表键合至化学式I的重复单元,并且键合至乙炔基碳原子的原子为原子“c”。

7. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在于,所述聚合物材料并入苯基乙炔基部分,所述苯基乙炔基部分包括化学式VII的部分:

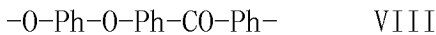


其中键合至另外的原子的碳原子为原子“f”。

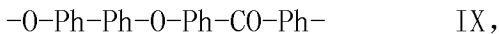
8. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在于,所述化学式I的重复单元的 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ 。

9. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在于,所述聚合物材料包括至少50mol%的化学式I的重复单元。

10. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在于,所述聚合物材料选自:包括至少98mol%和/或包括至少98wt%的化学式I的重复单元的聚合物,其中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ ;和共聚物,所述共聚物包括化学式VIII的重复单元

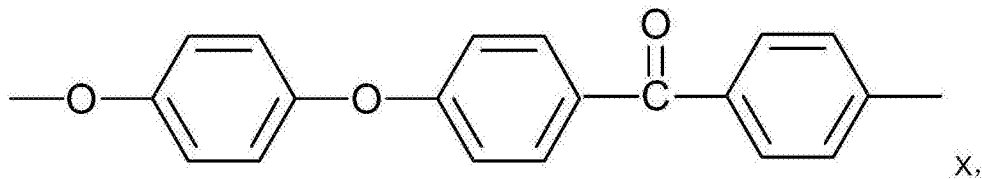


和化学式IX的重复单元

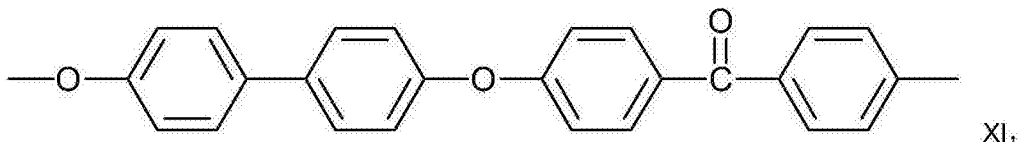


其中Ph代表亚苯基部分。

11. 根据权利要求10所述的聚合物材料,其特征在于,所述共聚物包括化学式X的重复单元:



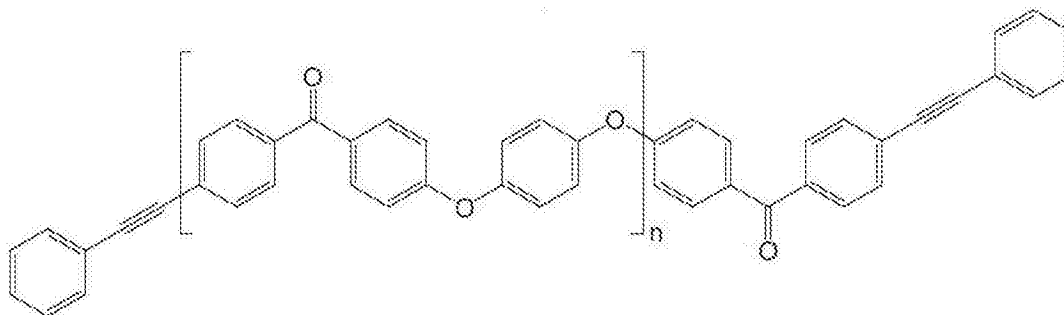
和化学式XI的重复单元



其中所述共聚物包括至少68mol%的化学式X的重复单元。

12. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在於,所述聚合物材料包括至少95mol%的化学式I的重复单元,其中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ ;以及5mol%或更少的苯基乙炔基部分。

13. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在於,所述聚合物材料包括如下结构部分:

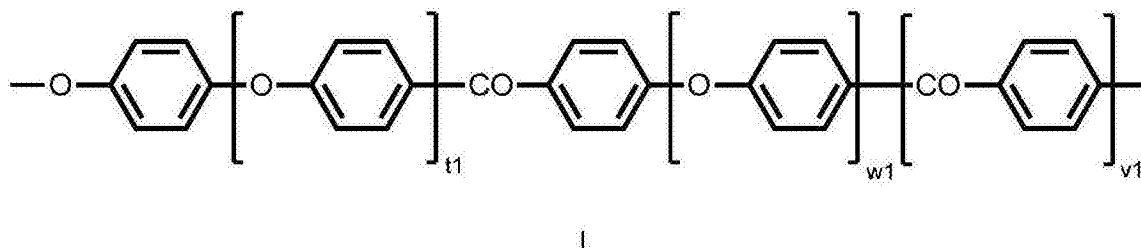


其中 $n$ 为整数,该整数平均至少为18。

14. 根据前面任一项权利要求所述的聚合物材料,其特征在於,所述聚合物材料是组合物的一部分,所述组合物包括所述聚合物材料和填料物质。

15. 根据权利要求14所述的聚合物材料,其特征在於,作为所述组合物的一部分的所述聚合物材料的 $T_m$ 小于 $350^{\circ}\text{C}$ 。

16. 一种聚合物材料,其包括化学式I的重复单元:



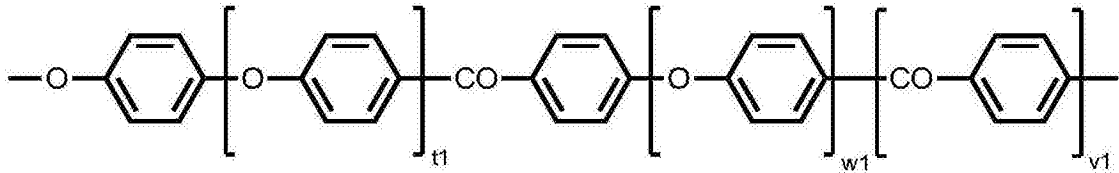
其中 $t_1$ 和 $w_1$ 独立地代表0或1,并且 $v_1$ 代表0、1,或2;

其中所述聚合物材料还包括苯基乙炔基部分,且所述聚合物材料包括至少60mol%的化学式I的重复单元。

17. 根据权利要求16所述的聚合物材料,其特征在於,所述聚合物材料包括权利要求1至15中任一项所述的聚合物材料的任何特征。

18. 一种制备聚合物材料的方法,该方法包括:

(i) 选择一种或多种单体,所述一种或多种单体缩聚以限定聚合物材料,所述聚合物材料含有化学式I的重复单元



I

其中 $t_1$ 和 $w_1$ 独立地代表0或1,并且 $v_1$ 代表0、1,或2;

(ii)在存在包含苯基乙炔基部分的乙炔基化合物的情况下,使所述一种或多种单体反应,以便将所述乙炔基化合物并入所述聚合物材料中。

19.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,关于所述方法中使用的和并入所述聚合物材料中的化合物的总重量,在所述方法中使用的步骤(i)提及的所述一种或多种单体的总wt%为至少95wt%。

20.根据权利要求18或19所述的方法,其特征在于,步骤(i)中使用的所述一种或多种单体的总重除以步骤(ii)中提及的所述乙炔基化合物的重量的比率在50~200的范围。

21.一种用于制备部件的方法,该方法包括:

(i)选择根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物材料;以及

(ii)对所述聚合物材料进行熔融加工从而界定所述部件。

22.根据权利要求21所述的方法,其特征在于,相比步骤(i)中选择的所述聚合物材料的RV,在所述方法之后的所述聚合物材料的RV高出至少0.1dL/g。

23.根据权利要求21或22所述的方法,其特征在于,所述部件的所述聚合物材料的结晶度为至少20%。

24.根据权利要求21至23中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法的步骤(i)中选择的聚合物材料的 $T_m$ 和熔融加工后的所述聚合物材料的 $T_m$ 的差为至少1°C;并且所述方法的步骤(i)中选择的聚合物材料的 $T_g$ 和熔融加工后的所述聚合物材料的差为至少2°C。

25.一种部件,其包括聚合物材料,所述聚合物材料包括如权利要求1至17中任一项所述化学式I的重复单元,其中 $t_1=1$ , $w_1=0$ 且 $v_1=0$ ,其中所述聚合物材料包括大于98mol%或大于98wt%的化学式I的重复单元,其中所述聚合物材料的 $T_g$ 为至少146°C。

## 聚合物材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物材料,特别地但不排外地涉及聚芳醚酮,尤其是聚醚醚酮。

### 背景技术

[0002] 聚芳醚酮通常具有杰出的机械和化学性能,例如耐溶剂性性能。为了令人满意的机械性能(如拉伸强度,弯曲强度,弯曲模量和/或断裂延伸率),分子量(例如,在比浓粘度(RV),固有粘度(IV)或熔体粘度(MV)方面量化的)需高于最低水平。为了令人满意的化学性质,所述聚合材料的结晶度需为较高的。

[0003] EP1879描述了半结晶聚芳醚酮,特别是聚醚醚酮(PEEK)的制备和使用,并建议,为了在机械上有用,聚芳醚酮的固有粘度(IV)必须为至少 $0.7\text{dlg}^{-1}$ (其对应至少 $0.8\text{dlg}^{-1}$ 的比浓粘度(RV))。

[0004] 已认识到可能很难使用IV为至少 $0.7\text{dlg}^{-1}$ 的聚芳醚酮通过注射模制制造精密部件或制造高度填充的复合材料,由于在特定IV,聚合材料的粘度可能太高而不能令人满意地流入模具中的较窄开口和/或可能会太高而不能充分浸润复合材料中的填料,例如纤维。

[0005] US4541884认识到在生产复合材料中的浸渍和/或润湿的纤维块的问题,并通过使用包含热塑性聚合物及其相对高水平的增塑剂的混合物的熔体解决该问题,该增塑剂耐热,但可以从熔体中挥发。增塑剂的使用使熔体中的聚合物塑化,以提供粘度相比单独的聚合物的熔体粘度下降的熔体。随后,使增塑剂蒸发。

[0006] 除了别的以外,W02005/030836通过使用聚芳醚酮解决了注塑模制的部件的壁相对较薄的问题,已经发现该聚芳醚酮的熔体粘度相对较低,在 $0.05\sim 0.12\text{KNsm}^{-2}$ 的范围,具有杰出的机械性能,这违背EP1879中的教导。W02006/106352公开了使用相同的低MV聚醚醚酮生产高度填充的聚合物材料。

[0007] US5213889使用熔体粘度非常低的热塑性聚合物以使纤维浸润,解决生产复合材料中的纤维块浸润的问题。该发明设计处理步骤以提高聚合物的分子量,在制备复合材料后,改进其机械性能。

[0008] US4638037描述了一种提高聚芳醚酮的分子量的方法,在优选的实施例中,该方法包括引入浓度为至少 $0.005\text{wt}\%$ 的组I或II碱性盐。该盐具有亲核活性。当将聚合物与盐的混合物加热至高于所述聚合物的熔点的温度时,聚合物的分子量(例如MV)提高。然而,不利的是,难以控制该方法和盐的使用污染聚合物,这可能需要另外的纯化步骤以降低聚合物中的盐水平。

[0009] 但是应当理解的是,虽然有可能通过使用各种方法提高聚芳醚酮的分子量,但如果在机械和化学性能都重要的情况下使用聚芳醚酮,保持足够的结晶水平(除了改进的机械性能外)是重要的。因此,虽然可以通过交联提高聚合物材料的分子量,但这往往导致结晶度不利地显著下降。

[0010] 因此,为了提高聚芳醚酮的机械性质的任何方法最好应当使聚芳醚酮的结晶度仍然保持相对较大。此外,其它物理性质,例如玻璃化转变温度( $T_g$ )和熔融温度( $T_m$ )应是令人

满意的。此外,所使用的任何方法最好应:不产生任何不希望的副产物(例如,盐或气体);可用于现有的生产聚芳醚酮的化学设备(例如,不需要另外的大量的装置或工艺步骤);生产具有改进性能的元素,而不需要另外的大量的下游加工(例如,固化或纯化步骤);以及允许聚合物材料以与现有市售聚芳醚酮所用的大致相同的方式进行熔融加工。

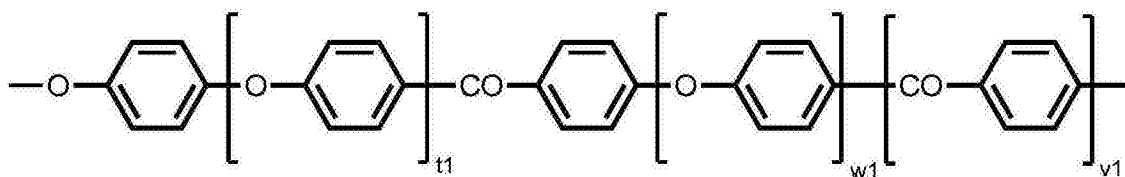
### 发明内容

[0011] 本发明的一个目的是解决至少一些上述问题。

[0012] 本发明的优选实施例的目的是提供可用于生产具有杰出的机械和化学性能的元素(可以包括薄壁和/或可以高度填充)的聚合物材料。

[0013] 根据本发明的第一方面,提供一种聚合物材料,其包括化学式I的重复单元:

[0014]



I

[0015] 其中t1和w1独立地代表0或1,并且v1代表0、1,或2;

[0016] 其中所述聚合物材料还包括苯基乙炔基部分,并且其中,优选地,所述聚合物材料的比浓粘度(RV)为至少0.6dL/g。

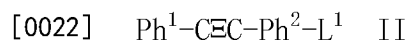
[0017] 除非另有说明,按下文所述的步骤1的描述适当地测量RV。

[0018] 可通过<sup>13</sup>C NMR或MALDI-ToF质谱分析法确定在所述聚合物材料中苯基乙炔基部分的存在和/或水平。

[0019] 所述聚合材料的RV可以为至少0.6dL/g,优选至少0.8dL/g。该RV可小于2.0dL/g。因此,所述聚合物材料的RV的范围优选0.6~2.0dL/g,更优选地,RV的范围为0.7~1.0dL/g;尤其是0.7~0.8dL/g。

[0020] 所述苯基乙炔基部分可以包括连接部分L<sup>1</sup>,通过该连接部分L<sup>1</sup>,所述苯基乙炔基部分并入聚合物材料中和/或通过该连接部分L<sup>1</sup>,所述苯基乙炔基部分键合至化学式I的重复单元。

[0021] 所述连接部分可包括被适当地直接键合至苯基乙炔基部分的芳族部分(在与乙炔基部分键合至所述苯基乙炔基部分的苯基部分的末端相反的末端)。所述苯基乙炔基部分的化学式可具有如下化学式:



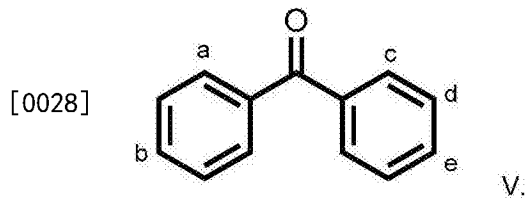
[0023] 其中Ph<sup>1</sup>代表任选取代的苯基,Ph<sup>2</sup>代表任选取代的苯基且L<sup>1</sup>代表连接部分,所述苯基乙炔基部分II通过该连接部分并入聚合材料中和/或所述苯基乙炔基部分II通过该连接部分键合至所述化学式I的重复单元。

[0024] L<sup>1</sup>可以包括芳族部分,合适的芳族部分包括含芳族6-碳原子的环,例如任选取代的苯基部分。

[0025] 部分-Ph<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>优选代表二苯甲酮部分。

[0026] 部分-Ph<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>可以选自如下部分:

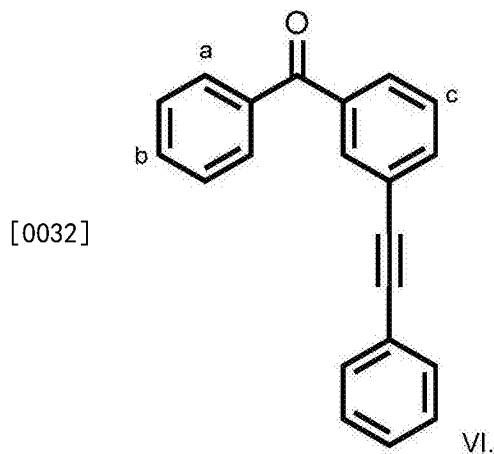
[0027] (a)



[0029] 其中，“a”或“b”代表键合至化学式I的重复单元的碳原子，并且键合至乙炔基碳原子的原子选自“c”、“d”和“e”。

[0030] 在化合物V中，“b”优选地代表键合至化合物I的重复单元的碳原子，且键合至乙炔基碳原子的原子选自“d”或“e”；以及

[0031] (b)

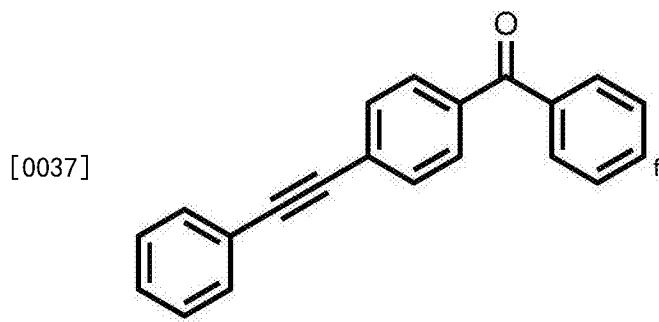


[0033] 其中“a”或“b”代表键合至化学式I的重复单元，并且键合至乙炔基碳原子的原子为原子“c”。

[0034] 优选的部分 $\text{-Ph}^2\text{-L}^1$ 具有化学式V。

[0035] 部分 $\text{Ph}^1$ 可以选自未取代的苯基部分和用任选取代的苯基羰基部分取代的苯基部分。优选地， $\text{Ph}^1$ 为未取代的苯基部分。

[0036] 优选地，所述聚合物材料并入苯基乙炔基部分，所述苯基乙炔基部分包括化学式VII的部分，优选由化学式VII的部分组成：



[0038] 其中键合至另外的原子(例如化学式I的重复单元)的碳原子为原子“f”。

[0039] 所述聚合材料的 $T_g$ 和/或 $T_m$ 与不存在所述苯基乙炔基部分的相同的聚合物材料的 $T_g$ 和 $T_m$ 可以是基本相同的(例如，在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 内)。

[0040] 不能通过涉及聚合物材料熔融的技术来测量所述聚合材料的结晶度，因为苯基乙炔基部分会发生反应，导致分子量提高(例如，RV)。然而，可通过宽角X-射线衍射(也称为广



角X射线散射或WAXS)测量结晶度,例如根据Blundell和Osborn(聚合物24,953,1993年)的描述测量结晶度。根据WAXS的描述测得的所述聚合物材料中的结晶水平可以为至少5%,优选至少10%,更优选至少15%,尤其是至少20%。结晶度可小于40%,且小于35%。优选地,结晶度范围为15%~35%。

[0041] 优选的聚合物材料具有 $t1=1, v1=0$ 且 $w1=0$ ;  $t1=0, v1=0$ 且 $w1=0$ ;  $t1=0, w1=1, v1=2$ ; 或 $t1=0, v1=1$ 且 $w1=0$ 的重复单元。更优选的聚合物材料具有 $t1=1, v1=0$ 且 $w1=0$ ; 或 $t1=0, v1=0$ 且 $w1=0$ 的重复单元。最优选的聚合物材料具有 $t1=1, v1=0$ 且 $w1=0$ 的重复单元。

[0042] 所述聚合物材料适当地包括至少50mol%, (例如, 50-99.8mol%), 优选至少60mol% (例如, 60-99.8mol%), 更优选至少68mol% (例如, 68~100mol%) 的化学式I的重复单元, 尤其是这些单元中 $t1=1, v1=0, w1=0$ 。所述第一聚合物中的其它重复单元可以具有化学式I, 或可以包括-Ph-Ph-部分, 其中Ph适当地代表未取代的亚苯基部分(尤其是其中两个-Ph-部分的4,4'位被取代)。其它重复单元可以包括Ph部分和-Ph-Ph-部分, 该Ph部分可以键合至选自羰基部分和醚部分的两个部分, 该-Ph-Ph-部分键合至两个醚部分。

[0043] 所述聚合物材料适当地包括至少50wt% (例如, 50-99.8wt%) 的化学式I的重复单元。

[0044] 所述聚合物材料可以为共聚物, 该共聚物包括化学式I的第一部分, 和第二部分, 该第二部分包括-Ph-Ph-部分, 其中Ph代表未取代的亚苯基部分(未取代的亚苯基部分适当地包括键合至相邻部分的4,4'-键)。

[0045] 在一个实施例中, 所述聚合物材料选自: 包括至少98mol% 和/或包括至少98wt% 的化学式I的重复单元的聚合物, 尤其是这些单元中 $t1=1, v1=0$ 且 $w1=0$ ; 和共聚物, 该共聚物包括化学式VIII的重复单元

[0046] -O-Ph-O-Ph-CO-Ph- VIII

[0047] 和化学式IX的重复单元

[0048] -O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- IX

[0049] 其中Ph代表亚苯基部分。

[0050] 所述聚合物材料优选包括至少98wt% (例如, 98~99.9wt%) 的化学式I的重复单元或共聚物, 该共聚物包括化学式VIII和IX的重复单元。

[0051] 在所述共聚物中, 所述重复单元VIII和IX的VIII:IX相对摩尔比例优选为65:35~95:5。

[0052] 各重复单元VIII和IX的亚苯基部分(Ph)可以独立地具有连接至它们键合的原子的1,4-对位键或1,3-间位键。当亚苯基部分包括1,3-键时, 该部分将处于聚合物的无定形相。结晶相将包括具有1,4-键的亚苯基部分。聚合物材料优选具有高结晶度, 因此, 该聚合物材料优选地包括高浓度的具有1,4-键的亚苯基部分。

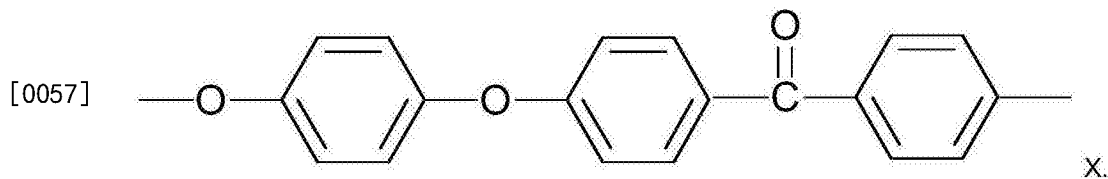
[0053] 在优选实施例中, 在化学式VIII的重复单元中, 至少95%, 优选至少99%数量的亚苯基部分具有连接至它们键合的部分的1,4-键。特别优选地, 在化学式VIII的重复单元中, 每个亚苯基部分都具有连接至它们键合的部分的1,4-键。

[0054] 在优选实施例中, 在化学式IX的重复单元中, 至少95%, 优选至少99%数量的亚苯基部分(Ph)具有连接至它们键合的部分的1,4-键。特别优选地, 在化学式IX的重复单元中,

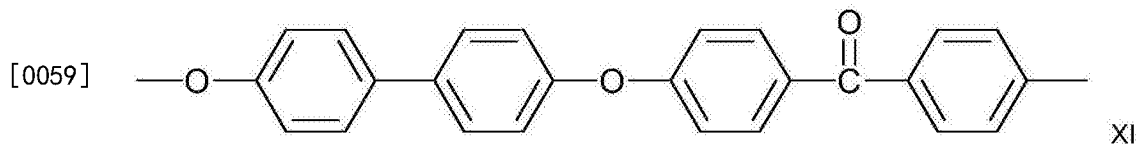
每个亚苯基部分都具有连接至它们键合的部分的1,4-键。

[0055] 优选地,在化学式VIII的重复单元中,亚苯基部分是未取代的。优选地,在化学式IX的重复单元中,亚苯基部分是未取代的。

[0056] 化学式VIII的所述重复单元具有结构:



[0058] 化学式IX的所述重复单元具有结构:



[0060] 所述共聚物可以包括至少68mol%, 优选至少71mol%的化学式X的重复单元。特别有利的共聚物可以包括至少72mol%, 或特别地, 至少74mol%的化学式X的重复单元。所述共聚物可以包括小于90mol%, 合适的82mol%或更少的化学式X的重复单元。所述共聚物可以包括68~82mol%, 优选70~80mol%, 更优选72~77mol%的化学式X的单元。

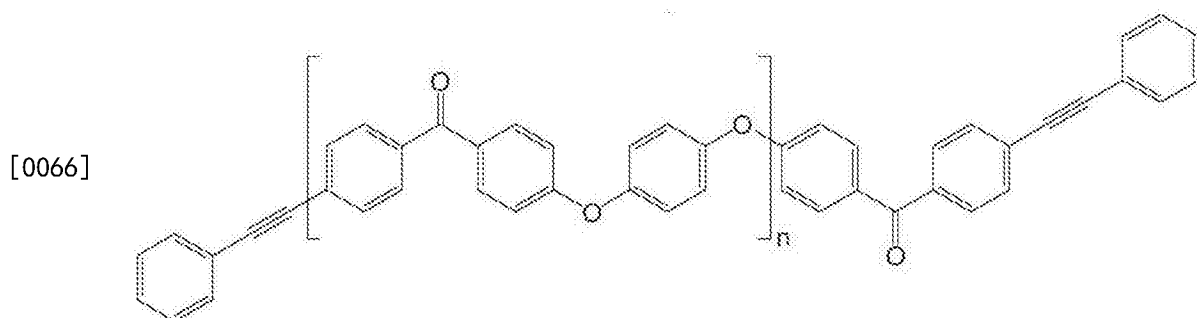
[0061] 所述共聚物可以包括至少10mol%, 优选至少18mol%的化学式XI的重复单元。所述共聚物可以包括小于32mol%, 优选小于29mol%的化学式XI的重复单元。特别有利的共聚物可以包括28mol%或更少, 26mol%或更少的化学式XI的重复单元。所述共聚物可以包括18~32mol%, 优选20~30mol%, 更优选23~28mol%的化学式XI的单元。

[0062] 在所述共聚物中,化学式X和XI单元的总mol%合适地为至少95mol%, 优选至少为98mol%, 更优选至少为99mol%。

[0063] 在特别优选的实施例中,所述聚合物材料包括至少90mol%, 优选至少95mol%, 更优选至少98mol%, 特别是至少99mol%的化学式I的重复单元, 尤其是化学式I的重复单元中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ 。所述聚合物材料适当地包括95~99.9mol% (优选98~99.9mol%, 特别地99~99.8mol%) 的化学式I的重复单元, 其中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ , 以及0.1~5mol% (优选地0.1~2mol%, 特别地0.2~1.0mol%) 的苯基乙炔基部分。在特别优选的实施例中,所述聚合物材料包括99.2~99.8mol%化学式I的重复单元, 其中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ , 和0.2~0.8mol%的苯基乙炔基部分。

[0064] 在所述特别优选的实施例中,所述聚合物材料包括98~99.9wt%的化学式I的重复单元。

[0065] 在优选的实施例中,所述聚合物材料包括结构部分



[0067] 其中n为整数,该整数平均至少为18,优选至少25,更优选整数30。整数n可以为200或更小。

[0068] 所述聚合物材料可以是丸或颗粒形式,其中丸或颗粒包括至少95wt%、优选至少99wt%、特别是约100wt%的所述聚合物材料。丸或颗粒可以具有的最大尺寸小于10mm、优选小于7.5mm、更优选小于5.0mm。

[0069] 所述聚合物材料可以是组合物的一部分,该组合物可以包括所述聚合物材料和填料物质(filler means)。所述填料物质可以包括纤维填料或非纤维填料。所述填料物质可以包括纤维填料和非纤维填料。所述纤维填料可以是连续的或不连续的。

[0070] 所述纤维填料可以选自无机纤维材料、非熔和难熔有机纤维材料,如芳纶纤维和碳纤维。

[0071] 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、氟碳树脂纤维和钛酸钾纤维。优选的纤维填料为玻璃纤维和碳纤维。纤维填料可以包括纳米纤维。

[0072] 所述非纤维填料可以选自云母、二氧化硅、滑石、氧化铝、高岭土、硫酸钙、碳酸钙、氧化钛、铁素体、粘土、玻璃粉、氧化锌、碳酸镍、氧化铁、石英粉、碳酸镁、氟碳树脂、石墨、碳粉、纳米管和硫酸钡。可以粉末或片状颗粒的形式引入非纤维填料。

[0073] 所述组合物可以界定复合材料,该复合材料可以由用于热塑性复合材料的浸渍技术制备。A Miller and A G Gibson, Polymer & Polymer Composites 4(7), 459-481(1996), EP102158 and EP102159, 其内容作为参考引入此处。优选地,在该方法中,所述聚合物材料和所述填料物质在高温下混合,合适地在等于或高于所述聚合物材料的熔融温度但低于(例如,至少低于30°C、40°C或50°C)乙炔基团反应温度的温度混合。因此,合适地,所述聚合物材料和填料物质混合,同时聚合物材料熔融。所述高温为合适地低于所述聚合物材料的降解温度。所述高温优选等于或高于所述聚合物材料的熔融吸热的主峰(T<sub>m</sub>)。所述高温优选为至少300°C。有利地,熔融的聚合物材料可容易润湿填料和/或渗入固结的填料,例如纤维毡或无纺布,从而制备的复合材料包括聚合物材料和填料物质,其中填料物质大致均匀地分散贯穿所述聚合物材料。

[0074] 可以大致连续的工艺制备该复合材料。在这种情况下,可将聚合物材料和填料物质不断地喂入一位置,在该位置将聚合物材料和填料物质混合并加热。这种连续工艺的例子为挤压。另一个例子(其可能是特别相关的,其中填料物质包括纤维填料)涉及连续丝状束移动穿过包含所述聚合物材料的熔融分散体或水相分散体。该连续丝状物质可以包括具有连续长度的纤维填料,或更优选地,包括至少在某种程度上束缚在一起的多个连续单纤维。连续纤维束可以包括丝束、粗纱、编织物、机织布、或无纺布。构成纤维束的单纱可大致均匀并随机的设置在纤维束内。可以根据PCT/GB2003/001872、US6372294或EP1215022中描述的制备复合材料。

[0075] 或者,可以根据非连续的工艺制备复合材料。在这种情况下,选择预定量的聚合物材料和预定量的填料物质,并使其接触,通过使聚合物材料熔融,以及使聚合物材料和填料物质混合,以形成大致均匀的复合材料来制备复合材料。

[0076] 可将复合材料制成微粒形式,例如丸或颗粒。丸或颗粒可以具有的最大直径小于10mm、优选小于7.5mm、更优选小于5.0mm。

[0077] 优选地,填料物质包括一种或多种填料,其选自:玻璃纤维、碳纤维、炭黑和氟碳树脂。更优选地,填料物质包括玻璃纤维或碳纤维。

[0078] 所描述的组合物或复合材料可以包括20~99.9wt%(例如20~70wt%)的所述聚合物材料和0.1~80wt%(例如30~80wt%)的填料物质。优选的实施例包括大于10wt%、更优选大于40wt%的填料物质。

[0079] 在特别优选的实施例中,作为所述组合物的一部分的所述聚合物材料的 $T_m$ 小于350℃,优选小于330℃,更优选小于315℃。包括化学式VIII和IX的重复单元的聚合物材料可能是特别优选的。

[0080] 本发明扩展至组合物或所描述的复合材料本身。

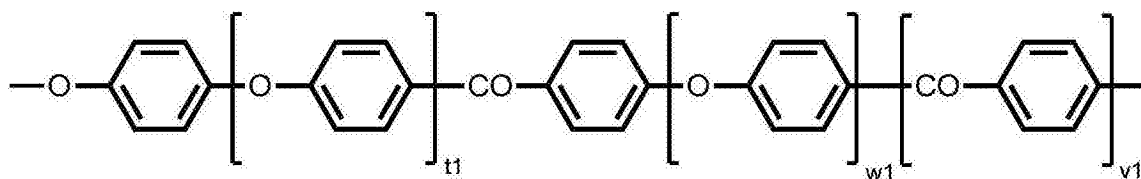
[0081] 所述聚合物材料可以在包装中提供。所述包装可以包括至少1kg,适当地至少5kg,优选至少10kg,更优选至少14kg材料,至少一部分所述材料由所述聚合物材料组成。所述包装可以包括1000kg或更少,优选500kg或更少的所述聚合物材料,优选的包装包括10~500kg所述聚合物材料。

[0082] 在所述包装中的材料可以为粉末或颗粒形式。

[0083] 所述包装可以包括包装材料(其将会被丢弃或重复利用)。所述包装材料优选基本上完全封装所述聚合物材料。所述包装材料可以包括第一盛器,例如,柔性盛器,比如塑料袋,所述聚合物材料设置在该塑料袋中。该第一盛器可以包含在第二盛器中,例如,包含在箱子,比如纸箱中。

[0084] 在本发明的第二方面,提供一种聚合物材料,其包括化学式I的重复单元:

[0085]



I

[0086] 其中 $t_1$ 和 $w_1$ 独立地代表0或1,并且 $v_1$ 代表0、1,或2;

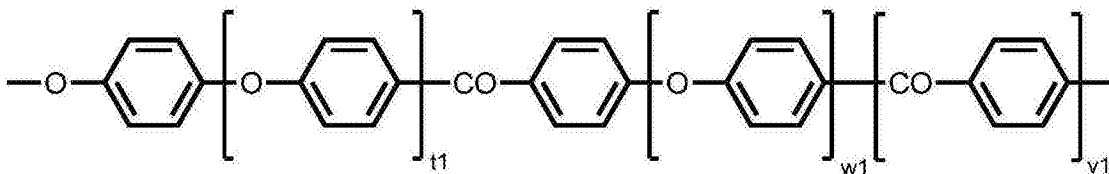
[0087] 其中所述聚合物材料还包括苯基乙炔基部分,且所述聚合物材料包括至少60mol%(例如,60~99.9mol%),优选至少68mol%(例如68~99.9mol%)的化学式I的重复单元,特别是这些单元中 $t_1=1, v_1=0$ 且 $w_1=0$ 。

[0088] 第二方面的聚合物材料可以包括第一方面的聚合物材料的任何特征。

[0089] 根据本发明的第三方面,提供用于制备例如根据第一和/或第二方面所述的聚合物材料的方法,该方法包括:

[0090] (i)选择一种或多种单体,所述一种或多种单体缩聚以限定聚合物材料,所述聚合物材料含有化学式I的重复单元

[0091]



I

[0092] 其中t1和w1独立地代表0或1,并且v1代表0、1,或2;

[0093] (ii)在存在包含苯基乙炔基部分的乙炔基化合物的情况下,使所述一种或多种单体反应,以便将该乙炔基化合物并入该聚合物材料中。

[0094] 关于该方法中使用的和并入(至少部分地)该聚合物材料中的化合物的总重量,在该方法中使用的点(i)提及的所述一种或多种单体的总wt%优选为至少95wt%,更优选为至少98wt%,特别是至少99wt%。总wt%可以在95~99.9wt%的范围,优选98~99.9wt%的范围,更优选为99~99.8wt%。该方法中使用的所述乙炔基化合物的wt%可以为5wt%或更少,优选2wt%或更少,更优选1wt%或更少。在该方法中使用的乙炔基化合物的wt%可以在0.1~5wt%的范围,优选在0.1~2wt%的范围,更优选在0.2~1wt%的范围。

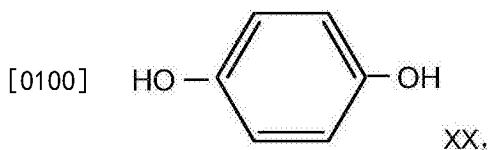
[0095] 点(i)中使用的所述一种或多种单体的总重除以点(ii)中提及的所述乙炔基化合物的重量的比率适当地在50~200的范围,例如,在90~200的范围。

[0096] 根据所述乙炔基化合物的摩尔数除以该方法中使用的其它单体的摩尔数定义的比率适当地在0.001~0.005的范围,优选在0.0015~0.004的范围。

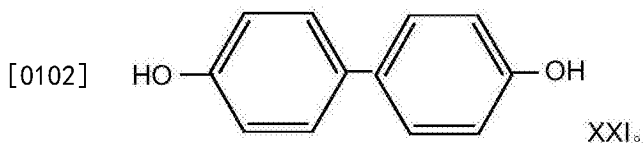
[0097] 根据所述乙炔基化合物的摩尔数除以该方法中以最高含量存在的单体的摩尔数定义的比率适当地在0.001~0.01的范围,优选在0.002~0.008的范围。

[0098] 在点(i)中,该方法优选包括选择第一单体和第二单体,该第一单体为二羟基化合物,该第二单位体二卤化合物。优选的二卤化合物包括二氯和二氟化合物。在优选的实施例中,所述第一单体选自:

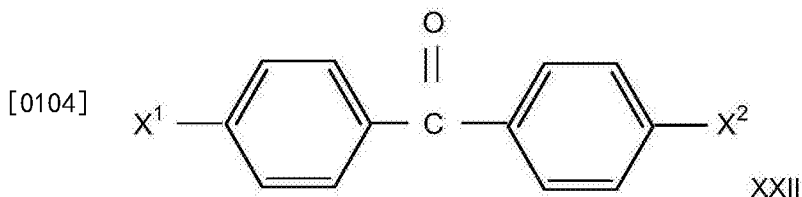
[0099] 化学式XX的二羟基苯化合物:



[0101] 和化学式XXI的二羟基联苯化合物



[0103] 在所述优选实施例中,所述第二单体具有化学式XXII



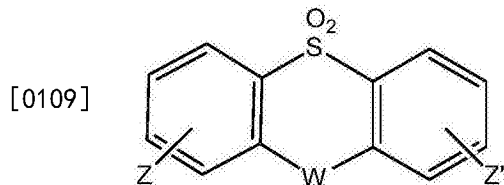
[0105] 其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地代表卤素原子,其优选地选自氯和氟原子。优选地,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>代表

氟原子。

[0106] 优选地,该方法中使用的化学式XX、XI和XXII的单体的总wt%(基于该方法中并入聚合物的反应物的总wt%)为至少95wt%,优选至少98%,更优选至少99%。该总wt%可以小于99.9wt%。

[0107] 优选地,在该方法中进行缩聚的、包括氯原子或氟原子的单体的摩尔数至少等于包括两个羟基的单体(例如化合物XX和XXI)的摩尔数。特别优选地,包括氯原子或氟原子的单体(例如化合物XXII)的摩尔数稍大于包括两个羟基的单体的摩尔数。

[0108] 根据第二方面的方法优选在溶剂存在下进行。该溶剂具有如下化学式:



[0110] 其中,W为直接连接键、氧原子或两个氢原子(一个连接至每个苯环),以及Z和Z',二者可以相同或不同,为氢原子或苯基。这种芳基砜的例子包括二苯基砜、硫茈二氧化物(dibenzothiophen dioxide)、吩恶噻二氧化物和4-苯磺酰基联苯。二苯基砜是优选的溶剂。

[0111] 该方法优选在基本上无水的条件下进行。在该方法中,在所述溶剂,特别是二苯基砜存在的情况下,化学式XX、XXI和XXII的化合物与所述乙炔基化合物合适地接触。缩聚反应合适的在150~400℃的温度范围内进行。

[0112] 所述乙炔基化合物优选地包括根据第一方面所述的苯基乙炔基部分。优选地,所述乙炔基化合物包括键合至离去基团的所述苯基乙炔基部分,该离去基团优选为卤素原子(例如,Cl和F)。所述乙炔基化合物优选地包括F原子。所述乙炔基化合物优选为氟代苯基乙炔基二苯甲酮,并且更优选地,选自4-氟代苯基乙炔基二苯甲酮和3-氟代苯基乙炔基二苯甲酮。

[0113] 根据本发明的第四方面,提供一种用于制备部件的方法,该方法包括:

[0114] (i)选择根据第一方面所述的聚合物材料(或根据第二方面所述的聚合物材料);

[0115] (ii)对所述聚合物材料进行熔融加工从而界定所述部件。

[0116] 熔融加工适当地包括加热聚合物材料使其高于根据下文的描述测得的T<sub>m</sub>。所述熔融加工可包括挤压或模制,例如注塑模制该聚合物材料。

[0117] 该方法优选包括选择至少10g(例如至少20g~1kg)以制造所述部件。该部件可以并入10~1000g所述聚合物材料。

[0118] 所选择的所述聚合物材料优选为丸或颗粒形式。

[0119] 在该聚合物材料的熔融加工期间,其分子量(适当地通过其RV展示)随所述聚合物材料反应中的苯基乙炔基部分而提高。

[0120] 相比步骤(i)中选择的所述聚合物材料的RV,在所述方法之后的所述聚合物材料的RV适当地高出至少0.1dL/g。在步骤(ii)之后,所述部件中的聚合物材料的RV除以步骤(i)中选择的聚合物材料的RV的比率可以为至少1.1或至少1.2。所述比率的范围可以为1.1~2,优选1.2~1.7。

[0121] 有利地,在步骤(ii)之后和/或在所述部件中所述聚合物的结晶度较大。根据随后

的实施例中的描述合适地测得的所述部件的所述聚合物材料的结晶度优选为至少10%、至少15%或至少20%。结晶度的范围可以为10~40%，例如15~35%。

[0122] 可替换地，可以通过在此所述的WAXS测量结晶度。当通过WAXS测量时，所述部件的聚合物材料的范围可以为10~40%，例如15~35%。

[0123] 所述部件的所述聚合物材料的 $T_m$ (根据在此的描述适当地测量)可以为至少300℃，例如至少320℃，或至少330℃。所述 $T_m$ 可以为低于350℃，或低于340℃。

[0124] 所述部件的所述聚合物材料的 $T_g$ (根据在此的描述适当地测量)可以在135℃~160℃的范围，例如，在135℃~150℃的范围。

[0125] 事实上，所述聚合物材料的 $T_g$ 和 $T_m$ 可以表明其仅是相对轻度交联的，例如通过苯基乙炔基部分的反应。

[0126] 该方法的步骤(i)中选择的聚合物材料的 $T_m$ 和在熔融加工后的所述聚合物材料的 $T_m$ 的差适当地为至少1℃，优选至少2℃，该差可以小于10℃。熔融加工后的所述聚合物材料的 $T_m$ 优选低于熔融加工前的 $T_m$ 。

[0127] 该方法的步骤(i)中选择的聚合物材料的 $T_g$ 和在熔融加工后的所述聚合物材料的 $T_g$ 的差适当地为至少2℃，优选至少5℃，该差可以小于12℃。熔融加工后的所述聚合物材料的 $T_g$ 优选高于熔融加工前的 $T_g$ 。

[0128] 根据ISO527按照在此的描述测得的所述部件的所述聚合物材料的拉伸强度可以为至少90MPa，优选至少100MPa。其可以在100MPa~125MPa的范围。

[0129] 根据ISO527按照在此的描述测得的所述部件的所述聚合物材料的拉伸模量可以为至少4GPa，例如在3.5~4.5GPa的范围。

[0130] 本发明延伸至根据第四方面的方法制成的部件。

[0131] 根据第四方面，提供包括聚合物材料的部件，该聚合物材料包括在第一方面中所述的化学式I的重复单元，其中 $t_1=1$ ， $w_1=0$ 且 $v_1=0$ ，其中所述聚合物材料包括大于98mol%或大于98wt%的化学式I的重复单元，其中所述聚合物材料的 $T_g$ 为至少145℃，优选至少146℃，更优选147℃。 $T_m$ 可以小于343℃，小于342℃，或小于341℃。所述聚合物材料可以包括大于99mol%或大于99wt%的化学式I的重复单元。

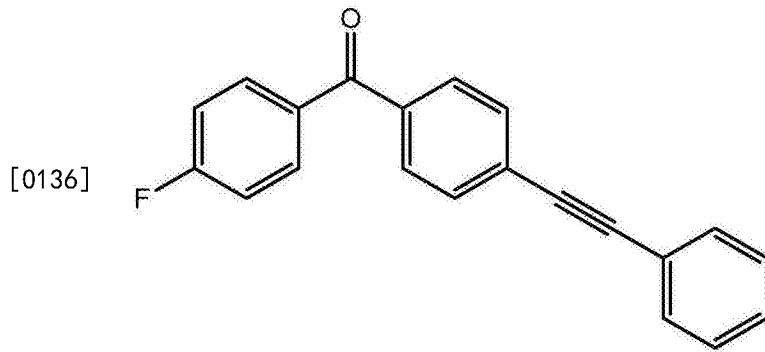
[0132] 在此描述的任何发明可以加上必要的特征，与本文中描述的任何其他发明的任何特征结合。

### 具体实施方式

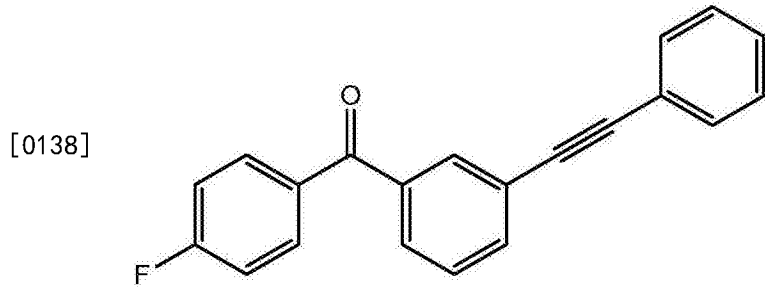
[0133] 现在通过实施例的方式描述本发明的具体实施例。

[0134] 在下文中，下面的材料是指：

[0135] 4-氟代苯基乙炔基二苯甲酮(4-FPEB)-从Nexam Chemicals获得



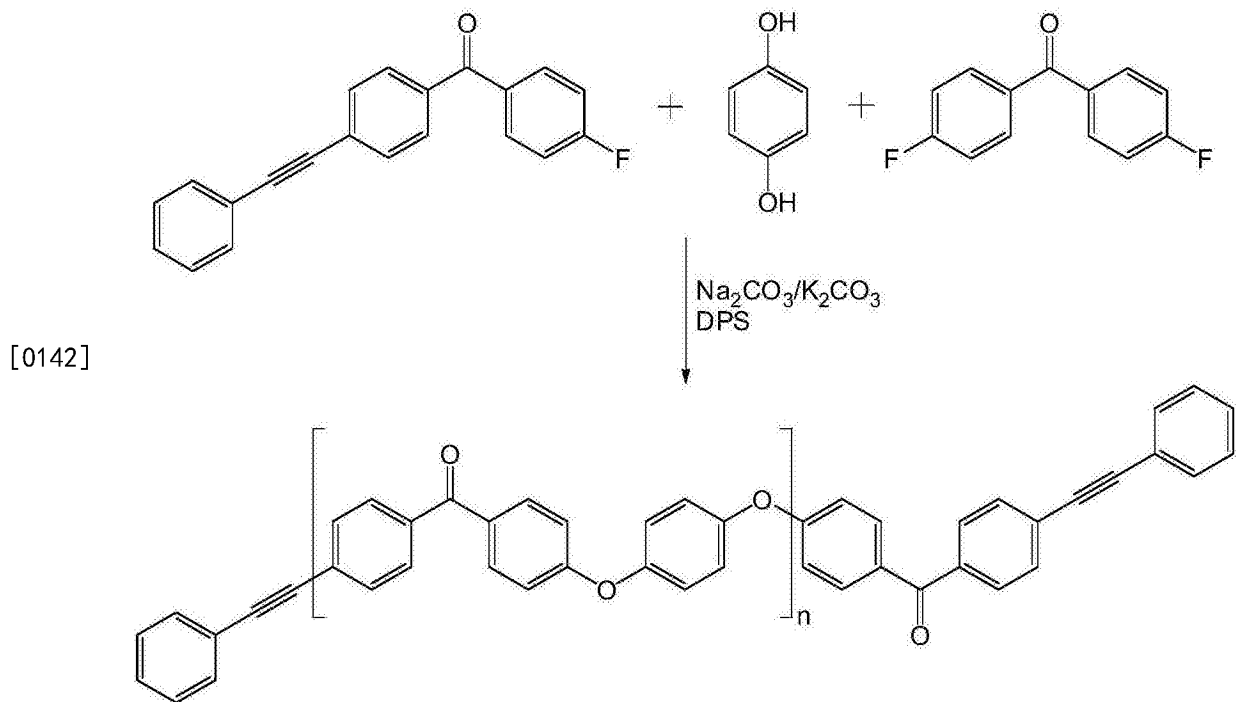
[0137] 3-氟代苯基乙炔基二苯甲酮(3-FPEB)-从Nexam Chemicals获得



[0139] PEEK 90-是指聚醚醚酮(PEEK),其MV为 $0.09\text{KNsm}^{-2}$ 且RV为 $0.76\text{dL/g}$ ,从Victrex Manufacturing Ltd获得。PEEK 150-是指聚醚醚酮(PEEK),其MV为 $0.15\text{KNsm}^{-2}$ 且RV为 $0.88\text{dL/g}$ ,从Victrex Manufacturing Ltd获得。

[0140] PEEK 450-是指聚醚醚酮(PEEK),其MV为 $0.45\text{KNsm}^{-2}$ 且RV为 $1.21\text{dL/g}$ ,从Victrex Manufacturing Ltd获得。

[0141] 一般地说,生产用含苯基乙炔基的部分进行封端(end-capped)的聚醚醚酮的方法根据如下反应方案进行:



[0143] 封端材料的分子量相对较低,可以进行热循环以生产具有杰出的机械性能、结晶度相对较高,且 $T_m$ 和 $T_g$ 可接受的高分子量材料。



[0144] 除非另有说明,否则,按照步骤1的描述测量比浓粘度(RV)。

[0145] 步骤1-比浓粘度(RV)的测量

[0146] 根据ASTM D2857-95,在25℃,通过1%(w/v)聚合物的浓硫酸(98%, $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ )溶液测量未固化、固化和注塑模制的聚合物的RV。在室温下,将聚合物粉末( $1.0000\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ )溶解于 $100\text{mL} \pm 0.2\text{mL}$ 浓硫酸中(98%, $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ )。搅拌溶液以促进溶解,且在使用前通过编号1的烧结漏斗过滤。根据 $RV = (t_1 - t_0) / (t_0 \times C)$ 计算RV,其中 $t_1$ 和 $t_0$ 为分别测得的溶液和溶剂的流动时间,且C为溶液的浓度(g/dL)。在制备溶液之后立即测量溶液的流动时间以避免聚合物磺化。不对动能进行校准。

[0147] 按照实施例1至11的描述制备一系列封端材料。

[0148] 实施例1-4-FPEB-封端的PEEK的制备

[0149] 将4,4'-二氟二苯甲酮(BDF)( $109.92\text{g}, 0.504\text{mol}$ )、对苯二酚(HQ)( $55.06\text{g}, 0.50\text{mol}$ ),和4-氟代苯基乙炔基二苯甲酮(4-FPEB)( $0.75\text{g}, 0.0025\text{mol}$ )以及二苯基砜(DPS)( $224\text{g}$ )加入500mL法兰烧瓶中,该法兰烧瓶配备有空气冷凝器,氮气入口和顶置式搅拌器。用氮气净化烧瓶30分钟。接着将混合物加热至 $160^\circ\text{C}$ ,且将经筛孔为 $500\mu\text{m}$ 的筛网筛过的碳酸钠( $53.26\text{g}, 0.503\text{mol}$ )和碳酸钾( $1.38\text{g}, 0.001\text{mol}$ )加入反应混合物中。以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 将温度升高至 $315^\circ\text{C}$ ,保持在该温度直到实现所需的扭矩增长。由扭矩增长对RV的校准图确定所需的扭矩增长。然后,将反应混合物倒入箔盘中,使其冷却、碾碎,并用2L的丙酮洗涤,随后用温度为 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 的温水洗涤,直至废水的导电率 $\leq 2\mu\text{S}$ 。在空气烘箱中,于 $130^\circ\text{C}$ 下干燥所得聚合物粉末16小时,且其RV为 $0.89\text{dL}/\text{g}$ 。

[0150] 实施例2-6-其它封端的PEEK的制备

[0151] 通过类似于实施例1的方法,制备其它4-FPEB-封端的PEEK聚合物和3-FPEB-封端的PEEK聚合物。表1详细列举了所使用的封端剂(和BDF)的类型和数量。注意,在各实施例中,HQ和DPS的数量如实施例1中所述。

[0152]

实施例编号	封端剂	封端剂 (mol)	BDF (mol)	加载的交联剂 (mol%)	封端的聚合物的 RV (dL/g)
1	4-FPEB	0.0025	0.504	0.5	0.89
2	3-FPEB	0.0025	0.504	0.5	0.94
3	4-FPEB	0.0025	0.504	0.5	1.09
4	4-FPEB	0.0025	0.504	0.5	1.21
5	4-FPEB	0.0015	0.506	0.3	1.03
6	4-FPEB	0.0015	0.506	0.3	1.24

[0153] 表1

[0154] 注意:“加载的交联剂(mole%)”定义为(封端剂的摩尔数/BDF的摩尔数) $\times 100\%$ 。

[0155] 实施例7-4-FPEB封端的PEEK的扩增

[0156] 将二苯基砜(DPS)( $20.5\text{kg}$ )装入70升不锈钢反应器且加热至 $160^\circ\text{C}$ 中,该不锈钢反

反应器配备有盖、搅拌器/搅拌器导向器、氮气入口和出口。一旦二苯基砜完全熔化,在氮气下将对苯二酚(HQ)(3.85kg,35.00mol)、4,4'-二氟二苯甲酮(BDF)(7.73kg,35.44mol)和4-氟代苯基乙炔基二苯甲酮(4-FPEB)(0.053kg,0.175mol)装入反应器中。加入经筛孔为500 $\mu$ m的筛网筛过的干燥的碳酸钠(3.73kg,35.18mol)和碳酸钾(0.097kg,0.70mol)。在氮气覆盖下以1 $^{\circ}$ C/min将内容物加热至180 $^{\circ}$ C,且保持100分钟。接着,以1 $^{\circ}$ C/min将温度进一步升高至315 $^{\circ}$ C,并保持直至按照搅拌器的扭矩增长确定实现了所需的分子量。由扭矩增长对RV的校准图确定所需的扭矩增长。然后将反应混合物通过带式铸造器倒入水浴器中,使其冷却、碾碎,并用400升的丙酮和1000升的水洗涤。所得的聚合物粉末在转筒式干燥机中干燥直到测得内容物温度为110 $^{\circ}$ C。所得的封端的聚合物的RV为1.00dL/g。

[0157] 实施例8-11

[0158] 通过类似于实施例7的方法制备其它4-FPEB-封端的聚合物。表2详细列举了所使用的封端剂的量。

[0159]

实施例编号	封端剂	封端剂(mol)	BDF (mol)	加载的交联剂(mol%)	封端的聚合物的 RV (dL/g)
7	4-FPEB	0.175	35.44	0.5	1.00
8	4-FPEB	0.175	35.44	0.5	1.14
9	4-FPEB	0.175	35.79	0.5	0.76
10	4-FPEB	0.175	35.44	0.5	1.19
11	4-FPEB	0.175	35.79	0.5	0.88

[0160] 表2

[0161] 注意:在实施例8至11的各实施例中,HQ和DPS的数量如实施例7中所述。“加载的交联剂(mole%)”定义为(封端剂的摩尔数/BDF的摩尔数) $\times$  100%。

[0162] 实施例12-聚合物材料的固化

[0163] 在压力50巴、400 $^{\circ}$ C下加热模具中的5g聚合物以制备尺寸120x120mm,厚度为0.2mm的膜,从而将来自实施例1-6的聚合物的各干样品压缩模制成无定形膜。在冷水中淬火之前,释放压力且使膜于400 $^{\circ}$ C在压板之间保持2小时,以固化该材料。

[0164] 将样品加热至400 $^{\circ}$ C并根据下面的步骤2在DSC锅中保持2小时,使来自实施例7、8和10的各聚合物固化。使用注模机,在150 $^{\circ}$ C的模具温度、360 $^{\circ}$ C的机筒温度、390 $^{\circ}$ C的喷嘴温度、30巴的保压压力下将来自实施例9和11的聚合物注射模制成试验棒,直到模具在100巴下填充10秒。螺杆返压为10巴且螺杆返速为175mm/s。接着,将棒放置在钢制模具中,然后将钢制模具于400 $^{\circ}$ C在热压的压板之间放置2小时,使棒固化。

[0165] 下面的另外的步骤用于评估在此描述的材料性质:

[0166] 步骤2—Tg、Tm、%结晶度的测量

[0167] 使用Perkin Elmer Jade系统对实施例中描述的封端的聚合物进行DSC分析。

[0168] 按照如下步骤通过DSC扫描由实施例1-6根据实施例12的描述获得的8mg膜样品,

来自实施例7、8和10的8mg聚合物粉末样品,以及从实施例9和11的注射模制的试验棒切下的8mg样品,确定Tg和Tm:

[0169] 将样品以10℃每分钟从30℃加热至400℃,在400℃保持1分钟(例如,实施例1-6、9和11)或2小时(实施例7、8和10),然后以相同的速率冷却至100℃。接着,将样品以10℃每分钟重新加热至400℃,在再次冷却至30℃之前,于400℃保持1分钟。

[0170] 来自第二次加热/冷却循环的DSC曲线,沿着转变前基线的线与沿着在转变过程中得到的最大斜坡的线的交点作为Tg的开始。Tm为熔融吸热主峰达到最大值的温度。

[0171] 通过连接从相对直的基线偏离的熔融吸热峰的两个点得到熔融热( $\Delta H_m$ )。在吸热峰下以时间为函数的积分区得到熔融转变的焓(mJ):通过使焓除以样品质量计算质量标准化的熔融热(J/g)。通过使样品的熔融热除以完全结晶聚合物的熔融热(聚醚醚酮的为130J/g)确定结晶水平(%)。

[0172] 步骤3-凝胶时间

[0173] 使用平行板流变仪测量凝胶时间,该平行板流变仪配备25mm的板,该板的间隙为2mm。在400℃进行1小时的热扫描,观察相角穿过45°所花费的时间,确定凝胶时间。

[0174] 步骤4-断裂能密度

[0175] 根据ASTM D5045-99,使用有凹口的ASTM冲击杆(8mm凹口)以30kN测压元件在Instron 3369试验机器上操作进行断裂韧性试验。

[0176] 步骤5-拉伸试验

[0177] 根据ISO 527,使用1BA ISO试验棒以30kN测压元件在Instron 3369试验机器上操作进行拉伸试验,伸展速率为5mm每分钟,25mm标距长度,40mm横梁间距。确定拉伸强度、拉伸模量和断裂延伸率。

[0178] 结果

[0179] 表3包括实施例1至6聚合物的固化样品的性质

[0180]

实施例编号	起始 RV (dL/g)	固化后 RV (dL/g)	固化后 Tg (°C)	固化后 Tm (°C)	结 晶 度 (X%)
1	0.89	1.32	151	332	26
2	0.94	1.65	154	326	24
3	1.09	1.04	150	331	28
4	1.21	1.29	148	334	31
5	1.03	1.58	149	333	31
6	1.24	1.59	151	331	29

[0181] 表3

[0182] 表4包括实施例7至10的聚合物的固化样品的性质。由于没有制备实施例7、8和10的膜,因此没有测量实施例7、8和10的固化后RV。样品在DSC过程中固化。仅使用少量(8mg)样品,其不足以用于RV测量。但是,结果没有证明固化后Tg提高和Tm下降。

[0183]

实施例编号	起始 RV (dL/g)	固化后 Tg (°C)	固化后 Tm (°C)	结晶度 (X%)
7	1.00	150	328	20
8	1.14	151	315	19
10	1.19	150	318	21

[0184] 表4

[0185] 评估实施例9和11的模制样品的性质,结果如表5所示。

[0186]

实施例编号	起始 RV (dL/g)	模制后 RV (dL/g)	固化后 Tg (°C)	固化后 Tm (°C)	结晶度(X%)	凝胶时间@ 400°C(mins)
9	0.76	0.90	137	340	39	27
11	0.88	1.24	145	334	28	6

[0187] 表5

[0188] 评估模制样品的机械性能并与市售PEEK 90、PEEK 150和PEEK 450材料进行比较。结果如表6所示。

[0189]

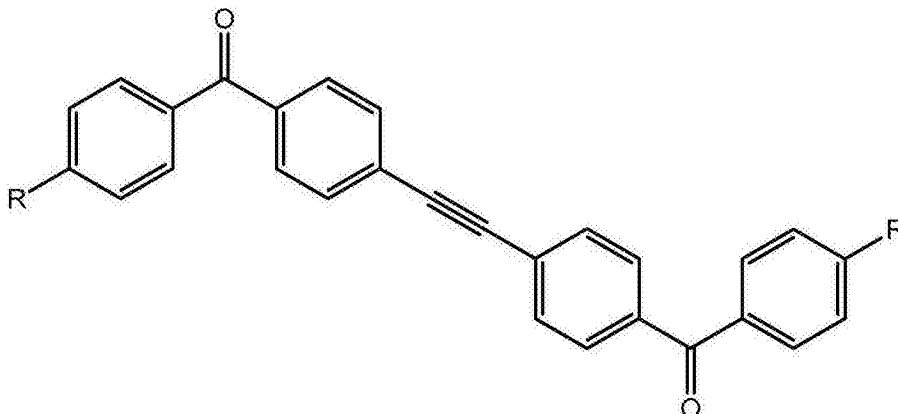
实施例编号	预模制的 RV (dL/g)	断裂能密度(kJm <sup>-2</sup> )	拉伸强度 (Mpa)	拉伸模量 (Gpa)	断裂延伸率 (%)
9	0.76	3.0	106	4.3	13
11	0.88	7.0	106	4.4	76
PEEK 90	0.76	1.5	106	4.3	19
PEEK 150	0.88	4.0	103	4.1	17
PEEK 450	1.21	10.0	106	4.3	98

[0190] 表6

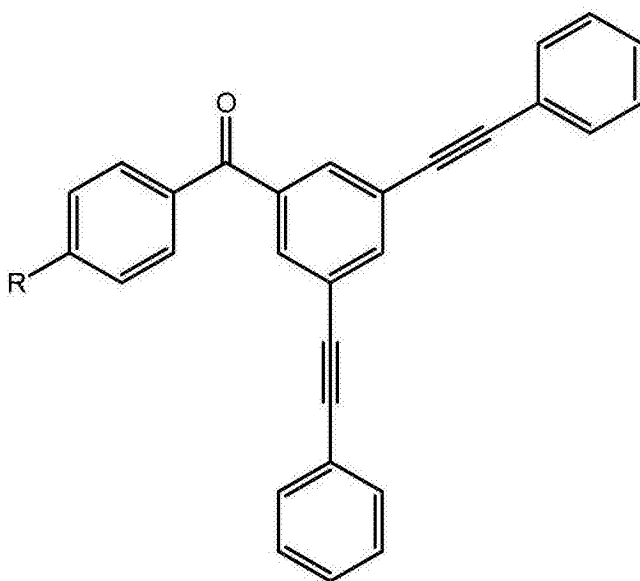
[0191] 从表6中可以,模制起始RV与PEEK 90的RV相同的实施例9的聚合物产生性质更像PEEK150的聚合物。类似地,起始RV与PEEK 150的RV相同的实施例11中在模制后的性质更像PEEK450。

[0192] 有利的是,已经发现,剪切加热和注塑模制过程促进大多数聚合物固化,从而增加RV和改进性能。没有发现固化后步骤(例如,在400°C加热2小时)会导致“模制”样品的断裂韧性进一步显著增加。

[0193] 对于4-FPEB,根据上文的描述,可以使用的可替换地苯基乙炔基化合物包括如下:



[0194]



[0195] R=F或Cl

[0196] 现在应当理解,所描述的苯基乙炔基化合物可用于提高所描述的聚合物的机械性能,同时保持高水平的结晶度。所述的聚合物可以通过注射模制用于生产壁薄的部件-RV相对低的聚合物选择流入模具的狭窄部分;然而在模制过程中(和/或之后)聚合物的RV可能增加,同时仍维持相当大的结晶度。可替换地,RV相对较低的聚合物可用于生产高度填充的化合物。聚合物和填料混合后,该聚合物的RV可以增加,以提高其物理性能,同时仍保持高水平的结晶度。

[0197] 本发明并不限于前述实施例的细节。本发明延伸至说明书(包括所附权利要求、摘要和附图)公开的特征的任何新的、或任何新的组合,或者延伸至所公开的方法的步骤的任何新的、或新的组合。