



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110655666 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 20

(21) 申请号 201911050185.6

(22) 申请日 2019.10.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110655666 A

(43) 申请公布日 2020.01.07

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72) 发明人 王苑 沈家伟

(74) 专利代理机构 北京中睿智恒知识产权代理

事务所(普通合伙) 16025

专利代理师 邓大为

(51) Int. Cl.

C08J 3/14 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107964079 A, 2018.04.27

CN 102352033 A, 2012.02.15

CN 108034047 A, 2018.05.15

审查员 侯尊岩

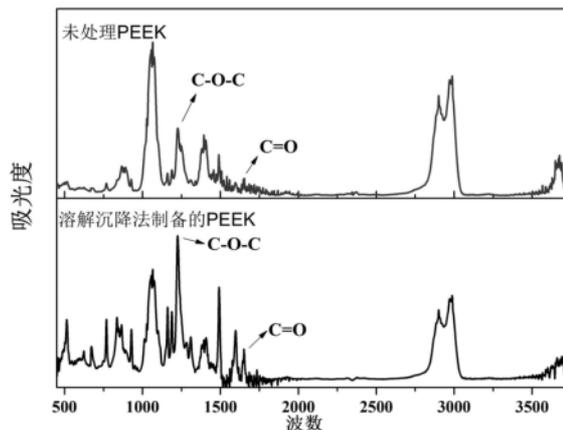
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚芳醚酮粉末及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末的制备方法,包括如下步骤:(1)将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,待温度大于100℃后进行保温使聚芳醚酮类原料溶解,然后使溶液缓慢降至室温析出沉淀,取出产物静置;(2)将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末。本发明通过溶解沉降法制备出的聚芳醚酮(PAEK)粉末具有较好的球形度和规整度,并且粒度分布均匀,加工成本低,适合高温激光烧结的铺粉;而且体系中不会引入杂质,后处理简单,适合工业化生产。



1. 一种基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,待温度大于100℃后进行保温使聚芳醚酮类原料溶解,然后使溶液缓慢降至室温析出沉淀,取出产物静置;所述有机溶剂在大于100℃时,能够溶解聚芳醚酮,且不会产生磺化现象;所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类原料重量的比值不低于3;所述搅拌速率为500~1000r/min,所述升温速率为3~4℃/min,所述保温时间为1~20小时;在使溶液缓慢降至室温的过程中,降温速率为0.1~5℃/min;在使溶液缓慢降至室温的过程为:将溶液以0.1~5℃/min的速率缓慢降至室温,析出沉淀,所述有机溶剂为乙二醇、苯酚、二甲亚砜、Dowtherm G中的至少一种;

(2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末;所述洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水依次离心洗涤,其中,离心机的转速为6000~10000r/min;所述干燥的过程为:在温度为40℃-100℃下,真空干燥2~10小时。

2. 如权利要求1所述的基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,聚芳醚酮类原料为聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮中的一种。

一种聚芳醚酮粉末及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚芳醚酮类粉末及其制备方法,尤其是一种基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末及其制备方法。

背景技术

[0002] 选择性激光烧结(Selective Laser Sintering)是增材制造(3D打印)中的一种具有广泛应用的技术。它是将打印模型分层,利用红外激光扫描需要烧结的粉末区域,逐层烧结,最后形成整个模型。这种方式能够有效烧结出结构较为复杂的模型,因此广泛应用于汽车工业、电器工业以及航空航天领域。目前SLS技术应用较多的高分子材料有聚酰胺(尼龙)、聚苯乙烯等。聚苯乙烯作为半结晶性高分子材料,其粉末材料烧结成型件的力学性能远低于粉末性能,而结晶性的尼龙粉末材料虽然其烧结成型件的力学性能较好,但尼龙材料的耐高温性能较差,限制了其在一些领域中的应用。

[0003] 聚芳醚酮(PAEK)作为一种半结晶性的高分子材料,具有接近尼龙材料的力学强度以及良好的耐热性、优异的耐磨损耐疲劳性能以及良好的生物相容性,聚芳醚酮(PAEK)是一种熔点较高的热塑性高分子材料,需要运用高温激光烧结技术加工聚芳醚酮(PAEK)材料,因此对于聚芳醚酮(PAEK)粉末的要求较高。

[0004] 目前制备用于高温激光烧结聚芳醚酮(PAEK)粉末的方法一般有物理共混法、有机合成法和机械粉碎法等,而利用溶解沉降法制备激光烧结粉末的方法一般只能应用在聚酰胺等低温烧结粉末。有机合成一般需要多步合成并且后处理复杂,因此合成复杂成本较高。

[0005] W02010/106358A1中报道了一种粘土增强复合材料,利用水作为分散剂将粘土和高分子材料分散后加热到一定温度使得粘土能够附着在软化的高分子颗粒表面起到增强效果。作为一种物理混合法高分子基体与粘土的复合不牢固,增强效果不理想。

[0006] 机械粉碎法一般是在低温下对材料进行多次机械粉碎,因此得到的粉末形态不规整,造成粉末流动性的降低,从而影响烧结制品的性能,并且由于聚芳醚酮(PAEK)的强度较高,机械粉碎需要消耗大量的机械能,加工成本较高,且得到的粉末无法满足理想的粉末粒径分布(10 μ m-100 μ m),比如CN105860431A报道了一种球磨法制备聚醚醚酮/多壁碳纳米管复合材料,对聚醚醚酮粉末和多壁碳纳米管分别进行改性,混合后再进行机械搅拌得到复合材料。

[0007] 溶解沉降法是将材料溶解在特定的溶剂中,然后利用降温等方法使其在溶液体系中析出得到粉末,这种方法能够得到粒径分布较为理想的粉末,并且能够得到较为规整的粉末,广泛应用于尼龙粉末及其复合材料的制备(如CN105694086A),有关于利用溶解沉降法制备PAEK材料的报道中,所用溶剂多为浓硫酸,例如浓硫酸在溶解PEEK的同时会改变PEEK的分子链结构将其磺化生成SPEEK,SPEEK在耐溶剂性,耐热性和力学性能方面会有所下降。

发明内容

[0008] 基于此,本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末的制备方法。所述制备方法可以在不破坏分子链结构的基础上,利用溶解沉降的方法制备出适合增材制造的聚芳醚酮类粉末材料。

[0009] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案为:一种基于溶解沉降法的聚芳醚酮类粉末的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,待温度大于100℃后进行保温使粉末溶解,然后使溶液缓慢降至室温析出沉淀,取出产物静置;

[0011] (2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末。

[0012] 优选地,所述步骤(1)中,所述有机溶剂具有高沸点,在大于100℃时,能够溶解聚芳醚酮类原料,且不会产生磺化现象。

[0013] 更优选地,所述有机溶剂为乙二醇、甲乙酮、苯酚、二苯砜、环丁砜、二甲亚砜、苯胺、Dowtherm G、Dowtherm HT、Dotherm LF(陶氏Dotherm热传递流体)中的至少一种,但不限于上述溶剂。

[0014] 经过大量实验证明,本发明选择的有机溶剂,能够在高温(大于100℃)和搅拌下溶解聚芳醚酮,得到的聚芳醚酮粉末的分子链并不会被破坏,而且不会出现溶于浓硫酸中的磺化现象,极大限度地保留了聚芳醚酮(PAEK)的力学性能、热稳定性和耐溶剂性能。

[0015] 优选地,所述步骤(1)中,所述聚芳醚酮类原料为聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮中的一种。所述原料形态为颗粒,粉末,或片状中的一种或几种。

[0016] 优选地,所述步骤(1)中,所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类粉末原料重量的比值不低于3。当比值小于3时,聚芳醚酮原料不能完全溶解。

[0017] 优选地,所述搅拌速率为500~1000r/min,所述升温速率为3~4℃/min,所述保温时间为1~20小时。这样可以更好的保证原料充分溶解。

[0018] 优选地,所述步骤(1)中,在使溶液缓慢降至室温的过程中,降温速率为0.1~5℃/min。溶解后需要降温析出,降温速率是降温过程中最关键的因素,降温速率过快会导致不能形成粉末;降温速率过慢,会导致结晶过度增长,粉末颗粒过大。

[0019] 更优选地,所述步骤(1)中,在使溶液缓慢降至室温的过程为:将溶液以0.1~5℃/min的速率缓慢降至室温,析出沉淀。

[0020] 优选地,所述步骤(2)中,所述洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水依次离心洗涤,其中,离心机的转速为6000~10000r/min以去除溶剂残留;所述干燥的过程为:在温度为40-100℃下,真空干燥2~10小时。

[0021] 同时,本发明还提供一种由上述制备方法制备得到的聚芳醚酮类粉末。

[0022] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0023] (1) 通过溶解沉降法制备出的聚芳醚酮(PAEK)粉末相较于深冷粉碎法制备的粉末具有较好的球形度和规整度,并且粒度分布均匀,加工成本低。

[0024] (2) 本发明选择的有高沸点机溶剂,能够在高温(大于100℃)和搅拌下溶解聚芳醚酮(PAEK),在通过一定的实验已经证明这一点的基础上,得到的聚芳醚酮(PAEK)粉末其分子链并不会被破坏,不会出现溶于浓硫酸中的磺化现象,极大限度地保留了聚芳醚酮

(PAEK)的力学性能、热稳定性和耐溶剂性能。

[0025] (3) 反应体系中只包含了聚芳醚酮(PAEK)原料和有机溶剂,有机溶剂能与水、丙酮、乙醇等溶剂互溶,容易除去,最后干燥就可以得到较纯的聚芳醚酮(PAEK)粉末,体系中不会引入杂质,后处理简单,适合工业化生产。

[0026] (4) 本发明还对聚芳醚酮(PAEK)原料在有机溶剂中的溶解度及聚芳醚酮(PAEK)溶解的温度等参数进行调整,以期得到性能更佳的聚芳醚酮(PAEK)粉末。

[0027] 本发明制备出的粉末主要应用于粉末激光烧结增材制造,但不局限于这种增材制造技术的应用,其他应用技术领域包括粉末喷涂技术、模压技术等也可进行相关应用。

附图说明

[0028] 图1为本发明基于溶解沉降法制备的PEEK的红外光谱图;

[0029] 图2为本发明基于溶解沉降法制备的PEEK的SEM图像图。

具体实施方式

[0030] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0031] 实施例1

[0032] 本发明所述聚芳醚酮类粉末的一种实施例,本实施例所述聚芳醚酮类粉末通过以下方法制备所得:

[0033] (1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,所述有机溶剂为乙二醇,所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类原料重量的比值为3,通入氮气,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,搅拌速率为500r/min,升温速率为3℃/min,待温度大于100℃后保温1小时,然后先将溶液按照0.1℃/min的速率降至室温,析出沉淀,取出产物静置;

[0034] (2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末;其中,洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水依次离心洗涤,其中,离心机的转速为6000r/min;所述干燥的过程为:在温度为40℃下,真空干燥10小时。

[0035] 实施例2

[0036] 本发明所述聚芳醚酮类粉末的一种实施例,本实施例所述聚芳醚酮类粉末通过以下方法制备所得:

[0037] (1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,所述有机溶剂为苯酚;所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类原料重量的比值为100,通入氮气,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,搅拌速率为1000r/min,升温速率为4℃/min,待温度大于100℃后保温20小时,然后先将溶液按照5℃/min的降温速率降至室温,析出沉淀,取出产物静置;

[0038] (2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末;其中,洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水依次离心洗涤,其中,离心机的转速为10000r/min;所述干燥的过程为:在温度为80℃下,真空干燥2小时。

[0039] 实施例3

[0040] 本发明所述聚芳醚酮类粉末的一种实施例,本实施例所述聚芳醚酮类粉末通过以下方法制备所得:

[0041] (1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,所述有机溶剂为二甲亚砜,所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类原料重量的比值为40,通入氮气,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,搅拌速率为700r/min,升温速率为3.5°C/min,待温度大于100°C后保温2小时,然后先将溶液按照1°C/min的降温速率降至室温,析出沉淀,取出产物静置;

[0042] (2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末;其中,洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水、依次离心洗涤,其中,离心机的转速为7000r/min;所述干燥的过程为:在温度为60°C下,真空干燥5小时。

[0043] 实施例4

[0044] 本发明所述聚芳醚酮类粉末的一种实施例,本实施例所述聚芳醚酮类粉末通过以下方法制备所得:

[0045] (1) 将聚芳醚酮类原料和有机溶剂加入反应容器中,所述有机溶剂为Dowtherm G;所述有机溶剂的体积与所述聚芳醚酮类原料重量的比值为70;通入氮气,排出反应容器内空气,边搅拌边加热升温,搅拌速率为800r/min,升温速率为4°C/min,待温度大于100°C后保温10小时,然后先将溶液按照2°C/min的降温速率降至室温,析出沉淀,取出产物静置;

[0046] (2) 将步骤(1)得到的沉淀进行洗涤、干燥,得到所述聚芳醚酮类粉末;其中,洗涤过程为:用乙醇、丙酮、水依次离心洗涤,其中,离心机的转速为900r/min;所述干燥的过程为:在温度为60°C下,真空干燥10小时。

[0047] 从附图1可以看出,溶解沉降法制备出的聚醚醚酮材料分别在 1651cm^{-1} 以及 1225cm^{-1} 出现PEEK中C=O和C-O-C的特征峰,没有出现磺化后的S-PEEK在 3460cm^{-1} 的-SO₃H的O-H键的振动峰, 1255cm^{-1} 、 1080cm^{-1} 处对应的O=S=O的伸缩峰,以及 1020cm^{-1} 的S=O和 709cm^{-1} 处的S-O的伸缩峰,说明溶解沉降法制备出的PEEK复合粉末分子链没有出现磺化现象。

[0048] 附图2是溶解沉降法制备析出的聚醚醚酮粉末的SEM图像,从图中可以看出由溶解沉降法制备的粉末形貌较为规整。

[0049] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

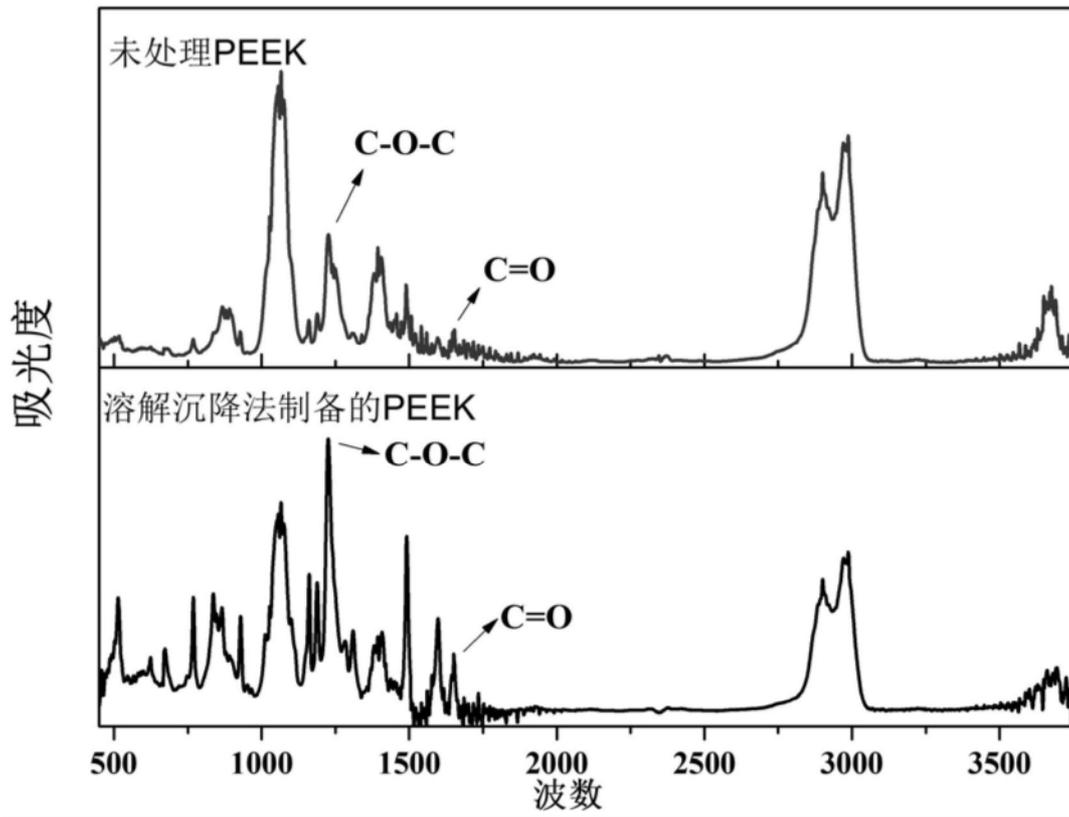


图1

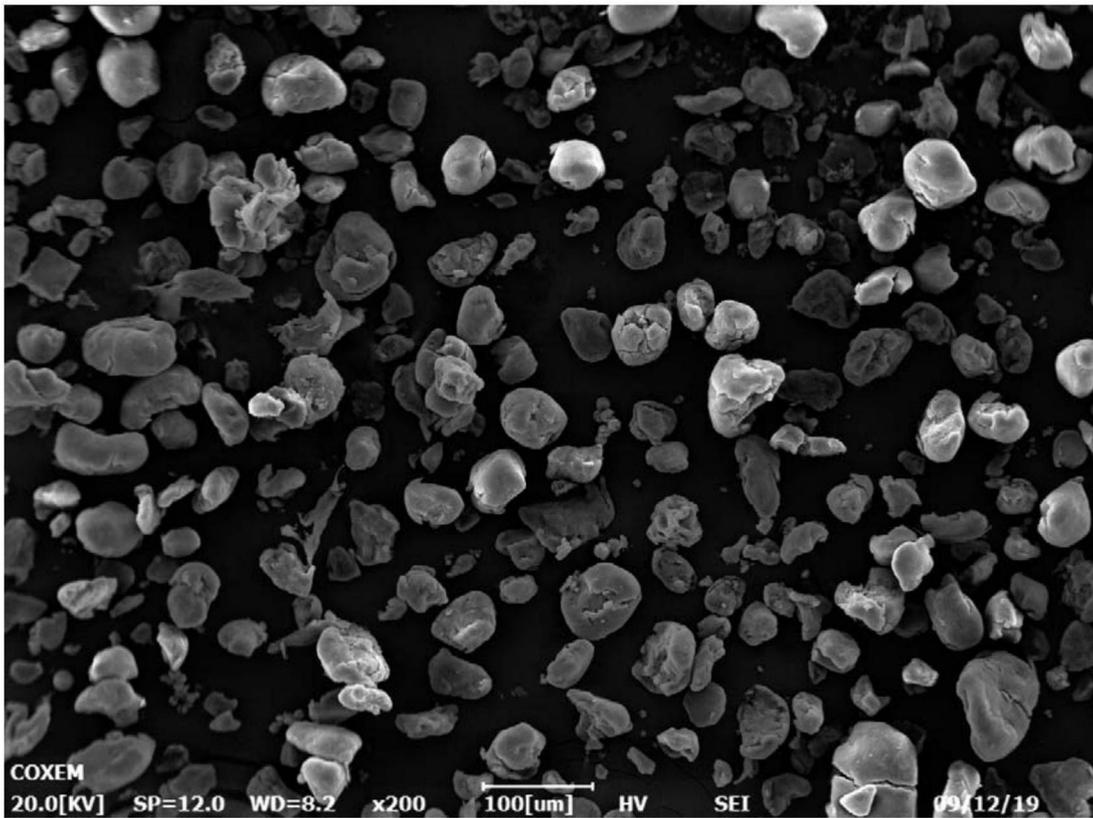


图2