



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114276667 B

(45) 授权公告日 2023.04.18

(21) 申请号 202111652598.9

C08G 65/48 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101293948 A, 2008.10.29

申请公布号 CN 114276667 A

CN 110467721 A, 2019.11.19

CN 110655666 A, 2020.01.07

(43) 申请公布日 2022.04.05

CN 111471291 A, 2020.07.31

(73) 专利权人 吉林大学

CN 111499890 A, 2020.08.07

地址 130000 吉林省长春市前进大街2699号

CN 113388065 A, 2021.09.14

CN 1353130 A, 2002.06.12

(72) 发明人 王贵宾 张舒雯 王晟道 杨砚超  
栾加双 张淑玲 张梅

审查员 钱远美

(74) 专利代理机构 长春市吉利专利事务所(普通合伙) 22206

专利代理师 李晓莉

(51) Int. Cl.

C08L 71/10 (2006.01)

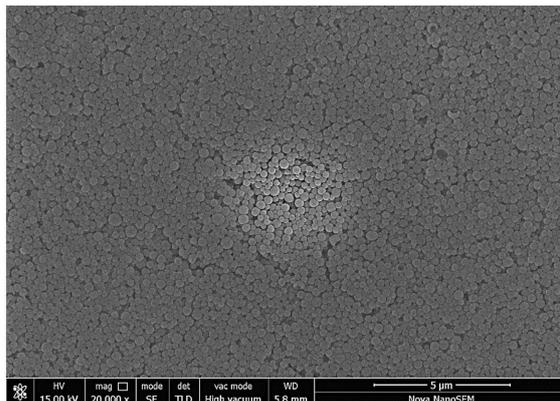
权利要求书3页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料及其制备方法,制备方法包括:将结晶性聚芳醚酮进行改性后,再通过乳液微球制备法获得粒径均匀可控的聚芳醚酮微球,再经酸化后获得结晶性聚芳醚酮微球,然后与聚芳醚酮粉料进行共混,通过热压或注塑成型获得结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料。所述的方法在未降低聚芳醚酮加工使用温度、拉伸、弯曲性能的同时,使得分散相与聚芳醚酮树脂基体界面紧密结合,并且均匀分散在基体中,显著提高了复合材料的韧性,复合材料的冲击强度可高达6.7kJ/m<sup>2</sup>。



1. 一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,其特征在于:它是由如下方法步骤制备的:

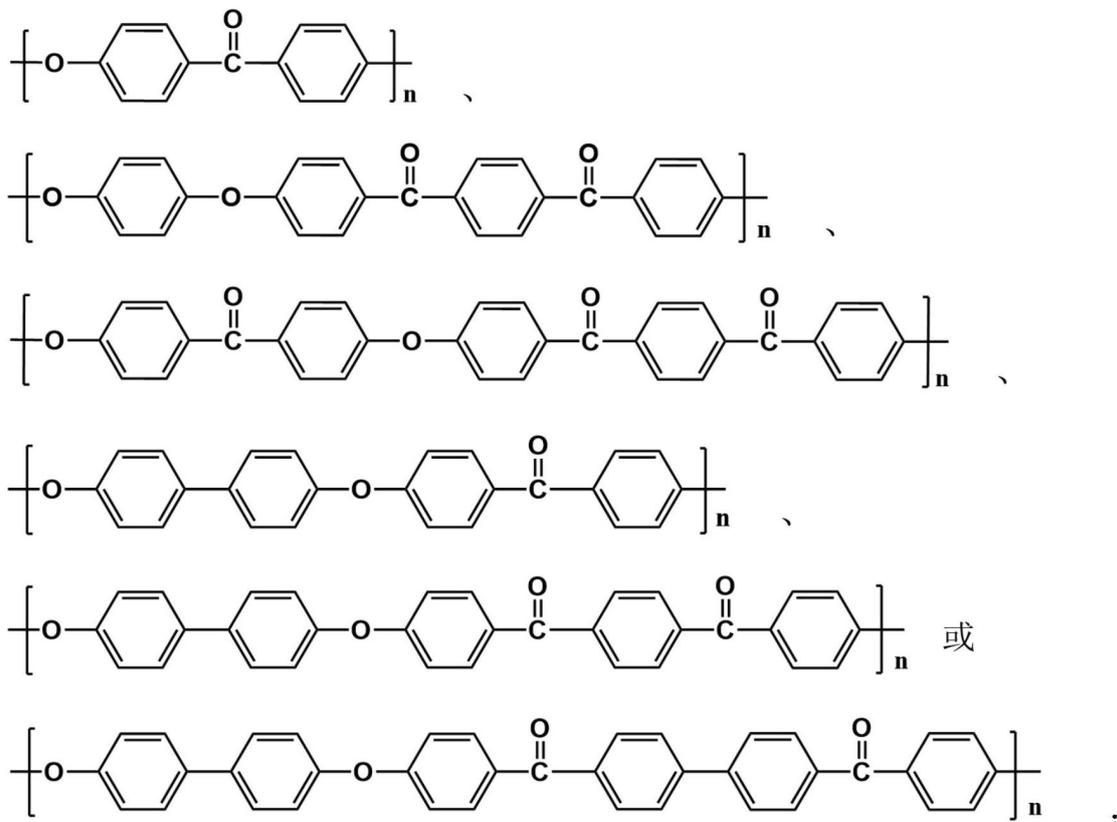
(1) 在氮气保护下,将结晶性聚芳醚酮A溶解在添加助剂的溶剂中,A的浓度为0.01g/mL-0.1g/mL;再加入三氟化硼乙醚和硫醇,在室温条件下反应8-48小时后,再将产物出料于无水甲醇或无水乙醇中,经过粉碎、洗涤并烘干后,获得带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B,所述助剂为三氟甲磺酸、三氟乙酸或苯磺酸中的一种;所述溶剂为二氯甲烷或三氯甲烷,所述助剂与溶剂体积比为1:10-1:5;

(2) 将N-溴代琥珀酰亚胺、步骤(1)获得的带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B和乙二醇加入二氯甲烷中,在室温条件下反应2-30min后,将产物出料于无水甲醇或无水乙醇中,再经过粉碎、洗涤并烘干后,再将产物加入有机溶剂和乳化剂水溶液,在5000-15000r/min的高速机械搅拌作用下进行20-120min乳化过程,获得带有二氧戊环官能团的聚芳醚酮前驱体C,所述的前驱体C具有微球结构;

(3) 将步骤(2)获得的聚芳醚酮前驱体C加入硫酸或盐酸水溶液中,溶液pH为0.1-1,在室温条件下进行酸化水解6-48小时后,经洗涤、烘干获得具有微球结构的结晶型聚芳醚酮A;

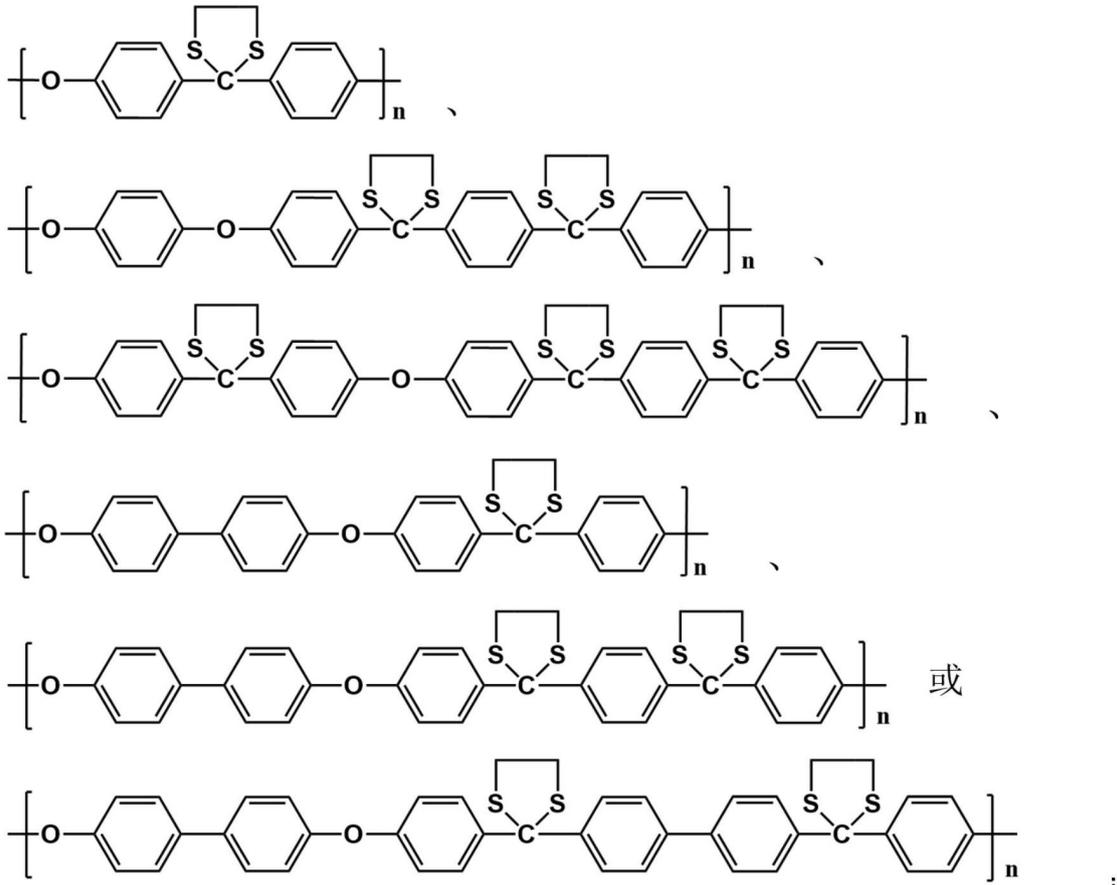
(4) 将步骤(3)获得的具有微球结构的结晶型聚芳醚酮A与聚芳醚酮粉料按1:100-1:10的质量比进行共混,再进行热压或注塑成型获得结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料。

2. 根据权利要求1所述的一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,其特征在于:步骤(1)所述的结晶性聚芳醚酮A为聚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、联苯型聚醚醚酮、联苯型聚醚醚酮酮或联苯型聚醚醚酮联苯酮中的一种,结构如下所示:



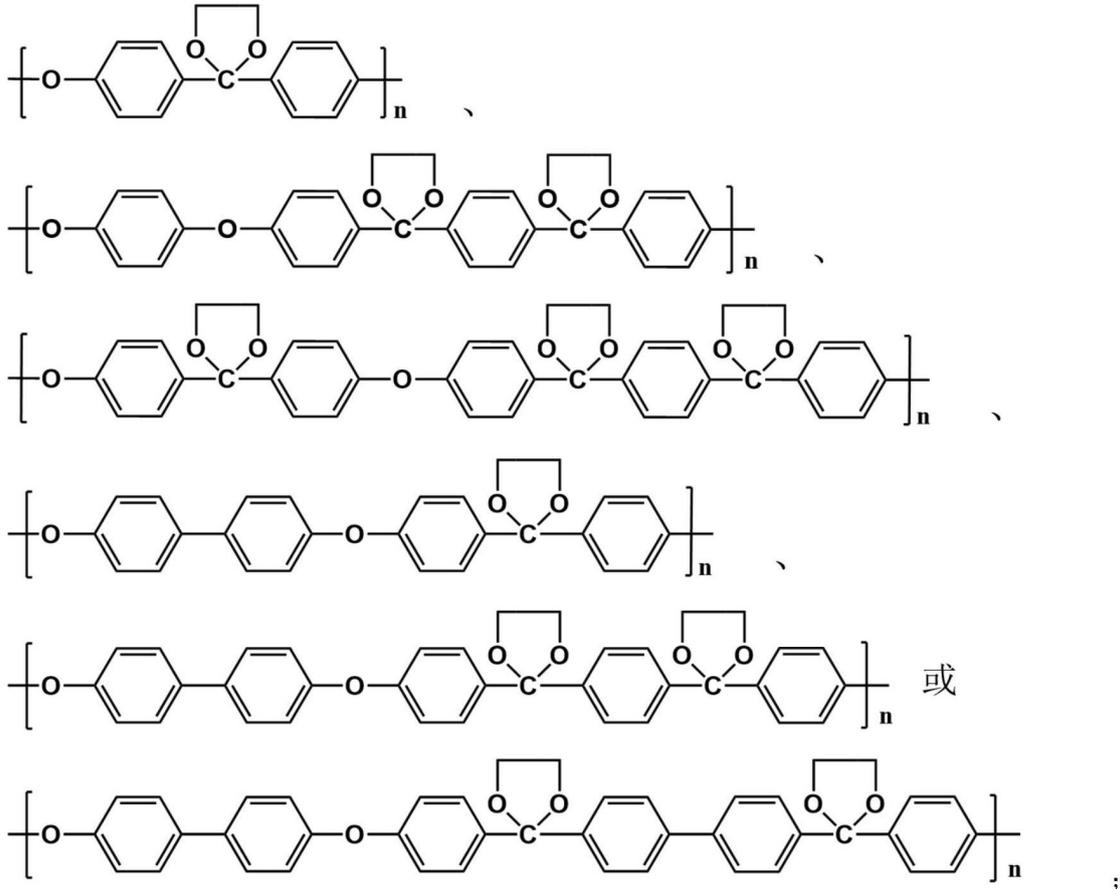
其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,其特征在于:步骤(1)所述的硫醇为乙二硫醇或1,3-丙基二硫醇,所述的三氟化硼乙醚与硫醇的摩尔比为1:2-1:1;所述带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B为聚醚酮-1,3-二硫戊环、聚醚酮酮-1,3-二硫戊环、聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环、联苯型聚醚酮酮-1,3-二硫戊环、联苯型聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环或联苯型聚醚酮醚酮联苯酮-1,3-二硫戊环中的一种,结构如下所示:



其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,其特征在于:步骤(2)所述N-溴代琥珀酰亚胺与带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B的摩尔比为0.5:1-2:1;所述乙二醇与带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B的摩尔比为1:1-2:1;所述带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B在溶液中浓度为0.003g/mL-0.02g/mL;所述带有二氧戊环官能团的聚芳醚酮前驱体C为聚醚酮-1,3-二氧戊环、聚醚酮酮-1,3-二氧戊环、聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环、联苯型聚醚酮酮-1,3-二氧戊环、联苯型聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环或联苯型聚醚酮醚酮联苯酮-1,3-二氧戊环中的一种,结构如下所示:



其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料, 其特征在于: 步骤(2)所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮的任意组合; 所述的乳化剂为十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、硬脂酸钠或硬脂酸钾的任意组合; 所述产物在有机溶剂中的浓度为0.06g/mL-0.2g/mL; 乳化剂水溶液的浓度为0.01g/mL-0.1g/mL。

6. 根据权利要求1所述的一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料, 其特征在于: 步骤(4)所述的聚芳醚酮为聚醚醚酮或聚醚酮酮中的一种; 所述热压成型为: 热压温度320-450°C、热压压力2-10MPa、热压时间10-60min; 所述注塑成型为: 注塑温度320-450°C、注塑压力600-1000bar。

## 一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚合物树脂基材料增韧技术领域,具体涉及一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚芳醚酮树脂由于其功能多样化、轻质、优异的机械性能和良好的可塑性等优点被广泛应用于各个领域,弥补了原来热固性树脂的缺点和不足,显著提高了各领域相关装备的技术水平和性能。随着特种工程塑料在汽车、航空航天等领域中崭露头角,工业界对其强度提出了更高的标准,对其冲击韧性也有了更高的要求。如汽车领域需求高冲击强度的保险杠材料用以保证车辆的安全性;航空航天和武器装备领域需求在高速冲击和低速冲击条件下具有更高损伤容限的结构材料,以避免撞鸟、被射击或低速撞击等造成材料失效;故有必要在保持聚芳醚酮材料机械性能、耐高温和耐溶剂性的同时对其进行进一步增韧。聚合物增韧的手段一般分为:刚性粒子增韧、纤维增韧、弹性体增韧与核壳结构增韧。

[0003] 但是,在制备高韧性聚芳醚酮材料时,上述增韧手段并不全部适用,这是由于聚芳醚酮的耐溶剂性和较高的熔点带来了生产加工中存在的一些难点。例如,纤维增韧是提高聚芳醚酮强度的重要手段之一,而常用的碳纤维、玻璃纤维等无机纤维自身刚度过大,在承受冲击载荷时自身容易发生脆性破坏,不能有效的传递与分散应力。而有机纤维如聚乙烯纤维等,则无法耐受聚芳醚酮的加工温度。刚性粒子作为增韧材料时,往往会阻碍聚芳醚酮材料结晶,且同时也会使材料的强度、耐热性及加工性能大幅度下降。而常用的弹性体增韧材料如聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)不能承受聚芳醚酮的加工温度。同时,上述增韧材料与树脂基体间存在薄弱的界面相,因此往往需要表面修饰、增容剂加持来改善界面相容性。

[0004] 专利号CN108026278A公开了一种聚芳醚酮及聚芳醚酮组合物的增韧路线,上述技术路线的共混物中加入了抗冲击改性剂,虽在一定程度上提高了冲击韧性,但抗冲击改性剂的加入使材料的拉伸强度及拉伸模量大幅度降低了,不能在韧性提高的同时,保证材料拉伸及弯曲性能的稳定。

[0005] 专利号CN1083497A公开了一种以环氧树脂为基体,加入热致液晶聚合物和熔点低于它的热塑性塑料制成的增韧剂以提高韧性的方法。该专利中,热致液晶聚合物须通过在热塑性塑料中形成微纤结构,利用微纤结构的存在减缓阻止冲击时裂缝的扩展,但热塑性塑料与环氧树脂的界面相容性并不理想,从而导致了界面强度较差,限制了韧性的提高。且液晶造价高、在基体内很难分散均匀的缺点在工艺生产中仍需要考虑。

[0006] 专利号CN113388065A公开了一种可控自组装聚合物微球以及环氧树脂增强增韧改性方法,但利用的是聚合物微球表面官能团与环氧树脂形成界面超分子交联来提高填料与基体的界面结合强度,此界面相容性改善的方式并不适用于聚芳醚酮基体;且聚合物微球经过表面改性不能保持结晶性,虽改善了填料与基体的界面相容性,但对其耐溶剂性有较大影响。

[0007] 专利号CN109111639A公开了一种复合增强增韧抗裂纤维材料的技术路线,使用了

玻璃纤维及钢纤维纤维进行混合,并加入无机助剂、引发剂及增稠剂等材料协同进行树脂基体的增韧增强,但上述技术路线并未有效解决纤维及树脂基体界面结合能力差这一问题,且并不适合聚芳醚酮基体的增韧,聚芳醚酮等高性能热塑性树脂与无机增韧纤维间较差的浸润和界面结合性,会导致复合材料层间剪切强度不足,在苛刻环境的应用性能衰减异常明显,因此有效提高聚芳醚酮树脂基体与增韧相的界面相互作用是目前这类复合材料研究所存在的关键科学难题。

### 发明内容

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,它是由如下方法步骤制备的:

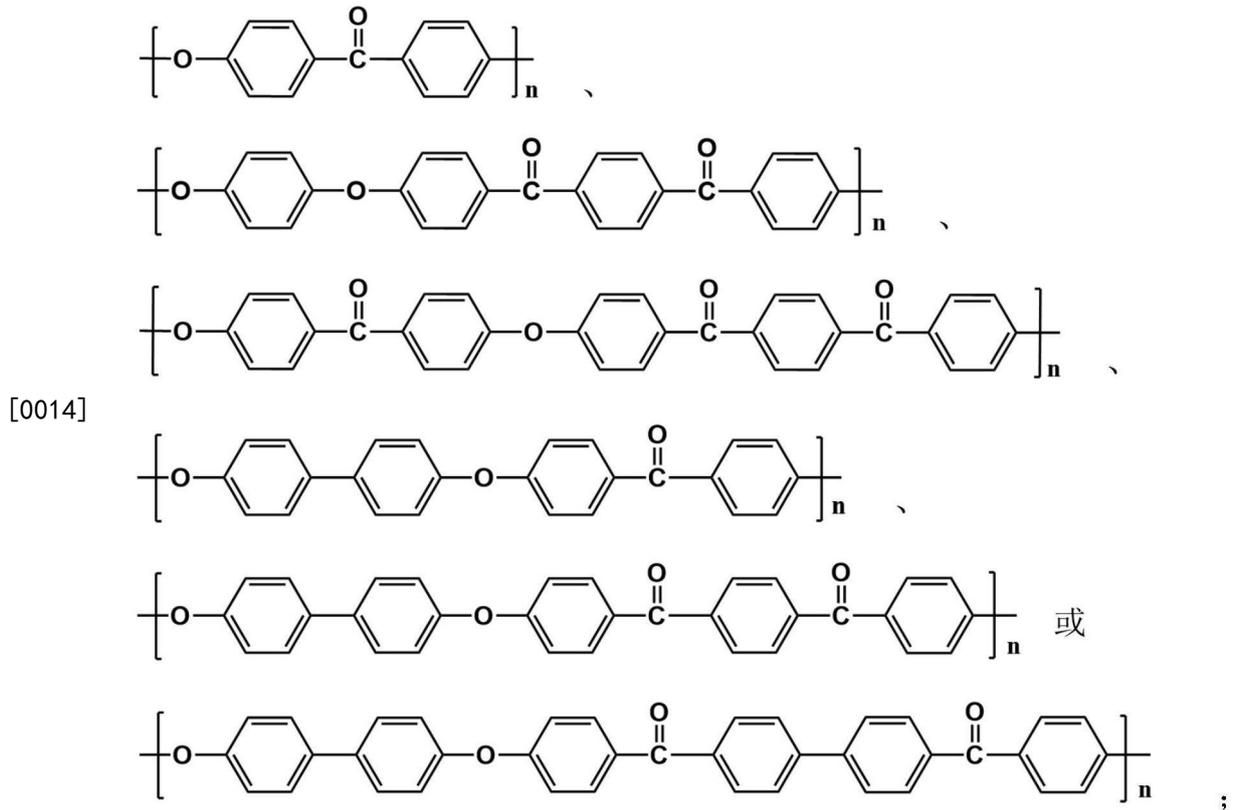
[0009] (1) 在氮气保护下,将结晶性聚芳醚酮A溶解在添加助剂的溶剂中,A的浓度为0.01g/mL-0.1g/mL;再加入三氟化硼乙醚和硫醇,在室温条件下反应8-48小时后,再将产物出料于无水甲醇或无水乙醇中,经过粉碎、洗涤并烘干后,获得带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B,所述助剂为三氟甲磺酸、三氟乙酸或苯磺酸中的一种;所述溶剂为二氯甲烷或三氯甲烷,所述助剂与溶剂体积比为1:10-1:5;

[0010] (2) 将N-溴代琥珀酰亚胺、步骤(1)获得的带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B和乙二醇加入二氯甲烷中,在室温条件下反应2-30min后,将产物出料于无水甲醇或无水乙醇中,再经过粉碎、洗涤并烘干后,再将产物加入有机溶剂和乳化剂水溶液,在5000-15000r/min的高速机械搅拌作用下进行20-120min乳化过程,获得带有二氧戊环官能团的聚芳醚酮前驱体C,所述的前驱体C具有微球结构;

[0011] (3) 将步骤(2)获得的聚芳醚酮前驱体C加入硫酸或盐酸水溶液中,溶液pH为0.1-1,在室温条件下进行酸化水解6-48小时后,经洗涤、烘干获得具有微球结构的结晶型聚芳醚酮A;

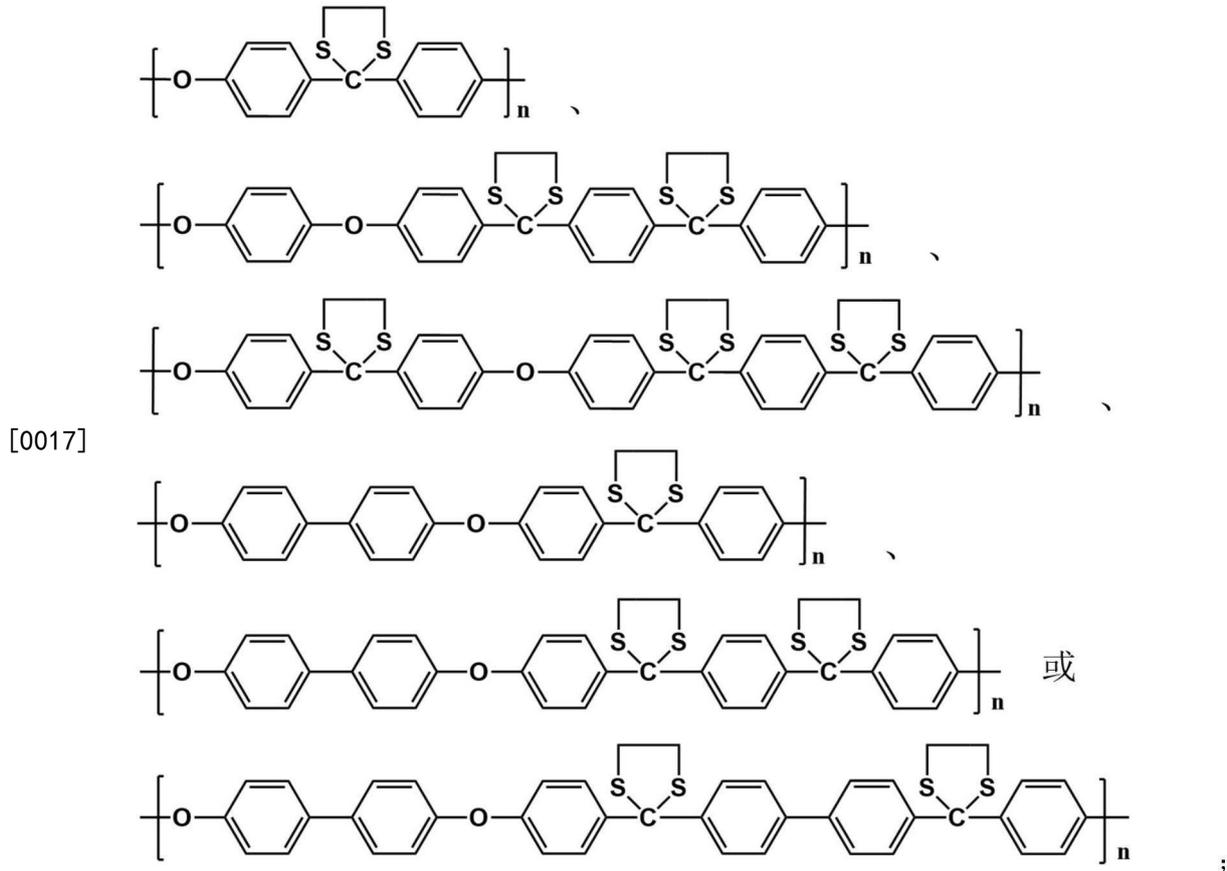
[0012] (4) 将步骤(3)获得的具有微球结构的结晶型聚芳醚酮A与聚芳醚酮粉料按1:100-1:10的质量比进行共混,再进行热压或注塑成型获得结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料。

[0013] 进一步地,步骤(1)所述的结晶性聚芳醚酮A为聚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、联苯型聚醚醚酮、联苯型聚醚醚酮酮或联苯型聚醚醚酮联苯酮中的一种,结构如下所示:



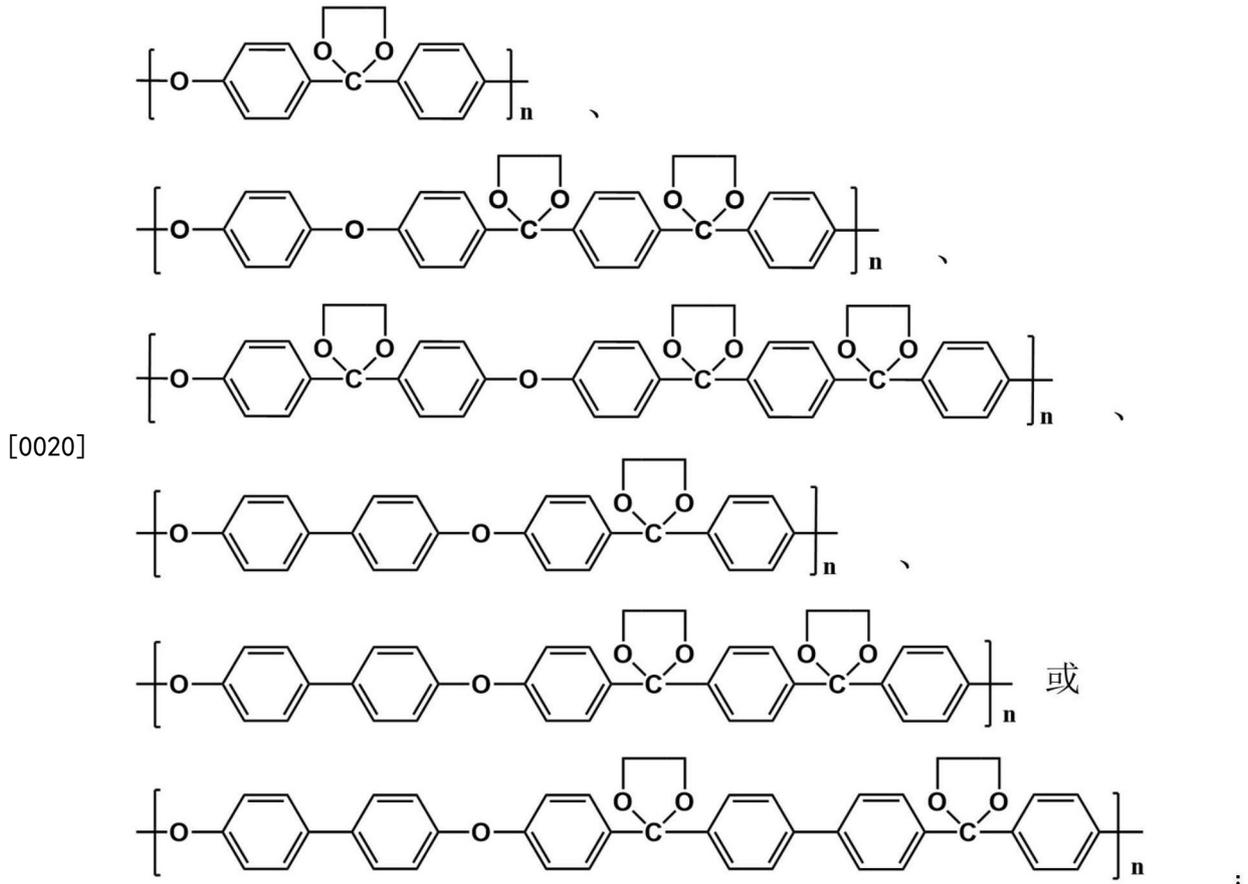
[0015] 其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

[0016] 进一步地,步骤(1)所述的硫醇为乙二硫醇或1,3-丙基二硫醇,所述的三氟化硼乙醚与硫醇的摩尔比为1:2-1:1;所述带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B为聚醚酮-1,3-二硫戊环、聚醚醚酮酮-1,3-二硫戊环、聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环、联苯型聚醚醚酮-1,3-二硫戊环、联苯型聚醚醚酮酮-1,3-二硫戊环或联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二硫戊环中的一种,结构如下所示:



[0018] 其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

[0019] 进一步地,步骤(2)所述N-溴代琥珀酰亚胺与带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B的摩尔比为0.5:1-2:1;所述乙二醇与带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B的摩尔比为1:1-2:1;所述带有二硫戊环官能团的聚芳醚酮前驱体B在溶液中浓度为0.003g/mL-0.02g/mL;所述带有二氧戊环官能团的聚芳醚酮前驱体C为聚醚酮-1,3-二氧戊环、聚醚醚酮-1,3-二氧戊环、聚醚酮醚酮-1,3-二氧戊环、联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环、联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环或联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二氧戊环中的一种,结构如下所示:



[0021] 其中n为正整数,  $10 \leq n \leq 200$ 。

[0022] 进一步地,步骤(2)所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮的任意组合;所述的乳化剂为十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、硬脂酸钠或硬脂酸钾的任意组合;所述产物在有机溶剂中的浓度为0.06g/mL-0.2g/mL;乳化剂水溶液的浓度为0.01g/mL-0.1g/mL。进一步地,步骤(4)所述的聚芳醚酮为聚醚醚酮或聚醚酮酮中的一种;所述热压成型为:热压温度320-450℃、热压压力2-10MPa、热压时间10-60min;所述注塑成型为:注塑温度320-450℃、注塑压力600-1000bar。

[0023] 特点和优势

[0024] (1) 本发明提供了一种结晶性聚芳醚酮微球增韧聚芳醚酮材料,它的制备方法包括,通过将微球结构材料与聚芳醚酮基体均匀共混,使得微球粒子作为分散相存在于树脂基体中,使材料在承受冲击载荷时,引起应力集中而引发周围基体树脂产生银纹,吸收了大量冲击能量,使得材料能够较好地传递所承受的外应力,从而耗散能量,达到显著的增韧效果;

[0025] (2) 本发明不同于传统增韧材料需添加接枝共聚物等增容剂以改善分散相及聚芳醚酮树脂基体两相的界面相容性从而提高界面作用力,本发明选用经过改性具有增韧性能的聚芳醚酮材料与其自身基体进行复合,二者具有优异的界面相容性,从而可以在不添加其他抗冲击改性剂的条件下,在受到冲击时,两者相界面的紧密结合作用及聚芳醚酮微球粒子本身的形变能够消耗大量能量,使得材料韧性得以提高;此外,增韧聚芳醚酮因界面结合紧密,具有更好的耐疲劳性,从而提升其材料服役寿命;

[0026] (3) 本发明通过乳液法制备得到的聚芳醚酮微球具有纳米级尺寸,可作为纳米增韧填料用于共混增韧,本发明获得的聚芳醚酮微球粒径均匀,不受混合工艺的影响,尺寸可以稳定控制在粒径区间为50nm-300nm内,远小于传统的纤维增韧材料粒径,因此在与聚芳醚酮基体的共混中会更加充分,分散均匀,使得共混材料的整体稳定性更优异;

[0027] (4) 本发明酸化工艺简单温和,且微球在经过酸化处理后可以恢复其结晶性,同时微球形貌不会改变,保证了微球本身的优异机械性能不受影响,经过共混后在树脂基体内部能达到理想的效果;

[0028] (5) 结晶性聚芳醚酮微球作为增韧材料的加入对聚芳醚酮基体强度没有影响,在共混材料经过热压成型、注塑成型的处理后拉伸性能及弯曲性能没有降低,不会产生复合材料力学性能与韧性此消彼长的缺陷;

[0029] (6) 本发明制得的聚芳醚酮微球,在酸化后仍能保持优异的耐溶剂性以及耐酸碱能力,从而扩大了材料的适用范围;

[0030] (7) 本发明制得的聚芳醚酮微球能够完全保留其耐高温的优势特性,从而避免了后续高温加工过程中微球因熔融而损伤形貌,为复合材料提供了较宽的加工窗口;

[0031] (8) 本发明可连续生产,微球制备过程不经高温且操作简易,后处理手段温和,适合产业化生产;

[0032] (9) 本发明可适用的基体聚芳醚酮类材料种类多,因此与之相对应的聚芳醚酮类增韧材料的种类也较多,因此可以根据实际生产要求,选用不同结构和性能的基体和增韧材料,以满足产业化生产;

[0033] (10) 因基体和分散相均为聚芳醚酮系材料,便于回收再利用;

[0034] (11) 综上:本发明通过优化组分以及工艺的协同作用,使得增韧材料在基体材料的基础上进行改性,使得最终获得的增韧材料结构可控,为均匀分散的球形结构;此外由于基体和增韧材料结构相似,因此共混后二者实现较好的复合,与基体材料相比,复合材料在没有降低力学性能、损失耐高温性能的前提下,显著提高了材料的增韧性,其中复合材料的冲击强度可高达 $6.7\text{kJ}/\text{m}^2$ 。

## 附图说明

[0035] 图1:实施例1所述的聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环微球的扫描电镜图;

[0036] 图2:实施例1所述的聚醚酮醚酮酮微球的扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0037] 实施例1:

[0038] 将PEKEKK (16.5g,  $n=60-70$ ) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入80mL三氟乙酸,待PEKEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol) 和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol), 室温反应8h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环;

[0039] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(1.11g, 6.25mmol) 和PEKEKK-1,3-二硫戊环(4.53g, 6.25mmol) 和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol) 加入400ml二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应

5min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环;

[0040] 在室温条件下,将3g聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十六烷基三甲基溴化铵的水溶液(0.04g/mL,100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌2h,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理24h,得到粒子直径100-200nm的聚醚酮醚酮酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0041] 以质量份数计算,将聚醚酮粉料97份和上述制备的PEKEKK微球3份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar,最终得到聚醚酮醚酮酮微球增韧聚醚酮树脂复合材料。

[0042] 图1为实施例1所述的聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环微球的扫描电镜图,微球尺寸为100-200nm;图2为实施例1所述的聚醚酮醚酮酮微球的扫描电镜图,微球尺寸为100-200nm,由图1、图2对比可知,酸化前后微球尺寸和形貌没有变化,微球均匀分散,尺寸分布窄。

[0043] 实施例2:

[0044] 将PEK(19.6g,n=100-120)在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入60mL三氟乙酸,待PEK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL,0.25mol)和1,2-乙二硫醇(10.96mL,0.25mol),室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚酮-1,3-二硫戊环;

[0045] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g,12.5mmol)和PEK-1,3-二硫戊环(1.79g,6.25mmol)和乙二醇(0.35mL,6.25mmol)加入400mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应10min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物聚醚酮-1,3-二氧戊环;

[0046] 在室温条件下,将3g聚醚酮-1,3-二氧戊环溶解于40mL二氯甲烷中,再加入十八烷基三甲基氯化铵的水溶液(0.015g/mL,100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌2h,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径120-240nm的聚醚酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理24h,得到聚醚酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0047] 以质量份数计算,将聚醚酮粉料98份和上述制备的PEK微球2份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar,最终得到聚醚酮微球增韧聚醚酮树脂复合材料。

[0048] 实施例3:

[0049] 将PEDEKK(21.8g,n=35-50)在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入100mL三氟乙酸,待PEDEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL,0.25mol)和1,2-乙二硫醇(10.96mL,0.25mol),室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物联苯型聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环;

[0050] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol)和PEDEKK-1,3-二硫戊环(3.88g, 6.25mmol)和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol)加入500mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应15min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环;

[0051] 在室温条件下,将3g联苯型聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十二烷基硫酸钠的水溶液(0.02g/mL, 100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以12000r/min的转速搅拌60min,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径80-150nm的联苯型聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理24h,得到联苯型聚醚醚酮酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0052] 以质量份数计算,将聚醚醚酮粉料98份和上述制备的PEDEKK微球2份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar,最终得到联苯型聚醚醚酮酮微球增韧聚醚醚酮树脂复合材料。

[0053] 实施例4:

[0054] 将PEEKK(39.2g, n=60-70)在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入150mL三氟乙酸,待PEEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(63.12mL, 0.5mol)和1,2-乙二硫醇(21.92mL, 0.5mol),室温反应24h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚醚酮酮-1,3-二硫戊环;

[0055] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol)和PEEKK-1,3-二硫戊环(3.40g, 6.25mmol)和乙二醇(0.7mL, 12.5mmol)加入500mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应5min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环;

[0056] 在室温条件下,将5g聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十二烷基苯磺酸钠的水溶液(0.06g/mL, 100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌30min,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径120-200nm的聚醚醚酮酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理48h,得到聚醚醚酮酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0057] 以质量份数计算,将聚醚醚酮粉料97份和上述制备的PEEKK微球3份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar,最终得到聚醚醚酮酮微球增韧聚醚醚酮树脂复合材料。

[0058] 实施例5:

[0059] 将PEDEK(36.4g, n=50-65)在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入120mL三氟乙酸,待PEDEK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol)和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol),室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮酮-1,3-二硫戊环;

[0060] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol)和PEDEK-1,3-二硫戊环(2.75g,

6.25mmol) 和乙二醇 (0.7mL, 12.5mmol) 加入500mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应5min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环;

[0061] 在室温条件下,将5g联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十八烷基三甲基氯化铵的水溶液(0.03g/mL, 100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌30min,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径100-220nm的联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理48h,得到联苯型聚醚醚酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0062] 以质量份数计算,将聚醚醚酮粉料97份和上述制备的PEDEK微球3份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar,最终得到联苯型聚醚醚酮微球增韧聚醚醚酮树脂复合材料。

[0063] 对比例1:

[0064] 以质量份数计算,称取100份聚醚醚酮粉料,进行注塑成型处理,注塑工艺为:注塑温度370℃,注塑压力900bar。

[0065] 对实施例1-5及对比例1制得的材料进行机械性能测试,冲击强度按标准GBT1043.1-2008进行测试,其测试结果如表1所示。

[0066] 表1

	冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> )
实施例 1	6.7
实施例 2	6.5
[0067] 实施例 3	5.9
实施例 4	6.1
实施例 5	6.6
对比例 1	4.2

[0068] 实施例6:

[0069] 将PEKEKK (16.5g, n=60-70) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入80mL三氟乙酸,待PEKEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol) 和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol), 室温反应8h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚酮醚酮酮-1,3-二硫戊环;

[0070] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(1.11g, 6.25mmol) 和PEKEKK-1,3-二硫戊环(4.53g, 6.25mmol) 和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol) 加入400mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应5min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环;

[0071] 在室温条件下,将3g聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入

十六烷基三甲基溴化铵的水溶液(0.04g/mL, 100mL), 将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌2h, 得到白色乳液, 将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相, 干燥处理后得到聚醚酮醚酮酮-1,3-二氧戊环微球; 将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理24h, 得到粒子直径100-200nm的聚醚酮醚酮酮微球, 对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0072] 以质量份数计算, 将聚醚酮酮粉料98份和上述制备的PEKEKK微球2份加入高速搅拌机中搅拌5min, 对上述材料进行热压成型处理, 热压工艺为: 热压温度360℃, 压力5MPa, 保压时间30min, 最终得到聚醚酮醚酮酮微球增韧聚醚酮酮树脂复合材料。

[0073] 实施例7:

[0074] 将PEDEKDK (27.2g, n=40-50) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中, 再加入80mL三氟乙酸, 待PEDEKDK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol) 和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol), 室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中, 将白色产物机械粉碎后洗涤, 在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二硫戊环;

[0075] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(1.11g, 6.25mmol) 和PEDEKDK-1,3-二硫戊环(4.34g, 6.25mmol) 和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol) 加入500mL二氯甲烷中, 在机械搅拌下室温反应5min, 将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中, 过滤后得到白色粉末状固体, 洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h, 得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二氧戊环;

[0076] 在室温条件下, 将3g联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二氧戊环溶解于40ml二氯甲烷中, 再加入十六烷基三甲基溴化铵的水溶液(0.03g/mL, 100mL), 将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌2h, 得到白色乳液, 将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相, 干燥处理后得到联苯型聚醚醚酮联苯酮-1,3-二氧戊环微球; 将上述得到的微球置于pH=0.1的硫酸溶液中酸化处理24h, 得到粒子直径100-200nm的联苯型聚醚醚酮联苯酮微球, 对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0077] 以质量份数计算, 将聚醚酮酮粉料97份和上述制备的PEDEKDK微球3份加入高速搅拌机中搅拌5min, 对上述材料进行热压成型处理, 热压工艺为: 热压温度360℃, 压力5MPa, 保压时间30min, 最终得到联苯型聚醚醚酮联苯酮微球增韧聚醚酮酮树脂复合材料。

[0078] 实施例8:

[0079] 将PEK(19.6g, n=100-120) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中, 再加入60mL三氟乙酸, 待PEK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol) 和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol), 室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中, 将白色产物机械粉碎后洗涤, 在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚酮-1,3-二硫戊环;

[0080] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol) 和PEK-1,3-二硫戊环(1.79g, 6.25mmol) 和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol) 加入400mL二氯甲烷中, 在机械搅拌下室温反应10min, 将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中, 过滤后得到白色粉末状固体, 洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h, 得到白色固体产物聚醚酮-1,3-二氧戊环;

[0081] 在室温条件下, 将3g聚醚酮-1,3-二氧戊环溶解于40mL二氯甲烷中, 再加入十八烷基三甲基氯化铵的水溶液(0.015g/mL, 100mL), 将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/

min的转速搅拌2h,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径120-220nm的聚醚醚酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于 $\text{pH}=0.1$ 的硫酸溶液中酸化处理24h,得到聚醚醚酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0082] 以质量份数计算,将聚醚醚酮粉料98份和上述制备的PEK微球2份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行热压成型处理,热压工艺为:热压温度360℃,压力5MPa,保压时间30min,最终得到聚醚醚酮微球增韧聚醚醚酮树脂复合材料。

[0083] 实施例9:

[0084] 将PEDEKK (21.8g,  $n=35-50$ ) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入100mL三氟乙酸,待PEDEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(31.56mL, 0.25mol)和1,2-乙二硫醇(10.96mL, 0.25mol),室温反应12h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮-1,3-二硫戊环;

[0085] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol)和PEDEKK-1,3-二硫戊环(3.88g, 6.25mmol)和乙二醇(0.35mL, 6.25mmol)加入500mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应15min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环;

[0086] 在室温条件下,将3g联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十二烷基硫酸钠的水溶液(0.02g/mL, 100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以12000r/min的转速搅拌60min,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径80-150nm的联苯型聚醚醚酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于 $\text{pH}=0.1$ 的硫酸溶液中酸化处理24h,得到联苯型聚醚醚酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0087] 以质量份数计算,将聚醚醚酮粉料99份和上述制备的PEDEKK微球1份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行热压成型处理,热压工艺为:热压温度360℃,压力5MPa,保压时间30min,最终得到联苯型聚醚醚酮微球增韧聚醚醚酮树脂复合材料。

[0088] 实施例10:

[0089] 将PEEKK (39.2g,  $n=60-70$ ) 在氮气保护和磁力搅拌条件下倒入500mL二氯甲烷中,再加入150mL三氟乙酸,待PEEKK充分溶解后向溶液中依次加入三氟化硼乙醚(63.12mL, 0.5mol)和1,2-乙二硫醇(21.92mL, 0.5mol),室温反应24h后出料于3000mL无水乙醇中,将白色产物机械粉碎后洗涤,在80℃真空环境下烘干8h得到白色固体产物聚醚醚酮-1,3-二硫戊环;

[0090] 依次将N-溴代琥珀酰亚胺(2.22g, 12.5mmol)和PEEKK-1,3-二硫戊环(3.40g, 6.25mmol)和乙二醇(0.7mL, 12.5mmol)加入500mL二氯甲烷中,在机械搅拌下室温反应5min,将产物溶液出料于1000mL无水甲醇中,过滤后得到白色粉末状固体,洗涤产物并于80℃真空环境中烘干8h,得到白色固体产物聚醚醚酮-1,3-二氧戊环;

[0091] 在室温条件下,将5g聚醚醚酮-1,3-二氧戊环溶解于50mL二氯甲烷中,再加入十二烷基苯磺酸钠的水溶液(0.06g/mL, 100mL),将溶液加入高剪切均质乳化机中以8000r/min的转速搅拌30min,得到白色乳液,将白色乳液置于80℃水浴中缓慢蒸去有机相,干燥处理后得到粒子直径120-220nm的聚醚醚酮-1,3-二氧戊环微球;将上述得到的微球置于 $\text{pH}$

=0.1的硫酸溶液中酸化处理48h,得到聚醚醚酮微球,对得到的微球进行洗涤、烘干处理;

[0092] 以质量份数计算,将聚醚酮粉料96份和上述制备的PEEK微球4份加入高速搅拌机中搅拌5min,对上述材料进行热压成型处理,热压工艺为:热压温度360°C,压力5MPa,保压时间30min,最终得到聚醚醚酮微球增韧聚醚酮树脂复合材料。

[0093] 对比例2:

[0094] 以质量份数计算,称取100份聚醚酮粉料,进行热压成型处理,热压工艺为:热压温度360°C,压力5MPa,保压时间30min。

[0095] 对实施例6-10及对比例2制得的材料进行机械性能测试,冲击强度按标准GBT1043.1-2008进行测试,其测试结果如表2所示。

[0096] 表2

	冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> )
实施例 6	6.4
实施例 7	5.7
[0097] 实施例 8	6.2
实施例 9	5.6
实施例 10	5.9
对比例 2	4.0

[0098] 综上:本发明通过优化组分以及工艺的协同作用,使得增韧材料在基体材料的基础上进行改性,使得最终获得的增韧材料结构可控,为均匀分散的球形结构;此外由于基体和增韧材料结构相似和采用均匀的球形结构增韧材料,使得材料共混后实现较好的复合,与基体材料相比,复合材料在没有降低力学性能、损失耐高温性能的前提下,显著提高了材料的韧性,其中复合材料的冲击强度可高达6.7kJ/m<sup>2</sup>。

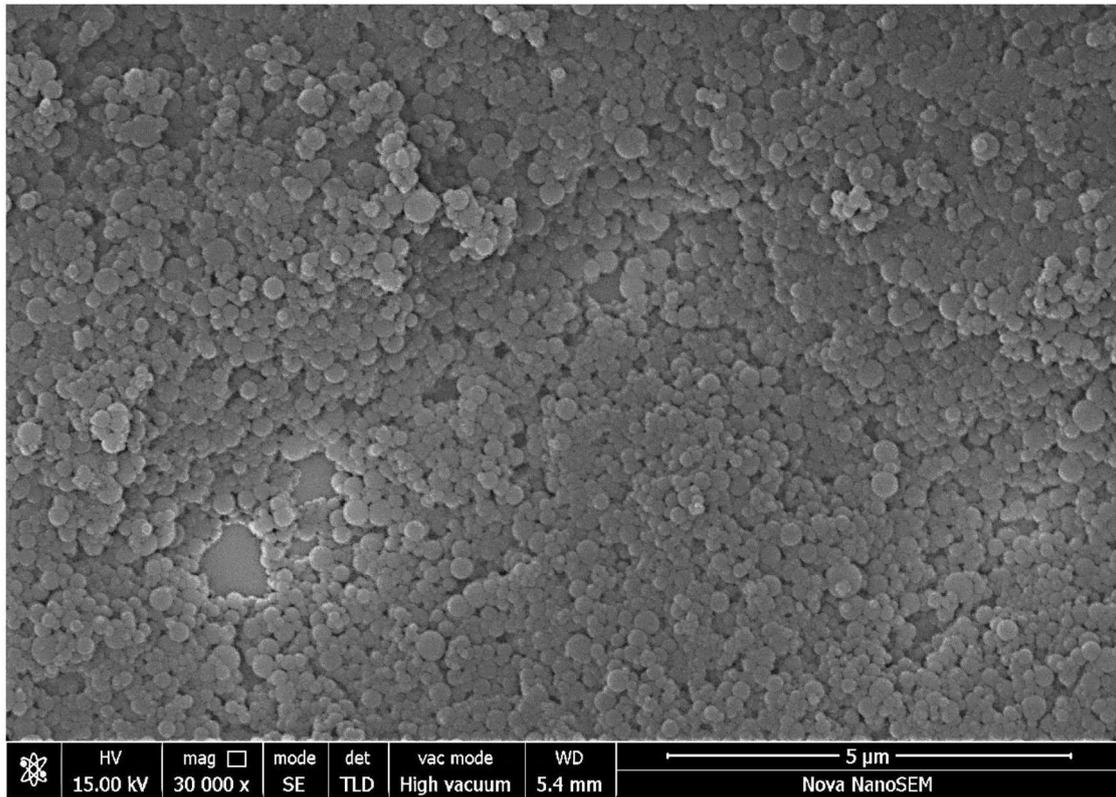


图1

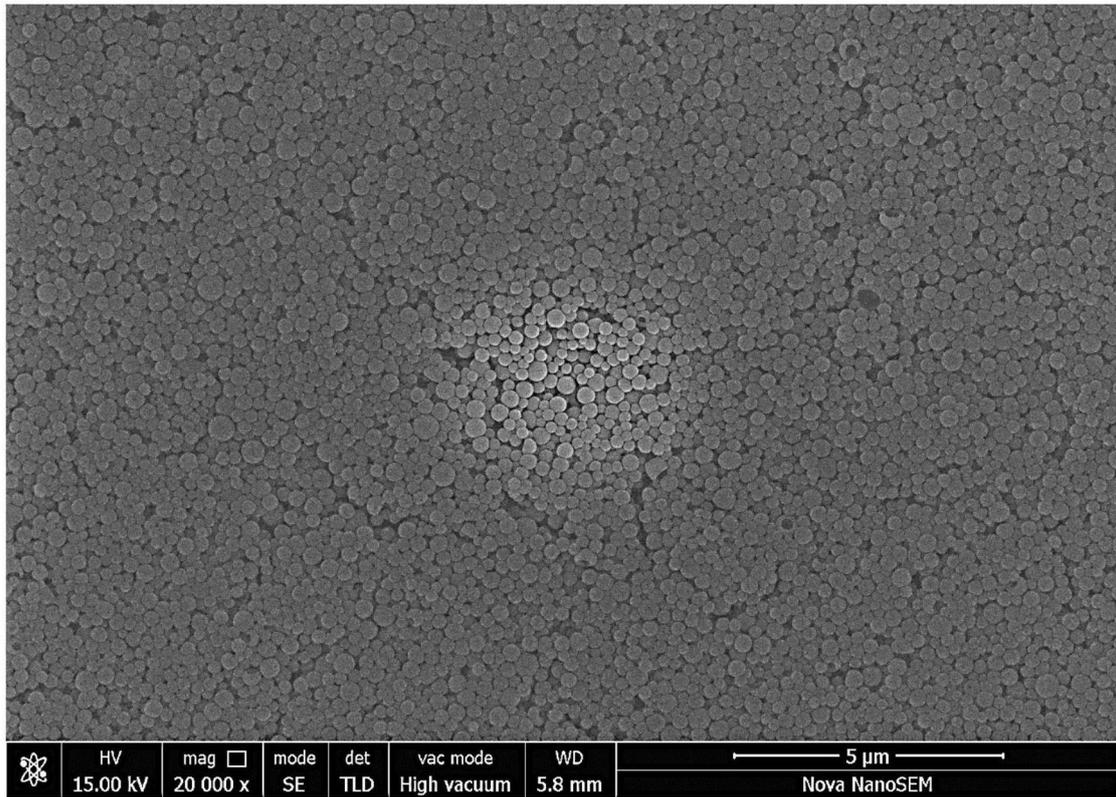


图2