

新型工程塑料聚芳醚酮的发展和应

北京航空航天大学

邢丽英

北京航空材料研究所

王立

本文详细介绍了国内外关于热塑性聚芳醚酮 (PEEK和PEK) 的发展过程、现状及未来的应用, 并介绍了聚芳醚酮的结构、性能、加工和用途。

The Developement and Application of a New Engineering Plastic Polyaryl-Ether-Ketone

Xing Liying

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics)

Wang Li

(Beijing Institute of Aeronautical Materials)

The detailed introduction on development and application of thermo-plastic polyetheretherketone (PEEK) and polyetherketone (PEK) in the world and in our country has been given in this article, and main review on structure, properties, processing and the use of polyaryletherketone.

材料科学是现代科学技术的三大支柱之一。而非金属材料——特别是高分子材料, 正在逐步替代金属材料成为材料的主导。它们不仅具有质轻、价廉等优点, 而且其性能与金属相比并不逊色, 甚至在许多方面优于金属材料。目前, 高分子材料的研究和应用已经进入了相当的发展阶段, 其中耐高温的工程塑料尤其成为热点。本篇将介绍一种新型的工程塑料——聚芳醚酮。

热塑性聚芳醚酮具有优良的高温机械性能、电绝缘性能及热氧化稳定性、耐辐射性和耐化学药品的侵蚀等特点, 使之作为工程塑料的用途越来越广泛。

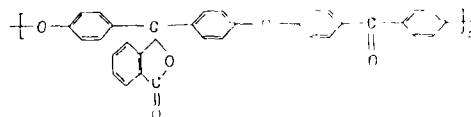
从结构上看, 聚芳醚酮是一类含醚键与羰基的芳环聚合物, 可分为聚醚酮 (PEK)、聚醚醚酮 (PEEK) 和聚醚酮酮 (PEKK) 等类别。

国外首先从事研究聚芳醚酮, 并将其投入工业化生产的是英国的 ICI 公司。ICI 公司 1964 年开始研制, 1977 年开发成功, 80 年代初开始在欧美出售, 商品名为 Victrex PEEK。它是用 4, 4'-二氯二苯酮与对一苯二酚二钾盐在 350℃ 下制得。

日本通用电器公司于 1982 年也有 PEEK 产品开始出售。近几年, 日本采用新合成法, 以二苯醚和光气作原料, 在混有氯化铝的溶液中进行反应制得 PEEK, 原料费仅为 ICI 法的 1/8, 反应温度只有

28~45℃, 收率与 ICI 法相当, 约为 85~90%。新合成法大大降低了 PEEK 树脂的成本。

在国内, 中科院长春应用化学所首先对 PEK 及 PEEK 进行了研究, 合成了一种新型聚芳醚酮 PEK-C, 其重复单元是



并对其介电性能及 $T < T_g$ 下的松弛 (即次级转变) 进行了研究。这种新聚合物呈无定型, 用 DSC 测得 T_g 为 225℃, 综合性能与 PEEK 相似, 而且由于庞大侧基的引入, 为其应用开辟了新的非常有意义的前景, 可用于制备分离膜等。

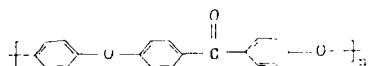
另外, 他们还研制成功了带有酞侧基的 PEEK。它采用带有酞侧基双酚单体, 其中酞环在反应中有独特的自催化作用, 从而可用反活性较低的二氟二苯酮取代昂贵的二氯二苯酮, 并使反应温度由 320℃ 降至 200℃ 左右, 使得成本大幅度降低。所得产品综合性能超过和接近 ICI 公司的同类产品, 可作膜、片、板、管、纤维及其它结构材料, 用于宇航、航空、核工业、电子工业、造船工业、汽车工业及机电工业等。

国内吉林大学也开展了对 PEEK 的研究工作。他们采用了 4, 4'-二氯二苯酮部分代替 4, 4'-二氟二苯酮的三元聚合体系。4, 4'-二氯二苯酮混合量在 1~30% 之间皆能生产出粘度为 $\eta_{kv} > 1$ 的 PEEK, 使得 PEEK 的生产成本降代。吉林大学从 83 年开始研制, 现已完成小试, 正在进行扩试和应用开发研究。

下面主要对 PEEK 及 PEK 进行介绍。

一、聚醚醚酮(PEEK)

聚醚醚酮 (PEEK) 是一种综合性能优良的热塑性工程塑料, 化学结构式为



由二苯酮二卤代物与对苯二酚碱金属盐合成。

1. 品种及特点

PEEK 目前已开发、供应的有三种: 不增强的; 25~30% 玻璃纤维增强和用碳纤维增强的。这些品种一般以料粒供应。

PEEK 是结晶性工程塑料。它具有极好的耐热性能, 长期耐 260℃ 高温水, 熔点为 334℃, 接近高分子极限热分解温度。制品可以在 230~240℃ 条件下长期应用。PEEK 变形温度为 135~160℃, 玻璃纤维增强后, 连续使用温度超过 200℃。同时 PEEK 树脂具有较好的柔性, 具有优异的耐冲击性能及伸长率, 耐化学腐蚀 (包括各种有机溶剂和无机化合物) 和耐 γ -射线性能良好, 自熄、燃烧烟雾密度低, 放出有毒气体量少, 电性能优良。可用注塑、挤出等热塑方法和通用设备加工成塑料、薄膜等制品。

2. PEEK 的性能及加工方法

(1) 性能

PEEK 物理机械性能见表 1。

由玻璃纤维及碳纤维增强的 PEEK 复合材料是一种新型耐热复合材料 (由碳纤维增强的 PEEK 复合材料, 商品名为 APC), 其力学性能见表 2, 3。

由纤维增强的 PEEK 复合材料具有优异的抗蠕变、抗湿热老化特性及抗冲击性能。由表 2, 3 看出, 碳纤维增强 PEEK 基体复合材料的刚性和抗蠕变性能大大优于玻璃纤维增强的 PEEK 基体复合材料。

(2) 加工方法

PEEK 具有热塑性工程塑料的典型加工特性, 可用挤出、注塑、吹塑、模压、传递模塑等方法成型。

加工前, 先将树脂在 150℃ 烘烤 3 小时, 其加工温度为 400℃ 左右。

PEEK 可与二硫化钼、聚四氟乙烯等润滑材料混合, 制造耐磨材料, 也可用纤维增强制造各种复合材料。

3. PEEK 的应用及展望

(1) 应用

由于 PEEK 具有上述的优良性能, 可以制成薄膜、塑料、纤维、涂料及复合材料, 可用作电线被覆线、原子能工程部件、H 级或 C 级电绝缘材料, 柔性印刷电路板、热泵机壳或机架、油井连接器、阀门、金属耐热或防腐涂料等; 也可用于军事、宇航、民用地铁、矿山、油田, 电子工业及化工设备等方面。

表 1 PEEK 的物理机械性能

性 能	PEEK
密度(g/cm ³)	
无定型	1.265
高结晶	1.320
熔点(℃)	334
最高结晶度(%)	~48
比热(卡/克·米·℃)	0.32
导热系数(卡/秒·厘米·℃)	6×10^{-4}
燃烧点(℃)	595
成型收缩率(%)	1.1
玻璃化温度(℃)	143
热变形温度(℃)	152
外观	琥珀色透明固体
吸水率(%)	0.14
拉伸强度(MPa)	97
拉伸模量(GPa)	2.8
断裂延伸率(%)	80~150
弯曲强度(MPa)	142
弯曲模量(GPa)	3.7
线膨胀系数($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5.0
悬臂梁冲击强度(J/m)	6~9(缺口)
体积电阻率($\Omega \cdot \text{m}$)	1×10^{14}
介电常数(F/m)	3.4
介电损耗(10^6Hz)	0.004
介电强度(kV/mm)	19
可燃性(UL-94)	5V~V-1

由于 PEEK 耐热、耐化学药品、韧性等性能较突出, 其薄膜用途可望扩大, 若制造成本降低, 则需要量会飞速增长。用挤出方法制造的尺寸稳定性良好的薄膜, 可用作耐高温电机绝缘内衬, 电容器介电材料, 印刷线路及集成电路基板。

表 2 不同纤维增强 PEEK 基体复合材料力学性能比较

性能 \ 增强纤维类型 \ 树脂类型	PEEK 树脂			
	碳纤维织物**	HS 碳纤维*	IM 碳纤维	E 玻璃纤维
增强纤维体积含量(%)	56	61	61	51
拉伸模量 (GPa)		134	176	55
拉伸强度 (MPa)	1797	2130	2700	1126
断裂伸长率 (%)	1.45	1.45	1.51	2.1
短臂梁剪切强度 (MPa)		105	116	95
弯曲强度 (MPa)	1496	1880	2710	1213
弯曲模量 (GPa)	127.4	121	151	53
压缩强度 (MPa)	965	1100	1050	1044

* HS 是一种高强度碳纤维 T-500, HS 碳纤维增强 PEEK 基体复合材料为 APC-2 品级;

** 是碳纤维 8 枚织物(杜邦: 3121)的铺层, 层数为 4 层。

表 3 不同纤维增强 PEEK 基体复合材料的力学性能比较

性能 \ 复合材料类型 \ 增强纤维类型	PEEK 基体复合材料	
	短 PAN 碳纤维	长 PAN 碳纤维
增强纤维体积含量(%)	40	40
密度 (g/cm ³)	1.44	1.46
拉伸强度(MPa)	264	294
拉伸模量(GPa)	35	38.6
弯曲强度 1/8"(MPa)	348	453
弯曲模量 1/8"(GPa)	22	27.9
压缩强度(MPa)	255.8	292
Izod 冲击强度(ft-lb/in)		
缺口 (1/4")	1.1	2.2
无缺口(1/4")	8.0	13.0

PEEK 作为电线的绝缘材料, 制造耐热被覆线是很理想的。这种电线耐溶剂性能和耐应力开裂性能优于目前广泛使用的 Teflon 绝缘的电线。

ICI 公司生产 PEEK 及新开发的 Victrex 聚合物的生产能力超过 4 000 吨/年。该公司预计五年内 PES (聚醚砜) 和 PEEK 类高温聚合物的世界销售年增长率为 15~20%。日本 1984 年对 PES 和 PEEK 的需要量约 200 多吨, 预计需要量年增长率 50%, 其用途构成如下 (%):

	PES	PEEK
电子电器	52	30
汽车	8	1
工业制品	20	38

美国主要将 PEEK 用于复合材料, 约 40~50% 用于航空航天工业。此外, 其复合材料还广泛用于制造汽车的框架、悬架装置和发动机等部件。

(2) 展望

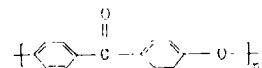
PEEK 所存在的不足是在高温时流动性对温度的依赖性不大, 且价格较贵, 在加工过程中对设备要求较高; 另外在制作长纤维增强复合材料过程中, 尚未找到合适的溶剂进行预浸料的制作, 造成成型的困难。尽管如此, 它仍不失为一种综合性能优良的工程塑料。

PEEK 开发的动向是: ①用注射成型的方法制造印刷线路基板; ②用作不加润滑剂的润滑材料, 如制造泵和压缩机的轴承、活塞环、密封环、叶片等; ③精密成型用品级可用来制造商用机器的结构件、光纤连接器。

随着 PEEK 应用领域的日益扩大, 各国也更加重视新产品的开发。目前已有增强级、润滑级的 PEEK 产品。

二、聚醚酮(PEK)

其结构式为:



1. 品种及特点

1986 年, 英国 ICI 公司在发展 PEEK 的基础上又开发了 PEK。PEK 与 PEEK 相比, 具有如下特性: ①耐热性比 PEEK 好。PEK 的热变形温度可比 PEEK 高 40℃。不增强的 PEK 熔点 373℃, 而 PEEK 为 334℃。增强 PEK 的连续使用温度为 260℃, 比 PEEK 的 250℃提高了 10℃。②性能比 PEEK 优良。PEK 的拉伸强度比 PEEK 高 20%, 用碳纤维增强的 PEK 基体复合材料的强度比 PEEK 高 15%。PEK 的热膨胀系数比 PEEK 低, 前者为 8.4, 后者为 10。③PEK 的耐化学药品性基本与 PEEK 相同, 但 PEK 还能耐硝酸。除了上述几点优

点外, 它还具有良好的阻燃性、介电性, 耐辐射性和较低的吸水性, 并能耐水解。PEK 也有不如 PEEK 的方面, 例如其价格比 PEEK 高 10%。

目前国外除了 ICI 公司外, 现有几家公司正在生产 PEK, 它们是:

1) 西德 BASF 公司现在建立 PEK 的中试工厂, 预计 1989 年投产, 商品牌号为 Ultrapek PEK。它是一种部分结晶性的聚合物, 使用温度 250℃, 耐磨性好, 可注射和挤出成型, 可制作轴承骨架、印刷线路板等; 也可用作密封材料、电缆涂层、高级复合材料的基体树脂等。该公司生产电线电缆用的 PEK 树脂商品名为 Stilan。

2) 西德 Hoechst 公司开发的 PEK, 商品名称为 Hostatec。这是一种非结晶性的树脂, 透明性高, 其玻璃纤维增强品种的长期使用温度为 220~250℃, 短时使用温度可达 300℃。预计 1989 年工业化生产。它适宜于注射和挤出成型, 可作过滤布、弹簧材料、电容器、绝缘薄膜、印刷电路保护膜等。

3) 美国 Amoco 公司开发的聚芳醚酮, 牌号为 Kadel, 其热变形温度为 316℃, UL 连续使用为 250℃, 在高温下能保持各向同性。它具有良好的耐化学药品性、阻燃性、耐辐射性、耐水解性和优异的电性能。可作油回收系统的辅助零件, 化工设备部件、轴承、电线电缆骨格、核心线、宇航部件、电子零件 (如接插件、开关、线圈管、老化管座等)。

4) 日本三菱化学工业公司也在开发 PEK, 现有若干专利报道。

2. PEK 的性能和加工方法

PEK 可用注射、挤出成型, 亦可纺丝、冷成型和机械加工。

PEK 的性能 (以英 ICI 公司的 PEK 为例) 见表 4。

3. PEK 的应用

PEK 是一种耐高温的特种热塑性工程塑料, 是应用于高技术领域中的一种新型材料。如用作飞机用的高级复合材料, 原子能废料贮罐, 地热电电缆、导弹的天线罩等。除这些特殊用途外, 还可作一般材料使用, 如作各种机械部件、薄膜和涂料使用。

综上所述, 聚芳醚酮类具有很多优良的性能。这是由于聚芳醚酮分子链结构规整, 非常容易结晶, 并且因为分子链中含有刚性的苯环结构, 因此具有较高的 T_g 和 T_m, 使之具有许多较突出的特性。表 5 是不同主链结构的聚芳醚酮的玻璃化温度 (T_g) 和熔点 (T_m)。

由表 5 可看出, 在分子链中羧基 / 醚基增加, T_g 和 T_m 随之增加, 这与理论推测相一致。

表 4 PEK 的性能

性能	PEK	
		30% 玻璃纤维
相对密度	1.3	1.53
机械性能:		
拉伸强度 (MPa)		
23℃	105	170
250℃	20	43
拉伸模量 (GPa)	4.0	10.5
断裂伸长率 (%)	5.0	4.0
弯曲模量 (GPa)		
23℃	3.7	9.0
250℃	0.4	2.8
300℃	0.2	1.9
悬臂冲击强度, kJ / m ²	7	9
洛氏硬度	126R	126R
可燃性	105M	109M
直立引燃 (UL 94)		
1.6 毫米	VO	VO
3.2 毫米	VO	VO
极限氧指数	40	46
热性能:		
熔点 (℃)	373	373
玻璃化温度 (℃)	162	162
热变型温度 (1.82MPa)℃	186	358
线膨胀系数 × 10 ⁻⁵ K		
20~150℃	5.7	1.7
200~250℃	7.9	3.1
最高连续使用温度 (℃)	260	260
电性能:		
体积电阻 (Ω.cm)		
23℃	10 ¹⁷	10 ¹⁷
150℃	10 ¹⁵	10 ¹⁵
介电常数 23℃		
1 千赫	3.5	3.9
1 兆赫	3.4	3.9
介电损耗角正切		
1 千赫	0.002	0.002
1 兆赫	0.005	0.005

总之, 聚芳醚酮是新近发展的品种, 具有许多优异性能, 国外已经发展到了开发和应用的阶段, 而我国目前只是进入了研究的初级阶段, 与国外相比有不小的差距。我们应该奋起直追, 积极开发聚芳醚酮, 以使该新型工程材料在我国大放异彩。

表 5 一些聚芳醚酮的玻璃化温度和熔点

主链结构	T _g (°C)	T _m (°C)
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	144	355
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_m$	154	345
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	154	367
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	154	358
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	—	383
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	—	384
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	167	416
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	160	341
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_m$		

参考文献

- (1) 程秀江等, 工程塑料应用, 1988年第1期, P46.
- (2) Polymer, 25, (8), 1151, (1984).
- (3) Polymer Engineering and Science, (25), 8, (1985).
- (4) 29th National SAMPE Symposium, April 3-5, (1984).
- (5) J. Polymer Sci, 21, (8), 2189, (1983).
- (6) 国外塑料, 1987年第2期, P3.
- (7) 国外塑料, 1987年第3期, P57.
- (8) Stening T, C. et al, Modern Plastics, 1981, (11), P86.
- (9) 塑料加工与应用, 1987年第4期.
- (10) 高分子材料科学与工程, 1987年第3期, P35.
- (11) 倪卓等, 材料科学进展, 1988年第1期, P55.
- (12) 莫美芳, 航空材料, 1988年第1期, P33.
- (13) 李生柱, 高分子材料, 1988年第2期, P39.
- (14) 材料科学与工程, 1987年第3期.
- (15) 陈乐译, 化工新型材料, 1988年16卷第2期.
- (16) 33rd International SAMPE Symposium, March 7-10.
- (17) 屈秀宁等, 全国第二次特种高分子材料学术报告论文汇编, 第108篇, (1982).

(上接第47页)

(2) 英国产 10 吨伺服液压疲劳机一台, 在此机上进行室温随机疲劳及疲劳裂纹扩展试验, 试样为 CT 和 CCT 两种。

(3) 高温和室温悬臂反复弯曲疲劳机各一台, 自己制造, 频率为 3Hz, 电磁共振。该设备专为进行轮盘取样疲劳裂纹扩展速率 da/dN 试验设计的, 试样尺寸为 160mm 长, 15mm 宽, 2~4mm 厚, 在试样中部开一单边缺口, 用直流电位法检测裂纹。

(4) 三台 Shenck 电液疲劳试验机, 其中 17 吨的一台, 10 吨 1 台。前者主要做室温试验, 后者做高温试验, 采用感应加热, 最高温度为 1100°C, 试样分实心 $\Phi 12\text{mm}$ 和空心外径为 $\Phi 12\text{mm}$ 两种, 并配有照相设备, 计算机控制。另一台为 2.5 吨, 频率可达 100Hz, 试验温度达 1100°C, 采用石英棒引伸

计, 感应加热。

(5) 双轴拉伸试验机 1 台, 自己设计制造, 容量为 16 吨, 配备了 Shenck 公司制造的电控箱。

上述设备主要用来进行高、低周疲劳, 高温疲劳, 热疲劳, 随机疲劳及疲劳/蠕变交互作用试验, 为 da/dN 模型、损伤力学及疲劳寿命预测研究服务。

综合上述力学性能试验设备的特点是:

1. 设备品种齐全, 大小配套, 适合于搞研究工作, 试验研究性强, 生产检验性小。

2. 改装的设备多, 几乎每台设备都根据自己研究工作的需要进行了改进和改造, 将其它先进技术用于测试上, 以适应科研工作的需要。试验设备主机较老, 但经过改造后, 其总体性能都比较先进。