

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.018

特种工程塑料聚醚酮酮的性能

邓德鹏,康敬欣,刘勇

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:采用国产化聚醚酮酮(PEKK)原料,应用差示扫描量热法、热失重分析法、X射线衍射法、傅立叶变换红外光谱仪等手段对PEKK的耐热性、加工性能、力学性能进行了表征与测量。测试结果显示,PEKK是半结晶聚合物,加工温度范围在360~380℃,热稳定性很好,热分解温度在500℃以上。通过测试获得了较详实的数据,为国产PEKK的工业化应用提供了加工依据。

关键词:聚醚酮酮;力学性能;耐热性;工业化应用

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0083-04

Properties of Special Engineering Plastic Polyether Ketone Ketone

Deng Depeng, Kang Jingxin, Liu Yong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The heat resistance, processability, mechanical properties of domestic polyetherketoneketone(PEKK) raw materials were characterized by differential scanning calorimetry, thermal gravimetric analysis, X ray diffraction method, Fourier transform infrared spectrometer and other methods. The results show that PEKK is a semi-crystalline polymer, and the processing temperature range is 360~380℃. It has a good thermal stability, and its thermal decomposition temperature is above 500℃. These data may provide a basis for the processing of domestic PEKK processing in industrial application.

Keywords : polyetherketoneketone; mechanical property; heat resistance; industrial application

聚醚酮酮(PEKK)是特种工程塑料聚芳醚酮(PEAK)中的一种,是继聚醚醚酮(PEEK)之后开发的又一种特殊结构热塑性树脂。PEKK具有优异的力学性能、耐溶剂、抗化学腐蚀性能、良好的阻燃性和抗辐射等,特别适用作高性能复合材料的基体树脂和超级工程塑料^[1]。1962年美国杜邦公司的Bonner首次报道了PEKK制备方法,由于摩尔质量低,力学强度差,不能满足实际要求而未产业化。2009年3月Rallis公司在印度Ankleshwar建成世界上第一座商业化PEKK生产装置,其初期产能达到100 t/a,是氰特公司用于向飞机制造商提供PEKK复合材料而建的^[2]。阿科玛公司于2009年4月13日宣布计划于年底在欧洲使PEKK实现商业化生产^[3];2015年3月9日,该公司宣布扩大其PEKK产能,以满足碳纤维复合材料和3D打印应用不断上涨的需求。国内“七五”期间开始研制聚芳醚酮类化合物^[4-6],吉林大学、长春应化所等都发表过研究论文,但针对PEKK的研究较少,也一直没有商业化生产^[7]。PEKK的性能依所用单体酰氯的不同而有所差异^[8],山东凯盛新材料有限公司结合芳纶聚合单体(对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯)原料

生产优势,为满足不同玻璃化转变温度(T_g)和熔点,以不同比例对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯混合物为原料,采用亲电取代反应法生产的系列新型PEKK,经过近3年的中试摸索,在2011年5月完成了100 t/a生产线建设,并顺利投产。PEKK项目100 t/a的成功运行,使凯盛公司成为继法国阿科玛、印度拉里斯后,世界第三家实现PEKK产业化的生产商。

笔者采用了差示扫描量热(DSC)、热失重(TG)分析、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)等测试分析方法对几种国产化PEKK产品进行了物理性能测试,为这种国产化高性能工程塑料的应用推广提供了加工依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纯PEKK:K175(粉末)、K160(粉末)、PEKK黑色和褐色颗粒料,山东凯盛新材料股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

DSC仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

联系人:刘勇,副教授,博导,主要从事高分子纳米复合材料的制备与应用研究

收稿日期:2016-06-27

TG 分析仪:DTG-60A 型,日本岛津公司;

XRD 仪:2500VB2+PC 型,日本株式会社理学公司;

FTIR 仪:Nicolet 6700,美国 Thermo 公司;

激光粒度仪:2000 型,英国马尔文公司。

1.3 性能测试

采用 DSC 仪对 PEKK 黑色颗粒料、K175 和 K160 粉料进行热性能测试。测试条件为: N_2 气氛,升温速率 $10^\circ C/min$,温度扫描范围为 $25 \sim 400^\circ C$ 。

采用 TG 分析仪对 K175 和 K160 粉料进行测试,测试条件为: N_2 气氛,升温速率 $10^\circ C/min$,加热温度范围 $40 \sim 1000^\circ C$ 。

采用 FTIR 仪对 PEKK 黑色颗粒料进行光谱分析。

采用 XRD 仪对 PEKK 黑色和褐色颗粒料、K175 和 K160 粉料进行了结晶度测试。

采用激光粒度仪对 K175、K160 粉料进行平均粒径测试。

2 结果与讨论

2.1 耐热性分析

采用 DSC 仪对几种不同型号的 PEKK 进行了热性能测试,来确定它的熔融加工温度,测试结果如图 1 所示。

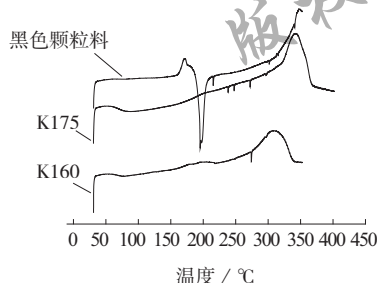


图1 三种型号 PEKK 的 DSC 曲线

从图 1 中可以看出,样品有一定宽度的熔融吸热峰,而黑色 PEKK 颗粒料还有冷结晶峰,说明 PEKK 有一定的结晶能力。塑料的 T_g 决定了它的使用温度,而加工温度和熔点 (T_m) 有直接关系。对于半结晶聚合物,通常 T_g 越高其熔点也会越高^[8]。图 1 中 K160 和 K175 没有出现明显的玻璃化转变峰,它们的熔点分别为 $304^\circ C$ 和 $340^\circ C$,这可能是由于这两种物料的聚合度较低、分子量小引起的。而黑色 PEKK 颗粒料的 $T_g=167^\circ C$,冷结晶温度 $T_{cc}=190^\circ C$ ($\Delta H_{cc}=18.39 J/g$), $T_m=348^\circ C$ 。总的来说,这三种 PEKK 物料的熔融温度区间为 $330 \sim 350^\circ C$,它们适宜的加工温度范围为 $360 \sim 380^\circ C$,具有很好

的可加工性。

TG 曲线能清楚地表征物料在受热条件下的质量损失变化,从而反映出物料的热稳定性。K175、K160 热失重测试结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 N_2 气氛下, K175 和 K160 都具有较高的分解温度,其中 K160 初始热分解温度在 $460^\circ C$, K175 初始热分解温度在 $504^\circ C$,它们都在 $500^\circ C$ 附近出现最大的热分解速率,在加热到 $1000^\circ C$ 也只分解了 45%,说明 PEKK 有很好的热稳定性。

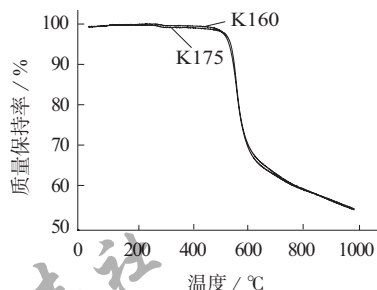


图2 K175、K160 的 TGA 曲线

根据 PEKK 分子主链结构可以知道,由于提高了主链上羰基的含量使得其耐热性能比聚醚醚酮 (PEEK) 更好。而分子主链上苯环与羰基之间的大 π 键共轭也使它的主链热稳定性大大提高。

2.2 结晶度测试

聚合物的结晶能力对于它的使用性能及所能使用的成型加工方法影响显著^[9]。通常 PEKK 是半结晶聚合物,但可以通过调控合成过程参数对它的结晶度实现有效调控^[10]。使用 Jade 软件处理 XRD 结果得到四种物料的结晶度分别为: K160 结晶度为 20.03%, K175 结晶度为 13.42%, 黑色 PEKK 颗粒料结晶度为 0.62%, 褐色 PEKK 颗粒料结晶度为 20.84%。图 3 为四种型号 PEKK 的 XRD 图。

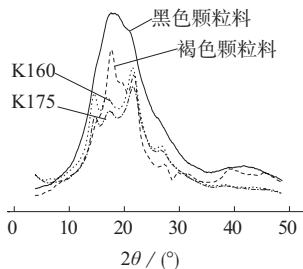


图3 四种型号 PEKK 的 XRD 图

从图 3 可以看出, PEKK 结构能实现从无定型到半结晶之间转变,结晶度取决于合成条件^[9]。说明能根据不同的加工和使用要求选用不同类型的 PEKK。

2.3 FTIR 分析

利用 FTIR 仪对 PEKK 黑色颗粒料进行了基本

的光谱分析,如图4所示。由红外测试结果可以看出,在纯PEKK中, 1653.6 cm^{-1} 为—CO—基团的拉伸振动(很强), 1588.2 cm^{-1} 是—CO—基团与芳环C=C键共轭的骨架拉伸振动, 1239.1 cm^{-1} 左右为—O—键非对称伸缩振动。

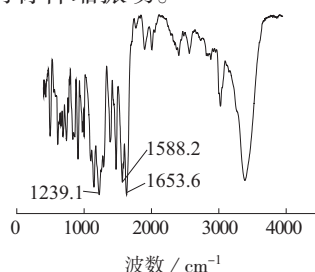


图4 PEKK黑色颗粒料的FTIR谱图

2.4 粉粒径测试

使用激光粒度仪对K175、K160粉状原料进行平均粒径测试,结果如图5所示。从图5可以看出,K160的 $d(0.5)=303.9\text{ }\mu\text{m}$, $d(0.9)=953.5\text{ }\mu\text{m}$,比表面积为 $0.0427\text{ m}^2/\text{g}$ 。而K175的 $d(0.5)=461.6\text{ }\mu\text{m}$, $d(0.9)=1201.0\text{ }\mu\text{m}$,比表面积为 $0.0325\text{ m}^2/\text{g}$ 。从图5可以看出,粒径主要集中在 $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,有利于熔融时均匀受热,能够满足通常的模压成型、激光烧结、熔融挤出等加工方法要求^[11-12]。

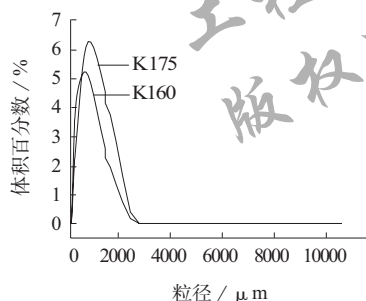


图5 K175、K160的粒度分布曲线

2.5 力学性能分析

近几年对PEEK, PEKK, PEKK/碳纤维复合材料性能的研究多有报道,根据Cytac公司公布的PEKK和PEKK/碳纤维复合材料的力学性能如表1所示^[5]。

表1 PEKK及PEEK力学性能

项目	PEEK	PEKK	PEKK/碳纤维
拉伸强度/MPa	97	102	2463
拉伸弹性模量/GPa	2.8	4.5	139
弯曲强度/MPa	142		1707
弯曲弹性模量/GPa	3.7		127
压缩强度/MPa	130		1493

从表1可以看出,PEKK拥有不逊色于PEEK的力学性能,PEKK通过碳纤维增强后的复合材料力学性能更好,能满足一些航空航天、汽车零部件对

高强度的需求,可作为特种工程塑料来推广使用。

3 结论

PEKK作为我国独立开发的新型特种工程塑料,其应用前景非常广阔,但目前其基本特性及加工条件尚不清楚。该研究结果表明,其加工温度为 $360\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$,需要使用高温加工设备,且控温比较准确才行。K160和K175粉末料,粒径分布均匀,适合熔融加工。TG和DSC曲线显示,其 T_g 达到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,热分解温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明这种物料具有优良的耐热性,可在较高温度下使用。而且它的综合性能优异,作为特种工程塑料在航空航天、汽车制造、医疗器械等领域有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Dominguez S, Derail C, Léonardi F, et al. Study of the thermal properties of miscible blends between poly(ether ketone ketone) (PEKK) and polyimide[J]. European Polymer Journal, 2015, 62: 179-185.
- [2] 李云龙,孙丰春,贾远超,等.高性能材料聚醚酮酮的生产、应用[J].塑料工业,2012,40(5):11-12.
Li Yunlong, Sun Fengchun, Jia Yuanchao, et al. Production and application of high performance PEKK[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5): 11-12.
- [3] 钱伯章.阿科玛在欧洲将使PEKK商业化生产[J].橡塑技术与装备,2009,35(5):8.
Qian Bozhang. Arkema will make PEKK commercial production in Europe will PEEK commercialization[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2009, 35(5): 8.
- [4] 付国太,刘洪军,张柏,等.PEEK的特性及应用[J].工程塑料应用,2006,34(10):69-71.
Fu Guotai, Liu Hongjun, Zhang Bo, et al. Characteristics and applications of PEEK[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10): 69-71.
- [5] 孔凡,许鑫华,李景庆.高性能航天航空材料—聚醚酮酮[J].塑料科技,2001(3):8-10.
Kong Fan, Xu Xinhua, Li Jingqing. High performance aviation and spaceflight material—PEKK[J]. Plastics Science and Technology, 2001(3): 8-10.
- [6] 庞金辉,张海博,姜振华.聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能[J].高分子学报,2013(6):705-720.
Pang Jinhui, Zhang Haibo, Jiang Zhenhua. Synthesis, molecular design and properties of poly(arylene ether ketone) resins[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(6): 705-720.
- [7] 邓德鹏,李云龙,贾远超,等.静电纺丝制备聚醚酮酮超细纤维[J].工程塑料应用,2016,44(4):44-47.
Deng Depeng, Li Yunlong, Jia Yuanchao, et al. Preparation of Polyether Ketone Ketone superfine fibers via electrospinning[J].

- Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):44-47.
- [8] 邓德鹏, 陈志远, 李云龙, 等. 新型特种工程塑料聚醚酮酮的研究及应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12):127-130.
- Deng Depeng, Cheng Zhiyuan, Li Yunlong, et al. Research progress and application of new special engineering plastic PEKK[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12):127-130.
- [9] Jin L, Ball J, Bremner T, et al. Crystallization behavior and morphological characterization of poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 2014, 55: 5 255-5 265.
- [10] Cortes L Q, Lonjon A, Dantras E, et al. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone) / silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 391: 106-111.
- [11] Peyre P, Rouchausse Y, Defauchy D, et al. Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering(SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 225: 326-336.
- [12] Converse G L, Conrad T L, Roeder R K. Mechanical properties of hydroxyapatite whisker reinforced polyetherketoneketone composite scaffolds[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2009, 2: 627-635.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性、及时性,要求技术新颖、论点明确、论据可靠、数据准确、文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.png, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。