

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.029

新型特种工程塑料聚醚酮酮的研究及应用进展

邓德鹏¹, 陈志远¹, 李云龙², 贾远超², 张善民², 孙丰春², 王荣海², 刘勇¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 山东凯盛新材料有限公司, 山东淄博 255185)

摘要: 介绍了聚醚酮酮 (PEKK) 的合成方法, 比较了不同合成方法的优缺点, 同时对该聚合物的结构和性能特点进行了分析。综述了 PEKK 改性及 PEKK 基复合材料的研究进展, 同时介绍了 PEKK 在航空航天和医学上的应用, 指出制备性能优异的复合材料, 是推广这种新型工程塑料的重要途径。

关键词: 聚醚酮酮; 合成; 结构和性能; 应用

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0127-04

Research Progress and Application of New Special Engineering Plastic PEKK

Deng Depeng¹, Chen Zhiyuan¹, Li Yunlong², Jia Yuanchao², Zhang Shanmin², Sun Fengchun², Wang Ronghai², Liu Yong¹

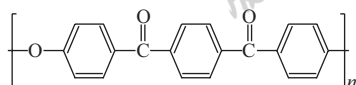
(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Shandong Kaisheng New Materials Co. Ltd., Zibo 255185, China)

Abstract : Several different synthesizing methods of polyether ketone ketone (PEKK) were described, the advantages and disadvantages of the different methods were compared, at the same time, the structures and performances of the polymer were also analyzed. The research progress on PEKK composites and PEKK modification was summarized, meanwhile, the application conditions of PEKK in the aerospace and medicine were introduced. It was pointed out that the preparation of composites with excellent performance is an important way to promote the new engineering plastic PEKK.

Keywords : PEKK ; synthesis ; structure and performance ; application

聚醚酮酮 (PEKK), 是一种新型的具有超高性能的特种工程塑料。其结构式为:



PEKK 分子结构中有刚性的重复单元, 使其具有较高的结晶度和优异的热力学性能。它的玻璃化转变温度 (T_g) 为 156℃, 熔融温度 (T_m) 为 338~384℃ (取决于合成路线)。它与聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮 (PEK) 都属于聚芳醚酮类化合物, 都具有优良的电性能、耐燃性、耐辐照性、耐溶剂性等^[1]。PEKK 具有与 PEEK 类似的加工温度, 但是其力学性能又优于 PEEK、聚苯硫醚 (PPS)、聚醚酰亚胺 (PEI) 等高性能工程塑料。经过玻璃纤维、碳纤维增强后, 它会有很好的耐冲击性和很高的振动阻尼, 可以作为特种高性能工程塑料使用。阿科玛公司早在 2009 年就开始了 PEKK 在欧洲的商业化生产尝试^[2], 2013 年该公司推出 3 个产品系列: Kepstan 6000, 低熔点, 非结晶牌号, 适用于挤出和热成型加工工艺, 以及激光烧结和金属粉末涂料; Kepstan 7000, 针对热塑性塑料/碳纤维复合材料的制造进行了优化的牌号, 可用于制造宇航工业使用的单向条带和涂覆织物; Kepstan 8000, 具有优异热力学性能和耐化学药品性的牌号, 适用于制造超深油井

开采用挤出或注塑部件。氰特公司也在其公司网站上介绍了使用热浸渍法制备的碳纤维增强 PEKK 层压板, 并且进行了相应的物理性能、耐热性、力学性能等测试, 结果都显示了其优异的综合性能。今年来两大公司都推出了不同系列的 PEKK 商品, 使 PEKK 这种高性能工程材料显示了它极大的商业价值。

1 PEKK 的合成介绍

20 世纪 60 年代初, 美国杜邦公司的 H. W. Boner^[3] 首先报道了 PEKK 的制备方法, 指出 PEKK 树脂可采用亲核或亲电两种聚合路线来制备。杜邦公司于 1987 年实现了亲电路线合成 PEKK 的工业化生产。他们使用 $AlCl_3$ 作催化剂, 在 60~80℃ 下使二苯醚与对苯二甲酰氯在硝基苯溶液中进行缩合反应, 制得 PEKK。这种方法得到的 PEKK 分子量较低, 特性黏度小。经分析认为这是由于反应温度高使得副反应增多而造成的。如果采用低温聚合的方法, 以 1,2-二氯乙烷为溶剂、 $AlCl_3$ 为催化剂, 在 N_2 气氛下将二苯醚与对苯二甲酰氯通过傅-克酰基化反应, 能够制备高分子量的

联系人: 刘勇, 副教授, 博导, 主要研究高分子纳米复合材料的理论与应用

收稿日期: 2014-09-17

PEKK。

亲核取代法合成 PEKK 一般以 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 作催化剂,二苯砒为溶剂,在 N_2 气氛下将对苯二酚和 4,4'-双(对氟苯甲酰基)苯在 $270 \sim 330^\circ C$ 下反应 5~6 h。这种方法得到的 PEKK 的分子量比亲电取代法得到的 PEKK 的高,其数均分子量可以达到 4 万~5 万。

亲电取代法是合成 PEKK 最常用的方法,这种方法具有容易操作、工艺简单、成本低等优点。然而由于产物中的催化剂 $AlCl_3$ 难以除尽,将会影响聚合物的性能。山东凯盛新材料股份有限公司发明并制作了一套 PEKK 生产装置^[4],该装置包含了聚合釜、造粒机、造粒罐、离心机。通过造粒机、聚合釜和造粒罐的合理连接,使得 PEKK 在造粒罐内水的冲洗下进行造粒,这样不仅经过了冲洗,除去了铝离子,而且在造粒罐内水是循环利用的,提高了生产效率。

和亲电取代法相比,亲核取代法得到的树脂纯度高,性能也更加稳定,但该方法也存在反应复杂,工艺条件难以控制,生产成本相对较高等缺点。由于采用亲电取代法合成聚芳醚酮类树脂时会发生支化交联等副反应,需控制合成工艺条件以及添加邻位取代抑制剂来减少副反应,国内外对此作了大量研究。另外,通过改性也可改善 PEKK 的性能,一般方法是在 PEKK 的三元共聚反应中添加一定比例的具有 1,3 结构单元的间位苯基,并通过改变对位苯基和间位苯基的物质的量之比来调控最终 PEKK 产品的 T_m 、 T_g 和结晶度等性能指标^[6]。

2 PEKK 的结构和性能的关系

影响聚合物性能的两个基本因素是:聚合物的分子量和结晶度,聚合物的分子量影响聚合物的韧性和加工性能,而结晶度影响聚合物的延展性、耐溶剂性、热力学特性等^[5]。PEKK 的酮基含量高于 PEEK,这增加了主链的刚性,其 T_g 和 T_m 都较 PEEK 有不同程度的提高。PEKK 是一种半结晶性聚合物,结晶度为 20%~28%,基本属于正交晶系。结晶型聚合物在成型加工过程中的结晶过程与最终聚合物的使用性能有密切的关系^[5-6]。

阿柯玛公司发明了一种粉末状的 PEKK,通过热处理多晶型的半晶质或可结晶的聚合物,以便增加和最大限度地提高最高熔融晶型的含量,并提高该聚合物的结晶相的熔点,使得聚合物有一致的、均匀的熔融范围、改进的流动性和耐久性。而且由这种粉末生产的制品在外观和力学性能上显示出更好的物理性能^[7]。

H. Mehdi 等^[8]研究了 PEKK 的结晶行为,发现在 $200 \sim 350^\circ C$ 有 1 个放热峰 2 个吸热峰出现,放热峰和第 1 个吸热峰与一种晶型的熔融和重结晶有关,而第 2 个吸热峰应该与一种新的晶体结构或晶型的形成有关。

R. K. Krishnaswamy 等^[9]研究了主链结构和结晶历史对 PEKK 玻璃化转变特性的影响。通过观察 PEKK 的均聚物及其与对苯二甲酸、间苯二甲酸的共聚物的结晶过程,研究了主链的基团(主要是间苯的含量)和结构对 PEKK 的结晶度和熔融行为的影响。结果表明,主链含有芳香基团的半柔性聚合物可以通过改变间苯基团的含量和不同的热处理条件得到不同结晶度、不同熔融行为的 PEKK,这有助于提高 PEKK 的加工性并且可得到不同性能的 PEKK 产品。

王军佐等^[10]将无定形 PEKK 样品分别在 $180, 200, 230, 250, 300^\circ C$ 下进行热处理,广角 X 射线衍射分析曲线显示热处理后的 PEKK 会出现熔融双峰,慢退火样品和冷结晶样品结构上有差别。从熔融态下结晶易形成大的球晶,结晶完善,而从玻璃态结晶主要形成小的不稳定的球晶;在对不同结晶行为下 PEKK 性能分析后发现,慢退火样品的熔点和结晶度(从热焓的比较方面)要比冷结晶样品高。

3 PEKK 改性研究

高性能聚芳醚酮树脂的分子主链都拥有芳环或芳杂环结构,这使得材料具有较高的耐热性能,但是这也使得聚合物的熔融黏度高,流动性差,给其加工成型和制备复合材料带来了极大的甚至是无法克服的困难。

近年来,通过改变主链上醚酮键的比例和次序,在主链上引入杂化原子团,如砒基、烷基,以及在芳环上引入侧基对其进行结构上的改性研究已有很多报道^[11-13]。

蔡明中^[6]等在 PEKK 中引入联苯基团,采用亲电聚合法,添加联苯作为第四单体,在较为温和的条件下和对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、二苯醚进行四元共缩聚反应,制得了一系列含联苯 PEKK (DPEKK)。从 DPEKK 的差示扫描量热及热重分析结果发现, DPEKK 具有比 PEKK 更优异的热性能,可作为耐温等级更高的热塑性高分子材料。

戴润英等^[14]分别采用 PEKK 的两种小分子模型化合物 1,4-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*p*-EKKE), 1,3-二(4-苯氧基苯甲酰基)苯(*m*-EKKE)及二苯醚与对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯通过亲电共缩聚反应,合成了全对位、全间位、对间位取代及交替 PEKK (*p*-PEKK, *i*-PEKK, *p/i*-PEKK, *a*-PEKK), 发现随着 1,3-苯基结构单元含量的增加,共聚物的 T_m 和 T_g 逐渐降低,而热分解温度基本不变。由 *p*-EKKE, *m*-EKKE 与对苯二甲酰氯或间苯二甲酰氯制备的 *p*-PEKK, *i*-PEKK 和 *a*-PEKK 比由二苯醚与对苯二甲酰氯或间苯二甲酰氯制备的 *p*-PEKK, *i*-PEKK 和 *p/i*-PEKK 无规共聚物具有较好的链规整性和较高的结晶度。

为了在芳环中引入侧基,盛寿日等^[15]使用 2-甲基二苯醚、3-甲基二苯醚分别制备了间位和临位甲基取代的 PEKK。由于二苯醚上引入了供电子的甲基,空间位阻的作

用降低了单体的亲核反应活性,使得在相同条件下制得的两中甲基取代的 PEKK 分子量较未取代的 PEKK 低。其中,间位甲基的存在主要起到增大分子链间距的作用,表现为其 T_g 较 PEKK 低;而邻位甲基阻碍了分子内旋转,因而其 T_g 比未取代的 PEKK 高。由于受到甲基的影响,分子链之间排列不紧密,作用力减少,邻位甲基取代的 PEKK 的 T_m 比没有经过改性处理的低得多,这对其熔融加工成型较为有利。而且邻位甲基取代的 PEKK 在特定溶剂中有好的溶解性,可采用溶液法加工成型,如涂布、流延成膜等。

4 PEKK 复合材料的制备和应用研究

PEKK 具有优异的力学性能、耐磨耗、耐化学腐蚀、低吸湿性等性能,特别适合制备高性能复合材料或聚合物合金。制备 PEKK 复合材料和合金材料的主要手段有纤维增强、颗粒填充、焊接、与聚合物熔融共混等^[16-18],可以获得性能更为优越的碳纤维、晶须、无机纳米粒子增强或填充 PEKK 复合材料和 PEKK/聚苯并咪唑(PBI),PEKK/PEEK 等“合金”材料,扩大了 PEKK 在工程领域的应用范围。

Gan Daoji 等^[19]制备了 PEKK/玻璃纤维/云母三元复合材料,实验中以 PEKK 为基体材料,通过改变物料配比发现,在 PEKK 的质量分数为 30%、玻璃纤维为 20%、云母为 50% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值。玻璃纤维的添加能够吸收断裂能,并且延长断裂破坏长度,增强了复合材料抵抗塑性变形的能力。云母的填充降低了复合材料的摩擦系数,可以减慢其磨损速度。制备的复合材料的断面没有大孔隙和微裂纹,综合性能比纯 PEKK 好。

4.1 航空航天方面的应用

PEKK 具有优良的阻燃性、而且它的极限氧指数高、烟密度低,非常适合作为航空航天材料使用。PEKK/碳纤维复合材料在弯曲强度、热湿压缩强度、短梁剪切强度和层间破坏韧性等方面等同或超过 PEEK/碳纤维和环氧树脂/碳纤维复合材料^[20]。

L. Q. Cortes 等^[18]通过熔融混合的方法,制备了 PEKK/银纳米纤维复合材料,制备的复合材料既保留了 PEKK 的耐热性和良好力学性能,还具有很好的导电性。它和碳纤维复合材料相比,具有质轻、导电性更强的优点。将该复合材料用于飞机制造,可以使飞机避免静电聚集发生雷击危险。

B. Derisi 等^[21]制备了 PEKK/碳纤维的复合管,将其应用于直升机的起落架,测试了其在不同的弯曲载荷下的机械变形行为。研究发现加载点以下的层间正应力太大会导致不同层之间分层,复合管圆周方向的刚度决定了受载下复合管向内变形的程度,而各层沿着厚度方向的布局将影响复合管断裂部分吸收能量的大小。

M. P. Francha 等^[22]制备了 PEKK/压电陶瓷(PTCA)

复合材料,它具有优异的耐高温性能,可以用于航空航天上的传感器。PTCA 经过钛酸酯偶联剂的处理后,与 PEKK 混合,两相混合物被放置在热压机内,在 345℃(聚合物的熔点为 305℃),15 MPa 压力下热处理 3 h 后,获得厚度为 250 μm 的超薄薄膜。该薄膜可以作为传感器,嵌入飞机的机翼,这种传感器反应灵敏、耐高温、力学性能优异,能够及时探测机翼是否出现损伤破坏。

4.2 医学方面的应用

G. L. Converse 等^[23]使用羟基磷灰石(HA)晶须和 PEKK 粉末在 350~375℃和 250 MPa 的压力下模压成型,并且通过致孔剂处理、粒子过滤,制备了骨修复支架。该骨修复支架具有 75%~90% 的孔隙率,由于 PEKK 本身的耐化学药品性和复合材料的结构特性,非常利于骨组织生长修复,是很好的医用材料。

F. Tannous 等^[24]分别制备了 PEKK,PEEK,聚甲醛树脂卡环和 CoCr 合金卡环,通过在长冠基牙上的 15 000 次连续戴入和取出实验,发现虽然 PEKK 等 3 种树脂卡环的固位力不如 CoCr 合金卡环,但是由于树脂卡环的美观性,加上合理的设计可使 PEKK 树脂卡环很好地满足口腔科临床医学应用。

J. C. Pope 等^[25]将 PBI,PEEK,PEKK 3 种高性能塑料分别放于常温状态下的重水及 150 和 315℃重水蒸汽里进行测试。结果表明,PEEK 和 PEKK 的耐高温蒸汽性均都比 PBI 强,并且化学稳定性很高,可以用于制备需要反复高温消毒的医疗器械。

5 结语

PEKK 作为一种高性能工程塑料,虽然它的合成条件比较苛刻、工艺复杂、较难加工,但是它的综合性能优异,可以作为基体材料,制备出各种满足工程需要的复合材料。而且它具有很好的应用前景,可广泛用于国防装备、航空航天器件、医疗卫生装置等领域。如何通过结构改性,进一步提高 PEKK 的加工能力和热力学性能,制备出各种不同特点的复合材料,将是推广这种新型特殊工程塑料应用的重要途径。

参考文献

- [1] 崔永丽,等.塑料工业,2006,34(s1):295-298.
Cui Yongli, et al. China Plastics Industry, 2006, 34(s1):295-298.
- [2] 钱伯章.橡塑技术与装备,2009,35(5):8.
Qian Bozhang. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2009, 35(5):8.
- [3] Bonner H W. US, 3065205 [P].1962-11-20.
- [4] 李云龙,等.中国,202744482U[P].2013-02-20.
Li Yunlong, et al. CN, 202744482U[P].2013-02-20.
- [5] Salek M H. Effect of processing parameters on the mechanical properties of carbon/PEKK thermoplastic composite materials[D].

- Canada:Concordia University,2005.
- [6] 蔡明中,等. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):69-72.
Cai Mingzhong, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(5):69-72.
- [7] 伯特罗 C A,等. 中国,201180046627.5[P].2013-06-05.
Bertelo C A, et al. China, 201180046627.5[P].2013-06-05.
- [8] Mehdil H, et al. Crystallization behaviour of PEKK thermoplastic polymer[R]. Canada:International SAMPE Symposium and Exhibition,2006.
- [9] Krishnaswamy R K, et al. Polymer, 1996, 37(10):1 915-1 923.
- [10] 王军佐,等. 高分子学报,1996(6):745-749.
Wang Junzuo, et al. Acta Polymerica Sinica, 1996(6):745-749.
- [11] Chen Lie, et al. Journal of Nanchang University, 2006, 30(3):239-243.
- [12] 黎韦,等. 化学通报,2003(6):409-412.
Li Wei, et al. Chemistry, 2003(6):409-412.
- [13] Huang Bin, et al. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(8): 1 757-1 764.
- [14] 戴润英,等. 高分子学报,2008(10):1 015-1 019.
Dai Runying, et al. Acta Polymerica Sinica, 2008(10):1 015-1 019.
- [15] 盛寿日,等. 应用化学,1999,16(2):105-107.
Sheng Shouri, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1999, 16(2):105-107.
- [16] 王继勇,等. 武汉理工大学学报,2005,27(8):7-10.
Wang Jiyong, et al. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(8):7-10.
- [17] 科莱特 C,等. 中国,102333910 A[P].2012-01-25.
Colette C, et al. CN, 102333910 A [P].2012-01-25.
- [18] Cortes L Q, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 391(1): 106-111.
- [19] Gan Daoji, et al. Materials Letters, 2001, 51(2):120-124.
- [20] 孔凡,等. 塑料科技,2001(3):8-10.
Kong Fan, et al. Plastics Science & Technology, 2001(3):8-10.
- [21] Derisi B, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2011, 24(1):29-49.
- [22] Marin-Francha P, et al. Sensors and Actuators A:Physical, 2002, 99 (3):236-243.
- [23] Converse G L, et al. Acta Biomaterialia, 2010, 6(3):856-863.
- [24] Tannous F, et al. Dental Materials, 2012, 28(3):273-278.
- [25] Pope J C, et al. Polymer, 2014, 55(18):4 577-4 585.

2014年前三季度美国塑料机械出口值增长6%

据美国塑料工业协会(SPI)机械统计委员会最新统计,2014年前三季度美国出口的主要塑料加工设备——注塑机、吹塑机和挤出机,以美元计算同比上涨6%。第三季度这些出口设备的总价值为3.014亿美元,相比第二季度上涨6%,但相比去年第三季度的强劲表现仍下降了2%。

统计显示,美国注塑机、双螺杆挤出机和吹塑机出口量在2014年前九个月均有所上涨,但单螺杆挤出机同期出口量有所下降。此外,今年第三季度,辅助设备的订单创下历史新高。

前三季度美国注塑机出口值上涨4%,单螺杆挤出机出口值同比下降6%,双螺杆挤出机出口值同比上涨35%,吹塑机出口值同比约涨25%。

辅助设备销售表现也十分强劲。前三季度订单价值同比上涨12%。第三季度订单价值1.082亿美元,突破记录,该数据与去年第三季度相比上涨8%。

在第三季度调查报告中,SPI采访了一些机械供应商。他们称,汽车和医疗仍将是塑料产品和设备强有力的需求市场。相比第二季度,他们对包装、家电和建筑行业的需求也有所提高。

塑料经济学家 Bill Wood 表示,美国塑料设备数据上涨符合关于工业机械活动水平的两大政府报告。今年第三季度,美国工业机械方面的商业投资同比上涨了16%,1~9月同比上涨13%。第三季度工业机械新订单总价值同比上涨47%,1~9月工业机械订单总价值同比上涨34%。

Wood 认为,整个2014年美国市场环境持续推动着新

型工业设备上的投资,这种市场环境在2015年将继续保持,主要包括:贷款低利率,以及为了满足总需求需要提高产能。从全球视野来看,北美地区将是未来几个月内整体经济活动最为活跃的区域市场,除了中国和印度,大部分其他主要区域的经济活动将显得萧条甚至出现负增长。但 Wood 认为美国国内需求强劲将帮助全球经济在2015年维持良好势头。(中塑橡)

耐驰特携手 Electra Form 提供 PET 预制件成套系统

克劳斯玛菲旗下分公司耐驰特将与 Electra Form Industries 合作,提供聚对苯二甲酸乙二酯(PET)预成型机和模具。双方希望通过此次合作,统一品牌,帮助推动各自在北美的销售额。

耐驰特制造 PET 预成型注塑机, Electra Form 制造预制件模具。几十年来,两家公司一直独立运作着。随着赫斯基注塑系统有限公司逐渐主导 PET 预制件市场,这两家公司开始希望通过合作抓住更多市场份额。

制造 PET 预制件与其它注射成型市场不同,因为需要采购整套设备。克劳斯玛菲耐驰特公司总裁 Paul Caprio 指出,赫斯基几乎垄断了这个市场,耐驰特与赫斯基相去甚远。但有幸作为赫斯基的竞争者,耐驰特并不介意占据更多的市场份额。

耐驰特的 PET 机器生产线建于瑞士,整机发送至美国。尽管 Electra Form 大约 80% 的模具产自其位于波兰的姐妹公司,但收尾工作在美国俄亥俄州进行。那里的员工也会修理模具,为北美地区使用的模具提供零部件,相比与欧洲模具制造商合作,所需服务时间大幅缩短。(中塑在线)