

高性能聚芳醚酮的发展及应用

赵晓刚 冀克俭 邓卫华 梁勇芳

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 综述了聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮等 5 类高性能聚芳醚酮的性能、合成方法及其改性研究进展等, 并介绍了聚芳醚酮的应用情况, 指出聚芳醚酮的发展趋势是通过开发新的合成技术或者改性途径, 在不影响其主要性能的前提下降低生产成本。

关键词 聚芳醚酮 聚醚酮 聚醚醚酮 聚醚醚酮酮 聚醚酮酮 聚醚酮醚酮酮

热塑性高性能聚芳醚酮 (PAEK) 具有阻燃、耐辐射、耐热等级高, 介电性能、冲击性能优异等特点, 在航空航天、电子通讯及民用高技术产品等领域有着重要的应用, PAEK 已成为高分子材料研究领域的一大热点。

1 PAEK 的发展概况

1962 年, W. H. Bonner^[1] 首次合成制得 PAEK, 但所制备的 PAEK 的相对分子质量极低。1964 年, 英国 ICI 公司的 I. Goodman 等^[2] 在三氯化铝-二氯甲烷体系中用对苯氧基苯甲酰氯成功合成制得聚醚酮 (PEK), 其相对分子质量同样很低。所制备的 PAEK 相对分子质量很低的原因在于具有高结晶度的 PAEK 在大多数有机溶剂中不溶解, 从而在形成高分子之前就从反应体系中沉析出来。1977 年英国 ICI 公司^[3] 成功开发出高相对分子质量的聚醚醚酮 (PEEK) 树脂 (商品名为 Vitrex-PEEK), 率先实现了 PEEK 的工业化。

聚醚酮酮 (PEKK) 是继英国 ICI 公司开发的 PEEK 之后由美国 DuPont 公司开发的又一种 PAEK, 由二苯醚、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯无规共聚而成^[4], 1988 年美国 DuPont 公司将其商品化。PEKK 是半结晶性聚合物, 特别适用于作为高性能复合材料的基体树脂, 碳纤维或玻璃纤维增强 PEKK 复合材料具有很高的弯曲强度、剪切强度和压缩强度, 对外界环境的适应性强、耐久性好、湿热稳定性优异。DuPont 公司已将其应用于制造飞机的各种零部件等产品。

我国于“七五”期间就开始研制 PAEK, 张万金等^[5-11] 采用亲核路线, 以对苯二酚、4,4'-二氟二苯酮为单体, 以二苯砜为溶剂成功合成了高相对分子质量的线型 PEEK, 其主要性能达到了英国 ICI 公司所生产的 PEEK 的指标。张春海等^[12-13] 以 4,4'-二氟二苯酮、对苯二酚、酚酞为单体, 三元共聚制得了颇具特色的酚酞型 PAEK。蹇锡高等^[14-15] 研发了主链含有二氮杂萘酮联苯结构的新型 PAEK, 它是目前我国唯一一种从产品分子结构设计、单体的合成制备到聚合工艺都具有完全自主知识产权的 PAEK。该类树脂具有较高的玻璃化转变温度 (T_g) 和良好的溶解性能。

2 PAEK 的种类与合成方法

2.1 PAEK 的种类

(1) PEK

PEK 的结构式见图 1。

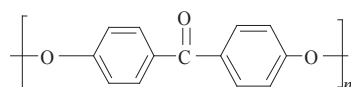


图 1 PEK 的结构式

PEK 是一种结晶性聚合物, 其 T_g 为 154℃, 熔融温度为 367℃。PEK 是由 4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二羟基二苯酮通过缩聚反应制得, 由于双酚单体和双卤单体价格昂贵, 且产物的后处理净化困难, 从而使得 PEK 的制备成本相对较高, 但其热变形温度、拉伸强度相当高。

(2) PEEK^[16]

PEEK 的结构式见图 2。

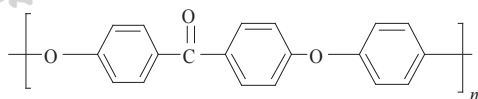


图 2 PEEK 的结构式

PEEK 是一种综合性能优良的半结晶性聚合物, 具有极好的耐热性, 熔点 334℃, 热变形温度为 135~160℃, 同时具有优异的力学、化学、电学性能。

(3) 聚醚醚酮酮 (PEKK)

PEKK 的结构式见图 3。

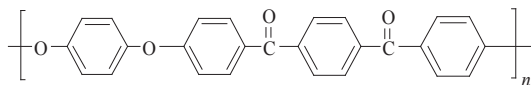


图 3 PEKK 的结构式

PEKK 是在 PEEK 基础上开发的一种高耐热等级材料, 它保持了 PEEK 优异的物理性能, 其耐热等级更高。其热性能的提高是由于酮基的增加使得 PEKK 正交晶系的晶胞参数 b 、 c 轴的尺寸增加, 晶胞的体积增大所致^[17]。

(4) PEKK

PEKK 的结构式见图 4。

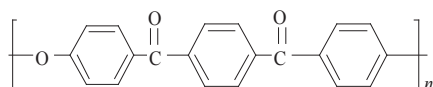


图 4 PEKK 的结构式

美国 DuPont 公司通过亲电取代方法利用苯二甲酰氯和

二苯醚合成了 PEKK,从其结构式可以看出,其酮基/醚基比高达 2,因此其耐热性比 PEEK 有所提高, T_g 为 156°C ,熔融温度为 386°C ,拉伸强度为 105 MPa 。由于亲电取代反应中存在的分子链支化结构严重影响了 PEKK 的性能,改进技术又未取得突破性进展,所以迄今并未实现 PEKK 的大规模工业化。

(5) 聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)

PEKEKK 的结构式见图 5。

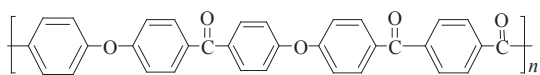


图 5 PEKEKK 的结构式

德国 BASF 公司利用对苯二甲酰氯和 4,4'-二苯氧基二苯甲酮通过亲电取代反应合成了对苯基位的 PEKEKK,该产品的耐热性非常好,但是熔融加工成型非常困难,目前尚未实现工业化。

2.2 PAEK 的合成方法

根据酮键和醚键的引入方式,PAEK 的合成路线可分为亲电取代的聚酮合成路线和亲核取代的聚醚合成路线。

(1) 亲电取代法

亲电取代法是通过芳酰氯与芳烃进行 Friedel-Crafts 酰化反应制备 PAEK 的一种方法,通常采用 BF_3 、三氯化铝等 Lewis 酸作催化剂^[18]。该法的优点是成本低,原料易得,无需高温操作,但存在着产物易支化,催化剂、溶剂用量大、后处理繁琐等缺点。亲电取代法合成 PAEK 的典型品种是 PEKK,单体为二苯醚和对(间)苯二甲酰氯,二者都是已工业化的大宗化工原料,因此可大幅降低成本,有利于工业化的实现。

(2) 亲核取代法

亲核取代法是由双酚单体在碱金属碳酸盐作用下与芳香族二卤化物通过亲核取代反应形成醚键来制备 PAEK 的方法^[11]。该法的优点是产物相对分子质量高、产率高、制品性能好、易于工业化操作等,缺点是反应温度较高、工艺复杂、含氯单体价格昂贵。

20 世纪 80 年代以来,PAEK 材料受到越来越广泛的重视,也出现了其它的合成方法,如硝基取代法^[19]、硅醚取代法^[20]、芳酯取代法^[21]、金属催化缩合法^[22]等。

3 PAEK 的性能与改性

3.1 PAEK 的性能

①耐高温 PAEK 具有较高的 T_g 、熔点,它可在 250°C 下长期使用,瞬间使用温度可达 300°C ,在 400°C 下短时间几乎不分解。

②力学性能 PAEK 具有高强度、高模量和高断裂韧性及优良尺寸稳定性。

③自润滑性 PAEK 具有出众的滑动特性,适合于在对摩擦系数和耐磨耗等要求严格的领域使用,具有突出的摩擦学特性,耐磨性优良。

④耐化学药品性 PAEK 具有优异的耐化学药品性,能

溶解或破坏它的只有浓硫酸、氢氟酸、氯磺酸等强质子酸,耐腐蚀性与镍钢相近。

⑤阻燃性 不添加阻燃剂,PAEK 的阻燃等级 UL94 V-0 级^[23]。

⑥耐剥离性 PAEK 的耐剥离性很好,因此可制成很薄的包覆电线或者电磁线,并可在苛刻条件下使用。

⑦耐疲劳性 PAEK 在很高的多变应力作用下具有很好的耐疲劳性,并具有长期耐负荷性。

⑧绝缘稳定性 PAEK 在很宽的温度范围具有良好的电绝缘性能,其介电损耗在高频情况下也很小。

⑨耐水解性 PAEK 及其复合材料不受水和高压水蒸气的影响,可在高温高压的水中连续使用并保持优异特性。

⑩耐辐照性 PAEK 耐 γ 辐照能力很强,超过了通用树脂中耐辐照最好的聚苯乙烯。可以做成 γ 辐照剂量达 $1\ 100\text{ Mrad}$ 时仍能保持良好绝缘能力的高性能电线。

3.2 PAEK 的改性

(1) 超支化 PAEK

超支化聚合物以其高度的支化结构和低链缠结特性,使其具有高溶解性、低粘度、高流变性及含有大量末端官能团等独特的性质。近年来人们合成了较多的超支化 PAEK,以扩大 PAEK 的应用领域,如 Shu Chingfong 等^[24-25] 采用 AB 型单体通过亲电取代反应制备了一系列超支化 PAEK,并确定了超支化 PAEK 的结构和支化度。

(2) 环状 PAEK

合成环状 PAEK,进而通过开环聚合合法合成高相对分子质量的线型 PAEK 较普通缩聚反应有以下优势:①相对分子质量小的环状低聚物一般都具有较好的溶解性、较低的熔点和熔体粘度;②聚合条件温和,可制得缩聚反应得不到的特殊结构的聚合物;③开环聚合中没有小分子副产物放出,可保证材料性能的稳定和均衡;④开环聚合是环状低聚物之间自身聚合,可自动保持等物质的量,容易制得相对分子质量高的聚合物。

杨利国等^[26] 克服空间效应合成了电话性环状 PAEK,因其具有独特的孔穴结构、良好的电学活性及优异的环境稳定性,已引起人们的广泛关注。

(3) 热致液晶 PAEK

液晶具有独特的温度效应、光电效应、磁效应和良好的力学性能,可广泛应用于电子、电视显示、温度检测和工程技术等领域。G. S. Bennett 等^[27] 以常用液晶基元联苯二酚单体和结晶破坏基元取代对苯二酚单体为两种双酚单体,4,4'-二氟(2-苯甲酮)为双卤单体,经高温溶液共缩聚成功合成了一系列热致液晶 PAEK,降低了 PAEK 的熔体粘度。

(4) 磺化 PAEK

对 PAEK 功能化研究较多的是将其磺化,以做功能膜或用于燃料电池。倪宏哲等^[28] 采用亲核取代反应,通过调整磺化单体和非磺化单体的比例与叔丁基对苯二酚共聚,合成了一系列具有不同磺化度的 PAEK 磺膜。研究发现,磺化

度为0.8的磺化PAEK砜膜的质子传导率在80℃时达到了0.061 S/cm,接近Nafion 117膜,而且其甲醇渗透系数为 $3.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,远低于Nafion 117,在质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池中表现出了良好的应用前景。

(5) 在PAEK高分子链中引入半柔性基团

在PAEK高分子链中引入砜基、硫醚键和取代亚甲基等半柔性基团,可提高PAEK的韧性。童永芬等^[29]将2,2'-二甲基-4,4'-二苯氧基二苯砜、二苯醚、对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯4种单体,按一定的配比,在无水 AlCl_3 和 N,N -二甲基甲酰胺存在下,于1,2-二氯乙烷中进行低温溶液共缩聚反应,合成了含甲基侧基的PAEK/聚芳醚砜醚酮无规共聚物,其具有较高的 T_g ,但熔融温度较低,热分解温度均在450℃以上,具有较好的耐溶剂性。

(6) 在PAEK高分子链中引入刚性基团

在PAEK高分子链中引入联苯、萘、蒽及芳杂环等刚性耐热结构单元,可提高PAEK的耐热性能。一般说来,PAEK中芳环含量越高,树脂的耐热性能越好。M. Ohno等^[30]通过亲核路线合成了主链同时含有萘环和烷基的PEK,其具有较高的 T_g 和良好的溶解性能。

(7) 在PAEK高分子链中引入侧基

在PAEK高分子链中引入酚酞基、烷基、卤原子等侧基可降低分子链的规整性,使PAEK的熔融温度和结晶度下降,溶解性能得到明显改善,使其能采用涂布、流延等方法加工成型,或使PAEK功能化。刘佰军等^[31-32]合成了低介电常数、低折光指数和低吸水率的含氟PAEK,同时提高了其热稳定性、溶解性和阻燃性,增加了透明度。

(8) PAEK的共聚、共混改性

共聚对于PAEK的改性具有十分重要的意义,对其共聚改性方面的研究很多。蔡明中等^[33]利用低温溶液共缩聚反应合成了一系列PEKEKK/含萘环PEKEKK无规共聚物。研究表明,共聚物的 T_g 要比纯PEKEKK的高,而其熔融温度和结晶度则随共聚物中含萘环PEKEKK结构单元含量的增加而逐渐降低。共聚物具有优异的耐热性能及耐腐蚀性能。

利用共混改性获得兼具二者优良性能的共混材料,也是高分子合成研究中十分有效的手段。近年来,PEK类树脂与聚醚砜、聚芳酯、聚苯硫醚等高性能树脂进行共混改性已获得成功^[34]。

4 PAEK的应用情况^[35-36]

(1) 航空航天领域

作为最早在航空航天领域获得应用的热塑性材料,PAEK现在已成为航空航天材料中不可缺少的一部分。其中应用最为广泛的是PEEK,由于PEEK具有优异的阻燃性能,燃烧时的发烟量和有毒气体的释放量少,常被用来制造飞机的内部零件;另外PEEK还可用来制造火箭的电池槽、螺栓、螺母和火箭发动机的内部零件等。

(2) 工业领域

PAEK在汽车制造业可以代替不锈钢和钛用于制造发

动机内罩,用其制作的轴承、垫片、密封件、离合器齿轮等各种零部件在汽车的传动、刹车和空调系统中被广泛应用。用PAEK制备的电线电缆、线圈骨架已成功应用于核电站,还可用来制造电子绝缘膜片及各种连接器件。

(3) 医疗领域

利用PAEK的耐高温性可用其来制造杀菌用元器件,还可用于要求高、需反复使用的手术和牙科设备。更可贵的是它的无毒、质量轻、耐腐蚀等优点,可与肌体有机结合代替金属制造人体骨骼,在医疗领域中的应用具有深远的意义。

PAEK在其它领域也有着广泛的应用,相信随着科学技术的发展,新技术、新领域将对PAEK提出更高的要求。

5 结语

PAEK以其独特、优异的综合性能,使其不论在传统领域还是高科技领域都有着重要的应用价值。但与其它工程塑料相比,其市场规模还很小,主要原因就是反应条件要求高,合成工艺复杂,存在聚合物支化、交联等副反应,单体价格昂贵,成本高等。因此,今后PAEK发展的关键就是通过开发新的合成技术或者改性途径,在不影响其主要性能的前提下降低生产成本。目前国内外都在开展大量的研究开发工作,相信在21世纪PAEK一定会有新的发展。

参考文献

- [1] Bonner W H. Aromatic polyketones and preparation thereof: US, 3065205 [P]. 1962-11-20.
- [2] Goodman I, et al. Polymeric ketones: BR, 871227 [P]. 1964-07-06.
- [3] Rose J B. Production of aromatic polyketones: US, 4398020 [P]. 1983-08-09.
- [4] Charles E B. Polyketone copolymers: US, 3516966 [P]. 1970-06-23.
- [5] 曹俊奎,等. 高分子学报, 1994, 4(8): 477-481.
- [6] 曹俊奎,等. 高分子学报, 1994, 1(2): 27-29.
- [7] 曹俊奎,等. 高等学校化学学报, 1994, 15(1): 145-149.
- [8] 张万金,等. 高等学校化学学报, 1993, 14(5): 738-740.
- [9] 姬相玲,等. 应用化学, 1993, 10(6): 106-108.
- [10] 曹俊奎,等. 高等学校化学学报, 1994, 15(2): 303-307.
- [11] 苑晶,等. 高等学校化学学报, 1994, 15(5): 763-766.
- [12] 张春海,等. 中国专利, 1988, 8510-8751.
- [13] 李滨耀,等. 高分子学报, 1994, 3(6): 289-291.
- [14] 蹇锡高,等. 含二氮杂萘酮结构的聚醚酮及制备法: 中国, 93109179 [P]. 1995-02-01.
- [15] 孟跃才,等. 高分子材料科学与工程, 1994, 2(10): 22-25.
- [16] 潘才元. 高分子化学 [M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 1997: 72-73.
- [17] Ho R M. Macromolecules, 1992, 25: 6646-6649.
- [18] Jansons, et al. Preparation of aromatic polymers: US, 4709007 [P]. 1987-11-24.
- [19] Heath D R, et al. Arloxy and arylthio nitrite compositions: US, 3763210 [P]. 1973-10-02.
- [20] Kricheldorf H R, et al. Polymer, 1984, 25(1): 1049-1053.
- [21] Wang Zhiyuan, et al. Polymer, 1992, 33(8): 1778-1782.

- [22] Ueda M, et al. *Macromolecules*, 1990, 23(4): 926-930.
- [23] 赫章来,等. *化工新型材料*, 2004, 32(4): 43-44.
- [24] Shu Chingfong, et al. *Polymer*, 1999, 40(9): 6591-6596.
- [25] Shu Chingfong, et al. *Macromolecules*, 1999, 32(7): 100-105.
- [26] 杨利国,等. *高等学校化学学报*, 2008, 29(3): 655-657.
- [27] Bennett G S, et al. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(10): 781-793.
- [28] 倪宏哲,等. *高分子学报*, 2007, 9(9): 868-873.
- [29] 童永芬,等. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2004, 28(1): 79-82.
- [30] Ohno M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(12): 3447-3448.
- [31] 刘佰军,等. *高等学校化学学报*, 2002, 23: 321-323.
- [32] 王贵宾,等. *高等学校化学学报*, 2001, 22(7): 1053-1056.
- [33] 蔡明中,等. *化学通报*, 2003, 66(1): 59-62.
- [34] Meng Yuezhong, et al. *Polymer*, 1998, 39(10): 1845-1850.
- [35] 白杉,等. *化工科技市场*, 2004(8): 21-23.
- [36] 崔小明. *工程塑料应用*, 2004, 32(10): 63-68.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HIGH PERFORMANCE POLY(ARYL ETHER KETONE)

Zhao Xiaogang, Ji Kejian, Deng Weihua, Liang Yongfang

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The performance, synthesis and modification research of five kinds of high performance poly(aryl ether ketone) (PAEK) such as PEK, PEEK, PEEKK, PEKK, PEKEKK are summarized, and their applications are presented. It is pointed out that the development trend of PAEK is to develop novel synthesis technology or modification approach and decrease the production cost without affecting the main performance.

KEYWORDS poly(aryl ether ketone), PEK, PEEL, PEEKK, PEKK, PEKEKK

宽幅聚四氟乙烯膜及复合材料关键技术通过鉴定

日前,青岛即发集团对所完成的“宽幅聚四氟乙烯膜及复合材料关键技术研究”项目进行了科技成果鉴定。

青岛即发集团目前生产的幅宽2.1m的聚四氟乙烯膜已应用于高档户外装面料、医用防护服装面料、特种行业防护面料、军警装面料等功能性面料和空气净化过滤、粉尘过滤等领域,并已先后出口日本、韩国、加拿大、中国台湾省等国家和地区。新开发的超薄聚四氟乙烯膜复合面料可用作医用纺织品、个人卫生用品等产品。

鉴定专家委员会认为该成果已达到国际先进水平。并建议即发集团今后继续加大研发力度,向化工行业、制药行业、酿酒行业使用的液体分离过滤膜,热电行业、炭黑行业、

水泥行业使用的烟道过滤、热空气过滤、粉尘滤袋等领域进一步延伸和发展。(中聚网)

高效隔热纳米多孔SiO₂气凝胶研制成功

厦门大学材料学院日前研制出纳米多孔超轻质高效隔热SiO₂气凝胶材料。该材料阻燃性好,高温使用不分解,可有效解决传统保温隔热材料不能解决的问题。SiO₂气凝胶可以制备成粒状、粉末状、板状以及柔性薄膜等。该材料用于太阳能热水器的储水箱、管道和集热器上,可将现有太阳能热水器集热效率提高1倍以上,而热损失将降至现有水平的30%。

该材料具有极高的孔隙率、比表面积,极低的密度、声传播速度、介电常数等优异性能。(中聚网)

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过ISO9001:2000国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803