

PEEK 的特性及应用

付国太 刘洪军 张 柏 韩光鹤

(大庆油田有限责任公司第七采油厂,大庆 163517)

摘要 综述聚醚醚酮(PEEK)的性能特点、成型工艺参数及注意事项、国内外生产及市场状况、研发进展等,并提出国内 PEEK 应用研究的重点在于加强专用料及型材的开发。

关键词 聚醚醚酮 特性 加工 市场 应用 发展

聚醚醚酮(PEEK)是英国 ICI 公司于 1977 年开发成功并于 80 年代初期由英国 Victrex 公司实现工业化生产的一种高性能特种工程塑料^[1~5],被称为塑料工业的金字塔尖。它具有耐热等级高、耐辐射、耐化学药品、冲击强度高、耐磨性和耐疲劳性好、阻燃、电性能优异等特点,已经在航空航天、电子电气、医疗、能源、电力、机械、汽车、涂料等领域获得了广泛的应用并成为不可或缺的关键材料。

1 PEEK 的特性

PEEK 是芳香族结晶性热塑性聚合物,是由聚芳醚酮的重复单元构成的。PEEK 的熔点为 334℃,玻璃化转变温度(T_g)为 143℃,可能达到的最大结晶度约为 48%,通常为 20%~30%,它在无定形状态下的密度为 1.265 g/cm³,而在最大结晶度下的密度为 1.32 g/cm³。PEEK 具有如下突出的性能:

(1) 极高的耐热性。可在 250℃长期使用,瞬间使用温度可达 300℃,在 400℃短时间内几乎不分解。与其它耐高温塑料如聚酰亚胺(PI)、聚苯硫醚(PPS)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯醚(PPO)等相比,使用温度上限高出近 50℃。

(2) 优良的力学性能及尺寸稳定性。其与几种典型的耐高温塑料性能对比见表 1。PEEK 在高温下能保持较高的强度,200℃时的弯曲强度仍可达 24 MPa,250℃时的弯曲强度和压缩强度可达 12~13 MPa,特别适于制造在高温下能连续工作的构件。PEEK 的刚性高、尺寸稳定性好及线胀系数小,非常接近于金属铝。另外,PEEK 还具有良好的耐蠕变性能,可以在使用期内承受极大的应力,不会因时间的延长而产生明显延伸。

表 1 PEEK 与几种典型的耐高温塑料性能对比

项 目	PEEK	PTFE	PPO	PI
拉伸强度/MPa	97	20	66	116
拉伸弹性模量/GPa	2.8	0.4	2.7	
弯曲强度/MPa	142	13	110	176
弯曲弹性模量/GPa	3.7		2.0	3.3
压缩强度/MPa	130	12	100	148
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.44	0.16	0.09	0.10
线胀系数/ 10 ⁻⁵ K ⁻¹ (10~180℃)	4.8	11	5.6	4.8
热变形温度/℃(1.82 MPa)	152	55	190	

(3) 优良的耐化学药品性。即使在高温下 PEEK 也能很好地抵抗大多数化学物质的腐蚀,耐腐蚀性与镍钢相近。在

通常情况下唯一能溶解 PEEK 的是浓硫酸。

(4) 耐水解性能好。可以抵御水或高压水蒸气产生的化学破坏。在高温和高压条件下,PEEK 构件可在水环境中连续工作而仍能保持良好的力学性能。如在 100℃的水中连续浸泡 200 d,强度几乎保持不变。

(5) 阻燃性能好。可达到 UL 94 V-0 级,有自熄性,在火焰条件下释放的烟和有毒气体少。

(6) 电性能好。在很宽的频率和温度范围内,PEEK 可保持电性能不变。

(7) 耐辐射能力强。PEEK 具有非常稳定的化学结构,在高剂量电离辐射下 PEEK 部件也可以正常工作。

(8) 韧性好。对交变应力的耐疲劳性是所有塑料中最出众的,可与合金材料相媲美。

(9) 优良的耐摩擦和耐磨损性能。可在 250℃保持很高的耐磨性和低的摩擦系数。

(10) 加工性能好。易于挤出和注塑,且成型效率高。

2 PEEK 的成型加工

2.1 注射成型

PEEK 可采用螺杆式或柱塞式注塑机加工成型,注塑机须满足的条件为:①料筒可升温至 400℃;②料筒内没有熔料死角。由于 PEEK 熔体粘度高,不会自动流淌,所以喷嘴不需要加断流阀。

为确保 PEEK 具有良好的注塑特性及在成型过程中形成高度结晶,注射成型时,模具温度应保持在 160~200℃。这样即使不再对 PEEK 制品进行热处理也能得到性能很好的制品。如模具温度无法达到要求,可将制品在 200℃热处理 1 h。表 2 列出 PEEK 的注射成型工艺条件。

2.2 挤出成型

表 3 列出 PEEK 薄膜的挤出成型工艺条件。PEEK 的热稳定性非常好,但在加工过程中会形成凝胶,导致形成砂砾状表面。网筛可以有效地分离这些凝胶,在挤出薄片时推荐使用 2 层 38 μm(400 目)不锈钢网筛。为降低制品的表面粗糙度,模口温度应维持在(380±2)℃。

2.3 加工注意事项

(1) PEEK 吸水率为 0.5%,使用前必须对物料进行充

表 2 PEEK 标准注射成型工艺条件

项 目	纯 PEEK	含 30% GF PEEK	含 30% CF PEEK
料筒温度 /℃			
根部	330 ~360	350 ~380	350 ~380
中间	350 ~380	370 ~400	370 ~400
喷嘴	350 ~380	370 ~400	370 ~400
模具温度 /℃	130 ~170	140 ~180	140 ~180
注塑压力 /MPa	100 ~140	120 ~160	120 ~160
螺杆背压 /MPa	5 ~10	5 ~10	5 ~10
保持压 /MPa	50 ~70	60 ~80	60 ~80
注射速率	中速 ~高速	中速 ~高速	中速 ~高速
螺杆转速 /r · min ⁻¹	50	50	50
循环周期 /s	30	30	30

表 3 PEEK 挤出工艺条件

项 目	数 据
挤出螺杆	直径 30 mm, L/D = 24, 压缩比为 3
喂料	350
料筒温度 /℃	370
压缩部	380
机头	
模具温度 /℃	380

分的干燥,使含水量降至 0.1% 以下。一般在 150℃ 至少干燥 3 h,或在 160℃ 干燥 2 h。

(2) 在加工过程中,应避免 PEEK 在高温下停留时间过长,360℃ 停留时间最好不要超过 1 h,如果由于故障需要延时,料筒的温度必须降至 340℃ 以下。

(3) PEEK 加工设备必须采用耐高温、耐腐蚀的特种钢材。可选用马氏体铬工具钢、铬合金工具钢及高镍合金材料等。由于 PEEK 与金属的粘合性特别好,所以用于 PEEK 加工成型的金属部件,其表面必须进行高度抛光。

3 PEEK 的应用

(1) 在先进制造业领域的应用。PEEK 可广泛应用于原子能、飞机、船舶、油气井、电磁线、光导纤维等领域;PEEK 薄膜比 PI 薄膜吸湿性小,耐酸、碱,耐高频性能好,耐焊锡,耐辐照,可作为 H 级、C 级绝缘材料广泛应用于电机、发电机、变压器、电容器等,也可用于挠性印刷线路板、载波带,以及耐热、耐化学药品的环形带等。

(2) 在机械领域的应用。PEEK 典型制品有轴承保持架、金属轴承的护衬、离合器零件、动力闸的真空零件、滑轮加载器叶片、复印机零件、液相色谱仪用填充柱和连接用的超细管。利用其耐热水性和耐化学药品性好的优点用于制造热水、化学泵的泵体和叶轮及其它零件,蒸气阀门, O 形圈,锅炉用 pH 计的护套,显微镜灯罩,马达周围导线支架,火箭用电池槽,螺栓,螺母,实验室用镊子等。

(3) 在电子电器领域的应用。可用于镶嵌插头、高可靠性接插件、电缆插头、接线盒、配线的引出头、极板的笼形线圈、电池外壳、IC 的封装、半导体工业和其它超纯产业所需的超纯水系统的管件和阀门等部件。

(4) 在汽车工业领域的应用。可替代不锈钢和钛合金用于制造发动机内罩、轴承、垫片、密封件、悬置轴瓦活塞裙、离合器齿环等部件,也可用于汽车的传动、刹车、空调系统和发动机推杆等。

(5) 在能源工业的应用。利用 PEEK 耐高温、不易水解、耐辐射等特点,用其制备的电缆、电线、线圈骨架、接插件和阀门等已经成功地应用于核电站、石油勘探与开采工业中,PEEK 可用于制造特殊几何尺寸的探头、采油用接插件等。

(6) 在医疗卫生领域的应用。除可用于反复使用、灭菌消毒要求高的手术及牙科设备及制造精密医疗仪器外,最重要的应用是替代金属制造人造骨。PEEK 人造骨除具有轻质、无毒、耐腐蚀等优点外,还可与肌体有机结合,所以用 PEEK 代替金属制造人体骨骼是医疗领域一个非常重要的应用,具有深远的意义和价值,潜在的应用前景十分诱人。

4 PEEK 的市场情况^[6,7]

英国 Victrex 公司是世界上最早从事 PEEK 生产的厂家之一,在 PEEK 产品领域具有垄断地位。其市场销售量连续以年均 20% 的速度增长,2001 年净收益达 3 230 万美元,销售额达 10 430 万美元。该公司自 1996 年以来连续 4 次扩大生产能力,目前生产能力为 2 800 t/a。该公司还准备今后 3 ~4 年在索尔顿-克雷维莱斯建设第二套规模相当的 PEEK 生产装置。

近期印度孟买的 Ghanla 化工公司与 Victrex 公司合作新建了一套生产能力为 120 t/a 的 PEEK 树脂半工业化生产装置,采用了与 Victrex 不同的工艺路线,工艺成本低,产品颜色较暗,但价格便宜 10% ~15%。该公司计划今后几年把生产能力扩大至 800 ~1 000 t/a,至少将抢占世界 10% 的市场。

此外,随着 PEEK 专利保护期的临近,一些跨国公司如杜邦、BASF 等公司也分别生产出类似的高性能聚合物,但目前还没有实现产业化生产。

目前,世界 PEEK 树脂的总消费量约为 1 800 t/a,其中欧洲占 48%,美国占 41%,亚太地区占 6%,其它地区占 5%。产品主要应用在航空航天、机械、电子和医学等领域,其中航空工业的消费量约占总消费量的 34%,机械工业占 31%,电子领域占 23%,医学领域占 6%,其它占 6%。

5 PEEK 的研发现状

(1) 国外研发现状

2002 年英国 Victrex 公司推出了耐热型 PEEK(牌号 PEEK-HT),它是一种半结晶性聚合物,T_g 为 157℃,熔点为 374℃,与标准 PEEK 相比,其保持力学性能及物理性能的温度提高了 30℃,高温下的耐磨性能提高 2 倍,加工性能更好,注塑后不需后处理,可用于制备公差小的零件。该产品有粉料(PEEK-HTP22) 和粒料(PEEK-HTG22),目前销售量已超过 100 t。

2003 年英国 Victrex 公司推出了一种硅树脂改性 PEEK,它在 -40 ~140℃ 的悬臂梁缺口冲击强度是标准 PEEK 的 2 ~3 倍,其刚性和冲击性能接近 PC,目前正在经受各应用领域的评估,现在已能供应吨级产品。

2003 年荷兰 LNP 工程塑料有限公司推出了 Thermocomp LF-100-12、Thermocomp LF-1006 两种填充增强型

PEEK。前者含有 60% 的玻璃纤维和矿物填料,其弯曲弹性模量为 15 GPa; 后者玻纤含量为 30%。这两种材料刚性好、抗弯曲变形能力强,因而特别适用于制造耐磨损的齿轮和轴承等制品。LNP 公司已用这种材料开发出化工领域应用的泵体、叶轮等。

英国 Omnifit 有限公司用 PEEK 替代不锈钢制造出用于色谱仪所用的接插件和配件。该种 PEEK 能够在典型色谱柱环境中承受 41.34 MPa 的压力,不会干扰分离和提纯工艺,并具有出色的耐化学药品性。

Quadrant 工程塑料公司推出一种医疗器械用 PEEK 新产品,牌号为 Kerton PEEK-GF30。该产品不仅耐所有的标准消毒方法、高能辐射(α 或 X 射线)和多种化学药品,而且还具有高强度和刚性,其耐冲击性和耐磨损性优于目前使用的热固性材料;经过 250 次循环消毒后也不会降解,大大延长了医疗器械的使用寿命。此外,它还有非常好的尺寸稳定性,可以降低尺寸公差,得到高质量、高精度的部件。

最近,英国 Virectex 公司又推出了一系列不同用途的 PEEK 产品。例如,可用于锅炉检测探测器密封的 PEEK,其连续工作温度可达 300℃;用于加压医药反应器阀门衬套的 PEEK 具有高耐冷流性,用其制作的阀门密封性和不渗透性达到了 ANSI V1 级;用于赛车分配器齿轮的 PEEK 能耐高温和长期的磨损,连续工作温度可达 260℃,比青铜合金齿轮减重 81%。

Virectex 公司美国公司还推出了 PEEK 胶带。这种超韧材料具有优异的耐摩擦、耐磨损、耐高温、耐化学药品及电气绝缘性能。与 PTFE 胶带相比,PEEK 胶带更坚韧,强度更高,在侵蚀性环境中具有更佳的耐磨损性能和较低的密度。与 PI 胶带相比,PEEK 胶带的吸湿性较低,在强碱环境中性能更佳,撕裂强度更高。

(2) 国内研发现状

PEEK 自问世以来,一直被作为一种重要的战略国防军工材料,开发国家对许多国家都限制出口。随着 PEEK 在汽车、电子、机械等民用领域的广泛应用,其出口限制开始逐渐放宽。我国曾把 PEEK 列入“七五”国家重点科技攻关项目和国家“863”计划。吉林大学特种工程塑料研究中心完成了 PEEK 的实验室试验,在全部采用国产原料的情况下,开

发出具有自主知识产权的 PEEK 合成路线。“八五”期间进行了 10 t/a 规模的放大试验,“九五”期间又扩大至 30 t/a 规模,产品的主要性能指标达到了国外同类产品水平。吉林大学高新材料有限公司的 500 t/a PEEK 项目已于 2001 年 8 月由国家批准为“十五”产业化示范工程,目前正在实施中。届时,吉林大学高新材料有限公司将成为继英国 Virectex 公司之后最先采用本国专利技术商品化生产 PEEK 的公司。

最近,德国德固赛公司收购吉林大学高新材料有限公司 80% 的股票,并将在吉林大学开发的两种高性能聚合体 PEEK 和聚醚砜(PESU)方面进行合作。德固赛将利用其销售网络、市场和项目管理经验及资本实力对这两种特种工程塑料材料在全球进行推广。

此外,山东大学、大连理工大学、中山大学、黑龙江大学、江西师范大学、上海大学、上海材料研究院、江苏理工大学、等单位也开展了 PEEK 相关的研究。

虽然我国已经实现了 PEEK 的批量生产,但在产品的应用、开发方面与国外公司相比还存在着不小的差距:

(1) 适合于各种不同需要的专用料的开发还很薄弱。如,在日本市场上有 10 多种 Virectex 公司提供的标准 PEEK 料,而我国只开发出几个牌号的 PEEK。

(2) 国外有不同牌号、规格的管材、棒材、片材等 PEEK 型材供应市场,而国内还不能生产 PEEK 型材,严重地影响了 PEEK 的应用开发。

6 结语

PEEK 是发展尖端科学技术不可或缺的关键材料。吉林大学开发成功并已形成规模产业的这种高性能材料,为 PEEK 的应用发展提供了巨大的商机。

参考文献

- 1 吴忠文.化工新型材料,2002,30(6):15
- 2 杨玲.化工新型材料,2000,28(9):40
- 3 郝章来,等.化工新型材料,2004,32(4):43
- 4 刘际泽.塑料,2004,33(4):101
- 5 崔小明.工程塑料应用,2004,32(10):63
- 6 刘金刚,等.合成树脂及塑料,2005,22(6):67
- 7 唐伟家.化工新型材料,2004,32(11):68

CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS OF PEEK

Fu Guotai, Liu Hongjun, Zhang Bai, Han Guanghe

(Oil Production Crew No. 7, Daqing Oilfield Co. Ltd., Daqing 163517, China)

ABSTRACT The characteristics, technical parameters, notices in molding process, R & D and world market of polyetheretherketon(PEEK) resin are summarized. It is pointed out that the pivot of PEEK application research in China is the exploitation of special material and sectional material.

KEYWORDS polyetheretherketone, characteristic, process, market, application, development

可耐温 400℃绝缘树脂面世

日本旭电化工业与美国西电力公司成功开发出可耐 400℃高温的耐热绝缘树脂,该树脂可用于碳化硅半导体元

件覆盖保护材料,特别是用于碳化硅整流器,其输出功率可高达 100 kVA,超过以往使用材料的 8 倍,达到半导体领域用绝缘材料的世界先进水平。(中国工程塑料网)