

特种工程塑料聚醚醚酮的开发与应用

崔小明

(中国石化北京燕山石化公司研究院,北京 102550)

摘要 介绍聚醚醚酮(PEEK)的性能特点,PEEK在航空航天、电子电气、医疗、燃源电力、机械、汽车、涂料等领域的用途,以及国内外生产现状及市场状况,并对PEEK在我国的发展前景进行了展望。

关键词 聚醚醚酮 应用 发展前景

聚醚醚酮(PEEK)是由4,4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚在碱金属碳酸盐存在下,以二苯砒作溶剂进行缩聚反应制成的一种新型半晶态芳香族热塑性工程塑料。具有自润滑性好、易加工、绝缘性稳定、耐水解等优异性能,在航空航天、汽车制造、电子电气、医疗和涂料等领域具有广泛的应用,开发利用前景十分广阔。

1 PEEK 的性能特点^[1,2]

PEEK是一种新型的芳香族结晶高聚物,其玻璃化转变温度(T_g)为143℃,熔点(T_m)为334℃,可能达到的最大结晶度约为48%,一般为20%~30%,其在无定形状态下的密度为1.265 g/cm³,在最大结晶度下的密度为1.32 g/cm³。由于密度小,常用于航空航天及汽车等产品中要求以塑代钢的部件,以达到轻量化的目的。

PEEK是一种耐高温热塑性塑料,它的结晶结构使其具有突出的耐热性能和力学性能,可在250℃下长期使用,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℃,瞬间使用温度可以达到300℃,在400℃下短时间内几乎不分解。PEEK不仅耐热性比其它耐高温塑料优异,而且在力学性能和物理性能方面尤为突出,具有高强度、高模量、高断裂韧性及优良尺寸稳定性。

PEEK在高温下能保持较高的强度,它在200℃时的弯曲强度达24 MPa左右,比PTFE常温下的弯曲强度还高,在250℃下弯曲强度和压缩强度仍有12~13 MPa。

PEEK的刚性较大,尺寸稳定性较好,线胀系数较小,非常接近于金属铝;热稳定性好;具有优异的耐化学药品性,在通常的化学药品中,只有浓硫酸能溶解或者破坏它,耐腐蚀性与镍钢相近;具有阻燃性,在火焰条件下释放烟和有毒气体少,抗辐射能力强;韧性好,对交变应力的耐疲劳性是所有塑料中最出众的,可与合金材料媲美;具有突出的摩擦学特性,耐滑动磨损和微动磨损性能优异,尤其是能在250℃下保持高的耐磨性和低的摩擦系数;易于挤出和注射成型,加工性能优异,成型效率较高。PEEK与几种典型耐高温塑料的性能对比见表1。

2 PEEK 的用途^[2,3]

PEEK独特的性能使得其在航空航天、电子电气、汽车、精密仪器仪表等方面具有广泛的应用。

表1 PEEK与几种典型耐高温塑料的性能对比

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 ⁻³ K ⁻¹ (10~180℃)	4.8	11	5.6	4.8
热变形温度/℃(1.82 MPa)	152	55	190	

(1) 航空航天工业

PEEK一问世就被作为一种军工材料应用于航空、航天领域,它可以替代铝和其它金属材料制造各种飞机零部件。由于PEEK密度小,加工性能好,因此可以直接加工成型精密密度要求高的大型部件。由于其良好的耐水解性和耐腐蚀性,可用于制备飞机外部零件;PEEK本身具有优异的阻燃性,燃烧时的发烟量和有毒气体的释放量少,因此常被用来制造飞机内部零件。当发生火灾时,可以利用它固有的阻燃性能来降低火灾的危害程度。此外,PEEK还可制作火箭动力电池槽、螺栓、螺母及火箭发动机的零部件等。

(2) 电子电气领域

PEEK具有优良的电气性能,是理想的电绝缘体,在高温、高压和高湿度等恶劣的工作环境条件下,仍能保持良好的电绝缘性,因此电子电气领域逐渐成为PEEK主要的应用领域之一。由于PEEK本身纯度很高,力学和化学性能稳定,因此使其在硅片加工过程中的污染得到降低。PEEK在很宽的温度范围内不变形,用其制作的零部件可经受热处理的高温环境。根据这一特性,在半导体工业中,PEEK常被用来制造晶圆承载器、电子绝缘膜片及各种连接器件,用于晶片承载片绝缘膜、连接器、印刷电路板、高温接插件等。另外,PEEK还可应用于每升微克级超纯水的输送、贮存设备,如管道、阀门、泵和容器等。目前日本等国家超大规模集成电路的生产已经开始使用PEEK。

(3) 医疗

PEEK除用于生产灭菌要求高、需反复使用的手术和牙科设备及制作一些精密医疗仪器外,最重要的应用是可以替

代金属制作人造骨。用 PEEK 制作的人造骨除具有轻质、无毒、耐腐蚀性强等优点外,还是与人体骨骼最接近的材料,可与肌体有机结合,所以用 PEEK 代替金属制造人体骨骼是在医疗领域一个非常重要的应用,具有深远的意义和价值,其潜在的应用前景十分诱人。

(4) 燃源电力

PEEK 具有耐高温、不容易水解、耐辐射等特点,所以用其制作的电线电缆线圈骨架等已成功地应用于核电站。在石油勘探与开采工业中,PEEK 可用于制造开采机械涉及的特殊几何尺寸的探头。

(5) 机械工业

PEEK 常用来制作压缩机阀片、活塞环、密封件和各种化工用泵体、阀门部件。用 PEEK 代替不锈钢制作涡流泵的叶轮,可明显降低磨损程度和噪音级别,延长使用寿命。除此之外,由于 PEEK 符合管组工件材料的规格要求,在高温下仍可使用各种粘合剂进行粘接,所以现代连接器将是其另一个潜在的应用市场。

(6) 汽车工业

利用 PEEK 良好的耐摩擦性能和力学性能,可以替代不锈钢和钛用于制造发动机内罩、轴承、垫片、密封件、离合器齿环等各种零部件,另外也可用在汽车的传动、刹车和空调系统中。

(7) 涂料

在涂料方面,将 PEEK 的精细粉末涂料覆盖在金属表面,可以得到具有绝缘性好、耐腐蚀性强、耐热、耐水的金属 PEEK 粉体涂装制品,广泛应用于化工防腐蚀、家用电器、电子、机械等领域。

此外,PEEK 还可用于制造液相色谱分析仪用填充柱和连接用的超细管。

3 国外 PEEK 的生产和消费情况^[4]

PEEK 最早由英国 ICI 公司于 20 世纪 70 年代末研究开发成功,并于 20 世纪 80 年代初期实现工业化生产,商品名称为“Vicatex-PEEK”。英国 Vicatex 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,市场销量连续以每年 20% 的速度增长,2001 年净收益增长了 37%,达到 3230 万美元,销售额增长 23%,达到 10430 万美元。该公司 PEEK 的生产能力先后在 1996、1999、2000 年和 2003 年经过 4 次扩建,生产能力已经达到 2800 t/a。而且为了确保原料供应,Vicatex 公司实现了生产反向一体化,在 1999 年和 2000 年先后购买了一座二氟苯甲酮(DFDPM)生产厂和一座对苯二酮(BDF)生产厂(占 50% 股份)。此外,Vicatex 公司还计划在今后 3~4 年在索尔顿-克雷维莱新建第 2 套规模相当的 PEEK 生产装置和第 2 套二氟二苯基甲酮生产装置,以便向新建的 PEEK 生产装置提供原料。

Vicatex 公司在欧洲通过其子公司 Vicatex 欧洲公司出售 PEEK 树脂产品,在美国通过其子公司 Vicatex 美国公司出售 PEEK 树脂产品,在日本通过与三井化学公司组建的合资企

业(股份为 51/49) Vicatex MC 公司出售 PEEK 树脂产品。

近期,印度孟买的 Gharda 化工公司与 Vicatex 公司合作在印度孟买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。该生产装置采用与 Vicatex 公司不同的工艺路线生产,仅使用一种单体原料,工艺成本比 Vicatex 公司低,生产出的 PEEK 产品颜色较暗,但比 Vicatex 公司的产品便宜 10%~15%。Gharda 公司计划在今后几年将其扩建到 800~1000 t/a 的工业生产规模。从长远来看,Gharda 公司将是 Vicatex 公司的一个有力的竞争者,至少将抢占世界 10% 的 PEEK 市场。

另外,一些跨国化学公司如杜邦和巴斯夫等公司也分别生产出类似 PEEK 的高性能聚合物,如聚醚酮酮,但目前还没有实现工业化生产。

目前,世界 PEEK 树脂的总消费量约为 1800 t/a,其中欧洲约占 48%,美国约占 41%,亚太地区约占 6%,其它地区约占 5%。产品主要应用于包括航空、机械、电子和医学等在内的一些领域,其中航空业的消费量约占总消费量的 34%,机械工业约占 31%,电子领域约占 23%,医学领域占 6%,其它约占 6%。

4 PEEK 新产品的开发

随着 PEEK 生产能力和产量的不断增加以及用途的拓宽,新产品不断被研究和开发出来。2002 年 Vicatex 公司推出了一种耐热型 PEEK 新品种 PEEK-HT,它是一种半结晶性聚合物, T_g 为 157℃, T_m 为 374℃。同标准级 PEEK 相比,该树脂具有优异的高温性能,保持力学性能及物理性能的温度提高 30℃,高温下的耐磨损性能提高 2 倍;在较宽的温度范围内,能保持较好的耐蠕变性能和耐疲劳性能;在 250℃ 下具有更高的拉伸强度、弯曲弹性模量和压缩强度;具有优异的耐化学药品性;更容易用注塑机、挤出机加工成型,注塑后不需后处理,可以大量生产公差小的零件。PEEK-HT 有粉末(PEEK-HTP 22)和粒料(PEEK-HT G22)两种形态,主要应用市场是汽车和航空发动机箱、头灯反射器、热交换制件、阀门衬套,以及深海油田制件等,在某些领域已部分取代了金属和陶瓷。目前,PEEK-HT 的年销售量已经超过 100 t。

2003 年 Vicatex 公司推出了一种硅树脂改性的 PEEK,它在 -40~140℃ 下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聚碳酸酯,目前正在接受多个应用领域的评估,产品已经能够按吨为单位供应。

日本东京 Yamakyu Chain 公司开发出一种 PEEK,可用作生产系统板带链条。这种用 PEEK 生产的链条不仅可以经受 250℃ 的高温,在无润滑的条件下以 200 m/min 的速度运转,而且还具有良好的耐化学药品性能及抗静电性能。这种 PEEK 可替代金属件,其产品主要用于各种高性能的终端产品,包括汽车和飞机组件、工业用泵、阀门和密封件、硅片输送设备、连接器及可消毒的外科手术器材等。

2003 年荷兰 LNP 工程塑料有限公司推出了 2 种 PEEK

复合材料新品种 Thermocomp LF-100-12 和 Thermocomp LF-1006。据悉,这2种新型复合材料具有较高的力学性能,制品的热性能和耐化学药品性能远远优于常用的一些热塑性复合材料,同时还具有耐燃性好、烟雾较少及价格相对低廉等优点。Thermocomp LF-100-12 含有60%的玻璃纤维和矿物填料,它的弯曲弹性模量为15 GPa; Thermocomp LF-1006 的玻璃纤维含量为30%。在价格上,LF-100-12 更具有优势,比 LF-1006 约低40%左右。由于这两种 PEEK 复合材料的刚性较好,抗弯曲变形能力较强,因而特别适合于制造耐磨损的齿轮和轴承等制品。LNP 公司已使用这类 PEEK 复合材料开发出化工领域用的泵体叶轮等,并正在开发其在汽车工业、电工行业、航空制造业和机械制造业等领域的新应用。

英国 Robix 公司利用 PEEK 为原料,采用挤出成型生产出直径达 600~1200 mm、横断面壁厚达 25 mm×19 mm 的椭圆形零件,此外还能生产直径 3 m、横断面壁厚较大的零件。英国 Omnifit Limited 公司采用 PEEK 替代不锈钢,制造出用于色谱仪产品所用的接插器和配件。该产品既具有化学惰性又能够在典型色谱柱环境中承受 41.34 MPa 的压力。与所替代的不锈钢材料不同,该产品不会干扰分离和提纯工艺,且具有出色的耐化学药品性能。

Quadrant 工程塑料公司推出一种 PEEK 新品级 Kerton PEEK-GF30,该产品不仅能耐所有的标准消毒方法、高能辐射(α 或X射线)和多种化学品,而且具有高强度和刚性,耐冲击和耐磨损性优于目前使用的热固性材料。Kerton PEEK-GF30 经过250次循环消毒后也不会降解,因此可延长医疗器械的服务寿命。此外,它还具有非常好的尺寸稳定性和固有稳定性,可以降低机械公差,得到高质量高精度的部件。该产品完全可以达到医疗服务反复消毒及清洁的要求。

近期,Victrex 公司推出了一系列不同用途的 PEEK。PEEK-450GL30 采用30%玻纤增强,连续工作温度可以达到300℃,可用于锅炉检测探测器的密封;用于油田泵密封结合环的 PEEK 不仅在强度上可取代青铜,而且在磨损时具有更好的伸长率;用于加压医药反应器阀门衬套的 PEEK,具有高耐冷流性,在一定温度范围内保持刚性和强度,制作的阀门密封性和不渗透性达到 ANSI VI 级。用于赛车分配器齿轮的 PEEK,能耐高温和长期的磨损,连续工作温度可以达到260℃,在接近它的熔融温度(343℃)时还能保持物理性能,比青铜合金齿轮减重81%。

为了满足制造高精度、耐热、耐磨损、抗疲劳和耐冲击零部件的要求,对 PEEK 进行共混、填充、纤维复合等增强改性处理,可以得到性能更加优异的 PEEK 合金或 PEEK 复合材料。如 PEEK 与聚醚酮共混可以得到具有特定熔点和特定 T_g 的复合材料,该材料的加工成型性能得到改善;PEEK 与聚醚醚共混后的复合材料在具有良好力学性能的同时,又使阻燃性能得到了提高;在 PEEK 中加入专用酚醛树脂制成的材料具有特殊的耐摩擦性能;PEEK 与 PTFE 的共混材料,在

保持 PEEK 的高强度、高硬度的同时,还具有突出的耐磨性,可用于制造滑动轴承、动密封环等机械零部件;PEEK 可用碳纤维和玻璃纤维等多种纤维改性增强,制成高性能的复合材料,纤维增强的 PEEK 复合材料具有优异的冲击性能和抗蠕变、耐湿热、耐老化特性,在 PEEK 中加入碳纤维或玻璃纤维可大幅度提高材料的拉伸和弯曲强度;在 PEEK 中加入晶须材料可提高材料的硬度、刚性及尺寸稳定性,用于制造大型石化生产线上的氢气压缩机和石油气压缩机的环状、网状阀片等。用无机纳米材料增强改性的 PEEK 复合材料,是集有机树脂和高性能无机纳米粒子的诸多特性于一身的新型复合材料,它可显著改善 PEEK 的耐冲击和耐摩擦性能,同时可提高 PEEK 的刚性和尺寸稳定性,进一步拓宽 PEEK 的应用范围。

5 我国 PEEK 的生产现状及发展建议

PEEK 自从问世以来,一直被作为一种重要的战略国防军工材料,其开发国家对许多国家都限制出口。在此期间,我国只有一些科研机构经申报后,才允许有少量进口。随着 PEEK 在汽车、电子、机械等民用领域的广泛使用,其出口限制开始逐渐放宽。为了满足我国国防的发展和民用的急需,PEEK 的研制被列入“七五”国家重点科技攻关项目和国家“863”计划,在此期间,吉林大学特种工程塑料研究中心完成了 PEEK 的实验室小试,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。在此基础上,“八五”期间对 PEEK 进行了10 t/a 规模的放大试验,实现了小批量生产。到“九五”期间,吉林大学特种工程塑料研究中心又进行了 PEEK 30 t/a 规模的中试试验,并在“九五”末通过了鉴定验收,所生产的 PEEK 主要性能指标达到了国外同类产品的指标。2001 年底,由长春吉林大学高新材料有限责任公司投资1亿元建设的一期300 t/a PEEK 生产线建成投产,二期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,长春吉林大学高新材料有限责任公司将成为继英国 Victrex PLC 公司之后,最先采用本国专利技术商品化生产 PEEK 的公司。

山东工业大学对 PEEK 的合成进行了研究开发,所制 PEEK 产品的熔点为338.4℃,熔化热焓为32.8 J/g,分解温度为456℃。此外,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、安徽师范大学、大连轻工业学院等单位也开展了相应的研究工作。

虽然 PEEK 在我国已经实现了批量生产,但与国外公司相比,PEEK 在应用开发上还存在一些问题。一是适合各种不同需要的专用料的开发与国外还有很大差距。比如,仅在日本市场上就有10多种 Victre PLC 公司提供的标准 PEEK,另外还有自润滑、机电等一些特殊牌号的树脂可供选择,而国产 PEEK 却只有几种牌号。二是国外 PEEK 除了上述不同牌号的粉料、粒料外,还有专门厂家生产的各种牌号、规格的管材、棒材、片材等不同型材供应市场,而国内由于设备所

限还不能生产这些型材,使国产 PEEK 的应用开发受到很大限制。因此,PEEK 在我国具有很好的开发利用前景,开发多品种 PEEK 专用料及扩大 PEEK 的应用开发将是我国今后的发展重点。

参考文献

1 徐兆瑜.聚醚醚酮.四川化工与腐蚀控制,2003,6(2):39

- 2 田爱国,郭强.聚醚醚酮及其复合材料的特性与应用研究进展.工程塑料应用,2002,30(2):47
- 3 郝章来,吴丽君.聚醚醚酮的生产应用及发展前景.化工新型材料,2004,32(4):43
- 4 吴忠文.特种工程塑料聚醚醚酮、聚醚醚酮树脂国内外研究、开发、生产现状.化工新型材料,2002,30(6):15

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF SPECIAL ENGINEERING PLASTICS POLYETHERETHERKETONE

Cui Xiaoming

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corp., China Petroleum & Chemical Co., Beijing 102550, China)

ABSTRACT The characteristics of polyetheretherketone(PEEK) and its applications in the fields such as aviation and space-flight, electron and electricity, medical treatment, energy sources and electric power, machinery, automobile, and coatings are presented, and the production and application at home and abroad are described. The development prospects of PEEK in China are forecast.

KEYWORDS polyetheretherketone, application, development prospect

齐鲁石化 PVC 新品受关注

在近日召开的齐鲁聚氯乙烯(PVC)QS系列产品推介暨洽谈会上,虽然QS系列PVC新产品尚未面市,但广大用户已纷纷签单预订,并对齐鲁石化PVC的生产经营给予高度关注。

9月底,总投资46.6亿元的齐鲁石化72万t/a乙烯改扩建工程将竣工投产,其中新建的一套37万t/a PVC装置将使齐鲁石化的PVC生产能力达到60万t,新建装置采用美国西方化学公司专利技术,生产的QS系列产品共有7个牌号,可广泛用于型材、管材、片材、薄膜与塑料制品的加工,是良好的化学建材原料;生产过程采用悬浮法工艺技术,该技术突出质量和环保特色,生产过程全程密闭,保证无杂质进入,能有效保证产品质量;聚合体系中采用水溶性无毒引发剂,产品卫生性高;采用先进的汽提、干燥技术,产品中氯乙烯残留量极小,不含腈基和甲苯;采用135 m³聚合釜,单线生产能力达20万t/a,产品批次稳定性高。可以说,齐鲁石化QS系列产品属绿色环保树脂,代表着当今化学建材发展的潮流,符合国家产业发展政策的需要,生产技术在国内同行业处于领先水平。(尹起浩)

未来几年中国 PE 产能将快速增长

统计资料表明,预计2005~2010年间,全球聚乙烯(PE)的产能年增长率约为2.8%,2010年总产能将达到8800万t,中国将成为此间PE产能增长最快的地区。而同时期全球对PE原料的消费量增长率约为3.8%,到2010年时全球PE消费量将达7700万t。

据了解,目前西欧、北美及日本等发达国家和地区的PE产能约占全球PE产能的55%;预计到2010年,西欧、北美等的PE产能占全球总产能的比例将降至45%左右,东欧、中东、南美及亚洲等地的PE产能将提高至55%。而2005年~2010年期间,中国及中东将是PE产能增长最快的国家和地区,估计两者在此期间的PE产能的年增长率将分别达

到7.5%和7.3%。

(凯悦)

PE 牧草缠绕膜实现国产化

河北宝硕集团宝源公司的聚乙烯(PE)牧草拉伸缠绕膜项目自年初研制成功后,经半年多的试生产和试点应用,目前获得了满意效果。

据悉,该膜应用理化指标均达到或超过国外同类产品水平。这项年产4000t PE牧草拉伸缠绕膜项目的顺利投产标志着我国将彻底摆脱牧草青贮拉伸缠绕膜完全依赖进口的局面。

牧草拉伸缠绕膜是近年国外牧业发达国家逐步广泛应用的牧草青贮裹包材料,其裹包青贮效果明显优于传统的塔贮和窖贮,而且成本低,贮存时间长,在欧洲和北美牧业发达国家的应用率已达30%左右,且在不断提高。以前我国的牧草裹包缠绕膜完全依赖进口,而该膜的国产化成功,不但节省了大量用于进口牧草缠绕膜的外汇,而且为国家的西部大开发战略和发展高效农业提供了一种有相当价值的基础性产品。(李芸笙)

山西省化工研究院推出光稳定剂系列

山西省化工研究院在相继推出TM、TMA、TMB、TMP系列成核剂,KY系列抗氧剂的基础上,又针对不同应用领域和应用特点,推出了光稳定剂系列。山西省化工研究院的光稳定剂系列现包括以下四个品种:UV-418、UV-419、GW-628、GW-4611。前两种均为高效紫外线吸收剂,且可与受阻胺光稳定剂配合使用,发挥极佳的协同效应。其中UV-418是科研人员最新研制出来的产品,主要用于PC、PET等工程塑料,具有分子量大、不易挥发等特点。UV-419可广泛用于ABS、PC、PS、PVC等聚合物,具有强烈吸收紫外线中低波长的功效。GW-628是一种全新结构的单体型光稳定剂,主要用于PE、PP注塑制品等对耐候性要求较高的应用领域。GW-4611则是UV-419与GW-628的复配物,主要用于油漆、涂料及PE农膜。(王克智)