

特种工程塑料聚醚醚酮应用进展

段翔远

(和氏璧化工, 郑州 450000)

聚醚醚酮(PEEK)是由帝国化学(ICI)公司在 1977 年首先开发成功,1982 年正式以 VICTREX® PEEK 销售,1993 年 VICTREX(威格斯)收购 ICI 生产工厂成为独立公司。威格斯拥有市场上最广泛的聚芳醚酮类产品,目前每年产能 4250t,此外,VICTREX® 聚芳醚酮第 3 个工厂年产 2900t 也将于 2015 年年初投产,届时产能将超过 7000t/a。

1 性能简介

PEEK 作为聚芳醚酮类最重要的产品,其特殊的分子结构赋予聚合物耐高温、机械性能优异、自润滑性好、易加工、耐化学品腐蚀、阻燃、耐剥离性、耐辐照性、绝缘性稳定、耐水解和易加工等优异性能,是目前公认为最佳的热塑性工程塑料。

表 1 VICTREX PEEK 聚合物的常规性能

性能	测试方法	单位	150G/151G	381G	450G	
颜色	N/A	N/A	灰色	灰色	灰色	
密度	结晶态	ASTM	g cm ⁻³	1.32	1.32	1.32
	非结晶态	D792		1.26	1.26	1.26
典型结晶度	N/A	%	35	35		
模具收缩率	流态	N/A	%	0.7	0.7	0.7
	90° 到流态			1.2	1.2	1.2
吸水性	24h, 23°C	ASTM	%	0.5	0.5	0.5
	平衡, 23°C	D570		0.5	0.5	0.5

(1) 耐高温性

VICTREX PEEK 聚合材料和共混材料的玻璃化转变温度通常为 143°C,熔点为 343°C,热变性温度高达 335°C (ISO 75A-f,碳纤维填充),连续使用温度 260°C (UL746B,无填充)。

(2) 耐磨性

VICTREX PEEK 聚合材料具有优异的耐摩擦和耐磨损性,特别是耐磨改性的摩擦级牌号,在宽广的压力、速度、温度和接触面粗糙度范围内都表现出极好的耐磨损性。

(3) 耐化学腐蚀性

VICTREX PEEK 聚合材料耐腐蚀性与镍钢相近,在大多数化学环境下具有极佳的耐腐蚀性,即便在高温的环境下耐化学腐蚀性也非常优异。

(4) 防火轻烟和无毒性

VICTREX PEEK 聚合材料非常稳定,1.5mm 的样品,不加阻燃剂即可达到 UL94-V0 等级。此材料的成分和固有纯

度使其在火灾情况下只会产生极少量的烟雾和毒气。

(5) 耐水解性

VICTREX PEEK 聚合材料和共混材料可以抵御水或高压蒸汽的化学侵蚀。采用该材料制成的零部件高温和高压下在水中连续使用仍可保持高水平的机械性能。

(6) 优异电气性

VICTREX PEEK 聚合材料可在宽广的频率和温度范围内保持良好的电器性能。

此外,VICTREX PEEK 聚合材料还具有高纯度、环保、易于加工等特性。

2 研究生产现状

PEEK 自研制成功以来,以其自身的各项优异性能,受到人们广泛青睐,并迅速成为一个新的研究热点,对 PEEK 进行一系列化学、物理改性增强,进一步拓宽了 PEEK 的应用领域。

2.1 化学改性

化学改性是通过引入特殊官能团或小分子来改变聚合物的分子结构和规整性,例如:改变主链上的醚酮基团比例或在主链上引入其它基团、支化交联、引入侧链基团、嵌段共聚和无规共聚等进而改变其热力学性能。VICTREX® HT™、VICTREX® ST™ 分别是 PEK、PEKEKK,通过改变 E/K 比值来提高聚合物的耐高温性能。

2.2 物理改性

相对于化学改性,物理改性在实际应用中更为广泛,分为填充增强、共混改性、表面改性等。

2.2.1 填充增强

填充增强最常见的是纤维增强,包括玻纤、碳纤增强和芳纶纤维增强。实验证明,玻璃纤维、碳纤维和芳纶纤维与 PEEK 有很好的亲和性,因此常被选为填料增强 PEEK,制成高性能的复合材料,提高 PEEK 树脂的强度和使用温度。HMF-Grades 是 VICTREX 推出的新型碳纤维填充复合材料,这种材料与目前的高强度碳纤维填充 VICTREX PEEK 系列相比,具有更好的耐疲劳性能,集易加工性和优异的机械性能于一体。

为减小摩擦、降低磨损等,常通过添加 PTFE、石墨等小分子来改善增强。Wear Grades 是 VICTREX 针对于轴承等耐磨要求高的环境特别改性增强而来的。

2.2.2 共混改性

PEEK 与具有较高玻璃化转变温度的有机高分子材料共混,不仅可以提高复合材料的热性能和降低生产成本,而且对其力学性能也有很大影响。

VICTREX® MAX-Series™ 是 VICTREX PEEK 聚合物材料和基于沙伯基础创新塑料(SABIC Innovative Plastics)生产的正宗 EXTEM® UH 热塑性聚酰亚胺(TPI)树脂共混而成。高性能 MAX-Series™ 聚合材料具有优异的耐热性,专为满足对更加耐高温的 PEEK 聚合材料日益增长的需求而设计。

VICTREX® T-Series 是基于 VICTREX PEEK 聚合材料和 Celazole® 聚苯并咪唑(PBI)的专利共混产品。可熔融加工,并在最严苛的高温条件下仍能满足所需的优异强度、耐磨性、硬度、蠕变性和热性能。

2.2.3 表面改性

VICTREX 与瓦克公司(Wacker, 液体有机硅领先生产商)合作进行的研究表明,VICTREX PEEK 聚合材料和有机硅刚柔相济,既结合了两者的优势,同时还兼具其他工程塑料所具有的附着力。以 PEEK 组件作为嵌件,用液体硅橡胶包覆成型,或采用双组件注塑成型技术,都能得到优异的附着力。VICTREX PEEK 注塑的模具温度为 180℃,利用其潜热可以使硅橡胶快速固化,因此可以减少整体注塑周期,双组件注塑成型技术的优势正在于此。

2.3 其他

2.3.1 VICOTE™ 涂料

为弥补当今多种涂料技术中存在的性能不足,VICTREX 推出了一款 PEEK 为基体的涂料-VICOTE™ 涂料。对于暴露在高温、化学腐蚀及磨损等极端条件下的严苛应用,VICOTE 涂料具有优异的耐高温、耐磨性、强度、耐久性和抗划伤性以及众多高性能优点,不论是应用于工业、汽车、食品加工、半导体、电子还是制药行业的零件,采用 VICOTE 涂料,既可以延长应用寿命,改善产品的性能与功能,降低整体系统成本,还有助于提高设计自由度,进而实现产品差异化。

2.3.2 APTIV™ 薄膜

APTIV™ 薄膜具有独一无二综合性能,拥有 VICTREX PEEK 聚合材料固有的一系列杰出特性,是目前用途最广的高性能薄膜产品之一。新型 APTIV 薄膜用途广泛,适用于各种应用,包括手机用扬声器和消费类扬声器振动膜,电线电缆绝缘与缠绕护套,压力变换器与传感器隔膜,工业与电子产品耐磨表面,电气基板及航空绝缘毡等。

3 应用领域

PEEK 投放市场以来,被广泛应用于航空航天、汽车、电子、能源、工业、半导体和医学等领域。

3.1 航空航天

航空航天是 PEEK 最早开发的应用领域,航空领域的特殊性,通常要求加工灵活、加工成本低且耐受恶劣环境的轻质材料。PEEK 因为异常坚固、具有化学惰性和阻燃特性,并容

易加工成公差极小的零部件等优点,可以替代铝和其它金属材料制造各种飞机零部件。

在航空器内部,已成功的案例有电线束夹和管夹、叶片、机舱门把手、绝缘覆盖膜、复合紧固件、扎线带、线束、波纹套管等;外部有雷达天线罩、起落架轮毂罩、人孔盖、整流罩支架等。

此外,PEEK 树脂还可用于制作火箭用电池槽、螺栓、螺母以及火箭发动机的零部件等。

3.2 汽车行业

目前,汽车产业越来越要求车辆重量、成本的最小化和产品性能最大化的双重性能,特别是人们对汽车舒适性和稳定性的追求,相应的冷气、电动窗、安全气囊及 ABS 刹车系统等设备的重量也日益增加。利用 PEEK 树脂良好的热力学性能、耐摩擦、密度小和易加工等优点制作汽车零部件,加工成本大大降低的同时,不仅可以减重多达 90%,而且能保证长时间的使用寿命。所以 PEEK 作为金属不锈钢和钛的替代品用于制造发动机内罩的材料,制造汽车轴承、垫片、密封件、离合器齿环等各种零部件,另外在汽车的传动、刹车和空调系统中应用也很多。

3.3 电子行业

VICTREX PEEK 的耐高温、耐磨、耐腐蚀、低挥发、低析出、低吸湿、环保阻燃、尺寸稳定、加工灵活等特点,在计算机、手机、线路板、打印机、发光二极管、电池、开关、连接插头、硬盘驱动器等电子器件上广泛应用。

3.4 能源行业

选择正确的材料经常被看作能源行业开发成功的关键因素之一,近年来 VICTREX PEEK 越来越受到能源领域的青睐,以改善运行性能,并能降低与部件失效相关的停机风险。

VICTREX PEEK 自身的高耐热、耐辐射、耐水解、自润滑、耐化学腐蚀及优异的电性能等,日益被能源行业所采用,例如海底集成线束管道、电线电缆、电连接器、井下传感器、轴承、衬套、齿轮、支承环等产品,在石油天然气、水力发电、地热、风电、核能、太阳能领域均有应用。

APTIV™ 薄膜和 VICOTE™ 涂料在该行业也得到了广泛的应用。

3.5 其他

在机械工业方面,PEEK 树脂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。用该树脂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,延长其使用寿命。除此之外,由于 PEEK 树脂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。

半导体行业正朝着较大晶圆、较小芯片、更窄的线路与线宽尺寸等趋势发展,VICTREX PEEK 聚合材料在圆晶制造、前端处理、加工和检验及后端处理中都有明显的优势。

医疗行业,PEEK 树脂可在 134℃ 下经受多达 3000 次的循环高压灭菌,这一特性使其可用于生产灭菌要求高、需反复

使用的手术和牙科设备。PEEK树脂在热水、蒸汽、溶剂和化学试剂等条件下可表现出较高的机械强度、良好的抗应力性能和水解稳定性,用它可制造需要高温蒸汽消毒的各种医疗器械。PEEK不仅具有质量轻、无毒、耐腐蚀等优点,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树脂代替金属制造人体骨骼是其在医疗领域的又一重要应用。

4 前景展望

随着科学技术的发展,人们对材料的要求必将越来越高,特别是在能源紧缺的当下,减重降本是每个企业必须考虑的问题,以塑代钢是未来材料发展的必然趋势,对于PEEK这种“全能型”的特种工程塑料的需求也必将会越来越多,应用领域也会越来越广。

(上接第170页)

2.3 透射电镜分析

图5为纳米 Al_2O_3 表面改性前在无机相二次蒸馏水与有机相无水乙醇中的分散情况。表面改性前,由于纳米粒子表面存在羟基,能够较好地分散在蒸馏水中,而在无水乙醇中表现出明显的团聚现象,形成的次级纳米粒子的尺寸也远大于蒸馏水中的粒子尺寸。

图6为纳米 Al_2O_3 表面改性后在无机相二次蒸馏水与有机相无水乙醇中的分散情况。对比改性前可以发现,改性后的纳米粒子在蒸馏水中发生团聚,且次级粒子与周围的蒸馏水界限明显,分散性变差,粒子的尺寸也明显变大;而在无水乙醇团聚现象大大减少,颗粒分散均匀,粒径也较小且仍在纳米数量级范围内。这说明表面改性提高了纳米 Al_2O_3 在无水乙醇体系中的分散性。

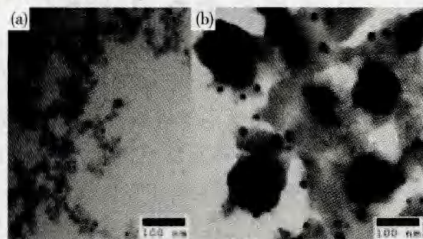


图5 纳米 Al_2O_3 表面改性前在蒸馏水(a)和无水乙醇(b)中的TEM图

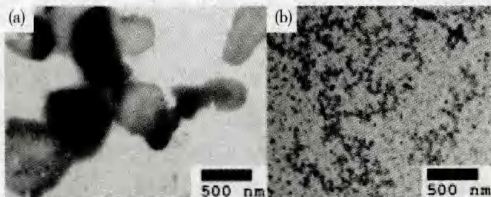


图6 纳米 Al_2O_3 表面改性后在蒸馏水(a)和无水乙醇(b)中的TEM图

特约刊登 和氏璧化工 咨询电话: 400-888-8899
E-mail: mod@ncmchem.com

知识与智慧的管理系统

km.ncmchem.com

一切为您
提高成效

现在及未来市场领导者的成功伙伴 Preferred Partner for Current and Emerging Market Leaders

和氏璧化工 Harsabit Chemical “服务制造, 唇齿相依”

和氏璧化工将有效地动员、组织我们的现有和潜在资源服务于您(及您的企业)

3 结论

红外光谱分析表明:纳米 Al_2O_3 表面改性后,吸收峰的位置和强度发生了明显变化,KH550中特征基团吸收峰的出现说明粉体表面成功接枝了偶联剂KH550。热失重分析确定:进行表面改性KH550最佳用量为2.5%,最佳改性时间为60min;同时得出最优改性条件下KH550的吸附量约为2.394%。透射电镜结果表明表面改性提高了纳米 Al_2O_3 在无水乙醇体系中的均匀分散性,其表面的物化性质由亲水疏油变为亲油疏水。

参考文献

- [1] 徐惠,孙涛. 硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 表面改性的研究[J]. 涂料工业,2008,38(4):1-3,17.
- [2] Li Zongwei, Zhu Yongfa. Surface-modification of SiO_2 nanoparticles with oleic acid[J]. Applied Surface Science,2003,211(1-4):315-320.
- [3] Park B J, Lee J Y. Microcapsules containing electrophoretic suspension of TiO_2 modified with poly(methyl meth acrylate) [J]. Current Applied Physics,2006,6(4):632-635.
- [4] 姚超,丁永红. 纳米有机表面改性的研究[J]. 无机化学学报,2005,21(5):638-642.
- [5] 陈云华,林安. 纳米 TiO_2 的改性及其在丙烯酸涂料中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2007,27(1):58-60.
- [6] 孙辅,毕研迎. TiO_2 -双亲共聚物复合纳米粒子的合成与紫外光敏特性[J]. 化学学报,2007,65(1):67-71.
- [7] 廖合. 强化木地板液体耐磨层的制备及耐磨性能的研究[D]. 广西大学,2007.
- [8] Wu Z J, Xiang H, Kim T, et al. Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2006,304:119-124.
- [9] 高正楠,江小波,郭锴. KH550的水解工艺及其对 SiO_2 表面改性的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2012,39(2):7-12.
- [10] 熊磊,马宏毅,王汝敏,等. 超支化聚(胺-酯)接枝改性纳米 TiO_2 的研究[J]. 材料工程,2010,(3):34-37.

投稿日期:2013-01-04

修稿日期:2013-03-04