

知识介绍

新型聚芳醚酮的研究进展

韦 伟,唐旭东*,陈晓婷

(天津科技大学材料科学与化学工程学院,天津 300222)

摘要: 文章主要介绍了聚芳醚酮的合成路线与性质,讨论了对其改性的方向和进展,如共聚共混改性,在聚芳醚酮的主链中引入大的侧基破坏其规整性,以及研制含氟的新型聚合物。

关键词: 聚芳醚酮; 改性; 溶解性; 结晶

引言

聚芳醚酮是特种工程塑料之一,是一类含醚键与酮键的芳环聚合物。根据醚键和酮键在分子链上的排列可分为聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)和聚醚酮酮(PEKK)等。聚芳醚酮具有高耐热性(纤维增强后其热变形温度为 300℃)、耐热水性(可在 200~260℃蒸汽中使用)、耐疲劳及耐蠕变性(是热塑性塑料中最高的)、耐腐蚀性(除浓硫酸及浓硝酸外无溶剂能侵蚀)、耐辐射及阻燃性、机械强度及电绝缘性好等特点,已成为高分子材料研究领域的一大热点。

下表中列出的是,目前已工业化生产的产品结构单元和性能指标。

生产者/品种	结构单元	T _g /℃	T _m /℃
ICI(Victrex) PEK Hoechst(Hostatec) PEK		162 167	373 360
ICI(Victrex) PEEK Amoco(Kadel) PEEK		143 145	334 335
ICI(Victrex) HTX		205	386
Du Pont(Aretone) PEKK		156	343
BASF(UltraPEK) PEKEKK		173	371
Hoechst(Hostatec) PEEKK		162	373
长春应化所(PEK-C)		230	/

基金项目: 国家自然科学基金项目(50203008);

作者简介: 韦伟(1979—), 男, 硕士研究生, 研究方向为特种工程塑料的合成与应用;

* 通讯联系人

最早成功开发聚芳醚酮树脂的是英国 ICI 公司, 上世纪 80 年代初推出了聚醚醚酮 (PEEK) 树脂。其后, 美国的 Du Pont 公司、德国的 BASF 公司等也先后投入了大量人力、物力研究开发具有自主知识产权的聚芳醚酮新品种。美国 Du Pont 公司曾推出 PEKK 树脂。BASF 公司也有研究开发 PEKEEK 的报道。英国 ICI 公司继 PEEK 之后, 在上世纪 90 年代初又推出了耐热等级更高的 PEK 树脂, 并小批量商品化。

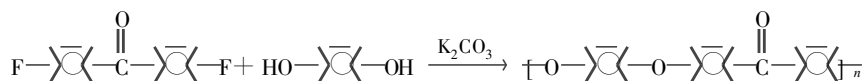
虽然聚芳醚酮具有优异的综合性能, 在很多其它塑料不能应用的领域显示了独特的优势, 但与其它特种工程材料相比, 它的市场规模最小, 主要原因是价格偏高, 严重限制了其应用范围, 尤其在民用高科技领域。因此发展聚芳醚酮的关键是降低价格性能比, 其途径大致有三个: 第一, 通过开发新的合成路线或开发新的改性途径, 在基本不损坏聚芳醚酮主要性能的前提下降低树脂的成本; 第二, 研制开发耐热性、功能性更高的新品种; 第三, 通过与其它工程塑料共混, 获得性能优异的复合材料。

1 聚芳醚酮的合成路线

根据醚键和酮键的引入方式, 聚芳醚酮的合成路线可分为亲核取代法和亲电取代法。

1.1 亲核取代法

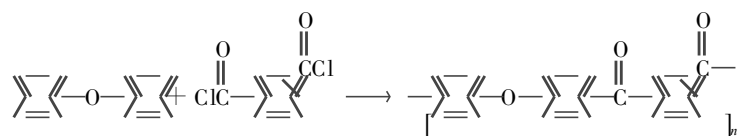
亲核取代法是由双酚单体在碱金属碳酸盐的作用下与芳香族二卤化物通过亲核缩聚反应形成醚键的方法。这种方法的优点是聚合物支化度低, 反应易于控制; 缺点是反应温度较高, 工艺复杂, 含氟单体价格昂贵。目前 ICI 公司的 Victrex PEEK、Victrex PEK、以及 Amoco 公司的 Kadel 均采用亲核取代法制备。如 PEEK 是由 4,4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚在碱金属碳酸盐存在下, 以二苯砒溶剂合成, 反应式如下:



2.2 亲电取代法

亲电取代法是通过芳酰氯与芳烃进行 Friedel-Crafts 酰化反应制备聚芳醚酮的一种方法, 通常采用 BF_3 、 AlCl_3 等 Lewis 酸作催化剂。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。已工业化的产品中, BASF 公司的 PEK, Du Pont 公司的 PEEK 及 Hoechst 公司的 PEEKK 均采用此法制备。

亲电取代法合成聚芳醚酮的典型品种是 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, 因此可大大的降低聚合物的成本, 有利于工业化的实现。反应式如下:



2 聚芳醚酮的研究进展

聚芳醚酮具有优异的力学性能、电性能和耐化学腐蚀性等, 特别适合作高性能复合材料的基体树脂、绝缘材料、膜材料, 被广泛用于航空、电子及核工业等高科技领域。但目前用量较大的聚芳醚酮, 如 Victrex PEEK 等为半结晶性聚合物^[1], 熔融温度高, 加工成型非常困难, 使应用受到一定限制。近年来, 随着高新技术进一步发展, 对材料的要求也越来越高, 通过化学与物理改性来研究、开发耐热等级更高, 加工和应用更方便的新型聚芳醚酮类树脂是个十分活跃的课题^[2,3]。

聚芳醚酮的一般结构可写作 $\text{-Ar}_1\text{-X-Ar}_2\text{-Y-}$, Ar 是芳香基团, X、Y 是连接单元醚键或酮键。芳香基团通常是苯基、萘基, 或更高级的芳香烃, 可能是取代的或未取代的。醚键或酮键可以是邻、间或者对位取代。显然, 多种芳香基团、醚键和酮键的排列方式以及取代位置不同使得聚合物结构的多样性成为可能。每种结构都有特征的形态、玻璃化温度、流变性、加工性、溶解性和其它许多性能。因此, 通过结构设计可以得到性能、加工性和价格的理想平衡。

从分子设计的角度看, 改变主链上基团的比例(包括改变芳环间、对位比例)可以获得不同性能的聚

芳醚酮, 据文献报道^[4], 聚合物的熔点与羰基含量呈很好的线性关系, 增加主链上羰基的含量可提高耐热等级, 这是由于随着羰基的增加, 垂直于分子链主轴方向的偶极矩增大, 分子间的内聚力增加, 分子链刚性化, 使得玻璃化温度和熔点升高。而增大醚键比例则可提高韧性; 引入半扭曲的间位取代的苯基, 可降低大分子链的规整性, 从而降低聚芳醚酮的熔融温度^[5, 9]; 在主链中引入联苯、萘环或杂环等刚性基团则可以提高聚合物的耐热性^[7, 8]; 在分子主链中引入侧基, 如烷基、卤原子、卤代烃、氰基等可降低分子链的规整性, 导致结晶、熔融温度下降, 显著改善溶解性^[9, 10]。这些都是目前采用的改善聚芳醚酮树脂综合性能的有效途径。

聚芳醚酮具有优异的耐热性、耐腐蚀性、绝缘性, 是理想的 C 级绝缘材料, 提高它的介电性能, 是一个有前途的方向。目前降低有机高分子材料介电常数的途径有两种: (1) 在有机或无机材料中产生闭合的多孔单元, 使材料具有较大的自由体积^[11~13]; (2) 设法改变聚合物链的偶极矩, 降低电子的极化作用。氟元素具有很小的原子半径和很高的电负性, 因此常被引入聚合物分子中来改变聚合物链的偶极矩, 降低电子的极化作用。吉林大学的吴忠文等合成了含(三氟甲基苯)侧基的新型聚芳醚酮。一般的聚醚醚酮耐溶剂性较好, 除浓硫酸外几乎不溶于其它有机溶剂, 难以加工。在聚醚醚酮分子中引入三氟甲基苯取代基后, 分子链的规整性下降, 结晶能力降低, 易溶于有机溶剂。含氟聚醚醚酮可溶于氯仿、四氢呋喃、环丁酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等。这种含氟聚芳醚酮在保持良好机械性能的条件下, 介电常数达到 2.7, 且频率依赖性小, 成膜性能好, 有望成为一种极有实用价值的电子封装材料。含氟基团的引入还可以提高聚芳醚酮的玻璃化转变温度, 改善阻燃性和吸水性等性能。

在聚芳醚酮分子链上引入稠杂环结构是聚芳醚酮改性的另一种方法。商品化的聚芳醚酮 Victrex PEEK 的玻璃化温度较低 (143 °C), 限制了它的广泛应用。在主链中尽量引入较大比例的环状结构 (包括联苯、萘环或杂环等刚性基团) 可提高它的使用温度。Niume 等^[14] 以无水 AlCl_3/PPA 为催化剂合成了 T_g 较高的含稠杂环结构的聚芳醚酮 ($T_g > 175^\circ\text{C}$), 但分子量不高 ($\eta_{\text{inh}} = 0.47 \sim 0.60$)。大连理工大学的蹇锡高等^[15] 也开发了多种含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚酮。由于二氮杂萘酮单体具有扭曲、非共平面和稠环的结构特点, 使这类聚芳醚酮既具有较高的玻璃化转变温度和优异的热氧化稳定性, 又可在室温下溶解于普通的溶剂, 改善了加工性能。

通过共聚反应改变聚芳醚酮主链结构及序列分布, 得到一系列新型聚合物也是对其改性的一种方法^[7]。此类 PAEK 的 T_g 和 T_m 一般随醚酮比例的提高而下降。PEKK 和含联苯结构聚醚醚酮酮 (PEKK) 的共聚物和共混物^[7], 其 T_g 均随体系中联苯含量增加而升高。在 PEKK 主链中嵌入一定比例的 PEEKK 结构单元得到的无规共聚物 T_g 提高, 而 T_m 下降, 既降低了熔融加工温度, 又保持了共聚物优良的耐热性^[16]。将含二氮杂萘酮结构的聚芳醚酮 PPESK 与液晶化合物共混可提高 PAEK 的加工性能^[7]。Hay 等^[17] 合成的新型嵌段半结晶 PAEK 具有规整的 ABA 型三嵌段分子结构, 不仅热性能、力学性能、溶解性能和加工性能兼优, 而且合成工艺简单, 反应条件温和, 具有较高的应用价值。

3 聚芳醚酮的应用现状和发展趋势

聚芳醚酮作为热塑性树脂基复合材料, 已成为航天航空材料中不可缺少的组分, 且所占比重愈来愈大, 随着应用的实践积累和加工工艺的不断改进, 其应用必将不断地发展扩大。

聚芳醚酮作为能源领域耐高温、高湿、可进行二次加工的绝缘材料, 成为聚酰亚胺树脂很好的替代品, 聚芳醚酮在能源和电子信息工业领域中的应用前景也将愈来愈广, 在某些制品方面为其它材料所不可替代。

聚芳醚酮的高强度、抗蠕变、耐磨、耐疲劳等特性, 在机械、汽车等领域, 在其它工程塑料无法满足的高温、高强度的环境下已得到较广泛的成功应用。

随着高新技术的发展, 对高性能特种工程塑料的要求与日俱增, 对材料的综合性能特别是耐热性有着较高的要求。各种新型聚芳醚酮有着广泛的应用前景, 合成环状聚芳醚酮及开环聚合, 液晶聚芳醚酮, 含氟聚芳醚酮等品种也是其发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 宋才生, 蔡明中, 周丽云. 高分子学报, 1995, 1: 99 ~ 103.
- [2] 廖功雄, 蹇锡高, 何伟, 等. 高分子学报, 2002, 10: 641 ~ 646.
- [3] 阮汝样, 姜振华, 王贵宾, 等. 高等学校化学学报, 2000 7: 1130 ~ 1132.
- [4] Zmmeman H J, Konnecke K. Polymer 1991, 32(17): 3162 ~ 3170.
- [5] 林权, 张万金, 吴忠文, 等. 高等学校化学学报, 1996, 8: 1322 ~ 1324.
- [6] 林权, 王一九, 张万金, 等. 高等学校化学学报, 1996, 12: 1965 ~ 1967.
- [7] 那 辉, 苑 晶, 倪宏伟, 等. 高等学校化学学报, 1997, 18(5): 826 ~ 828.
- [8] Umit T, Gurkan H. J Polym Sci, Part A, 2000, 38 2300 ~ 2305.
- [9] 刘百军, 陈春海, 呼微, 等. 高等学校化学学报, 2002, 2: 321 ~ 323.
- [10] Ohno M, Takata T, Endo T. Macromolecules 1994, 27: 3447 ~ 3448.
- [11] Aubert J H, Sylvster A P. Chemtech, 1991, 21(4): 234 ~ 238.
- [12] Aubert J H, Sylvster A P. Chemtech, 1991, 21(5): 290 ~ 295.
- [13] Hrobesh L W, Keene L E, Latorre V R. J Master Res. 1993, 8(7): 1736 ~ 1741.
- [14] Niume K, Toda F, Uno K. J Polym Sci, Polym Chem Ed. 1982 120: 1965.
- [15] 刘彦军 蹇锡高 刘圣军 张军 王植源. 高分子学报, 1999, 1: 37 ~ 39.
- [16] 盛寿日, 蔡明中, 宋才生. 高分子学报, 1998, (5): 616 ~ 619.
- [17] Meng Y Z, Tjong S C, Hay A S. Polymer, 1998, 39(10): 1845 ~ 1850.

Advances in the Research of Novel Poly(arylether Ketone)s

WEI wei, TANG Xü-dong, CHEN Xiao-ting

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 30022, China)

Abstract: The article provides the synthesis and property of PAEK, and introduces new modification methods and development of the PAEK, such as copolymerizing and blending, inducing large side-group into the backbones to destroy the order of the chain, and the synthesis of fluorine-containing polymers.

Key words: PAEK; Modification; Dissolution; Crystallization

(上接第 17 页)

Progress in Synthesis, Properties, and Application
in Fuel Cells of Polybenzimidazole

PU Hong-ting, YE Sheng

(Institute of Functional Polymer, School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: Preparation and properties of polybenzimidazole(PBI)were discussed. The advance in modification, doping, and proton transport of polybenzimidazole are reviewed. The application in fuel cells of polyberzimidazole and modified polybenzimidazole is commented.

Key words: Polybenzimidazole; Proton Conductivity; Doping; Fuel Cells