

· 综述 ·

聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能*

庞金辉 张海博 姜振华**

(吉林大学化学学院 吉林大学特种工程塑料教育部工程研究中心 长春 130012)

摘 要 聚芳醚酮树脂是20世纪发展起来的重要特种工程塑料,因其优良的耐热、耐腐蚀、耐摩擦及生物相容性好等特点,在国防军工、武器装备、航空航天、电子、汽车、机械、石油工业、核能及理疗卫生等高新技术领有广泛的应用.此类材料大都采用双酚单体和双氟单体通过 $A_2 + B_2$ 型亲核缩聚反应制备.这类聚合物的分子结构对材料的性能影响较大,一般情况下分子链由醚、酮、苯三元规整结构构成时,聚合物为半结晶态;然而,当分子结构中存在侧基或其他非规整结构往往破坏聚合物的结晶结构,聚合物呈现无定型态.半结晶聚芳醚酮聚合物具有非常优异的耐热、耐化学稳定性一般作为结构型材料使用;无定型聚芳醚酮具有良好的加工性能,并且可进行一些功能化成为一类优异的功能型材料.本文从结构与性能关系出发,介绍了聚芳醚酮树脂种类,聚芳醚酮树脂的发展历程及合成方法;探讨了聚芳醚酮材料结构与性能关系;总结了功能性聚芳醚酮材料的前沿进展;最后结合实际展望了聚芳醚酮的应用发展方向.

关键词 聚芳醚酮,高性能聚合物,结构,性能

高性能聚合物是继工程塑料之后从20世纪60年代后期发展起来的一类新型高性能高分子新材料^[1,2].从1960年最初问世的聚酰亚胺到80年代初问世的聚醚醚酮(PEEK),大约经历了20年的时间,欧、美等各大公司先后投入了大量人力、财力进行了这类高性能聚合物的研究开发,虽然已发表的研究品种不下几十个,但最终真正有应用价值并实现产业化的不足10个品种,而且80年代后正如五大工程塑料一样基本定型.国际上一般习惯用金字塔图形予以表示(图1).

从图1中可以看出,特种工程塑料无论在性能上还是商业价值上都处于尖端.目前已经商品化的特种工程塑料主要分三大类:聚酰亚胺、聚芳醚和聚芳酯,其中聚芳醚类是热塑性特种工程塑料的典型代表,主要有聚芳醚酮、聚芳醚砜和聚芳硫醚.在这三类聚合物中聚芳醚酮的耐热等级是最高的.聚芳醚酮经过50多年的发展,目前已经在电子、航空航天、汽车、机械、石油工业、核能等民用高技术领域^[3~5].

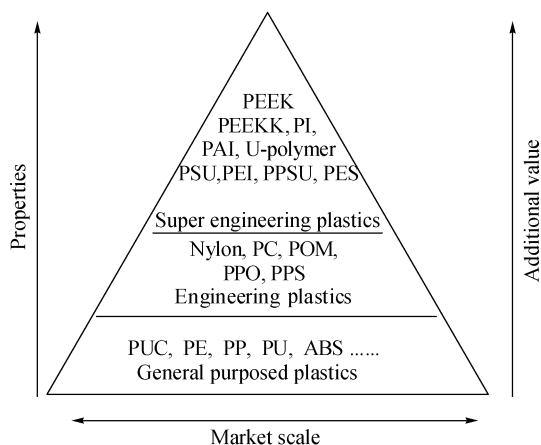


Fig. 1 The pyramid of polymer class

1 聚芳醚酮的种类及发展现状

聚芳醚酮是一类分子主链由醚基、酮基和苯基构成的芳香族聚合物.自20世纪60年代被报道以来,经过50多年的发展,目前已经开发成功的主要有聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚醚酮和聚醚醚酮酮和聚醚酮醚酮酮5种^[6].

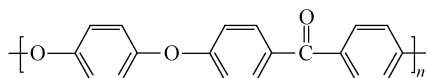
* 庆祝王佛松院士80华诞专稿;2012-12-26 收稿,2013-01-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103060)和吉林省科技厅项目(项目号 20120316)资助.

** 通讯联系人,E-mail:jiangzhenhua@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12428

1.1 聚醚醚酮(PEEK)

聚醚醚酮是聚芳醚酮类聚合物的最主要品种,80年代初由英国ICI公司商品化,为结晶聚合物, T_g 为143℃, T_m 为343℃,其结构式为:

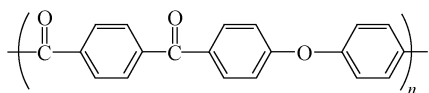


由于它具有耐热等级高(UL温度指数250℃)、耐辐照(10^9 拉德)、耐腐蚀、耐疲劳、高强度、耐摩、电性能好等优异的综合物性,除国防军工用外,很快在航天航空、核能、电子信息、石油化工、汽车等领域的高技术中得到成功的应用,使许多传统制品实现了更新换代.1993年由Victrex公司独立出来专业生产销售PEEK树脂,其市场成长速度逐年增加,近十多年来PEEK的市场销售量几乎以平均15%的增幅在逐年增加,这在通用塑料和工程塑料中是难得一见的.2007年,Victrex公司经过生产扩线,生产规模由原来的2800吨/年增至4250吨/年.

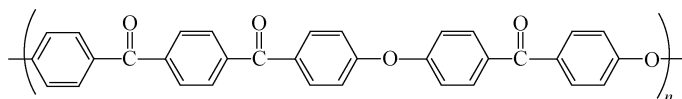
随着近些年来聚醚醚酮树脂需求的快速增长,不断有新的生产商涉足PEEK树脂的生产经营,比利时的Solvay公司购买了印度Gharda公司的技术,拥有500吨/年规模的生产能力,德国的Degussa公司于2006年购买了中国的专利技术,目前在吉林长春拥有500吨/年规模的生产线.目前世界上聚醚醚酮树脂的总产能约为5000吨左右的生产规模.

1.2 聚醚醚酮酮(PEKK)

DuPont公司80年代后期开发成功的PEKK,采用亲电路线合成.结晶性高分子材料,玻璃化转变温度为165℃,熔点为381℃,其结构式为:



PEKK是具有耐高温、耐化学药品腐蚀等物理化学性能,可用作耐高温结构材料和电绝缘材

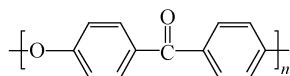


其基本性能远高于第一代与第二代聚芳醚酮树脂,1.8MPa下其纤维增强的复合材料热变形温度高达386℃,短期使用温度可达到400℃,是目前耐热性能最好的热塑性高分子材料之一.其分子链刚性大,树脂强度高,模量大,因而摩擦性能

料,可与玻璃纤维或碳纤维复合制备增强材料.杜邦公司开发成功后,形成了70吨/年的生产规模,但没有进一步进行产业化生产,也没有进行全面的市场推广.

1.3 聚醚酮(PEK)

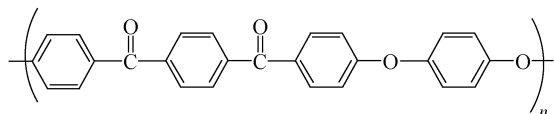
继PEEK高性能树脂后2002年VICTREX公司又推出具有更高耐热等级的PEK(商品名PEEK-HT)系列产品.它具备157℃高玻璃化温度和374℃高熔融温度.其结构式如下:



PEK除了提供了传统PEEK原有的基本性能如高机械强度、耐酸碱性以外,更增加了在高温操作下的机械强度和耐磨耗性能.如GREENETWEED&CO公司已经开发的深海石油钻探使用的seal-connect8-针式连接器,PEK成为最佳的材料.PEK的优异性能表现为高温性能,在较传统PEEK高30℃的使用温度下,仍保留同样高的机械物理强度,和3倍于PEEK耐磨耗性能.

1.4 聚醚醚酮酮(PEKKK)

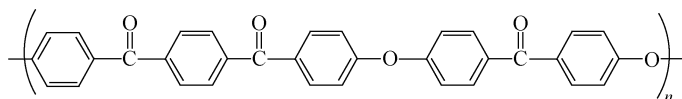
中国吉林大学成功开发了PEKKK树脂,其熔点高达367℃,玻璃化转变温度为162℃,其结构式如下:



耐热性能是目前开发成功的特种工程塑料中最高的几个品种之一.它还具有良好的机械性能,电绝缘性能和加工性能.可以通过注塑、模塑、挤出等成型工艺加工,也可以进行机械加工.在制备复杂形状制件方面具有很大的优势.

1.5 聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)

英国Victrex公司采用亲核路线制备了聚醚酮醚酮酮树脂是第3代聚芳醚酮材料.玻璃化转变温度162℃,熔点384~387℃,结构如下:



十分优异.

1.6 其他国产品种

除上述结晶型聚芳醚酮聚合物,一些无定型的聚芳醚也相继被开发^[7,9].国内包括中国科学院长春应用化学研究所、江西师范大学及大连理

工大学都有相应的报道. 此类产品与结晶型 PEEK 产品相比耐溶剂性下降, 单由于其良好的加工性能而被开发. 这类产品在膜材料领域有广泛的研究和应用.

2 聚芳醚酮的合成方法

芳香聚芳醚酮主要通过以下路线合成, 例如, 亲电取代路线——Friedel-Crafts 芳基化反应、亲核取代反应、镍催化偶联聚合和大环 PEEK 低聚物开环聚合.

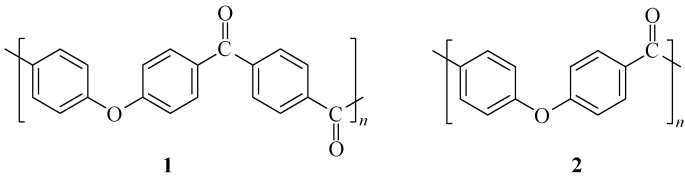


Fig. 2 Repeat units of poly(arylene ether)s

1964 年, ICI 公司的 Goodman 等报道了使用不同条件和溶剂(二氯甲烷)的对比合成实验^[11]. 聚合物在邻氯苯酚、间甲酚、二氯乙酸、浓硫酸中可溶, 黏度比为 1.6(比黏度为 0.047 dL/g). 这说明了 Bonner 和 Goodman 合成出了低分子量的聚合物, 这些低聚物在聚合过程中没有长成高分子量就发生了结晶析出了.

Iwakura 组报道了对苯氧基苯甲酸和间苯氧基苯甲酸的自缩合, 反应在 110 °C 的多聚磷酸中进行^[12]. 聚合物(图 2(2))在浓硫酸溶液中 25 °C 时的比浓黏度范围是 0.16 ~ 0.53 dL/g. 通过黏度测试表明, 低分子量聚合物没有达到很好的强度. Dahl 报道的比黏度为 0.8 ~ 1.65 dL/g 的聚合物既有很好的强度, 又有很好的加工性^[13].

PEEK 结构聚合物是继 PEK 后采用亲电反应制备的^[21~30]. Colquhoun^[21,22] 和 Janson^[23] 分别报道的 PEEK 的亲电路线的制备方法. Colquhoun 等也进行了一个与 Rose 类似的合成过程^[21,22] 制备了 PEEK 材料, 选取的催化剂为三氟甲磺酸 TFMSA.

催化剂在 Friedel-Crafts 芳基化反应中起到非常重要的作用是影响亲电反应制备结晶型聚芳醚酮材料的因素, 根据文献报道适合于制备结晶型聚芳醚酮材料的催化剂有以下几种: 无水氯化铝^[10]、等摩尔量的 HF 和 BF₃^[14] 及一些路易斯酸, 如三氟甲磺酸^[22]、P₂O₅/甲基磺酸^[24] 等. Colquhoun 也探索了单体活性的问题, 并给出了在氟代烷基磺

2.1 亲电取代(Friedel-Crafts 芳基化)

亲电取代反应制备聚芳醚酮是通过苯醚与芳香酰氯或芳香羧酸在相应的催化剂条件下反应制备而成. PEK 产品是最早采用亲电反应制备^[10~21].

1962 年, Dupont 公司的 Bonner 报道了全芳香 PEKK 的亲电取代合成路线^[10], 间苯二甲酰氯或者对苯二甲酰氯与二苯醚在氯化铝催化下硝基苯溶液中 60 ~ 80 °C 反应. 所制的聚合物(图 2(1))的比黏度为 0.13 ~ 0.18 dL/g. 此聚合物在大多数有机溶剂中溶解度很低, 高温下亦是如此.

酸中参与反应的单体分子设计思路^[23], 其结论如下: (1) 在羧酸上的拉电子取代基抑制了聚醚酮的合成速率; (2) 在这种合成路线中, 应避免芳香醚上羰基取代基的存在, 因为羰基增强了桥氧上的正电性, 并钝化了芳香醚中的第二个苯环; (3) TFMSA 不仅作为溶剂和催化剂, 而且还是反应物. 此反应的半衰期随着溶剂/单体摩尔比的减小有增大的趋势. TFMSA/单体的摩尔比还影响反应条件. 在溶剂/单体比为 35:1 的条件下, 单体的反应活性达到最大. 聚合物端基对材料的性能有很大影响, 对聚合物反应进行封端是提高材料的有效途径. 很多研究人员在这方面做了大量的工作^[15~17]. 如: Dahl 研究结果表明 PEK 聚合物的黏度可以通过无取代基的芳香封端剂如联苯、二苯醚、苯氧基二苯甲酮等来调节^[15]. 这些封端剂通过与活性聚合物端基发生 Friedel-Crafts 芳基化中止聚合反应. 经此法制的一种高分子量, 可熔融加工, 耐溶剂的聚合物(图 2(2)), 断裂伸长率最低在 50% 左右, 比黏度范围为 0.8 ~ 1.65 dL/g. 2002 年, Gharda 的研究团队得出结论, 不仅是聚合物链的结构影响 PEEK 聚合物的热学以及力学性能, PEEK 的端基也也同样影响其热学以及力学性能^[26]. Gharda 等采用一种新型可商业化的 PEEK 合成过程, 他们通过在较低且温和的温度区间(60 ~ 100 °C)改善亲电路线. 这个过程包含了苯氧基苯氧基苯甲酸(PPBA)在溶剂甲基磺酸-甲基磺酸酐(MSA-MSAN)催化下的聚合反应. 甲基磺酸酐可以通过原位或是利用缩合剂, 如二氯

亚砷或五氧化二磷来得到. 稀释剂如二氯甲烷也可以用来降低反应体系的黏度, 使反应物得到适当的混合. 此方法中一个重要部分在于封端剂, 如苯或是苯甲醚的使用, 以除去活性端基并抑制交联反应, 使聚合物稳定、可高温熔融加工. 另一个重要部分是反应过程损失小, 这是由于可循环的甲基磺酸-甲基磺酸酐混合物. 这种方法制备的 PEEK 具有高的机械强度及固有黏度 (≥ 0.8 dL/g). Ohmori 组报道了不同溶剂对 Friedel-Crafts 芳基化反应的影响^[18]. 研究表明, 使用对催化剂和聚合物溶解度高, 而对气体产物溶解度低, 无碱性的溶剂对合成高分子量的聚合物有帮助.

综上, 可得出以下结论, 选取适当的反应物投料比, 催化剂, 反应介质和封端剂是亲电路线合成高分子量, 高热稳定性 PEK 及 PEEK 的必要条件.

2.2 亲核取代路线

亲核取代制备 PEKs 是芳香双氟单体或双氯单体在不同溶剂中合成. 二卤化物的反应活性和溶剂特性都会对反应产生影响. 芳香二卤化物的活性与化合物中的反应基团及被取代的卤原子相

关. 据报道氟基团比氯基团更易被取代^[27]. 许多研究人员报道氯苯易发生自由基的副反应, 从而形成饱和和端基^[28-30]. 副反应的发生与溶剂的种类有很大关系. 据报道二苯砷 (DPS) 为一种有效的溶剂. 许多高分子量的亚芳基醚均聚物和共聚物可以通过不同种类的芳香双卤单体和二酚单体的亲核取代反应制备. Hergenrother 等^[31]报道了一系列的两种单体共缩聚制备的共聚物. 所合成的聚合物的性质与单体结构和聚合条件有关. 我们将不会介绍该反应的细节. 这里仅是概括的介绍 PEEK 的合成方法^[32-39].

1967 年, Johnson 和 Farnham^[32,33]首次报道了利用亲核取代反应制备 PEK 的合成过程. 这种反应是在无水条件下, 双酚的金属盐与邻位或对位具有吸电子基团的芳香双卤化合物的反应. 一般利用如 DMSO 等极性有机溶剂. 在合成过程中不需要催化剂. 双酚的金属盐可以直接使用, 或在反应的溶剂中原位合成, 通过碱金属醇盐或碱金属. 如氢氧化物 (常用 KOH). 图 3 中是常用合成反应方程式. 在合成中形成的水通过共沸蒸馏方法除去.

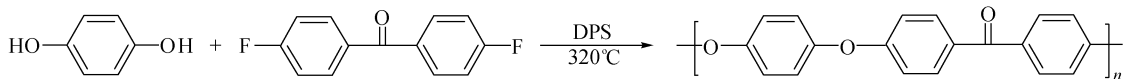


Fig. 3 Synthesis procedure of PEEK

英国的 Rose 和 Staniland 首次合成了具有足够硬度和较高分子量的 PEEK^[34,35]. 这是合成 PEEK 的一次重大突破, 之后 ICI 将 PEEK 商业化, 并命名为 Victrex. 聚合反应是在无水条件下将等摩尔的 4,4'-二氟二苯酮和对苯二酚在溶剂 DPS 中缩聚合成的. 利用无机盐碳酸钾或碳酸钠, 或碳酸氢盐, 或加入少量的高碱金属 (Ru/Ce) 碳酸或碳酸氢盐作为催化剂. 反应物在搅拌条件下被加热到 180 °C 至 320 °C, 并且任意一种单体的少量过量会导致聚合反应终止. 聚合后的固体产物利用丙酮, 水及丙酮/甲醇溶液清洗. 玻璃化转变温度为 140 °C, 熔点为 334 °C. 黏度测试表明即使在利用碳酸钾作催化剂大量合成时, 聚合物也具有高的分子量和硬度. Rose 报道的在 1% 聚合物浓硫酸溶液的吸光波长为 550 μm , 且这一结果与聚合物链的支化度有关. 据报道聚合物的支化程度越高, 吸收越多, 材料的脆性增加; 同时当吸收 ≤ 0.15 时 η_{inh} 至少为 0.7, 材料具有更好的韧性.

2.3 Ni 催化偶联聚合

Ni 催化偶联聚合是制备聚醚醚酮树脂的一种途径^[40-43], Colon 和 Kelsey 报道了一种有较高产率联苯聚合物的方法^[40], 聚合是利用芳氯 Ni 盐, 三苯基磷, 还原金属作催化剂条件下反应. 1990 年, Ueda 和 Ichikawa^[41]利用这一方法合成了芳香 PEK. 聚合反应是单体, 与 NiCl_2 , PPh_3 , 联吡啶, 锌粉, 在惰性介质中反应. 干燥的 DMAc 在聚合过程中加入. 混合物在 90 °C 搅拌 2.5 h. 聚合反应完全后, 得到的高黏度产物用 DMAc 稀释, 然后在酸化后的甲醇中沉淀, 多种影响因素, 如催化剂的用量, 配体, 反应介质, 温度和反应时间对聚合的影响被报道. 聚合物的特性黏数达到最大值时, 反应条件应符合以下几点: (1) 溶剂 (DMAc) 与单体的比例为 0.6 ~ 0.7 mL/0.5 mmol; (2) 催化剂与单体比例为 1 mol/20 mol; (3) 反应温度为 90 °C, 升温至 100 ~ 140 °C 时黏度下降; (4) 高 Zinc/Ni 比; (5) 联吡啶/ NiCl_2 的比率为 1:2. 在 NiCl 中加入大量过量的联吡啶, 由于形成了稳定

的 Ni^0 -联吡啶配合物,聚合物的固有黏度下降.由于聚合物较差的溶解性,导致分子量下降.

2.4 环状 PEEK 低聚物的开环聚合

芳环 PEK 同样可以用环状芳醚酮(CAEKO)低聚物通过开环聚合的方法合成,这些环状低聚物可以通过从商业渠道购买的聚醚砜,聚醚酮中分离出来,或者通过一个在高度稀释的条件下进行亲核或者亲电取代的分离步骤. CAEKO 的开环聚合可以由催化量的亲核试剂,比如 CsF ,或者是酚钾盐. CAEKO 的突出优点是低熔融黏度,在有机溶剂中溶解性良好,并且在熔融状态下聚合可

控,不会有挥发性的副产物产生. 以下是过去和近期关于从商业聚合物分离 CAEKO,合成 CAEKO 及其开环聚合的前人工作总结^[44~54].

Fawcett 等报道了在线性聚醚酮合成过程中得到了少量的环状低聚物^[44]. 线性聚合物的形成是分子间端基的反应(second order),而环状低聚物的生成是单体的分子内反应(first order). 高浓度的单体有利于生成线性聚合物,而当反应物浓度降低时,生成环状低聚物的倾向性增加. 环状二聚体的表征是用 X-射线晶体衍射,基质辅飞行时间质谱,GPC 和核磁共振氢谱等手段.

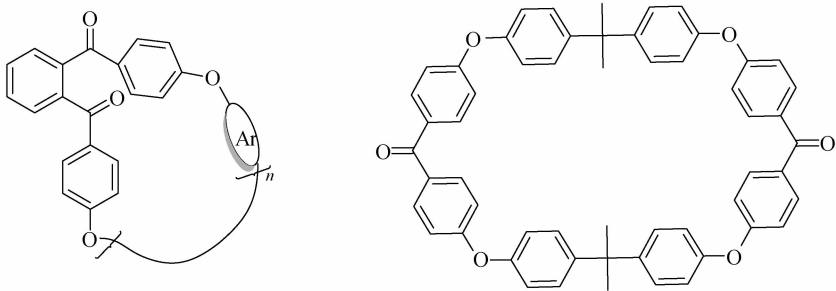


Fig. 4 The oligomer of CAEKO

1995 年,Chan 等报道了更简易,产率更高的 CAEKO 结构的合成办法^[47],如图 4 所示,在 DMF 溶液下用 1,2-双(4-氟苯甲酰基)苯和大量的苯二酚反应得到,其中金属盐,如碳酸钾,碳酸铯或者过氧化铯作为催化剂,甲苯作为共沸脱水剂. 得到的低聚物有 2 到 10 个结构单元. 得到的最终产物中有 37% 的环状二聚体,16% 的三聚体,10% 的四聚体,6% 的五聚体,4% 的六聚体和 25% 的更高的低聚物. 这些低聚物是在有阴离子催化剂催化,300 ℃ 到 340 ℃ 熔融状态下,30 min 内进行反应合成的.

环状低聚物能够继续反应,是因为结构中含有苯环对位羰基的醚键有潜在的亲核裂解反应的可能性^[48]. Jiang 等报道了在低聚物混合物中环状二聚体的分离^[49]. 280 ℃ 下用酚钾盐催化,反应 40 min,并且从粗产品中用二氯甲烷重结晶的方法得到环状二聚体. Haida 和 Colquhoun 也用柱层析方法分离出了环状的 PEK 三聚体,四聚体,五聚体^[50]. 从实验室合成的 PEK(13%) 和商业 PEK(2%) 中用氯仿抽提 24 h 可以得到 3 到 10 个结构单元的 PEK 环状低聚物. 制备环状低聚物的方法和最后的本体聚合与 Chan 使用的方法相似. 根据 Jiang 的报道,在聚合温度下,开环需要的作用力取决于线性聚合物链和大环之间的热焓

差,这可能是开环聚合的动力学因素.

Chen 和 Gibson 报道了用环状低聚物开环聚合合成 PEEK 两步的反应过程^[51]. 步骤一是通过过量的 DFBP 和氟酮化合物反应生成双酚低聚物, A_1 和 A_2 是利用他们在丙酮中的溶解度不同分离的. A_1 溶于丙酮,而 A_2 不溶. 第二步中,双酚和氟酮化合物在伪高浓度条件下,DMAc 作溶剂反应 65 h 得到环状聚合物. 氟酮化合物是 DMBP 和 4-氟苯甲酰氯用傅氏酰基化的方法得到^[52]. 从线性 PEEK 低聚物中分离出环状聚合物是用氯仿抽提粗产品得到 $B_1 \sim B_3$,然后用二氯甲烷做洗脱剂,通过柱层析的方法分离得到的. 这些大环状分子的开环聚合是在熔融状态下(350 ℃),真空条件,用 2% 质量的引发剂,比如 4-苯氧基苯酚或者 CsF . 用 CsF ,得到在浓硫酸中不溶的交联聚合物,用 4-苯氧基苯酚得到的是可溶的聚合物,特性黏数为 0.55 dL/g.

3 聚芳醚酮的性能

3.1 聚醚醚酮的分子量

由于结晶性聚芳醚酮不溶于常规溶剂,加之高的结晶性,使得对其表征颇具难度. 如分子量、黏度、热性能及形貌学等等. 以 PEEK 为例对其分子量的表征进行简要概述.

Devaux 对 PEEK 的浓硫酸溶液进行了折光指数及黏度的测量^[55]. 用以计算光散射数据的磺化 PEEK 的浓度(c_s)和未磺化 PEEK 的浓度(c_u)关系为

$$c_s = kc_u$$

公式中 k 因子与聚合物的磺化度(X_E)密切相关:
[288.3 + ($X_E \times 80.06$)]/288.3. 聚合物的分子量可以通过 Zimm 曲线外推至 $\theta=0$ 和 $c_u=0$ 时得到.

通过凝胶渗透色谱(GPC)法^[56]以聚苯乙烯为标样,对聚醚醚酮分子量进行测量. 测量的分子量范围为 $M_w = 3.8 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-3}$. 相比于光散射方法 GPC 方法在低分子量时表现出精确的测量结果. 当分子量过高时,由于聚合物的溶解性问题限制了 GPC 方法的测试.

Bishop 等利用动态光散射测试了 30 ℃ 时 ICI 公司的 3 种聚醚醚酮样品的分子量^[57]. 聚合物的特性黏度通过对聚合物在不同温度的比浓黏度和固有黏度的外推得到. 3 种 PEEK 的特性黏度分别为 0.72 dL/g, 0.93 dL/g 和 1.12 dL/g. z 均扩散系数(D_z)通过 DLS 方法测得. D_z 值由不同浓度的测得的值外推至零浓度时的数据,此时可以忽略分子间作用力的影响. 流体力学半径(R_H)通过 Stokes-Einstein 方程 $= kT/3\pi\eta D_z$, k 是 Boltzmann's 常数, T 为绝对温度, η 为特性黏数. 经测试得到的聚合物分子量分别为 20000 到 48000.

3.2 聚醚醚酮的溶解性

Bishop 等对 PEEK 在各种酸中的溶解性进行了测试. 发现 PEEK 能够完全溶解于 94.9% 的浓硫酸、三氟甲磺酸和甲磺酸中. 在 89.9% 的浓硫酸中几乎完全溶解, 部分溶于 84.8% 的硫酸中^[57]. 发现 PEEK 的溶解性随着酸中水含量的增加、酸的质子化能力和磺化能力的减少而降低. PEEK 在 100 ℃ 时部分溶于磷酸, 不溶于三氟乙酸. 在 335 ℃ 熔点时溶于二苯砜. Devaux 发现 PEEK 材料可溶于 183 ℃ 的 50/50 的苯酚和三氯苯中, 并且进行了 PEEK 材料的 GPC 测试^[55].

3.3 聚芳醚酮聚集态结构

聚合物的物理性能主要依赖与聚合物的微观形态. 半结晶聚合物的形态是聚合物的结晶偏差穿插在无定形聚合物的基体中形成的. 其可以通过广角 X 射线衍射、小角 X 射线散射、透射电子显微镜、偏光显微镜和小角中子散射等手段进行观察. 研究学者对 PEEK 树脂的结晶行为和聚集

态结构进行了细致的研究. 如图 5, PEEK 的 X 光衍射和电子衍射照片. 聚芳醚酮的晶体结构属于正交晶系, 空间点群为 Pbcn-D242h. 晶格参数 $a = 0.775 \sim 0.783$ nm, $b = 0.586 \sim 0.596$ nm, $c = 0.988 \sim 1.006$ nm. 主链沿着 c 轴方向伸展, 羰基沿着 b 轴排列的晶胞形态. PEEK 的晶体生长一般是沿着 110 晶面开始^[58].

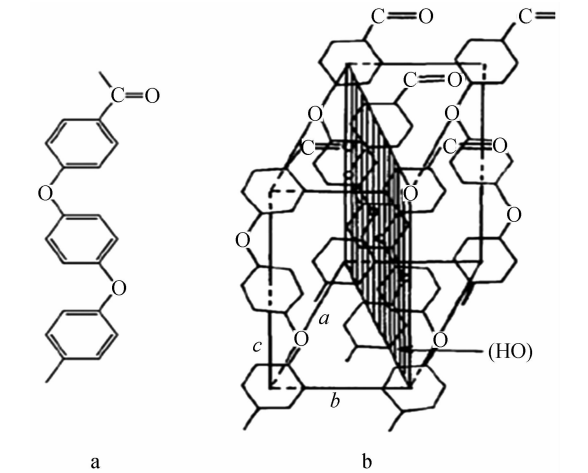


Fig. 5 (a) Repeat unit of PEEK; (b) Unit cell of crystalline PEEK (Reprinted from Ref. [61]; Copyright (1986) , with permission from Elsevier)

Dawson 和 Blundell^[59]最早报道了 PEK 和 PEEK 的 X 光数据, 计算了晶胞参数及主链中醚酮桥键脚(表 1), 认为这 2 种聚合物与 PPO 在晶胞和链构象的相似性, 有力地说明它们的晶体结构与 PPO 一致, 即正交晶系. PEK 和 PEEK 晶区的链堆积非常相似, 弥合酮甚至可以最小的畸变互换. 从此, 聚芳醚酮类聚合物属正交晶胞、醚基和酮基在晶体学上是等效的这个结论被广泛应用.

Table 1 Crystallographic parameters of PEEK and PPO polymers

	PEK	PEEK	PPO
Lattice parameters (nm)	a	0.775	0.807
Lattice parameters (nm)	b	0.586	0.554
Lattice parameters (nm)	c	1.00	0.972
Main chain bridge bond angle	123°	125°	124°

The directions of lattice parameters a , b , and c are shown in Fig. 5.

如图 6 所示, 对 PEEK, PEK, PEEKK, PEKEKK 4 种不同醚酮比的聚芳醚材料材料进行了广角 X 射线衍射(WAXD)的测试, 发现 4 种聚合物均为结晶结构. 而且结晶峰的个数及位置变化不大, 根据聚芳醚酮材料的醚酮等效理论, 这几种聚合物都应该是属于正交晶系.

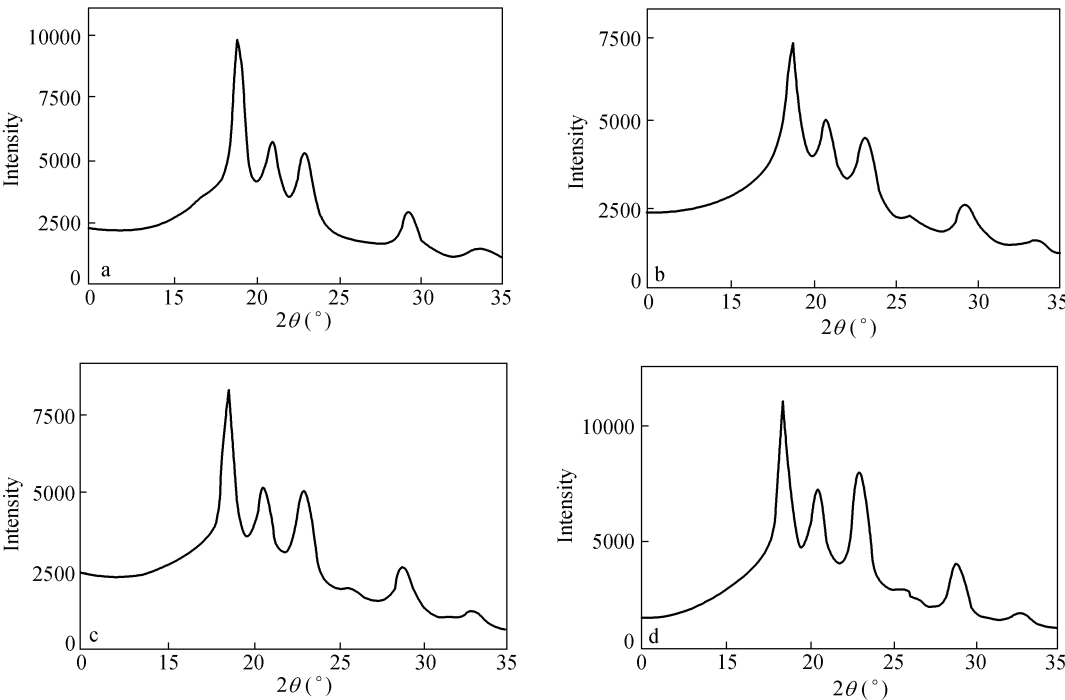


Fig. 6 The WAXD profiles of poly(arylene ether)s: (a) PEEK, (b) PEK, (c) PEEKK and (d) PEKEKK

吉林大学吴忠文课题组研究结果表明 PEEK 与 PEKK 由于 Ar—CO 比 Ar—O 键长更长,即使它们具有相同的桥键角,得到的 PEKK 的 c 轴会比 PEEK 的更大一点. 因此醚酮等效理论忽略了桥键角和晶胞中 c 轴长度的差异,因此各种聚芳醚酮虽然可以用醚酮等效来推测晶格结构但是并

非完全等效的^[60].
Kumar 等利用偏光显微镜对 PEEK 的结晶形态进行了研究^[61]. 如图 7 所示,在不同时间的偏光显微镜照片观测,可以明显的看出聚醚酮球晶的形成、增长和聚集的过程.

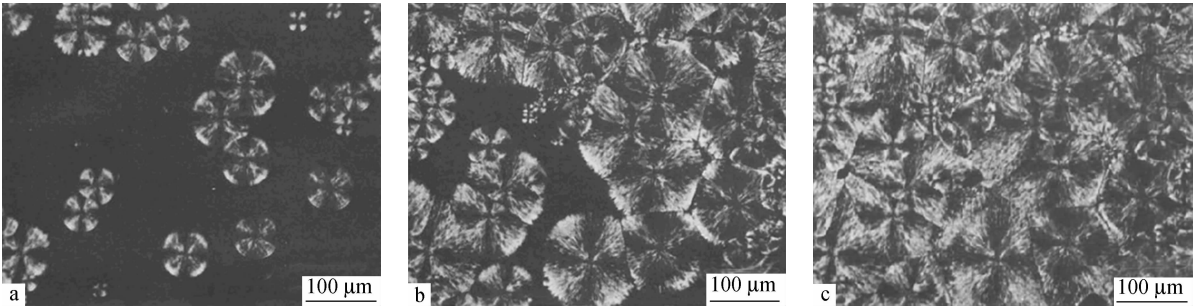


Fig. 7 Polarizing micrographs of a PEEK specimen melted at 420 °C for 5 min and crystallized at 320 °C for (a) 8 min, (b) 16 min and (c) 24 min (Reprinted from Ref. [61]; Copyright (1986), with permission from Elsevier)

4 聚芳醚酮的分子设计及结构与性能关系

聚芳醚酮树脂的耐热性、力学性能等与分子链上的羰基基和醚基的比例、芳环的密度以及基团之间的连接方式等因素有着密切关系.

4.1 聚芳醚酮树脂的耐热性与酮基和醚基的比例的关系

半结晶性聚芳醚酮材料的长期使用温度与材

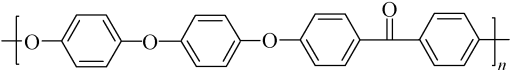
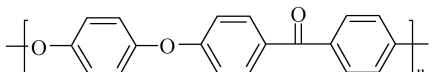
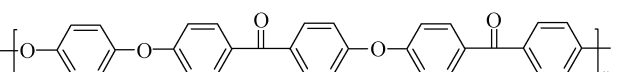
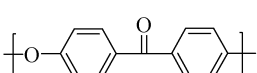
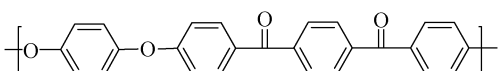
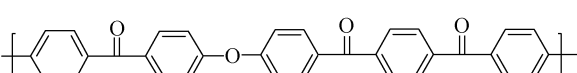
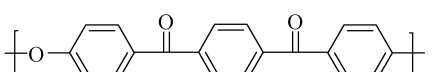
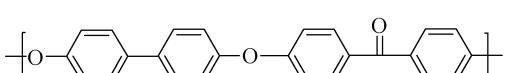
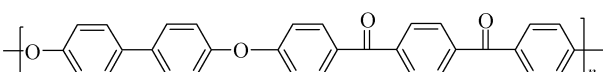
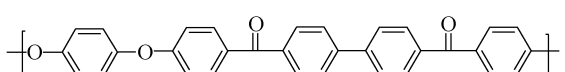
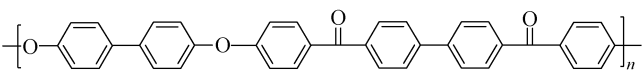
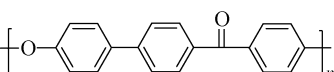
料的玻璃化转变温度和熔点紧密相关. 这类聚合物的玻璃化转变温度与熔点又受聚合物的结构尤其是醚酮比得影响. 本课题组通过对聚芳醚聚合物的结构设计及性能测试得出了聚合物热性能和比醚酮的关系. 表 2 列出了十二聚芳醚聚合物结构、醚酮比、玻璃化转变温度及熔点.

前 7 种聚合物的的结构单元中只存在苯醚和苯酮的结构. 其中 PEK 和 PEEKK 的结构单元一

致,醚酮比一致仅是连接方式不同.2 种聚合物表现出几乎一致的熔点和玻璃化转变温度.如图 8 和图 9 所示,当醚酮比发生变化时,出现聚合物的玻璃化转变温度和熔点随着醚酮比的增加而减

少.其原因是由于羰基较之醚键更不易旋转使得聚合物的链段运动受阻程度增加.因此,在可加工允许的温度范围内增加羰基含量,可以提高聚合物的使用温度.

Table 2 The properties of various PAEK polymers

Structure	Abbreviation	Ether/Ketone	T _g (℃)	T _m (℃)
	PEEEK	3/1	129	324
	PEEK	2/1	145	335
	PEEKKEK	3/2	148	345
	PEK	1/1	152	365
	PEKK	1/1	150	365
	PEKEKK	1/3	160	384
	PEKK	1/2	165	388
	PEDEK	2/1	167	410
	PEDEKK	1/1	183	411
	PEEKDK	1/1	192	428
	PEDEKDK	1/1	209	469
	PEDK	1/1	216	478

4.2 链连接方式对聚芳醚酮耐热性能的影响

表 2 中后 5 种聚合物为联苯型聚芳醚酮聚合物,是在原有的聚醚酮结构中引入联苯基元,改变聚醚酮结构原有的苯醚-苯酮的连接方式.比较 PEDEK 与 PEDEKK 材料,发现在其他结构不变时仅是醚酮比变化,其熔点和玻璃化转变温度同样出现了随着醚酮比的增加而减小的规律.然而当醚酮比不变时,联苯结构的位置不同的

PEDEKK 和 PEEKDK 材料,联苯结构与羰基相邻的 PEEKDK 表现出更高的玻璃化转变温度和熔点.原因羰基和联苯结构组成了较大的刚性链段,更有效的阻碍了聚合物分子链的运动.比较 PEKK 和 PEDK 材料,发现联苯结构对聚合物耐热性能的提高要高于羰基.

联苯基元对共聚型联苯型聚芳醚酮玻璃化转变温度及熔点的影响.图 10 和图 11 给出了共聚

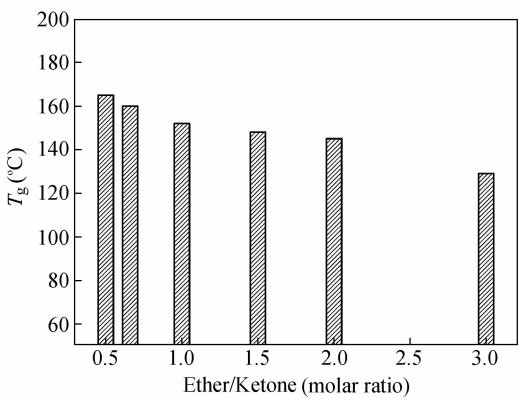


Fig. 8 The glass transition temperature of PEEK as a function of Ether/Ketone molar ratio

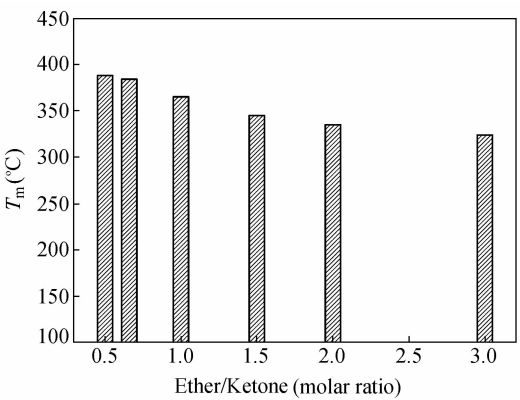


Fig. 9 The melting point temperature of PEEK as a function of Ether/Ketone molar ratio

物的玻璃化转变温度和熔点随联苯二酚结构变化的曲线.

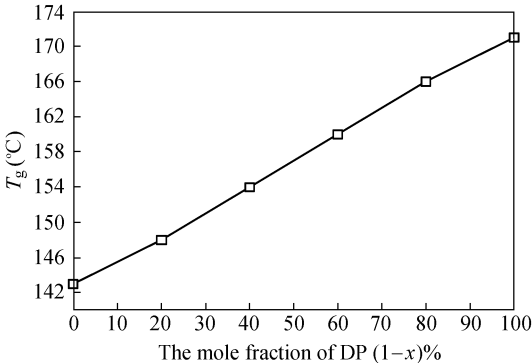


Fig. 10 The glass transition temperature of PEEK-PEDEK as a function of DP mole fraction

从图 10 可以发现,PEEK-PEDEK 的玻璃化转变温度随着联苯结构的增加而升高,但是从图 11 可以发现,共聚物的熔点却是随着联苯结构含量的增加先降低,当联苯结构含量大约为 30% 时,熔点达到最低,然后随着联苯结构含量的增加而

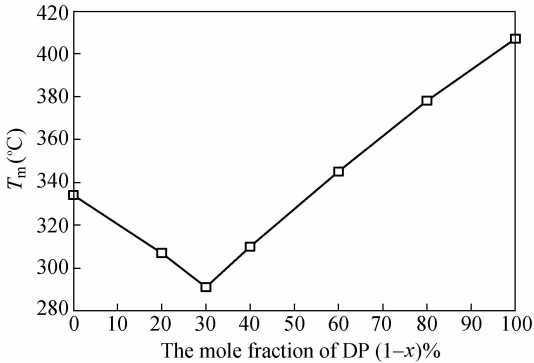


Fig. 11 The melting point temperature of PEEK-PEDEK as a function of DP mole fraction

升高. PEEK-PEDEK 熔点的变化规律不同于 PEEK-PEKK 共聚物的情况,这可能是由于共聚物分子链中苯基、醚键和酮键的连接方式不同造成的.

4.3 聚芳醚酮材料结构对力学性能的影响

力学性能是聚醚醚酮材料的又一优异性能指标.其纯树脂的拉伸强度可达 94 MPa,弯曲强度可达 160 MPa,高于大多高分子材料.当聚合物中羰基含量增加时 PEEKK 的拉伸强度和模量均有一定的增加,从表 3 数据可以看出,PEKK 的热性能和机械性能都要高于 PEEK.但是此类材料的强度和模量靠结构来调整的空间是有限的.要想获得高强、高模树脂材料要靠纤维增强.纤维增强型聚醚酮材料的性能在此不加赘述.

Table 3 The mechanical properties of PEEK and PEEKK

Polymer	PEEK	PEKK
Tensile strength	94 MPa	110 MPa
Tensile elongation	60%	40%
Flexural strength	160 MPa	180 MPa
Flexural modulus	3.8 GPa	4.0 GPa

4.4 交联型聚芳醚酮的设计合成

在结构型聚芳醚酮分子链中引入侧基或间位结构等可以设计合成可溶和可熔的线性无定形的聚合物,以便于成型加工^[62,63].但这类聚合物的使用温度均在玻璃化转变温度以下,且该类聚合物成型后抗溶剂性能较差.因此我们设计合成了一类在加工前为热塑性的聚芳醚酮,可以用热塑性材料的方法加工,加工后又可以通过交联使其具有耐热、耐高温、抗溶剂等热固性材料的特点.通过分子设计将可交联的苯乙炔结构引入到热塑性聚芳醚酮链中,合成了可交联的聚芳醚酮,仅以图 12 所示的反应式为例予以论述.将这些聚合物

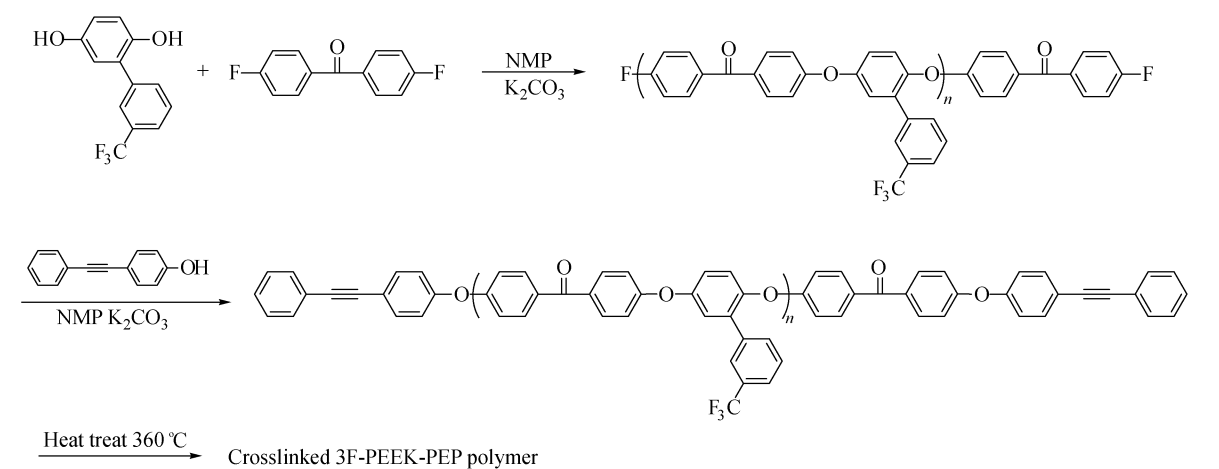


Fig. 12 Synthesis procedure of crosslinking 3F-PEEK-PEP

在 360 ℃ 处理 2 h 以后再进行二次升温 DSC 扫描,交联处理后的聚合物没有了明显的交联放热现象,并且随着炔基含量的增加,交联后聚合物的玻璃化转变温度升高. 从 DSC 和 TGA 测试结果可以看出这些交联的含氟聚合物仍然保持了很好

的热稳定性.

3F-PEEK_n-PEP 交联前后的溶解性对比(表 4),在交联前,聚合物均可溶于氯仿、二氯甲烷、THF、DMF、DMAc、NMP 和环己酮. 但是交联后,聚合物的抗溶剂性增强,不溶于上述有机溶剂.

Table 4 The solubility of 3F-PEEK_n-PEP polymer before and after thermal curing

Feed ration	Curing condition	Methenol	CH ₂ Cl ₂	THF	DMF	DMAc	NMP
3F-PEEK	—	i	s	s	s	s	s
3F-PEEK30-PEP	Before	i	s	s	s	s	s
	After	i	i	i	i	i	i
3F-PEEK20-PEP	Before	i	s	s	s	s	s
	After	i	i	i	i	i	i
3F-PEEK10-PEP	Before	i	s	s	s	s	s
	After	i	i	i	i	i	i
3F-PEEK5-PEP	Before	i	s	s	s	s	s
	After	i	i	i	i	i	i

i , insoluble; s, soluble

因此,我们可以根据使用性能和材料加工工艺的要求设计合成不同玻璃化转变温度和熔点的共聚物,以满足不同的需求.

5 功能性聚芳醚酮的研究热点

5.1 聚芳醚酮质子交换膜材料

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是新兴的绿色能源之一,此电池的优点是功率高、启动快、无环境污染,适用于便携式电源、固定发电站、电动汽车等领域^[84]. 但是由于此电池成本高尚未得到广泛的应用. 为了降低成本和提高性能,研究人员做了大量的研究工作. 如果将当前燃料电池运转的温度 (80 ℃) 提高到 100 ℃ 之上,不仅能够减少贵金属铂催化剂的用量来降低电池成本,而且还

能够大幅提高电池的效率. 从燃料电池核心组件的质子交换膜 (PEM) 方面考虑需要解决的问题是降低膜成本和提高膜在高温运转时的性能;因为当前商品化的质子交换膜材料仍为经典的全氟磺酸型膜材料 (如 Nafion 膜, Dow 膜),在高温运转时表现出不足之处^[64]. 磺化聚芳醚材料^[65-67]以其特有的热、化学稳定性,良好的机械性、适中的质子传导率、低的甲醇渗透率 等优点成为一类非常有应用前景的质子交换膜材料.

经过对磺化聚芳醚材料几十年的研究人们认识到,应用传统的后磺化聚合物法和二磺化单体共聚法制备的磺化聚芳醚膜材料^[68],当磺化度达到全氟磺酸膜水平时表现出低的质子传导率. Kreuer 等以 SAXS 为研究手段,从聚合物微相结

构角度解释了此现象(图 13)^[69]. 与 Nafion 膜相比磺化聚醚醚酮膜亲水相存在着离子传输通道窄、贯通性差、相区内部存在着大量的非连通的死角. 因此相比之下磺化聚芳醚酮的质子传导率低于 Nafion 膜. 如果靠增加磺酸基团含量的方法来增加质子传导率, 又会引起增加聚合物的吸水率过高, 导致聚合物溶胀严重从而破坏聚合物的亲水-疏水的微相结构, 使得聚合物的机械性能丧失^[70]. 那么如何制备一种可用在中高温且性能优异的磺化聚芳醚材料成为当前人们迫切需要解决的问题. 明晰聚合物化学结构-聚合物微相结构-聚合物性能三者的关系是解决这一问题的关键. 首先, 从质子传输机制分析微结构和性能的关系.

质子在 PEM 的亲水区域中传输是 Grotthus, Vehicular 和 Surface 三种机制共同作用所致^[71,72]. Grotthus(A) 机制质子以水为媒介在亲水区域进行跳跃式传输. 而 Vehicular(B) 机制则是大的水合质子(如 H_3O_2^+ , H_9O_4^+) 运载着质子从亲水区域穿过聚合物的膜. Surface(C) 机制是质子以阴阳离子对形式在阴离子($-\text{SO}_3^-$) 之间传输, 此传输机制需要高的活化能. 当大量的水在聚合物内部形成通畅的质子传输通道时, 质子的传递是 Vehicular 和 Grotthus 机制主导. 然而当水含量减少时, 也即聚合物内非束缚水减少时 Surface 机制就愈显重要.

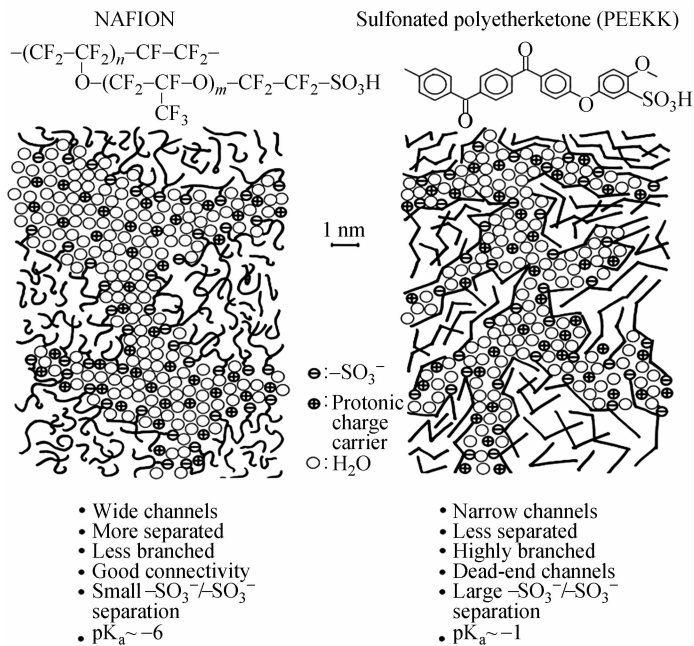


Fig. 13 Schematic representation of the microstructures of Nafion and a sulfonated polyetherketone (Reprinted from Ref. [69]; Copyright (2001), with permission from Elsevier)

另一方面质子传导率($\sigma_{\text{H}^+} = F [-\text{SO}_3^-] \mu_{\text{H}^+}'$) 又与法拉第常数(F)、磺酸基团含量($[-\text{SO}_3^-]$) 和质子的有效迁移活性(μ_{H^+}') 相关^[73]. 其中质子的移动活性(μ_{H^+}') 与亲水相中磺酸基团的接近程度和聚合物亲水相的扭曲程度有关. 具有高密度磺酸基团且连续、畅通的质子传输通道能提高质子的迁移活性(μ_{H^+}'), 使得质子传导率提升. PEMFC 在中高温(*ca.* 120 °C) 环境中运转, 对质子膜的性能提出更高要求, 由于在中高温情况下 PEM 失水严重, 使得的膜内相对湿度大大降低^[74]. 从上面对 PEM 的质子传输机理研究分析得知, 构建一个通畅、连续且相对高密度磺酸基团的质子传输通道, 提高亲水相

的保水能力, 尽量保持 Grotthus 和 Vehicular 质子传输模式的同时, 增加质子的 Surface 传输模式来增进质子迁移活性(μ_{H^+}'), 是在中高温环境下提高 PEM 性能的有效途径.

聚合物的化学结构决定聚合物的微观形态, 进而影响亲水相的扭曲程度和离子基团的堆积. 因此, 当前很多研究人员投入很大的努力去研究磺化聚芳醚的化学结构和微结构的关系, 及其微结构和聚合物内部水含量和质子传导率的关系. McGrath 和 Miyatake 等采用嵌段聚合的方法制备了不同结构和不同链段长度的嵌段型磺化聚芳醚质子交换膜材料^[75,76], 材料微相分离程度明显增

加,亲水相区尺寸变宽,材料在高温表现适中的质子传导性能. Jannasch 和 Guiver 等制备了侧链多磺化的聚芳醚材料^[77,78],仿照全氟磺酸材料链结构制备的侧链型磺化聚芳醚材料,由于磺化的侧链结构运动比较容易,同时不影响主链疏水结构的堆砌,因此膜材料表现好的亲水-疏水的微相分离结构. 同时材料表现出高的传导率. Hay 等合成了带有多磺化封端单元结构的聚芳醚材料^[79],由于多磺化端基的影响聚合物表现出良好的相分离形态. 因此在低 IEC 值时表现出接近 Nafion 膜的传导率.

5.2 超支化聚芳醚酮材料

随着高分子科学的发展,近年来对高度支化的聚合物的研究和应用开发,受到了广泛的重视. 我们所熟悉的树枝状大分子和超支化聚合(图 14)物这两大类均属于高度支化的聚合物范畴. 虽然二者都具有三维结构和大量的末端官能团,但二者在结构、合成方法上仍有许多不同之处. 虽然超支化聚合物的结构不如树枝状大分子那么完美,但它可以一步合成,产业化前景良好^[80]. 超支化聚合物分子内有大量的空隙,很有可能取代树

枝状大分子,在药物缓释剂、高分子催化剂、固化剂、无溶剂涂料、功能膜材料和聚合物加工助剂等方面得到广泛应用.

超支化聚合物的发展是一个漫长而复杂的过程. 最早可以追溯到 19 世纪末, Berzelius 等通过酒石酸(A_2B_2 型单体)和甘油醇(B_3 型单体)反应制备聚酯^[2]. 而超支化聚芳醚酮近十几年来的研究主要集中在两个方面:一是基于超支化聚芳醚酮的合成和端基修饰方面^[81,82],另外一个是基于超支化聚芳醚酮的加工性能方面^[83,84].

合成及端基修饰方面的研究主要涉及的是超支化聚芳醚酮的合成及表征,还有一些端基修饰方面所得到的规律. 例如:(1)对于超支化聚芳醚酮而言,末端基团的影响强于主链基团的变化;(2)超支化聚芳醚酮的 T_g 会随着末端基团的极性增加而增加;(3)超支化聚芳醚酮的溶解性严重地依赖于末端基团;(4)采用末端功能化的方法,通过改变末端基团的种类可以制备各种功能化的超支化聚芳醚酮,相对于线性聚芳醚酮而言,支化结构的存在更能突显聚合物的功能特性,诸如钴酞菁封端的超支化聚芳醚酮对三氯苯酚的催化活性明显好于钴酞菁封端的线性聚芳醚酮.

关于超支化聚芳醚酮加工性能方面主要探讨(图 15):(1)超支化聚合物的流变行为更接近于牛顿流体,并且随着支化度增加,链缠绕数量越少. 既然超支化聚合物较线性聚合物而言链缠结数量少,那么必然会导致熔融加工时加工温度的降低;(2)为了对熔融加工时加工温度的变化做一个定量的评价,通常采用相关时间,由此定量地描述超支化聚合物在加工方面的优越性;(3)理论上的推测付诸于实践,采用超支化聚芳醚酮作为线性聚芳醚酮的黏度调节剂,发现熔体黏度的

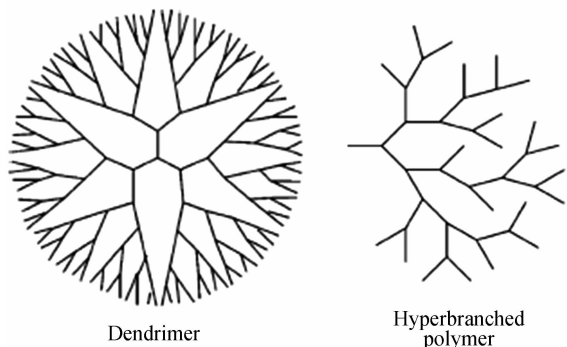


Fig. 14 Schematic description of dendrimer and hyperbranched polymer

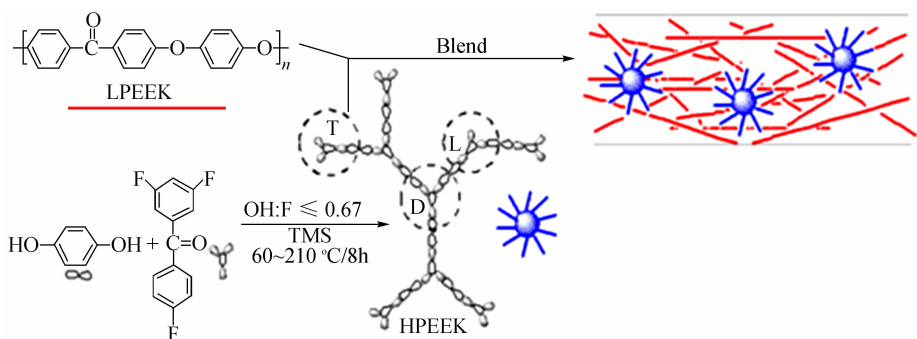


Fig. 15 Schematic description of hyperbranched poly(ether ether ketone) (HPEEK) and linear poly(ether ether ketone) (LPEEK)

降低依赖于超支化聚芳醚酮的结构和含量.

5.3 聚芳醚酮介电材料

介电材料最重要的性质是外电场作用下能够极化,介电常数(ϵ)是表征一种介电材料性能的重要指标.随着电子工业的快速发展,具有优良的阻断载流子、储能电能和均匀电场作用的高介电常数材料在存储器类的动态随机存储器、各式各样的传感器、电容器、光电/电光器件、微波器件,特别是在电子电气的电力电容器、集成片式电容器、电机电缆领域方面有着极为重要的应用.因此,高介电常数的材料对于能量储存行业是十分关键的,由于电能的需求量经常是间断性或不规则变化的,必须进行高效的电能储存和控制,而提高电容器储存密度就要通过提高材料的有效介电常数^[85].

现在大部分的高介电材料是应用铁电材料——主要是铁电陶瓷制作而成,由于铁电材料加工温度高、相互粘结力比较差,因此不可能制成很大的面积的相应元件^[86].聚物质轻、易加工、具有多尺度结构和特殊柔韧性,非常适于介电材料制备,但绝大多数聚合物材料的介电常数较低($\epsilon < 10$).提高聚合物材料介电性能的一条基本途径就是将具有高介电常数的陶瓷填料(如 BaTiO_3)添加到聚合物材料中.聚合物/铁电陶瓷复合材料与一般的铁电陶瓷高介电材料相比,具有非常好的加工性能、较低的加工温度和介电损耗,能够制备面积和体积比较大的器件,同时成本也较铁电材料低.为使其介电常数达到工业应用水平,必须满足很高陶瓷颗粒负载量(通常超过50%)才能使聚合物介电常数提高10倍以上,但这样会大幅度降低聚合物材料本身的力学性能和粘结性、增大孔隙率,降低其作为电子材料的适用性^[87,88].

随着纳米技术的发展,一种新型的介电材料——纳米级介电材料问世了.以聚合物为基体的纳米复合材料为解决当前以及未来在具有良好加工性和力学性能的聚合物与具有特殊的电学、磁学及介电性能的纳米粒子,它们相互间的结合提供了方法.由于粒子纳米尺寸,它可以制得更薄而且更高介电常数的复合膜(图16).因此,目前有更多的纳米陶瓷,纳米金属,甚至有机半导体纳米粒子被引入制备聚合物基高介电纳米复合材料.如纳米银/环氧树脂复合材料具有高的介电常数

(300)和非常低的介电损耗,是作为嵌入式电容器的可采用的理想材料,但是其渗流阈值较高,纳米颗粒的制备工艺也比较复杂.而一些导电碳材料,如碳纳米管、纳米石墨微片、石墨烯等,能够显著降低复合材料的渗流阈值,从而在低填料含量下使复合材料的介电常数得到提高.这类复合材料比传统的陶瓷/聚合物复合材料能呈现出更多的优越特性,特别是具有高的介电常数时能够得到相对平衡的力学性能(包括附着力)^[89-91].

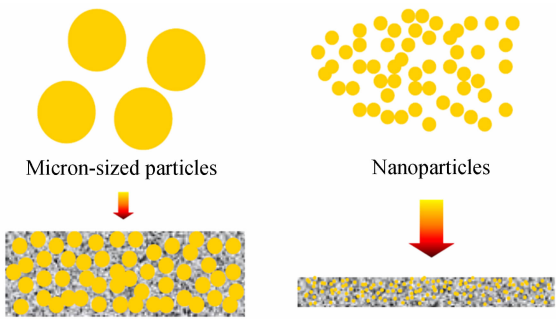


Fig. 16 Schematics of composite films based on micron-sized particles and nanoparticles

众所周知,将极性基团引入聚合物有效提高聚合物的介电常数.张云鹤等将氰基、氨基和磺酸基等引入聚芳醚酮得到较高介电常数的聚合物基体,以金属酞菁(CuPc)为填充材料制备了一系列磺化聚芳醚酮/金属酞菁(SPAEC/CuPc)/氰基取代聚芳醚酮/金属酞菁($\text{CN-PAEC}/\text{CuPc}$)复合材料,其中 SPAEC/CuPc 复合材料当金属酞菁含量达到质量分数40%时,复合材料的 10^2 Hz 下的介电常数达到800,损耗仅为0.8^[92].

刘晓等以磺化聚芳醚酮、氨基取代聚芳醚酮作为基体,用酸化的多壁碳纳米管(MCNT)填料制备了新型的纳米聚芳醚酮基复合材料(图17),其中 SPAEC/MCNT 复合材料的渗流阈值仅为3.0 vol%,其介电常数达到210(10^3 Hz),值得注意的是,这类复合材料的介电常数随频率变化较小,3 vol%的复合材料在高频下仍能保持很高的介电常数(> 100 , 10^6 Hz),该复合材料的介电强度为 38.4 MV m^{-1} ,储能密度为 1.40 J cm^{-3} ,并保持了良好的力学性能,其拉伸强度和拉伸模量分别为44.7 MPa和2.2 GPa.刘晓等还将有机磺酸掺杂的聚苯(PANI-SSA)粒子作为填充材料,制备了全有机 $\text{SPAEC}/\text{PANI-SSA}$ 纳米复合材料. PANI-SSA 粒子在 SPAEC 中以纳米尺度分散,粒

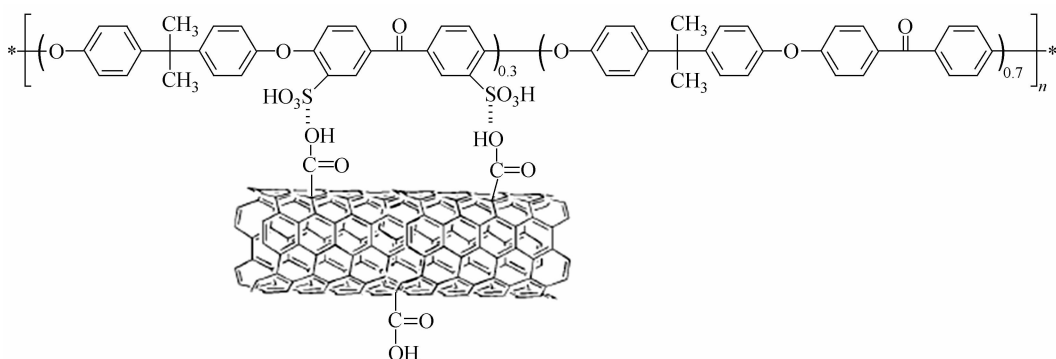


Fig. 17 Structure of a-MWNTs/SPAEEK composite

径约为 40 nm. 该系列纳米复合材料具有很高的介电常数和较低的介电损耗, 其中 PANI-SSA 含量为 30 wt% 的复合材料的介电常数在 10^3 Hz 时介电常数高达 534, 介电损耗仅为 0.68. 并且在高频下仍然能够保持较高的介电常数^[93].

另外其他一些聚芳醚膜材料在气体分离^[94]、污水处理^[95]、海水淡化^[96,97]和血液透析^[98]等方面也被广泛研究和应用.

6 结论与展望

聚芳醚酮类聚合物非常重要的高性能聚合物, 在高精尖技术领域得到广泛应用. 本文从聚芳醚材料的发展历程及合成方法出发, 探讨了聚芳醚材料的结构与性能关系; 总结了半结晶性聚芳

醚材料的结构设计的一般规律. 因成本和产品稳定性的优势聚芳醚酮的工业化产品基本是采用亲核缩聚反应制备, 经过几十年的研发和市场培育, 当前聚醚醚酮产品国际上已经推出三代产品, 包括第一代传统的 PEEK、第二代的 PEEK-HT、及更高耐热等级的 PEEK-ST 产品. 国内还基本停留在 PEEK 产品的生产和市场推广上, 研发和市场化 PEEK 的第二代产品及第三代产品仍需进一步努力. 同时在聚芳醚酮二次制品开发方面将成为聚醚醚酮进一步发展的重要突破, 包括各种零部件、齿轮、薄膜及涂料等.

致谢 感谢吉林大学杨延华、张淑玲、张云鹤和王贵宾给予的材料支持.

REFERENCES

- Rose J B. Polymer, 1974, 15: 456 ~ 465
- Sroog C E, Endrey A L, Abramo S V, Berr C E, Edwards W M, Olivier K L. J Polym Sci, Part A: General Papers, 1965, 3(4): 1373 ~ 1390
- Attwood T. E, Dawson P C, Freeman J L, Hoy R J, Rose J B, Staniland P A. Polymer, 1981, 22(8): 1096 ~ 1103
- Lakshmana R V. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35: 661 ~ 712
- Hergenrother P M, Jensen B J, Havens S J. Polymer, 1988, 29: 358 ~ 369
- Rao Xianhua(饶先花), Cao Min(曹民), Dai Jingqi(代惊奇), Zeng Xiangbin(曾祥斌), Zhao Jianqing(赵建青), Zhao Donghui(赵东辉), Wu Zhongwen(吴忠文). China Plastics Industry(塑料工业), 2012, 40: 18 ~ 22
- Liu Ye(刘烨), Gao Xing(高兴), Zhong Ming(钟鸣), Huang Zhiqiang(黄志强), Song Cheng(宋铮), Song Caisheng(宋才生). Journal of Jiangxi Normal University(江西师范大学学报), 2011, 35: 331 ~ 334
- Jiang H, Chen T, Bo S. Polymer, 1998, 39(24): 6079 ~ 6083
- Jian Xigao(蹇锡高), Meng Yuezhong(孟跃忠), Zheng Haibin(郑海滨), Allan·Hay, CN 93109179. 9. 1993-07-26
- Bonner W H. US patent, C08g, 3065205. 1962-11-20
- Goodman I, Eric J, McIntyre, Russell, W. British patent, C08g, 971227. 1964-09-30
- Iwakura Y, Uno K, Takiguchi T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 1968, 6(12): 3345 ~ 3355
- Dahl K J. US patent, C08g, 4229564. 1980-10-21
- Marks B M. US patent, C08g, 3441538. 1969-04-29
- Dahl K J. US patent, C08g, 3953400. 1976-04-27
- Angelo R, Darms R, Wysong R. US patent, C08g, 3767620. 1973-10-23

17 Sakaguchi Y,Tokai M,Kato Y. Polymer,1993,34(7):1512 ~ 1515

18 Ohmori M,Kimura K,Yamashita Y,Sakaguchi Y. Sen’i Gakkaishi,2006,62(7):141 ~ 149

19 Rose J B. European patent,C08g,0063874. 1982-11-03

20 Rose J B. US patent,C08g,4396755. 1983-08-02

21 Colquhoun H M,Lewis D F. British patent,C08g,2116990. 1983-10-05

22 Colquhoun H M,Lewis D F. Polymer,1988,29(10):1902 ~ 1908

23 Jansons V. US patent,C08g,4361693. 1982-11-30

24 Ueda M,Oda M. Polym J,1989,21(9):673 ~ 679

25 Shibasaki Y,Araki T,Nagahata R,Ueda M. Eur Polym J,2005,41(10):2428 ~ 2433

26 Gharda K H,Trivedi D P,Iyer S V,Vakil M U,Limaye C S. British patent,C08g,2364319. 2002-01-23

27 Johnson R N,Farnham A G,Clendinning R A,Hale W F,Merriam C N. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,1967,5(9):2375 ~ 2398

28 Mani R S,Zimmerman B,Bhatnagar A,Mohanty D K. Polymer,1993,34(1):171 ~ 181

29 Bhatnagar A,Mani R S,King B,Mohanty D K. Polymer,1994,35(5):1111 ~ 1114

30 Bhatnagar A,Mani R S,King B,Mohanty D K. Macromol Chem Phys,1996,197(1):315 ~ 328

31 Hergenrother P M,Jensen B J,Havens S J. Polymer,1988,29(2):358 ~ 369

32 Johnson R N,Farnham A G. British patent,C08g,1078234. 1967-08-09

33 Attwood T E,Dawson P C,Freeman J L,Hoy L R J,Rose J B,Staniland P A. Polym Prepr,Am Chem Soc,1979,20(1):191 ~ 194

34 Rose J B,Staniland P A. US patent,C08g,4320224. 1982-03-16

35 ICI Ltd. British patent,C08g,1586972. 1981-03-25

36 Staniland P A. European patent,C08g,0010868. 1980-05-14

37 Staniland P A. US patent,C08g,4331798. 1982-05-25

38 Kricheldorf H R,Bier G. Polymer,1984,25(8):1151 ~ 1156

39 Bier G,Kricheldorf H R. US patent,C08g,4474932. 1984-10-02

40 Colon I,Kelsey D R. J Org Chem,1986,51(14):2627 ~ 2637

41 Ueda M,Ichikawa F. Macromolecules,1990,23(4):926 ~ 930

42 Risse W,Sogah D Y. Macromolecule,1990,23(18):4029 ~ 4033

43 Mohanty D K,Lin T S,Ward T C,McGrath J E. Int SAMPE Symp Exp,1986,31:945 ~ 955

44 Fawcett A H,Mee R A W,McBride F V. Macromolecules,1995,28(5):1481 ~ 1490

45 Jonas A,Legras R. Macromolecules,1993,26(11):2674 ~ 2678

46 Colquhoun H M,Dudman C C,Thomas M,O’Mahoney C A,Williams D J. J Chem Soci,Chem Commun,1990,4:336 ~ 339

47 Chan K P,Wang Y F,Hay A S. Macromolecules,1995,28(2):653 ~ 655

48 Bunn A Br. Polym J,1988,20(4):307 ~ 316

49 Jiang H Y,Qi Y H,Chen T L,Xing Y,Lin Y H,Xu J P. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,1997,35(9):1753 ~ 1761

50 Ben-Haida A,Colquhoun H M,Hodge P,Williams D J. J Mater Chem,2000,10(9):2011 ~ 2016

51 Chen M,Gibson H W. Macromolecules,1996,29(16):5502 ~ 5504

52 Kricheldorf H R,Delius U. Macromolecules,1989,22(2):517 ~ 524

53 Jiang H,Chen T,Qi Y,Xu J. Polym J,1998,30(4):300 ~ 303

54 Chen M,Guzei I,Rheingold A L,Gibson H W. Macromolecules,1997,30(8):2516 ~ 2518

55 Devaux J,Delimoy D,Daoust D,Legras R,Mercier J P,Strazielle C,Nield E. Polymer,1985,26(13):1994 ~ 2000

56 Grubisic Z,Rempp P,Benoit H. J Polym Sci,Part B:Polym Phys,1996,34(10):1707 ~ 1713

57 Bishop M T,Karasz F E,Russo P S,Langley K H. Macromolecules,1985,18(1):86 ~ 93

58 Blundell D J,Osborn B N. Polymer,1983,24(8):953 ~ 958

59 Dawson P C,Blundell D J. Polymer,1980,21(5):577 ~ 578

60 Ji Xiangling(姬相玲). The relationship between structure and performance of PAEK homopolymer copolymer and their composite(聚芳醚酮均聚物、共聚物及共混物的结构与性能研究),Doctoral Dissertation of Jilin University(吉林大学博士学位论文),1995

61 Kumar S,Anderson D P. Polymer,1986,27(3):329 ~ 336

62 Liu Baijun(刘佰军),Chen Chunhai(陈春海),Hu Wei(呼微),Sun Hui(孙辉),Zhao Shuang(赵爽),Jiang Zhenhua(姜振华),Zhang Wanjin(张万金),Wu Zhongwen(吴忠文),Chem J Chin Uni(高等学校化学学报),2002,23(2):321 ~ 323

63 Liu Baijun(刘佰军),Chen Chunhai(陈春海),Jin Yuhui(金宇辉),Hu Wei(呼微),Sun Hui(孙辉),Wu Zhongwen(吴忠文),Jiang Zhenhua(姜振华),Zhang Wanjin(张万金),Chem J Chin Uni(高等学校化学学报),2002,23(2):324 ~ 326

64 Hickner M A,Ghassemi H,Kim Y S,Einsla B R,McGrath J E. Chem Rev,2004,104:4587 ~ 4611

- 65 Li N, Shin D W, Hwang D S, Lee Y M, Guiver M D. *Macromolecules*, 2010, 43: 9810 ~ 9820
- 66 Fu L, Xiao G, Yan D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2: 1601 ~ 1607
- 67 Lee K S, Jeong M H, Lee J P, Kim Y J, Lee J S. *Chem Mater*, 2010, 22: 5500 ~ 5511
- 68 Higashihara T, Matsumoto K, Ueda M. *Polymer*, 2009, 50: 5341 ~ 5357
- 69 Kreuer K D. *J Membr Sci*, 2001, 185: 29 ~ 39
- 70 Nolte R, Ledjeff K, Bauer M, Mülhaupt R. *J Membr Sci*, 1993, 83: 211 ~ 220
- 71 Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, Schuster M. *Chem Rev*, 2004, 104: 4637 ~ 4678
- 72 Eikerling M, Kornyshev A. *J Electroanal Chem*, 2001, 502: 1 ~ 14
- 73 Peckham T J, Holdcroft S. *Adv Mater*, 2010, 22: 4667 ~ 4690
- 74 Elabd Y A, Hickner M A. *Macromolecules*, 2011, 44: 1 ~ 11
- 75 Lee H S, Roy A, Lane O, Lee M, McGrath J E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 214 ~ 222
- 76 Bae B, Yoda T, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *Angew Chem*, 2010, 122: 327 ~ 330
- 77 Jutemar E P, Jannasch P. *J Membr Sci*, 2010, 351: 87 ~ 95
- 78 Kim D S, Robertson G P, Guiver M D. *Macromolecules*, 2008, 41: 2126 ~ 2134
- 79 Matsumura S, Hlil A, Lepille C, Gaudet J, Guay D, Shi Z, Holdcroft S, Hay A. *Macromolecules*, 2008, 41: 281 ~ 284
- 80 Tan Huimin(谭惠民), Luo Yunjun(罗运军). *Hyperbranched Polymer(超支化聚合物)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005
- 81 Kienle R H, Hovey A G. *J Am Chem Soc*, 1929, 51: 509 ~ 519
- 82 Hawker C J, Chu F K. *Macromolecules*, 1996, 29: 4370 ~ 4380
- 83 Morikawa A. *Macromolecules*, 1998, 31: 5999 ~ 6009
- 84 Jiang X, Wang H, Chen X, Li X, Wang G, Zhang S. *React Funct Polym*, 2010, 70: 699 ~ 705
- 85 Chen W T, Tseng A. Overview of recent developments in microelectronic packaging. In: 2001 Int'l Symposium on Electronic Materials and Packaging. San Francisco, CA: IEEE, 2001. 15 ~ 16
- 86 Pant H C, Patra M K, Verma A, Vadera S R, Kumar N. *Acta Mater*, 2006, 54: 3163 ~ 3169
- 87 Arbatti M, Shan X B, Cheng Z Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 1369 ~ 1372
- 88 Regev O, Elkati P N B, Loos J, Koning C E. *Adv Mater*, 2004, 16: 248 ~ 251
- 89 Biercuk M J, Llaguno M C, Radosavljevic M, Hyun J K, Johnson A T, Fischer J E. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2767 ~ 2769
- 90 Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle A H. *Polymer*, 1999, 40: 5967 ~ 5971
- 91 Hong C Y, You Y Z, Wu D C, Liu Y, Pan C Y. *Macromolecules*, 2005, 38: 2606 ~ 2611
- 92 Yang X, Wang Q T, Zhang Y H, Jiang Z H. *Polymer J*, 2012, 44: 1042 ~ 1047
- 93 Liu X, Zhang Y H, Zhu M, Wang G B. *Soft Mater*, 2011, 9: 94 ~ 103
- 94 Wang D L, Li K, Teo W K. *J Membr Sci*, 1996, 115: 85 ~ 108
- 95 Maximous N, Nakhla G, Wan W, Wong K. *J Membr Sci*, 2009, 341: 67 ~ 75
- 96 Park H B, Freeman B D, Zhang Z B, Sankir M, McGrath J E. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6019 ~ 6024
- 97 Lee K P, Arnot T C, Mattia D. *J Membr Sci*, 2011, 370: 1 ~ 22
- 98 Sadeghi I, Aroujalian A, Raisi A, Dabir B, Fathizadeh M. *J Membr Sci*, 2013, 430: 24 ~ 36

SYNTHESIS, MOLECULAR DESIGN AND PROPERTIES OF
POLY(ARYLENE ETHER KETONE) RESINS

Jin-hui Pang, Hai-bo Zhang, Zhen-hua Jiang

(Department of Chemistry, Engineering Research Center of Supper Plastic, Ministry of Education ,
Jilin University, Changchun 130023)

Abstract In last century ,poly(aryl ether ketone) resins were developed as super engineering plastics applied to a wide range of fields ,such as high-tech defense industry ,weapons and equipment ,aerospace ,electronics ,automobiles ,machinery ,oil industry ,nuclear energy and physical therapy and health application. In general ,these polymers were prepared by A2 + B2-type nucleophilic polycondensation reaction procedure from bisphenol monomer and difluoride monomer. Molecular structure of poly(aryl ether ketone) more effect on the polymer performance. Two kinds of poly(aryl ether ketone)s which are semi-crystalline polymer and amorphous polymer are formed by changing molecular structure. Semi-crystalline poly(aryl ether ketone)s are constructed by regular three unit structure of ethers ,ketones and benzene. Amorphous poly(aryl ether ketone)s contain pendant groups or non-regular structure ,which destroy the crystalline structure of the polymer. Semi-crystalline poly(aryl ether ketone)s having excellent heat resistance ,chemical stability are generally used as structured materials ,however amorphous poly(aryl ether ketone)s have good processing properties and become a class of excellent functional material by introducing special functional groups. Base on the relationship between the structure and properties of poly(aryl ether ketone) ,this article introduced several types of poly(aryl ether ketone)s (PAEKs) currently developed ,including their development and synthetic routes ,investigated the relationship between structure and performance ,made an overview of recent advances in functional PAEKs ,and finally outlook the trends in applications of PAEKs.

Keywords Poly(arylene ether ketone)s , High-performance polymer , Structure , Property