

聚醚醚酮/碳纤维复合材料的界面结构以及 结晶形态的研究*

王 维 吴选征** 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文采用扫描电子显微镜观察经氩等离子刻蚀后 PEEK/碳纤维复合材料的界面层结构和 PEEK 树脂的结晶形态。无论是从熔体还是从橡胶体结晶, PEEK 树脂的结晶都是从碳纤维表面诱导开始, 最后形成横穿晶体结构。在高碳纤维含量的复合材料中, PEEK 的球晶尺寸主要由碳纤维之间的距离控制, 受温度的影响较小。在 PEEK/碳纤维复合材料的结晶过程中, 第一片晶片在碳纤维表面取向生长方式为: 晶体的 $\bar{a}$ 轴(厚度方向)平行于纤维径向, $\bar{b}$ 轴(晶片生长方向)与纤维最小圆截面的切线重合, $\bar{c}$ 轴(垂直晶片平面的方向)平行于纤维轴向。由于球晶成核过程是取向生长, 因而生成的球晶也按一定的方式取向。

关键词 聚醚醚酮(PEEK)碳纤维复合材料、扫描电子显微镜、氩等离子刻蚀、界面结构、结晶形态

聚醚醚酮(PEEK)是英国 ICI 公司最新开发的新型高性能热塑性塑料。PEEK 树脂具有优异的耐热性、力学性能、抗化学溶剂侵蚀性能、抗辐射性能和可加工性能等^[1], 因此, 有可能取代热固性树脂作为高性能复合材料的基体材料。英国 ICI 公司已开发了以 PEEK 树脂为基体的高性能连续碳纤维复合材料(APC)。

聚合物及其复合材料各层次形态特征, 如结晶度、球晶尺寸、片晶厚度、晶体取向状态以及界面结构等对其性能有较大的影响。然而, 这些形态特征又与工艺条件有关。因而, 充分地了解聚合物及其复合材料的工艺-形态-性能间关系对获得高性能制品具有重要的意义。

近几年, 对 PEEK/碳纤维复合材料和 PEEK 的结构、形态和性能的研究已有报导^[2-10]。在形态研究方面, 主要是采用偏光显微镜研究结晶条件和单根碳纤维对其结晶形态的影响和采用电子显微镜研究从溶液培养的 PEEK 晶体^[2,4,5]。此外, Ouey 等^[9]采用高锰酸钾的磷酸溶液刻蚀 PEEK 树脂。由于 PEEK 树脂具有优异的化学稳定性, 用这种方法刻蚀的效果并不理想。为此, Peacock 等^[11,12]进一步发展了直接观察 APC-2 的界面形态的刻蚀方法, 从而采用 SEM 成功地观察了 APC-2 复合材料断面的结晶形态

* 1987 年 11 月 6 日收到;

** 现在北京航空材料研究所工作。

结构。但上述研究方法并没有成功地应用于研究晶体在碳纤维表面成核并生长的机理。为此,本文选择氩等离子刻蚀技术刻蚀 PEEK/碳纤维复合材料,旨在选择合适的刻蚀条件,有效地提高各结构层次的反差。采用 SEM 观察复合材料的界面结构和 PEEK 树脂的结晶形态,从而进一步探讨碳纤维诱导 PEEK 树脂结晶的机理和导致形成取向球晶的原因。

实 验 部 分

PEEK/碳纤维复合材料

本研究采用的 PEEK/碳纤维复合材料是由英国帝国化学工业 (ICI) 公司提供的 APC-2。APC-2 是以单向 Hercules AS4 碳纤维为增强剂的聚醚醚酮预浸渍料,碳纤维的体积百分率为 61%^[6]。

不同结晶条件的 APC-2 试样制备

为了研究不同结晶条件对 PEEK/碳纤维复合材料形态的影响,在刻蚀试样以前,按照图 1 所示的程序处理 APC-2 试样。结晶条件 A 和 B 表明试样是从熔体结晶的。具体步骤如下:以 40°C/min 的速率将试样加热到 400°C 并恒温 2 分钟,消除试样的热历史,然后以 320°C/min 的速率冷却到结晶温度 310°C (A 结晶条件)和 250°C (B 结晶条件)并恒温结晶 30 分钟,最后再以 320°C/min 的速率冷却到 25°C。结晶条件 C 表明试样是从橡胶体结晶的。具体步骤如下:在 400°C 下处理 2 分钟后立即淬火于 0°C 的冰水中,得到完全无定形的 APC-2 试样^[7]。然后以 320°C/min 的速度加热到 170°C 恒温结晶 30 分钟,最后再以 320°C/min 的速率冷却到 25°C。在上述试样处理过程中,为了保证热处理的条严格一致及精度,除从 400°C 淬火于冰水中的实验外,所有实验均在 Perkin-Elmer 的 DSC-2C 的样品池中进行。

氩离子刻蚀和金属溅射

为了提高 APC-2 试样中不同结构层次的反差,在采用氩离子刻蚀试样时,选择刻蚀条件至关重要。本研究采用 Eiko IB-3 型等离子刻蚀和金属溅射机。刻蚀条件为 3W 和 20~60 分钟。刻蚀过程如下:试样放置在试样台或下电极上。氩气从进气阀进入玻璃室,再从排气阀排出。在高电场作用下,上下电极间的氩气原子转变成氩等离子体并在电场的继续作用下向下电极高速运动,轰击试样台上的试样,达到刻蚀的目的。在刻蚀过程中,为避免温度升高对形态的影响,试样台采用封闭循环水冷却并每刻蚀 10 分钟就暂停 5 分钟,使试样温度降低。在整个刻蚀过程中试样的温度不超过 80°C,远低于 PEEK 的玻璃化转变温度和熔点。

刻蚀完毕后,将上电极装上金属铂片并抽真空。当真空度达到 5×10^{-2} Torr 时再在

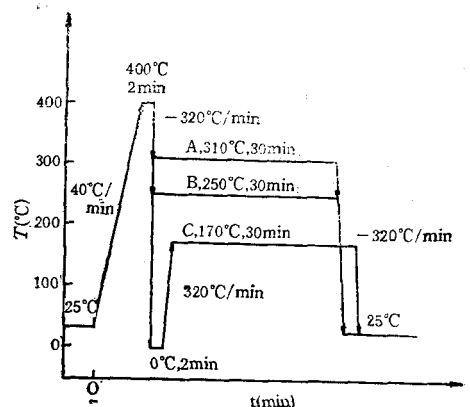


图 1 APC-2 试样的结晶条件

上下电极间加上电场。此时, 铂原子从铂片逸出, 溅射到试样表面, 使试样表面均匀地复盖上一层金属铂。

扫描电子显微镜观察

本研究采用日本日立公司的 Hitachi S-530 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察刻蚀并溅射铂的 APC-2 试样的形态。观察时 SEM 的电子束流电压为 25KV。

结 果 与 讨 论

1. PEEK/碳纤维复合材料的形态

在氩离子刻蚀过程中, 由于 PEEK/碳纤维复合材料中碳纤维与 PEEK 树脂在化学结构和物理结构上均存在着明显的差异, 它们的耐氩等离子刻蚀的能力不同, 因此, 可以通过氩离子刻蚀法来增加碳纤维和 PEEK 树脂的结构差异, 有利于 SEM 观察。其次, 就 PEEK 树脂而论, 其晶区与非晶区同样存在着分子链排列方式, 堆积密度等物理结构和性质上的差异。因而, 也可以通过氩离子刻蚀法来提高结晶区与非晶区的结构反差。图 2 为按照前述实验步骤结晶和刻蚀的 APC-2 的 SEM 照片。众所周知, 碳纤维是由结构完

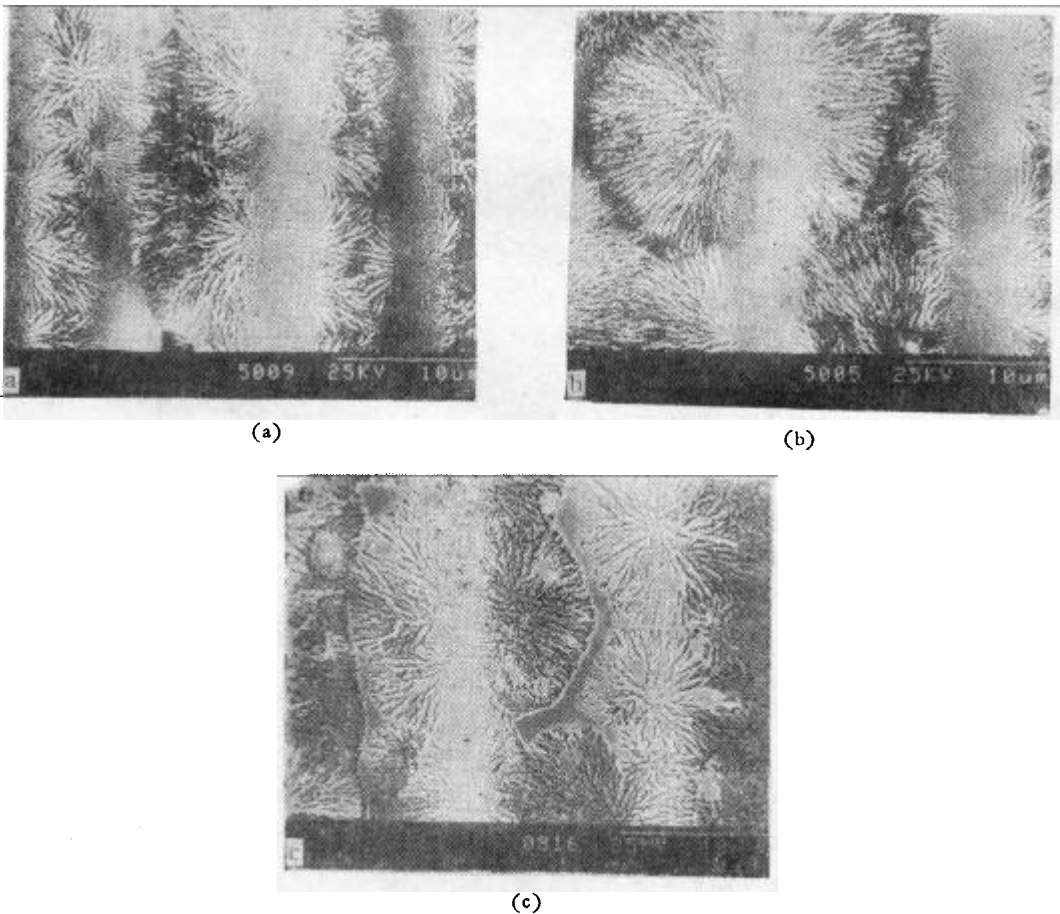


图 2 经氩等离子刻蚀处理后 APC-2 试样中球晶的扫描电镜照片

刻蚀条件为: 3W 和 30 分钟, 结晶条件为: (a) 310℃; 30 分钟; (b) 250℃, 30 分钟; (c) 170℃, 30 分钟

整的微晶粒密集堆积而成^[1], 与 PEEK 树脂比较, 具有较强的耐氩离子刻蚀能力。由此推论, 在经过氩离子刻蚀后 APC-2 试样的表面层 PEEK 树脂被完全刻蚀掉, 在图 2 中显示出的白色平行线条无疑是碳纤维。对于 PEEK 树脂而言, 由于晶区的结构规整性优于非晶区, 因而也具有较非晶区强的耐氩离子刻蚀能力。图 2 中所示的从某一点向外辐射条纹是组成 PEEK 晶体的晶片, 而晶片之间和 PEEK 晶体之间的暗色区是无定形区域。

仔细观察图 2 所示的 SEM 照片可以看到, 它们具有一个共同的特点, 即 PEEK 树脂的晶体均是依附于碳纤维表面成串生长, 形成所谓横穿晶体结构。这种横穿晶体结构明显地呈现出球晶的特征。形成这种结构特征的原因在于 Hercules AS4 碳纤维具有极强的诱导 PEEK 结晶的能力。在结晶过程中, 碳纤维表面提供了大量的成核点, 在其轴向形成大量的球晶。在球晶生长过程中球晶在轴向互相碰撞, 限制发展, 但在径向却有较大的空间让球晶生长, 最终就形成了横穿晶体结构。在图 2 所示的 SEM 照片中, 所有 PEEK 树脂球晶的晶粒或与碳纤维表面重合, 或与碳纤维轴线重合。

按照图 1 所示的结晶条件, 采用 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪测定的结晶热焓和结晶度如表 1 所示。在表 1 中 170℃ 和 310℃ 的结晶度是从恒温结晶实验测定的热焓值求得, 而 250℃ 结晶试样的结晶度是从等速升温实验测定的 C 试样的结晶熔融热焓值求得, 因为在 250℃ 下 PEEK 的结晶速率非常快, 不可能用恒温结晶实验法求得^[7]。在 310℃ 下恒温结晶试样 A 的结晶度明显高于其它两个试样。这种结晶度的差异在其 SEM 照片上也明显地反映出来。从图 2(c) 的照片上可以明显地观察到两碳纤维之间成串生长的球晶间存在着极为明显地界面层区域。其主要原因是在 170℃ 结晶时, 分子的运动性较低, 结晶速率较慢。堆积在球晶间的物质是在这种结晶条件下难于结晶的物质^[14]。在图 2(a) 和 (b) 中球晶间观察不到象图 2(c) 所展示的厚界面层区域, 但是, 仍然观察到球晶间存在着明显的晶界。在 250℃ 或 310℃ 下结晶时, 由于温度高, 具有足够的能量促进分子运动并排列到晶格上, 所以结晶体完整, 在 SEM 照片上就观察不到尚未结晶的区域。

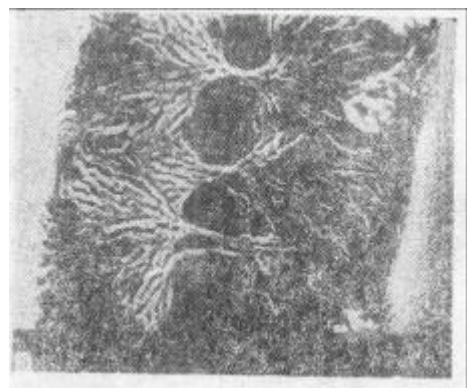
表 1 A、B 和 C 试样的结晶热焓和结晶度

	结 晶 条 件	ΔH (J/G)	$X_c(\infty)$
A	310℃, 30min	52.0	0.40
B	250℃, 30min	45.5	0.35
C	170℃, 30min	23.4	0.18

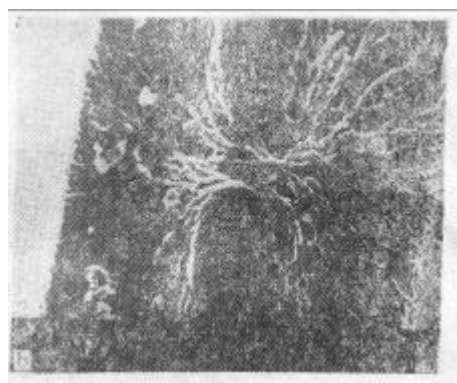
结晶聚合物的晶体尺寸受到结晶过程中结晶温度和时间以及杂质含量等多种因素的影响。在文献^[10]中已经表明结晶温度对纯 PEEK 树脂的球晶尺寸有明显的影响。但是, 比较图 2 所示的 SEM 照片则发现球晶尺寸几乎不受温度的影响。应该注意到, 本研究采用的 APC-2 试样中碳纤维的体积分数为 0.61, 其直径约为 8 μm 。在这种情况下相近纤维间的平均距离仅为几个 μm 。同时, APC-2 试样中的 Hercules AS4 型碳纤维具有极强的诱导 PEEK 结晶的能力^[7,15]。正是由于上述两种原因, 致使 APC-2 复合材料中的 PEEK 树脂的球晶尺寸几乎不受结晶温度的影响, 而主要由碳纤维之间的距离决定。

2. 碳纤维诱导 PEEK 结晶成核机理

图 3 是在经过氩等离子刻蚀后在同一 APC-2 试样上拍摄的两张典型 PEEK 球晶的 SEM 照片。在这两张 SEM 照片上,经过氩等离子刻蚀后,沿碳纤维轴向生长的晶片几乎全部被刻蚀掉,而沿纤维径向生长的晶片基本上保存下来。附着在碳纤维表面的 PEEK 球晶的晶核只残存一片或几片晶片。之所以在 SEM 下观察到与晶核同在一个平面的晶片被刻蚀而只保留了中心的少数几片晶片的结构,是因为形成球晶晶核的少数几片晶片的结构完整性高。图 4 是在与图 3 相同的 APC-2 试样上拍摄的 PEEK 球晶照片,其特征为球晶晶核正好附着在碳纤维表面,相当于从侧面去观察图 3 所示球晶所获得的结果。从图 4 显示的结果可以看到,晶片从球晶晶核向外辐射生长,逐步将整个碳纤维包裹起来。在碳纤维周围向外辐射生长的晶片几乎全部被刻蚀掉。



(a)



(b)

图 3 在碳纤维表面成核的 PEEK 球晶晶核的 SEM 照片

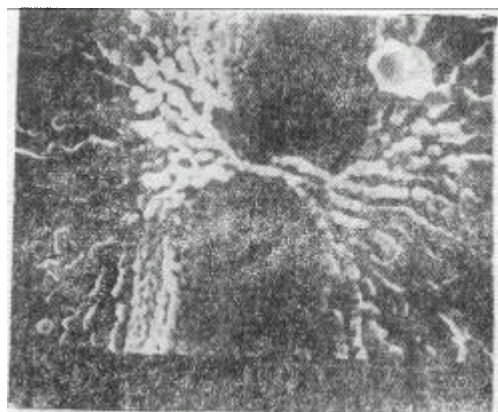


图 4 相当于从图 3 的侧面观察的在碳纤维表面成核的 PEEK 球晶晶核的 SEM 照片

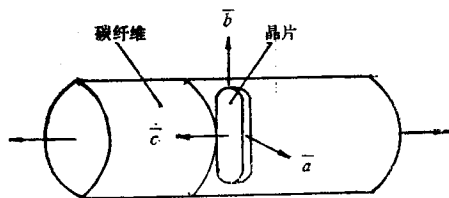


图 5 PEEK/碳纤维复合材料在结晶过程中第一片晶片在碳纤维表面取向成核的示意图

根据图 3 和图 4 所显示的实验结果,我们注意到形成球晶晶核的少数几片晶片与碳纤维的轴向垂直。Lovinger 和 Davis^[2] 研究了 PEEK 树脂的晶体结构,认为属于斜方晶系的 PEEK 晶胞的 $\bar{a}$ 轴是晶片的厚度方向、 $\bar{b}$ 轴是晶片的生长方向和 $\bar{c}$ 轴是晶片平面的垂线方向。在 $\bar{c}$ 轴上 PEEK 分子链采取锯齿形构象而且三个苯环按一定的角度互相倾斜。这样的构象减小了成核自由能,晶体的 bc 平面是最有利的成核面。根据我们所得的

结果和 Lovinger 和 Dosis 的结果, 在 PEEK/碳纤维复合材料的结晶过程中第一片晶片是按图 5 所示的方式在碳纤维表面成核的。晶体的 $\bar{a}$ 轴与纤维径向平行, $\bar{c}$ 轴与纤维轴向平行和 $\bar{b}$ 轴与纤维最小圆截面的切线重合。与碳纤维表面相重合的晶面是由 $\bar{b}$ 轴和 $\bar{c}$ 轴组成的 100 平面。

碳纤维表面的细微结构对聚合物的结晶过程有显著的影响。Hobbs 的研究结果表明当碳纤维表面的微晶平面的尺寸大于 $100 \text{ \AA}$ 并沿纤维轴向取向排列时才有极强的成核作用^[6]。在通常情况下 PEEK 的晶片厚度为数十到数百埃。从文献^[6]报导的结果可知 PEEK 晶体的 $c = 10 \text{ \AA}$ 并假定晶片厚度由 20 个重复单元组成, 那么在碳纤维轴向上能与晶片厚度相匹配的微晶平面尺寸至少为 $200 \text{ \AA}$ 。这就充分说明 APC-2 复合材料中的 Hercules AS4 型碳纤维具有 Hobbs 提出的诱导结晶能力极强的碳纤维的结构特点, 因而具有大量的“活性”成核点。正是由于这种结构特征的存在才可能形成所谓横穿晶体结构。

根据图 5 所示的第一片晶片在碳纤维表面成核的模型以及 Keith 和 Padden^[17] 提出的球晶成核以及生长模型, 可以推导出 PEEK/碳纤维复合材料中 PEEK 树脂在碳纤维的影响下形成球晶的过程, 如图 6 所示。在从熔体或从橡胶体结晶过程中在碳纤维表面微晶粒的影响下, 第一片晶片按图 5 所示的方向在碳纤维表面取向成核, 然后数片晶片聚集在一起形成晶片串。在晶体的进一步生长过程中, 晶片辐射生长形成了球晶。由于在成核过程中 PEEK 的晶片是按照图 5 所示的方式形成球晶晶核, 因此, 最终形成的 PEEK 球晶也取向生长, 其取向方式以及 PEEK/碳纤维复合材料的形态特征如图 7 所示。图 7 所示的 PEEK 球晶沿碳纤维取向模型与 Blundell 等^[6]采用 X-光衍射分析 APC-2 复合材料的结晶结构得到的结果一致。他们的结果表明, APC-2 复合材料中部分晶体的晶片是取向生长的, 晶片的 $\bar{a}$ 轴垂直于碳纤维的轴向。从本研究观察到形态特征进一步表明, Blundell 等观察到的部分取向晶片是形成晶核的晶片。

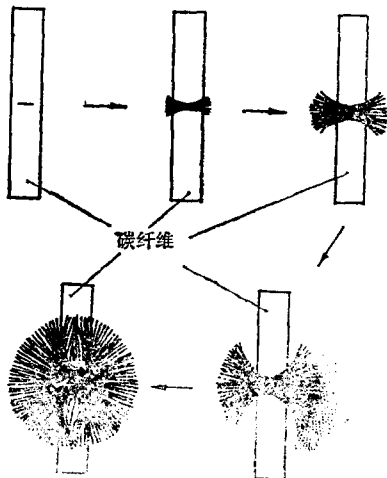


图 6 在 PEEK/碳纤维复合材料中 PEEK 球晶取向生长过程的示意图

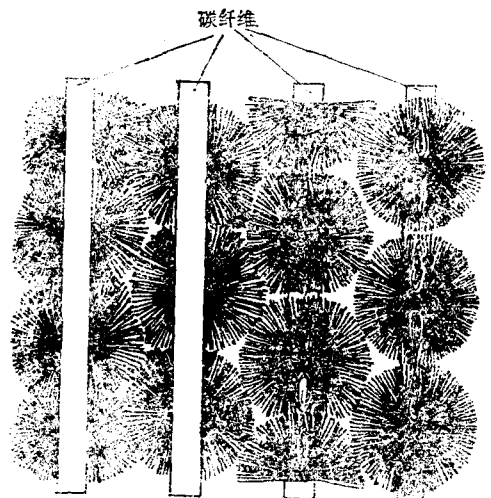


图 7 PEEK/碳纤维复合材料的球晶取向以及形态示意图

总之, 在 PEEK/碳纤维复合材料 (APC-2) 中 PEEK 球晶是由碳纤维表面诱导生成。在结晶过程中 PEEK 的第一片晶片在碳纤维表面取向生长, 取向方式为晶片的 $\bar{a}$ 轴垂直于碳纤维的轴线。按这种方式成核并进一步生长形成的球晶在碳纤维表面也是取向生长的。

参 考 文 献

- [1] Stening, T. C., Smith, C. P. and Kimber, P. J., *Mod. Plastics*, 1981, 58, 86.
- [2] Lovinger, A. I. and Davis, D. D., *J. Appl. Phys.*, 1985, 58, 2843.
- [3] Blundell, D. J. and Osborn, B. N., *Polymer*, 1983, 24, 953.
- [4] Lee, Y. and Porter, R. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 633.
- [5] Waddon, A. J., Hill, M. J., Keller, A. and Blundell, D. J., *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 1773.
- [6] Blundell, D. J., Chalmers, J. M., Mackenzie, M. W. and Gaswin, W. F., *SAMPE Q.*, 1985, 16, 22.
- [7] Qi Mingbi, Xu Xiaonan, Zheng Jun, Wang Wei and Qi Zong, *Thermochimica Acta*, 1988, 134, 233.
- [8] 王维、况勋、漆宗能, 电镜学报, 待发表.
- [9] Olley, R. H., Bassett, D. C. and Blundell, D. J., *Polymer*, 1986, 27, 344.
- [10] Kumar, S., Anderson, D. P. and Adams, W. W., *Polymer*, 1986, 27, 329.
- [11] Peacock, J. A., Fife, B., and Crick, R. A., *Composite Interfaces*, Ed. Hatsuo Ishida and Jack L. Koenig, North-Holland, New York, 1986, P299.
- [12] Peacock, J. A., Fife, B., Nield, E., and Barlow, C. Y., *Composite Interfaces*, Ed. Hatsuo Ishida and Jack L. Koenig, North-Holland, New York, 1986, P143.
- [13] Perret, R. and Ruland, W., *J. Appl. Cryst.*, 1970, 3, 525.
- [14] Keith, H. D. and Padden, F. J., *J. Appl. Phys.*, 1963, 34, 2409.
- [15] James, M. R. and Anderson, D. P., *Adv. X-ray Anal.*, 1985, 29, 291.
- [16] Hobbs, S. Y., *Nature Phys. Sci.*, 1971, 234, 12.
- [17] Keith, H. D. and Padden, F. J., 取自 Ford Prize 的讲演(1973). 参见《聚合物形态学原理》[英] D. C. 巴西特著, 张国耀和黎书撰译, 科学出版社, 1987, P19.

SEM STUDIES ON THE INTERFACE STRUCTURE AND CRYSTAL TEXTURE OF PEEK/CARBON FIBER COMPOSITE

WANG Wei, WU Xuanzheng and QI Zongneng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The interface structure of poly (ether-ether-ketone) (PEEK)/carbon fiber composite and the crystal texture of the PEEK matrix have been studied by scanning electron microscopy (SEM) after the samples are properly etched by argon plasma. We find that all of the PEEK's crystals are induced by nucleating carbon fiber and then they developed the transcrystalline no matter whatever the samples are crystallized from the melt or from the rubbery state. The detail of the oriented crystal growth of PEEK relative to the carbon fiber has been observed by SEM. The results of this work show that the nucleation process of PEEK/carbon fiber composite is as follows: the first lamella is formed in carbon fiber surface in the way that the $\bar{a}$ crystallographic direction is parallel to the radial direction of the carbon fiber, $\bar{b}$ direction to the tangent line of cross section of the carbon fiber, and $\bar{c}$ direction to the axis of the carbon fiber.

Key words PEEK/carbon fiber composite, SEM, Argon plasma etching, Interface structure, Crystal texture