

热历史对聚醚醚酮及其碳纤维复合材料

II. 熔融行为的影响*

王 维 漆宗能

戚名璧 徐小南 郑 俊

(中国科学院化学研究所, 北京)

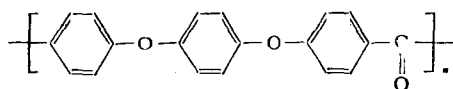
(北京塑料研究所, 北京)

摘 要

本文利用差示扫描量热仪 (DSC) 研究了聚醚醚酮 (PEEK) 和以 PEEK 为基体的碳纤维复合材料 (APC-2) 的热历史对它们熔融行为的影响。在 200—315℃ 结晶并退火热处理后, 试样的 DSC 曲线上出现了两个吸热峰。低温吸热峰(峰温 T'_m) 较小, 并与结晶和退火温度 (T_c) 有关; 高温吸热峰(峰温 T_m) 较大, 几乎不受 T_c 的影响。 T'_m 的出现与在不同 T_c 下生成的不完整晶体的熔融和重结晶过程有关, 而 T_m 的出现则与完整晶体的熔融过程有关。实验结果表明, T'_m 与 T_c 之间呈线性关系。按文献报道的方法, 将 T'_m 与 T_c 的直线外推至与 $T'_m = T_c$ 直线相交, 其交点温度即为平衡熔点。结果表明, PEEK 和 APC-2 试样的“平衡熔点”受不同热历史条件下生成晶体的完整程度的影响。当结晶并退火时间越长, 求出的“平衡熔点”值越低, 并与理论值接近。实验结果还表明, 碳纤维表面具有促进 PEEK 树脂基体晶体完整化的作用, 因而导致 APC-2 试样中 PEEK 树脂基体的熔点高于纯 PEEK 树脂。

关键词 聚醚醚酮 (PEEK)、PEEK-碳纤维复合材料、碳纤维成核作用

聚醚醚酮 (PEEK) 是一种新型热塑性芳香聚合物, 可望取代热固性塑料作为高性能复合材料的基体材料。PEEK 的链结构为:



从其链结构可以看出, PEEK 树脂具有优异的耐热性, 其玻璃化转变温度为 145℃, 熔点为 335℃, 能在 200℃ 下长期使用^[1]。除具有优异的耐热性以外, PEEK 树脂具有优异的力学性能、抗化学溶剂侵蚀和高能辐射的性能^[1,2]。为此, 近几年对 PEEK 树脂结构和性能的研究较为活跃, 主要工作涉及到 PEEK 的结构^[3]、形态^[4]、溶液性质^[5]和热性能^[6]。相对而言, 对以 PEEK 为基体的碳纤维高性能复合材料的研究报道则较少。Blundell 等^[7]用 X-光衍射法研究了芳香聚合碳纤维复合材料 APC-2 中 PEEK 树脂基体的结构, 发现当从熔体结晶时 PEEK 晶体沿碳纤维表面取向生长, 而从橡胶体结晶时 PEEK

* 1987 年 8 月 16 日收到。

晶体则是无规取向。Youngchul Lee 和 Porter^[8] 的研究结果则表明从熔体结晶时碳纤维表面对 PEEK 结晶具有成核效应。在前一篇论文^[9]里,我们研究了碳纤维表面对 PEEK 树脂基体结晶动力学过程的影响,发现碳纤维表面的成核和促进 PEEK 结晶的作用表现为降低了 PEEK 结晶过程的活化能,并且发现碳纤维表面能改变 PEEK 的晶体结构。

在加工过程中,不同的加工条件或者热历史条件明显地影响 PEEK 和其碳纤维复合材料的结晶度和结晶完整性,从而影响它们的各种物理性能。本文将利用差示扫描量热仪(DSC)研究热历史对 PEEK 和其碳纤维复合材料 APC-2 热性能的影响,通过对比实验和分析结果,以求进一步阐明碳纤维对 PEEK 树脂结晶度以及晶体完整性的影响。

实 验 部 分

本研究采用的 PEEK 和以 PEEK 树脂为基体的碳纤维复合材料 APC-2 试样均由英国帝国化学工业(ICI)公司提供。纯 PEEK 试样为浅黄色透明膜,厚度为 0.1mm。APC-2 试样是黑色单向碳纤维复合材料,用热失重法测定其碳纤维的重量百分率为 66%,与文献报道的 68% 接近^[7]。

本研究采用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 型差示扫描量热仪处理 PEEK 和 APC-2 试样,并测定在不同热历史条件下处理后其热性能的变化。DSC 仪经过校准,所有实验均在氮气保护下进行。结晶度 X_c 由下式决定:

$$X_c = \frac{H_c}{H_f(1-\alpha)} \quad (1)$$

式中, H_c 为试样的结晶熔融热; H_f 是完全结晶试样的结晶熔融热,其值为 130 J/g^[14]; α 是碳纤维的重量百分率。

ICI 公司提供试样在 20°C/min 升温速率下测定的热图谱如图 1 所示。APC-2 试样仅出现一个结晶熔融峰,熔点 $T_m = 343.8^\circ\text{C}$, 而 PEEK 试样却有三个转变温度: 玻璃化转变温度 $T_g = 146.2^\circ\text{C}$ 。冷结晶温度 $T_c = 179.5^\circ\text{C}$ 和结晶熔融温度 $T_m = 339.3^\circ\text{C}$ 。以上实验结果说明 ICI 公司提供的 PEEK 试样是无定形体,而 APC-2 试样中的基体则是晶体。

在测定 PEEK 和 APC-2 试样的热性能以前,首先将试样加热到 400°C (高于文献报道的平衡熔点 396°C^[3]) 并保持 2 分钟,以消除试样在制备和储存过程中的所有热历史。然后,或将熔融试样以 -160°C/min 的速率冷却到选定的结晶温度 T_c ($> 270^\circ\text{C}$), 或将熔融试样淬火于 0°C 的冰水中再以 160°C/min 的速率加热到选定的结晶温度 T_c ($\leq 270^\circ\text{C}$), 在 T_c 下恒温结晶并退火热处理不同时间。最后,以 20°C/min 的升温速率对试样重扫描,研究在 T_c 下恒温结晶并退火热处理后试样结晶熔融过程的变化规律。

结 果 与 讨 论

1. 热处理温度的影响

将 PEEK 和 APC-2 试样按照实验步骤在不同的 T_c 下结晶并退火热处理 30 分钟后,进行 DSC 扫描,结果如图 2 所示。经过上述热处理后,PEEK 和 APC-2 试样熔融过

程基本上一致。在 DSC 曲线上出现两个吸热峰：在较低温度区出现的小吸热峰明显与恒温结晶温度 T_c 有关，用 T'_m 表示其温峰；而在较高温度区域出现的吸热峰受 T_c 的影响较小，用 T_m 表示其峰温。随着 T_c 的增高， T'_m 值相应增高，峰面积增大，峰形变窄。 T_m 、 T'_m 和结晶度 X_c 与 T_c 之间的关系如表 1 所示。在 $T_c = 200^\circ\text{C}$ 下热处理 30 分钟后，两种试样的 T'_m 与 T_c 之差值约为 20°C 。随着 T_c 增大， T'_m 与 T_c 的差值减小。在 $T_c = 315^\circ\text{C}$ 下热处理 30 分钟后，试样的 T'_m 与 T_c 的 T'_m 与 T_c 的差值仅为 10°C 左右。然而， T_m 受 T_c 的影响较小，仅当 T_c 高于 270°C 时 T_m 才略有升高。从图 1 或表 1 中还可以看出，在 $T_c = 325^\circ\text{C}$ 下热处理 30 分钟后 PEEK 试样的 DSC 曲线上仅出现了一个高温熔融峰，而 APC-2 试样则出现了一个高温熔融峰和一个肩峰。

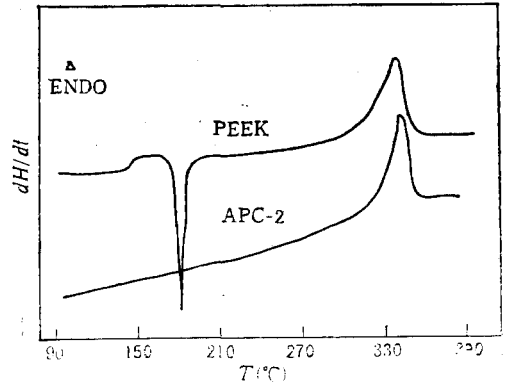


图 1 ICI 公司提供 PEEK 和 APC-2 试样的 DSC 曲线
加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$

表 1 T_c 对 PEEK 和 APC-2 试样的 T_m 、 T'_m 和结晶度 X_c 的影响

PEEK, $t_c = 30(\text{min})$				APC-2, $t_c = 30(\text{min})$		
T_c ($^\circ\text{C}$)	T'_m ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c	T'_m ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c
200	218.5	338.5	0.29	221	343	0.32
240	256.5	337.5	0.32	256.5	343.5	0.35
270	285.2	337.5	0.33	285.5	344.8	0.36
300	310.7	339.9	0.34	310.8	344.8	0.43
305	317.1	342.8	0.33	315.1	345.5	0.43
310	320.1	342.5	0.32	319.6	345.9	0.40
315	324.9	344.8	0.28	325.1	347.4	0.39
325	—	346.5	0.27	335.1	350.6	0.33

PEEK 和 APC-2 试样在上述热处理条件下的熔融行为与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的熔融行为完全一致^[10,11]。在玻璃化转变温度 T_g 和熔点 T_m 之间退火时，结晶聚合物的结构将会发生变化，如晶体的进一步完整和生长^[12,13]。晶体的完整化过程发生在退火过程的最初阶段，而晶体的生长过程则发生在较长的退火过程中。PEEK 和 APC-2 试样的 T'_m 吸热峰的出现与在 T_c 下退火热处理时晶体进一步完整化和生长过程中形成的不完整晶体在重扫描时的预熔融和重结晶有关^[12,13]。由于在 T_c 下生成的不完整晶体的完整程度随着 T_c 的增高而趋于更加完整，故其低温吸热峰 T'_m 也相应增高，而且，峰形相应变窄。 T_m 吸热峰的出现是与结晶时形成晶体和重结晶时形成晶体完全熔融有关，很显然，仅当较高的 T_c 时，才能生成更加完整的晶体，因此， T_m 才受 T_c 的影响。

将表 1 中所列的 T_m 和 T'_m 与 T_c 作图，即可得到图 3。图中虚线表示 $T'_m = T_c$ 关

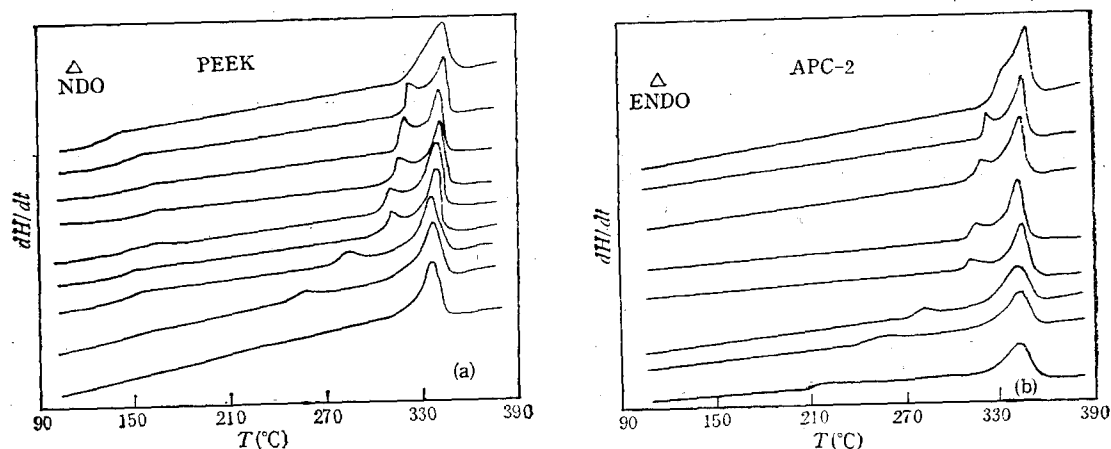


图2 在不同 T_c 下结晶并退火热处理 30 分钟后 PEEK 和 APC-2 试样的 DSC 曲线
升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; (a) PEEK; (b) APC-2; 从下到上试样的 T_c 分别为:
200、240、270、300、305、310、315 和 325°C 。

系。可见,无论在任何 T_c 下进行退火热处理,其 T'_m 值均高于 T_c 。实验求得的 T'_m 与 T_c 呈线性规律。在 $T_c \leq 270^\circ\text{C}$ 时, T_m 几乎不变,仅在 $T \geq 270^\circ\text{C}$ 时, T_m 才略有升高。仔细分析图 3 还可以看出, APC-2 试样的 T_m 高于 PEEK 试样。这是因为 APC-2 试样中碳纤维表面具有促使 PEEK 树脂基体的晶体结构更加完整的作用,因而导致它的熔点升高。本结果与早期研究 PEEK 和 APC-2 试样结果动力学得到的结果一致^[9]。

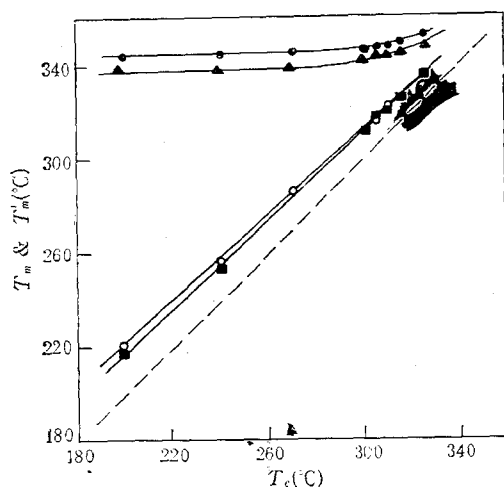


图3 PEEK 和 APC-2 试样的 T_m 和 T'_m 与 T_c 的关系
虚线表示: $T'_m = T_c$; —▲—PEEK, $T_m - T_c$; —●—
APC-2, $T_m - T_c$; —■—PEEK, $T'_m - T_c$; —○—APC-
2, $T'_m - T_c$ 。

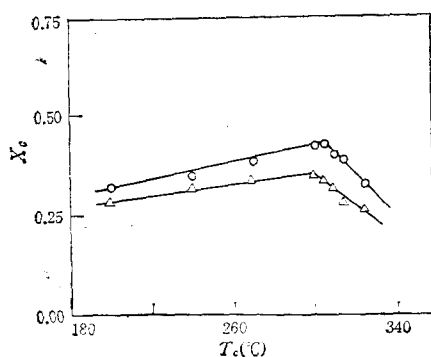


图4 PEEK 和 APC-2 试样的结晶并退火温度 T_c
对结晶度 X_c 的影响
结晶并退火时间 $t_c = 30\text{min}$;
—▲—PEEK; —●—APC-2。

按上述实验步骤测定 PEEK 和 APC-2 试样的结晶度和 T_c 的关系如图 4 所示。APC-2 试样的结晶度明显高于 PEEK 试样,这是因为 APC-2 试样中的碳纤维表面具有促进 PEEK 树脂基体结晶的作用^[9]。在 $200-300^\circ\text{C}$ 的温度区域里, PEEK 和 APC-2

表 2 退火热处理时间 t_c 对 T_m 、 T'_m 和 X_c 的影响

T_c (°C)	t_c (min)	PEEK				APC-2			
		T'_m (°C)	T_m (°C)	H' (J/g)	X_c	T'_m (°C)	T_m (°C)	H' (J/g)	X_c
200	10	215.2	338.0	2.22	0.26	216.5	343.9	1.60	0.29
	30	218.5	338.5	2.50	0.29	221.0	343.0	2.38	0.32
	60	221.2	338.3	2.57	0.31	221.2	344.5	2.50	0.35
240	10	254.5	338.2	2.63	0.30	256.5	344.1	2.47	0.34
	30	256.5	337.5	2.78	0.32	256.5	343.5	2.80	0.35
	60	258.5	338.0	3.21	0.33	260.0	343.7	3.98	0.35
270	10	283.2	338.3	2.89	0.31	283.5	343.5	2.68	0.36
	30	285.2	337.5	3.82	0.33	285.5	344.8	2.89	0.36
	60	286.0	338.2	3.98	0.34	286.5	343.8	4.07	0.37
310	10	320.5	343.6	—	0.31	320.0	344.8	—	0.38
	30	321.1	342.5	—	0.32	321.6	344.6	—	0.40
	60	323.0	344.1	—	0.33	322.5	345.9	—	0.41

试样的结晶度线性提高,而在 300—325°C 的温度区域里,试样的结晶度线性下降. 在 200—300°C 的温度区域里,PEEK 结晶速率非常快,能在几秒至几分钟内完成^[14],因此,在这个温度区域里结晶并退火 30 分钟,具有充裕的时间进一步促进结晶生长,而且,温度越高促进晶体生长的动力越大,其结晶度升高. 但是,当 T_c 高于 300°C 时,PEEK 的结晶速度减慢,需要十几至几十分钟才能完成^[9,14],因此,在实验所采用的 30 分钟内,晶体生长并不完全. 温度越高,结晶速率就越慢,结晶度就降低.

2. 热处理时间的影响

将 PEEK 和 APC-2 试样按照实验步骤在 200、240、270 和 310°C 下分别退火热处理 10、30 和 60 分钟,其 DSC 重扫描过程中的 T_m 、 T'_m 、结晶度 X_c 和低温吸热峰值 H' 与 T_c 和热处理时间 t_c 的关系如表 2 所示. 随着热处理时间延长,PEEK 和 APC-2 的 T'_m 和 H' 均增高,说明在 T_c 下形成的不完整晶体随着热处理时间的延长进一步完整,含量也相应增大. 结晶熔融温度 T_m 几乎不受 t_c 的影响. 试样的总结晶度 X_c 或不受 t_c 的影响,或随 t_c 延长而略有提高(见图 5),说明在 200—310°C 内结晶能在较短的时间内完成,延长时间不能明显地提高结晶度. 仔细分析表 2 中的结果还可以发现,在 $T_c=200^\circ\text{C}$ 下热处理 PEEK 和 APC-2 试样时,当 t_c 从 10 分钟延长至 60 分钟时,其 T'_m 的升高值各为 6 和 4.7°C. 当 T_c 为 240、270 和 310°C 时,同样条件下 PEEK 和 APC-2 试样的 T'_m 升高值依次各为 4 和 3.5°C、2.8 和 3°C 以及 2.5 和 2.5°C. 这是因为在较低温度下结晶并退火时形成的晶体不如在高温下形成的晶体完整和稳定,因此,随着 t_c 的延长,在较低 T_c 下形成的晶体趋于稳定和完整化的变化幅度较大,从而导致 T'_m 的变化较大,出现了上述变化规律.

3. 热历史对计算平衡熔点的影响

从图 3 中可以看出, PEET 和 APC-2 试样的低温熔融峰温 T'_m 与结晶温度 T_c 之

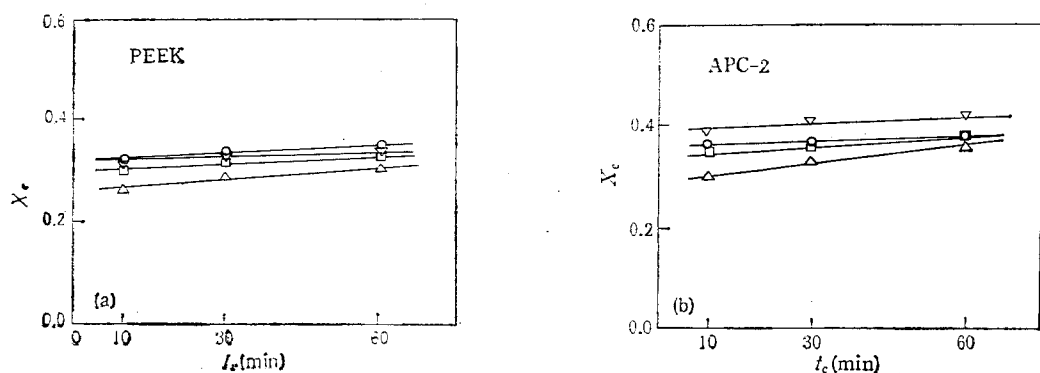


图5 PEEK 和 APC-2 试样的 t_c 对结晶度 X_c 的影响
(a) PEEK; (b) APC-2; —▲— -200°C ; —■— -240°C ; —●— -270°C ; —▼— -310°C .

间呈线性关系。可用线性方程

$$T'_m = aT_c + b \quad (2)$$

表示。将表 1、2 中所列出的 T'_m 和 T_c 值代入式(2)，通过最小 2 乘法拟合，即可求出 PEEK 和 APC-2 试样的 a 和 b 值，结果如表 3 所示。应该注意到相关系数 r 已经达到 0.999 以上。将表 3 中列出的 a 和 b 参数代入(2)式中，并与

$$T'_m = T_c \quad (3)$$

方程联立，求解二元一次方程组，即可得到 PEEK 和 APC-2 试样的平衡熔点^[15]。表 3 中还列出了在不同结晶中并退火热历史条件下按上述步骤计算的 PEEK 和 APC-2 试样的“平衡熔点”。显然，按上述方法计算的所谓“平衡熔点”明显受热历史的影响。随着退火热处理时间的延长，求得的“平衡熔点”值就越低，并且与文献上报道的值越接近^[14]。

“平衡熔点”受热历史影响的上述变化规律，与在不同 T_c 下退火时生成的晶体完整程度有关。退火热处理时间越长，生成的晶体越完整，其相应的熔点 T'_m 就越高。应该注意到，在较低的 T_c 下热处理时，生成晶体的完整性远不如在较高的 T_c 下热处理时生成的晶体。在较低的 T_c 下较长时间热处理条件下，其 T'_m 向高温移动幅度较大，因此，方程(1)中的斜率 a 将随热处理时的延长而减小，通过此方程计算的平衡熔点也就减小。

表 3 PEEK 和 APC-2 试样在不同热历史条件下的 a 和 b 参数及“平衡熔点”值

	t_c (min)	a	b	r	T_m^0 ($^{\circ}\text{C}$)
PEEK	10	0.9541	24.94	0.9998	543.9
	30	0.9232	34.57	0.9998	450.1
	60	0.8977	42.42	0.9997	414.7
APC-2	10	0.9322	31.22	0.9998	460.4
	30	0.8999	41.10	0.9998	410.6
	60	0.8866	45.47	0.9994	400.6

表 3 中的“平衡熔点”值。显然，在相同热历史条件下，APC-2 试样的“平衡熔点”低于 PEEK 试样，这与 APC-2 试样中碳纤维促进 PEEK 树脂基体结晶速率加快有关^[9]。

参 考 文 献

- [1] Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman J. L., Hay L. R. J., Ross J. B. and Staniland P. A., *Polymer*, 1981, 22, 1096.
- [2] Osamu Yoda, *Polym. Commun.*, 1984, 25, 238.
- [3] Dawson P. C. and Blundell D. J., *Polymer*, 1980, 21, 577.
- [4] Lovinger A. J. and Davis D. D., *J. Appl. Phys.*, 1985, 58, 2843.
- [5] Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S. and Langley K. H., *Macromolecules*, 1985, 18, 86.
- [6] Cebe Peggy and Hung Sun-Don, *Polymer*, 1986, 27, 1183.
- [7] Blundell D. J., Chalmers J. M., Mackenzie M. W. and Gaskin W. F., *SAMPE Q.*, 1985, 16, 22.
- [8] Lee Youngchul and Porter R. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 633.
- [9] 戚名璧、徐小南、郑俊、王维、漆宗能, 高分子学术论文报告会预印集, 1987年, p. 907.
- [10] Hoidsworth P. J. and Turner-Jones A., *Polymer*, 1971, 12, 195.
- [11] Zachmann H. G. and Stuart H. A., *Makromol. Chem.*, 1960, 41, 131.
- [12] Wunderlich B., *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York, 1976, 2.
- [13] Zachmann H. G., *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 966.
- [14] Blundell D. J. and Osborn B. N., *Polymer*, 1983, 24, 953.
- [15] *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Edited by Turi E. A., Academic Press, New York, 1981.

THE STUDY ON THERMAL BEHAVIOR OF POLY(ETHER-ETHER-KETONE) (PEEK) AND ITS CARBON FIBER COMPOSITES

II. Effect of Thermal History on Melting Behavior

WANG Wei, QI Zongneng

QI Mingbi, XU Xiaonan and ZHENG Jun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing) (Beijing Institute of Plastic Research, Beijing)

ABSTRACT

A study has been made of the effect of thermal history on melting behavior of poly (ether-ether-ketone) (PEEK) and its carbon fiber composites (APC-2) by using differential scanning calorimeter (DSC). The two samples crystallized and annealed between 200 and 315°C from the rubbery state or from the melt state exhibited a small endotherm peak (T'_m) at approximate 10 to 20°C above the crystallization and annealing temperature (T_c) and a large endotherm peak (T_m) at 335 to 345°C. The small endotherm peak was attributed to the melting and recrystallization of the unperfect crystals formed at the T_c . The large endotherm peak was attributed to the melting of the perfect crystals. The results of our study showed that the T'_m depended linearly on T_c . The "thermodynamic equilibrium melting point" calculated according to the literature which is defined by the intersection temperature of T'_m as a function of T_c with the $T'_m = T_c$ line. The results of our study demonstrated also that carbon fiber in the composites has a strong effect of perfection on the crystals of PEEK matrix, so that the melting point of composites is higher than that of PEEK resin itself.

Key words PEEK, PEEK-carbon fiber composite, Thermal history, Melting behavior, Nucleating effect of carbon fiber