

聚醚醚酮及其碳纤维复合材料 ——恒温结晶动力学的研究*

戚名璧 徐小南 郑俊

(北京塑料研究所, 北京)

王维 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了聚醚醚酮 (PEEK) 和以 PEEK 树脂为基体的碳纤维复合材料 (APC-2) 在恒温条件下的结晶行为。采用差示扫描量热仪 (DSC) 测定从熔体和橡胶体结晶过程中热焓的变化。利用 Avrami 方程分析了 PEEK 和 APC-2 试样的恒温结晶动力学。PEEK 从熔体和橡胶体结晶的活化能分别为 532.1 和 531.7 KJ/mol, Avrami 指数的平均值分别为 5.0 和 3.9; 而 APC-2 则分别为 444.2 和 432.5 KJ/mol, 3.5 和 2.3。这些实验结果表明, APC-2 试样中碳纤维表面对 PEEK 树脂基体具有显著的成核作用, 能降低其结晶活化能, 因而导致 PEEK 树脂基体结晶速率加快和促进其结晶更加完整。

关键词 聚醚醚酮、聚醚醚酮-碳纤维复合材料、恒温结晶动力学、碳纤维成核效应

聚醚醚酮 (PEEK) 是一种可结晶并易于加工的高性能热塑性塑料, 具有很高的屈服应力和冲击强度, 而且能在 200℃ 下长期使用^[1]。PEEK 还具有优异的抗有机溶剂腐蚀性能, 在室温下除浓硫酸外, 不溶于任何有机溶剂^[1,2]。由于具有上述优异性能, PEEK 可望取代热固性树脂作为高性能复合材料的树脂基体, 如 ICI 公司的芳香聚合物复合材料 (APC-2) 就是采用 PEEK 树脂为基体。

最近几年, 对 PEEK 树脂结构和性能关系的研究甚为活跃。Dawson^[3] 和 Rueda 等^[4] 研究了 PEEK 的晶体结构和分子构形, 认为 PEEK 与聚醚 (PPO) 和聚苯硫醚 (PPS) 的结晶结构相似。Peggy Cebe 和 Su-Don Hong^[5] 利用热分析方法研究了恒温和非恒温条件下 PEEK 的结晶过程。Lovinger 和 Davis^[6] 利用电子显微镜和三维电子衍射仪研究了 PEEK 晶区和无定形区的精细结构, 结果表明, 从熔体结晶的 PEEK 球晶结构具有独特的柱状对称性。

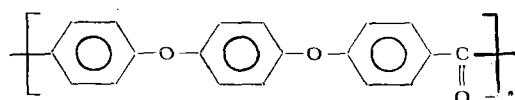
与对 PEEK 基体结晶行为的研究相对比, 对 PEEK 为基体的复合材料结晶行为的研究, 报道较少。Blundell 等用 X-光衍射仪研究了芳香聚合物复合材料 APC-2 中

* 1987 年 5 月 13 日收到

PEEK 树脂的结构,发现从熔体结晶时 PEEK 晶体沿碳纤维表面取向生长,而从橡胶态结晶时晶体则是无规取向的。Youngchul Lee 和 Porter^[8] 则发现从熔体结晶时碳纤维表面对 PEEK 结晶具有成核效应。但是,碳纤维对 PEEK 树脂基体结晶动力学影响的研究报道较少。本文利用差示扫描量热仪(DSC)研究 PEEK 树脂及其碳纤维复合材料在恒温条件下的结晶过程,利用 Avrami 方程^[9]分析 PEEK 和复合材料的结晶动力学过程。通过比较进一步阐明了碳纤维表面对 PEEK 晶体生长过程的影响。

实 验 部 分

本研究采用的 PEEK 和 APC-2 试样均由英国 ICI 公司提供。PEEK 试样为浅黄色透明薄膜,厚为 0.1mm, PEEK 的分子式为:



APC-2 试样为以 PEEK 为基体的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^[9]。

采用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 型差示扫描量热仪测定结晶过程中试样热焓的变化。对于从熔体结晶的高温结晶实验,其结晶温度(T_c)选在 $300^\circ\text{C} < T_c < 325^\circ\text{C}$ 区间里。首先将试样加热到 400°C (PEEK 平衡熔点为 395°C ^[10]) 并保持 2 分钟,消除试样的热历史,然后再快速降温到设定的结晶温度。对于从橡胶体结晶的低温结晶实验,其 T_c 选在 $155^\circ\text{C} < T_c < 165^\circ\text{C}$ 之间。由于要在 170°C 以下的温度得到无定形试样,降温速率需大于 $1000^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[9],因此,首先将在 400°C 维持 2 分钟的试样迅速淬火于冰水中,得到完全无定形的试样。然后再快速升温到设定的结晶温度。图 1 所示为 308°C 下 PEEK 树脂恒温结晶时的 DSC 曲线。在 A 点达到热平衡,尔后开始出现结晶。在 B 点结晶放热量最大,以后逐渐减小,经过较长时间后才回到基线。在某时刻 t 下试样的相对结晶度 $X_c(t)/X_c(\infty)$ 由下式求得:

$$X_c(t)/X_c(\infty) = \int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt / \int_0^\infty \frac{dH(t)}{dt} dt \quad (1)$$

式中, $X_c(t)$ 是在 t 时刻的结晶度; $X_c(\infty)$ 是在 T_c 下的最大结晶度; $dH(t)/dt$ 是热流率。在 t 时刻的绝对结晶度可从下式求得:

$$X_c(t) = \int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt / (1 - \varphi_{cf}) \cdot H_f \quad (2)$$

式中 φ_{cf} 是碳纤维的重量百分比。对于 APC-2 试样, $\varphi_{cf} = 0.66$; 而对于 PEEK 试样 $\varphi_{cf} = 0$ 。 H_f 是完全结晶试样的热焓。PEEK 完全结晶试样的热焓 $H_f = 130 \text{ J/g}$ ^[10]。

结 果 与 讨 论

表 1 列出了 PEEK 和 APC-2 试样从熔体和橡胶体在不同结晶度 T_c 下恒温结晶时的 $t_{\max}$ 、最终结晶度 $X_c(\infty)$ 和在 $t_{\max}$ 时的相对结晶度 $X_c(t_{\max})/X_c(\infty)$ 、 $t_{\max}$ 表示结晶放热达到最大速率的时间。在高温结晶条件下 PEEK 试样的相对结晶度小于它在低温

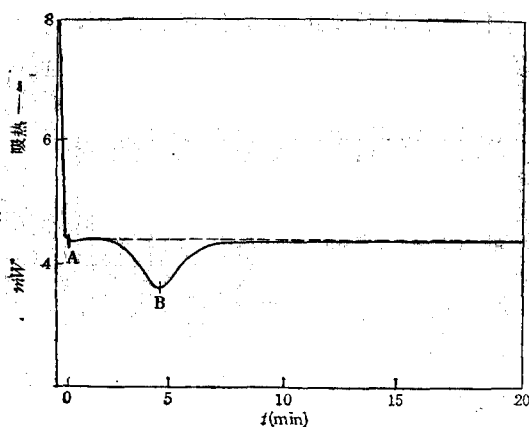


图1 $T_c = 308^\circ\text{C}$ 时 PEEK 树脂恒温结晶时
热流速率随时间的变化规律

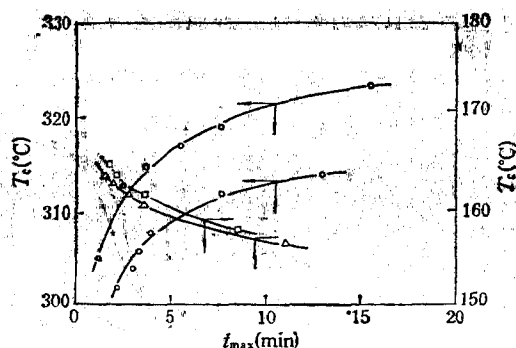


图2 PEEK 和 APC-2 试样恒温结晶时 T_c 与 $t_{\max}$ 的关系上数第一条线为 APC-2, $030^\circ\text{C} < T_c < 325^\circ\text{C}$;
— Δ —APC-2, $155^\circ\text{C} < T_c < 170^\circ\text{C}$; — $\circ$ —PEEK,
 $300^\circ\text{C} < T_c < 325^\circ\text{C}$; — $\square$ —PEEK, $155^\circ\text{C} < T_c < 170^\circ\text{C}$

表1 PEEK 和 APC-2 试样在不同 T_c 下恒温结晶时的 $t_{\max}$ 、
最终结晶度和在 $t_{\max}$ 的相对结晶度 $X_c(t_{\max})/X_c(\infty)$

试 样	T_c ($^\circ\text{C}$)	$t_{\max}$ (min)	$X_c(\infty)$ (%)	$\frac{X_c(t_{\max})}{X_c(\infty)}$
PEEK	314	12.8	34	0.39
	312	7.6	34	0.39
	308	3.8	34	0.39
	306	3.3	34	0.40
APC-2	323	15.4	45	0.49
	319	7.7	40	0.47
	317	5.7	40	0.43
	315	4.7	40	0.43
	313	2.5	40	0.43
PEEK	165	1.7	15	0.45
	164	2.1	16	0.43
	162	4.7	15	0.49
	160	8.6	13	0.47
APC-2	164	1.5	18	0.41
	163	2.0	18	0.47
	162	2.9	18	0.47
	161	3.6	16	0.42
	157	11.0	15	0.47

结晶条件下的相对结晶度和 APC-2 试样在两种条件下的相对结晶度。无论在高温结晶还是在低温结晶的条件下, PEEK 试样的绝对结晶度 $X_c(\infty)$ 均小于 APC-2 试样的值, 而且, 在高温区结晶时的差异更加显著。从表 1 中还可以看出, PEEK 试样恒温结晶的 $t_{\max}$ 均大于 APC-2 试样的 $t_{\max}$ 。将不同结晶温度下 PEEK 和 APC-2 试样的 $t_{\max}$ 与

T_c 作图,即得到图2。很显然,无论在何结晶条件下,APC-2的 $t_{\max}$ 都小于 PEEK 的,尤其是在从熔体结晶的高温结晶条件下。以上实验结果均说明:(1)碳纤维表面具有促

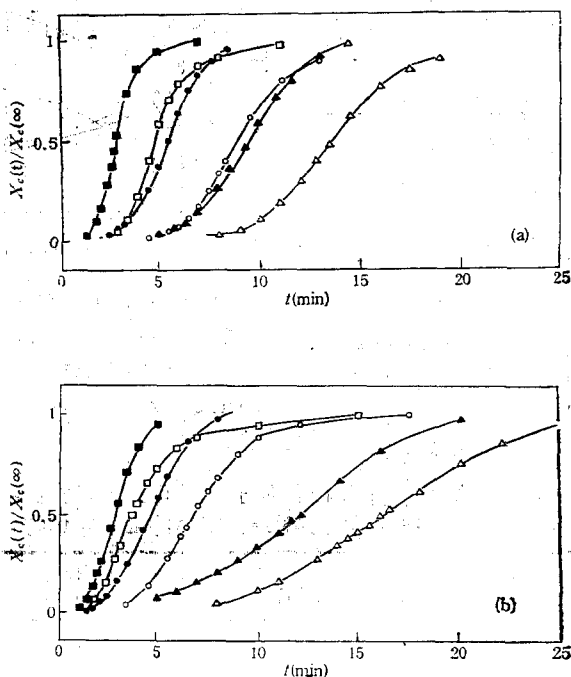


图3 在不同温度下恒温结晶时 PEEK 和 APC-2 试样的 $X_c(t)/X_c(\infty)$ 与时间关系
a: PEEK, $T_c(^{\circ}\text{C})$ — Δ —314; — $\circ$ —312; — $\square$ —308; — $\blacktriangle$ —160; — $\bullet$ —162; — $\blacksquare$ —164;
b: APC-2; $T_c(^{\circ}\text{C})$ — Δ —323; — $\circ$ —317; — $\square$ —313; — $\blacktriangle$ —157; — $\bullet$ —161; — $\blacksquare$ —163

进 PEEK 树脂基体进一步结晶的作用; (2) 碳纤维表面具有促进 PEEK 树脂基体结晶速率加快的作用。

在不同温度下恒温结晶的 PEEK 和 APC-2 试样的转化率随时间变化的规律如图3所示。在同样的温度下 APC-2 试样结晶转化率随时间变化的速率明显比 PEEK 试样的快。可以用 Avrami 方程^[9]来分析 PEEK 和 APC-2 试样相对结晶度随时间变化的动力学关系。Avrami 方程如下:

$$X_c(t)/X_c(\infty) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3a)$$

或

$$\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty)) = -kt^n \quad (3b)$$

式中 n 是 Avrami 指数与成核机理和晶体生长形式有关; k 是结晶速率常数与成核机理和晶体生长速率有关^[11,12]。将 $\log[-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty))]$ 与 $\log t$ 作图,可求得 Avrami 指数 n 和速率常数 k , 如图4所示。可以看出, $\log[-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty))]$ 与 $\log t$ 基本上呈线性关系。PEEK 试样在结晶后期时,上述曲线偏离线性规律,这与二次结晶有关^[12]。从表1中给出的数据可以计算出在 $t_{\max}$ 时高温和低温结晶条件下 PEEK 的绝对结晶度 $X_c(t_{\max})$ 平均值分别为 13.3% 和 6.8%, 而在相同结晶条件下 APC-2 的

$X_c(t_{\max})$ 的平均值分别为 18.6% 和 7.6%。由此可见在 $t_{\max}$ 时刻 PEEK 中未结晶的树脂所占比重较大, 这些树脂进一步结晶就导致在较长时间里偏离线性规律。

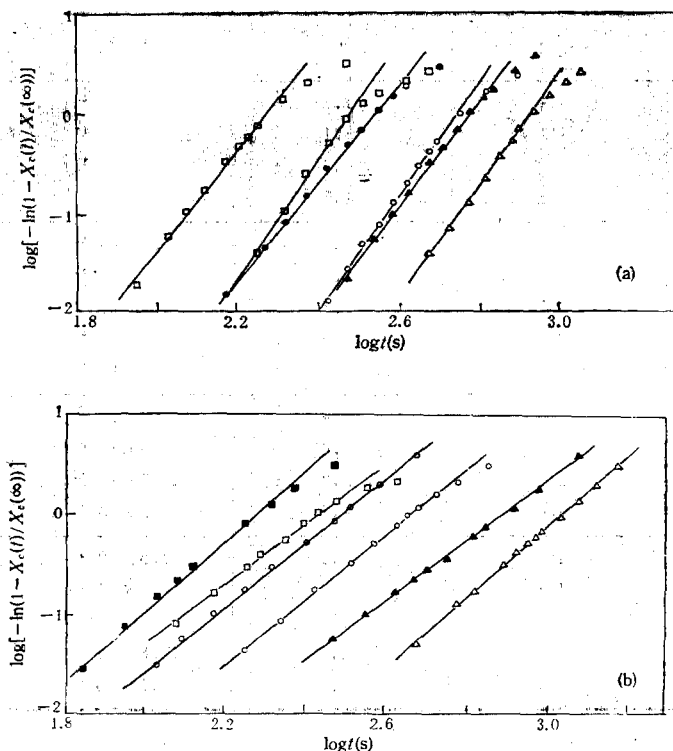


图4 在不同 T_c 下 PEEK 和 APC-2 试样恒温结晶时 $\log[-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty))]$ 与 $\log t$ 图(条件同图3)

拟合 $\log[-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty))]$ 与 $\log t$ 曲线的线性部分可求得 Avrami 指数 n 和速率常数 k , 如表 2 所示. PEEK 树脂的 n 值明显高于 APC-2 的, 表明 APC-2 复合材料中碳纤维表面改变了基体树脂的结晶行为. 在 $300^\circ\text{C} < T_c < 325^\circ\text{C}$ 区间里, PEEK 和 APC-2 的 Avrami 指数平均值分别为 $\bar{n} = 5.0$ 和 3.5. 在 $155^\circ\text{C} < T_c < 170^\circ\text{C}$ 区间里, PEEK 和 APC-2 的 Avrami 指数平均值则分别为 $\bar{n} = 3.9$ 和 2.3. 在高温结晶条件下, PEEK 的 $\bar{n} = 5.0$, 其晶体结构为固体晶串珠 (solid sheaf)^[11]. 文献中已经报道 ICI 公司的 PEEK 中含有成核剂^[9]. 正是由于成核剂的作用导致较大的 Avrami 指数值. 本结果与文献[13]中报道的成核剂对聚丙烯的 Avrami 指数影响的结果一致. 在低温结晶条件下 PEEK 的 $\bar{n}$ 减小到 3.9, 说明成核剂的作用比在高温结晶条件下的弱. 究其原因, 在低温结晶条件下 PEEK 处于高度过冷状态下, 因此, 部分 PEEK 树脂将通过均相成核的方式形成晶体, 成核剂的作用相应减弱. 此时, PEEK 的晶体结构变得更加复杂. APC-2 复合材料中碳纤维的重量百分率高达 66%. 文献中已有报道, 碳纤维能诱导 PEEK 树脂基体结晶并改变晶体结构^[7,8]. 我们在扫描电镜下也观察到附着在碳纤维表面上的球晶. 本实验求得在高温和低温结晶条件下 APC-2 的 $\bar{n}$ 分别为 3.5 和 2.3, 其晶体结主构要为截头球晶 (Truncated sphere)^[11]. 很高的碳纤维含量完全改变了 PEEK

树脂基体的晶体结构,而且完全不受成核剂的影响。

表 2 从 Avrami 方程求得的参数 n 和 k 值以及从式(5)计算的 $t_{\max}$

试 样	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$k(\text{s}^{-n})$	$t_{\max}(\text{min})$
PEEK	314	5.2	5.2×10^{-16}	13.2
	312	5.1	1.1×10^{-14}	8.3
	308	4.9	1.4×10^{-12}	4.2
	306	4.7	8.0×10^{-12}	3.6
APC-2	323	3.4	1.4×10^{-10}	15.5
	319	3.8	9.4×10^{-11}	8.0
	317	3.5	1.4×10^{-9}	6.0
	315	3.5	3.4×10^{-9}	4.9
	313	3.1	8.6×10^{-8}	2.8
PEEK	165	3.4	7.5×10^{-8}	1.8
	164	3.4	3.4×10^{-8}	2.3
	162	3.9	1.5×10^{-10}	4.9
	160	4.7	9.9×10^{-14}	9.0
APC-2	164	2.2	2.5×10^{-8}	1.5
	163	2.2	1.4×10^{-8}	2.0
	162	2.7	7.2×10^{-7}	2.9
	161	2.4	1.8×10^{-6}	3.7
	157	2.1	8.6×10^{-7}	10.1

a: 从式(5)计算 $t_{\max}$ 。

$$\text{设 } Y = X_c(t)/X_c(\infty), \text{ 代入式(3a)中,得 } Y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4)$$

$$\text{将函数 } Y \text{ 对 } t \text{ 求两次导数,并令 } d^2Y/dt^2 = 0, \text{ 得 } t_{\max} = [n - 1/nk]^{1/n} \quad (5)$$

由式(5)求出的 $t_{\max}$ 值列于表 2 中,与表 1 中列出的实验测定值基本一致。从式(5)可以看出, n 和 k 函数决定了 $t_{\max}$ 值,因而不能单纯根据 n 值来判定 $t_{\max}$ 。从表 3 可以看出,

表 3 从式 5 计算的 $t_{\max}$ 与 n 和 k 的关系

$t_{\max}(\text{min})$ \n $k(\text{s}^{-n})$	5×10^{-17}	5×10^{-12}	5×10^{-8}
2	1.67×10^6	5.27×10^3	52.7
3	3.95×10^3	85.0	3.95
4	1.84×10^2	10.4	1.04
5	29.0	2.90	0.45

在 k 值相同条件下, n 值越大 $t_{\max}$ 越小;在 n 值相同的条件下, k 值越大 $t_{\max}$ 越小。可见, APC-2 复合材料中碳纤维主要是使 k 值增大而使 $t_{\max}$ 值减小。假定结晶过程是热活化过程,那么可得到下面关系式^[5]: $k^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$ (6)

式中, k_0 是与温度无关的前置因子, ΔE 是活化能和 R 是普适气体常数。从表 2 中的数

据可求得 PEEK 和 APC-2 结晶过程的活化能。当从熔体结晶时, PEEK 和 APC-2 的活化能分别为 532.1 和 444.2 KJ/mol, 而从橡胶态结晶时的活化能则分别为 531.7 和 432.5 KJ/mol。可见 APC-2 试样中 PEEK 基体结晶活化能比纯 PEEK 树脂的小, 因而易于结晶, 这与前面提到的实验结果一致。

参 考 文 献

- [1] Attwood, T. E., Dawson, P. C., Freeman, J. L., Hay, L. R. J., Rose, J. B. and Staniland, P. A., *Polymer*, **1981**, 22, 1096.
- [2] Bishop, M. T., Karasz, F. F., Russo, P. S. and Langley, K. H., *Macromolecules*, **1985**, 18, 86.
- [3] Dawson, P. C. and Blundell, D. J., *Polymer*, **1980**, 21, 577.
- [4] Rueda, D. R., Ania, F., Richardson, A., Ward, I. M. and Balta Calleja, F. J., *Polym. Commun.*, **1983**, 24, 258.
- [5] Cebe, Peggy and Hong, Sun-Don, *Polymer*, **1986**, 27, 1183.
- [6] Lovinger, A. J. and Davis, D. D., *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, 2843.
- [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] Avrami, M. V., *J. Chem. Phys.*, **1940**, 8, 212.
- [10] Blundell, D. J. and Osborn, B. N., *Polymer*, **1983**, 24, 953.
- [11] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Vol. 2, Academic Press, New York, 1976.
- [12] Schultz, J. M., "Polymeric Materials Science", Prentice-Hall, New York, **1981**.
- [13] 中川英昭, 佐野博成, *Polym. Preprints J.*, **1984**, 33, 680.

THE STUDY ON KINETICS DURING ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHER-ETHER-KETONE) (PEEK) AND ITS CARBON FIBER COMPOSITE

QI Mingbi, XU Xiaonan, ZHENG Jun WANG Wei and QI Zongneng

(Beijing of Plastics Research Institute, Beijing)

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A study has been made of the crystallization behavior of poly(ether-ether-ketone), PEEK, and the matrix of its carbon fiber composite, APC-2, under isothermal crystallization conditions. A differential scanning calorimeter, DSC, was used to monitor the energetics of the crystallization process from the melt and from the rubbery amorphous state. The Avrami equation was used to analyze the kinetics of isothermal crystallization of PEEK and APC-2. The mean Avrami exponents, $\bar{n}$, for PEEK are 5.0 and 3.9 for the crystallization process from the melt and from the rubbery amorphous state, respectively, while APC-2 are 3.5 and 2.3 on the same conditions. The activation energies for PEEK are 532.1 KJ/mol for crystallization from the melt and 531.7 KJ/mol for crystallization from the rubbery amorphous state, while APC-2 are 444.2 and 432.5 KJ/mol on the same conditions. The results of our studies show that the surface of carbon fiber of APC-2 samples has strong effect of nucleating agent on the crystallization of PEEK matrix, and decreases the activation energies of crystallization process of PEEK matrix, so that the crystallization rate and the degree of crystallization of PEEK matrix are increased.

Key words PEEK, PEEK-carbon fiber composites, Isothermal crystallization kinetics, Nucleating effect of carbon fiber