

聚醚醚酮球晶结构的形态特征研究*

张志毅 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

本文借助热台偏光显微镜, 扫描电子显微镜, 红外光谱等技术研究了聚醚醚酮 (PEEK) 球晶结构的形态特征。发现 PEEK 的同-球晶可在不同条件下呈现放射状及带状的形态, 而这两种形态可相互进行可逆的热转变。对这两种球晶的相互转变规律及球晶的微观结构作了分析, 提出了 PEEK 球晶结构的模型。

关键词 聚醚醚酮、球晶结构、热台偏光显微镜

球晶是结晶性高聚物的微小晶粒按一定方式规则排列的多晶聚集体结构, 它强烈地影响着高聚物的各种性能。高聚物球晶在偏光显微镜下可呈现出由于双折射等效应引起的多种消光效应, 其形态结构一般分为两大类, 即偏光显微镜下只出现黑十字消光图(称为 Maltese 十字)的放射状球晶 (Radiated spherulite) 和除黑十字外还有消光环或消光带的带状球晶 (Banded spherulite)^[1]。过去的研究表明高聚物的球晶形态或只是其中一种, 或是在给定的结晶条件下呈现一种, 在另一条件下又呈现另一种形态, 如聚醚醚酮 (PEEK) 仅呈现放射状球晶^[2], 聚乙二醇乙二酯 (PEA) 在 20—40℃ 结晶形成带状, 在低于 20℃ 或高于 40℃ 结晶形成放射状的球晶^[3]。事实上不同形态的球晶之间有时还存在着相互联系。在研究 PEEK 球晶结构的过程中我们注意到了这一点, 为此在本文中作了初探。

实 验 部 分

PEEK 为英国帝国化学公司 (ICI) 生产的原粉, 试样制备为用 PEEK 的 α -氯代苯溶液浇膜在载玻片上, 等溶剂挥发完后加热使其熔融并盖上盖玻片。将上述试样在隔绝空气的环境中于 420℃ 熔融 15 分钟后迅速转至结晶炉中于 300℃ 恒温 6 小时, 室温下淬火便得到结晶试样。

用带热台的 Leitz Orthoplan 型光学显微镜在升温过程中动态观察结晶试样, 当温度升到一定值后使试样以不同速率冷却并在冷却过程中继续观察试样。结晶试样及其升到一定温度又于室温淬火所得的试样取掉盖玻片后用 1% 高锰酸钾溶于 5:2:2 的浓硫酸, 磷酸, 蒸馏水混合液刻蚀 15—50 分钟后用含 30% H₂O₂ 的水及蒸馏水清洗干净并干燥, 然后喷金并用 HITACH S-520 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察。用 Nicolet 170SX

* 1990年2月16日收到: 国家自然科学基金资助项目。

型 FTIR 分析结晶试样及其加热到一定温度又淬火所得的试样的红外光谱,同时还用 Perkin-Elmer DSC II 型 DSC 仪分别在 5, 40°C/min 的加热速率下分析结晶试样。

结果与讨论

偏光显微镜 (PLM) 透射式观察 PEEK 的球晶形态呈放射状(图 1-a),当显微镜热台缓慢升温 ($<5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 到约 300°C 附近,球晶仍保持放射状,但球晶颜色变淡,紫光消失,红光减弱(图 1-b);随着热台温度的继续升高,PEEK 的球晶逐渐变成了具有同心消光环的带状形态结构(图 1-c、d、e);随着同心环的消失,球晶熔融而逐渐失去光学特征(图 1-f)。若升温速率很快 ($>40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 则观察不到上述过程,只见到放射状球晶受热后的直接熔融。有趣的是当 PEEK 受热出现消光环变成带状后,从此状态冷却,即使

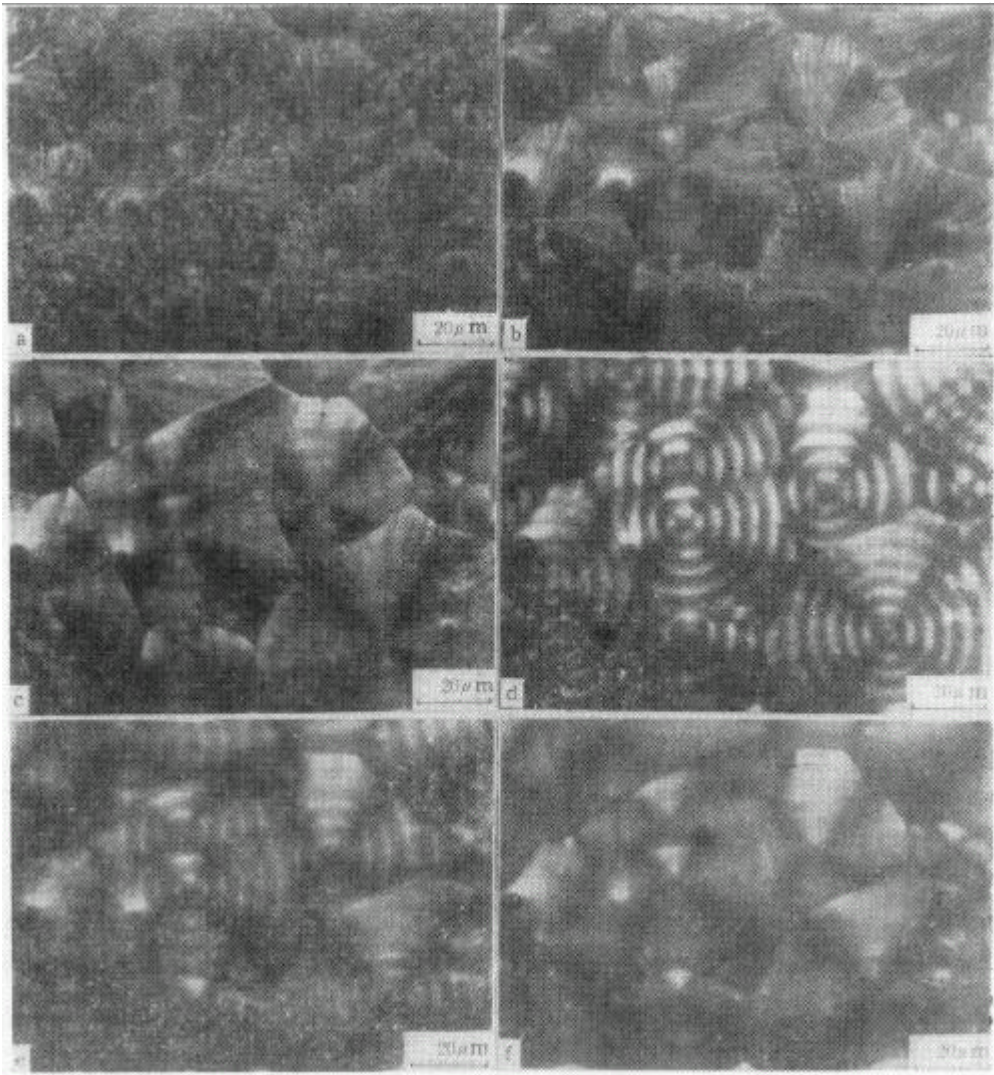


图 1 PEEK 在受热过程中的形态 (PLM)

(a) 室温; (b) 325°C ; (c) 340°C ; (d) 343°C ; (e) 348°C ; (f) 355°C

冷却速率较高（高于 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），球晶的消光环也会消失，最后变成放射状的球晶。冷却所得放射状球晶除颜色比未受热前的淡外，形态结构上没有差别（图 2 所示）。但若上述的冷却速率较慢（ $<20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），则前后两种球晶在颜色上也是一样的。如果上述过程不是一般的冷却，而是在室温下淬火，则如图 1-d 的带状球晶可固定下来，并在室温下观察到。

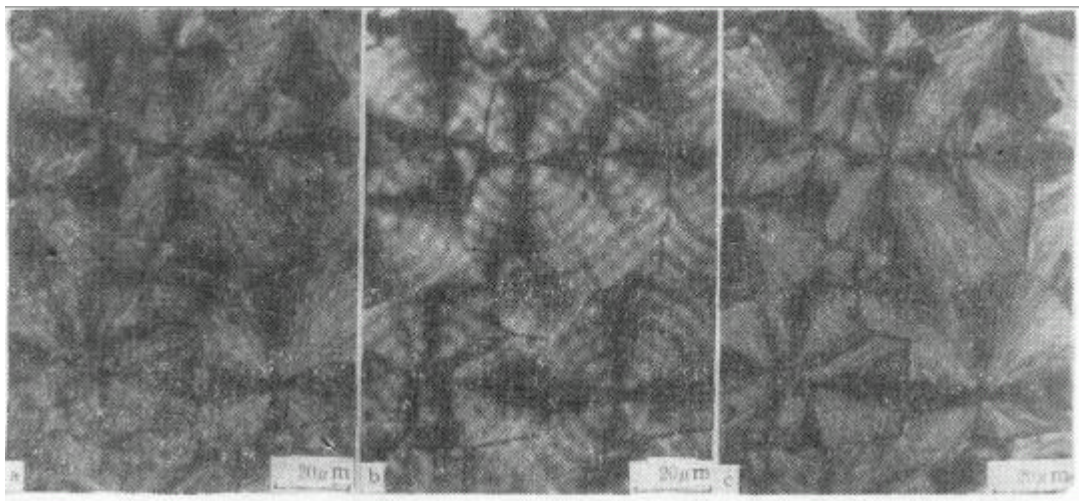


图 2 PEEK 在受热过程中的形态 (PLM)
(a) 室温; (b) 342°C ; (c) 从 343°C 快速冷却至室温。

详细研究 PEEK 放射状球晶与带状球晶的相互转变关系还发现经淬火得到的带状球晶在 $200-300^{\circ}\text{C}$ 下进行退火处理后又回到原来的放射状，但若用高锰酸钾溶液对这种带状球晶刻蚀后，则无论怎样退火，所得球晶也不能完全回到原来的放射状，而是一种同时具有放射状与带状特征的球晶，其形态类似于 PEEK 放射状球晶受热向带状球晶转变的初始阶段如图 1-c。总结 PEEK 两种球晶形态特征与热历史的关系如图 3 所示，这里强调的是过程 1 是一个可逆的过程，在这一过程中放射状球晶与带状球晶可进行可逆的转变，而且多次进行这一可逆的循环并不改变最终球晶的形态。而其余的过程则是不可逆的，如过程 2 虽然完全熔融的 PEEK 缓慢冷却后也能得到放射状球晶，但已不是原来的，而新成核生长的。

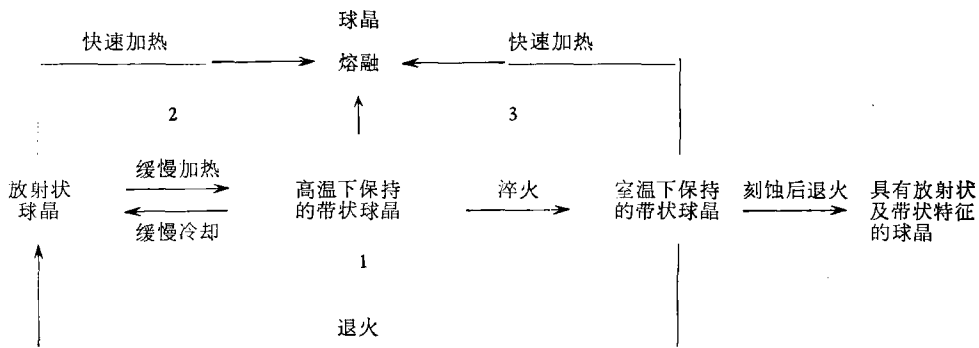


图 3 PEEK 球晶结构的形态特征与热历史的关系

呈现带状球晶的消光环普遍认为这是起因于球晶内部扭曲成螺旋状的晶片,如 Keith^[4], Keller^[5] 等都从光学角度出发提出了这一观点,但也有学者如 Basset^[1] 认为扭曲的晶片不存在。我们用 SEM 观察淬火所得 PEEK 带状球晶经刻蚀后的表面织构形态,看到从 PEEK 的球晶中心到边缘的晶区起伏(图 4),它们呈现出螺旋扭曲的晶片形态特征,因为扭曲晶片的堆积无疑将在高聚物表面形成由球晶中心到边缘的晶区起伏,对此许多学者如 Lutiger 等^[6]曾以 PE 为对象作过研究。观察 PEEK 放射状球晶刻蚀后的表面织构形态,看到的却是一种不同的织构,如图 5 所示其表面没有如上的起伏织构特征。PEEK 两种球晶织构形态特征的差异在较宏观的尺度上如用反射式偏光显微镜也可观察到。

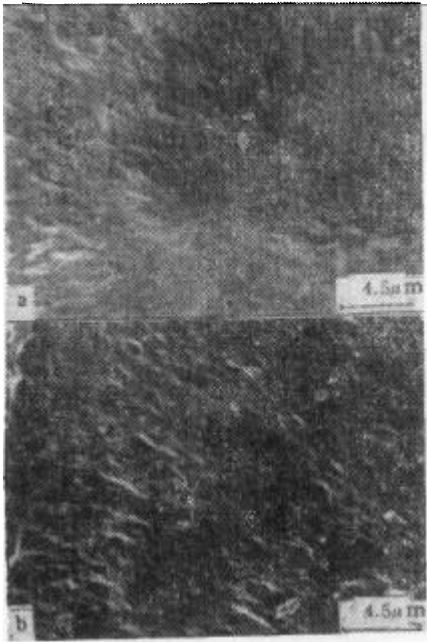


图 4 PEEK 带状球晶表面的 SEM 图
刻蚀: 15 分钟。

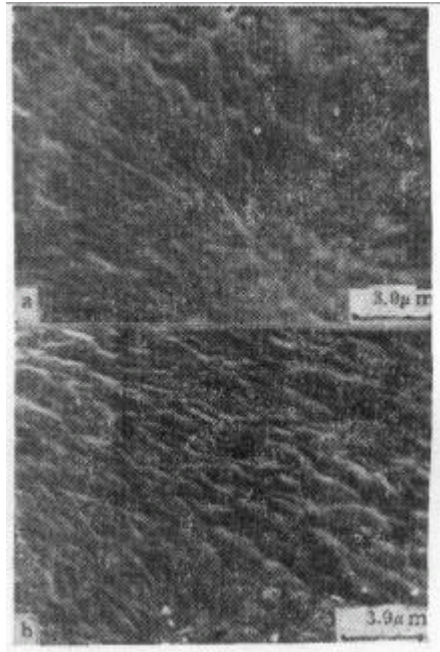


图 5 PEEK 放射状球晶表面的 SEM 图
刻蚀时间: (a) 35 分钟; (b) 45 分钟。

联系到带状球晶刻蚀露出晶区所需的时间远少于放射状球晶的,以及带状球晶经刻蚀后不能经退火处理而完全回到放射状球晶的现象,我们认为 PEEK 带状球晶是放射状球晶熔融掉一部分晶体后所显现出来的。部分晶体先熔融的直接证明是 PEEK 的两种球晶有不同的结晶度,这一点可用红外光谱进行研究。图 6 为 PEEK 放射状球晶试样和带状球晶试样的红外光谱,两者主要的差别表现在其 1305cm^{-1} 和 1280cm^{-1} 两谱带的相对变化不同。Chalmes 等^[7]已证明 R_{1305}/R_{1280} 与 PEEK 结晶度成正比,由其标定的曲线粗略估计 PEEK 放射状球晶及带状球晶的结晶度分别约为 37% 及 28%。事实上图 3 中 PEEK 放射状球晶与带状球晶之间的相互转变关系也充分说明了这一点。

PEEK 放射状球晶中部分晶体可先熔融的现象由热分析结果可观察到。如图 7 的 DSC 谱图所示,PEEK 放射状球晶试样有较宽的熔程,而且在主熔融峰之前有一小熔融峰,故放射状球晶在受热过程中可先熔融掉一部分晶体。另外,试样的熔程及两熔融峰间

的差值还与加热速率有关,该结果与加热速率对 PEEK 球晶形态变化的影响之间有何联系还有待进一步研究。

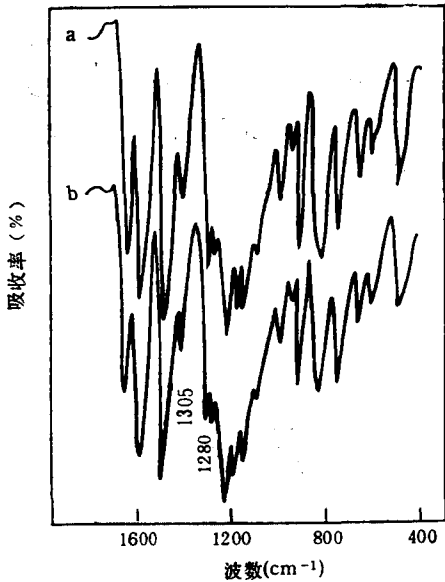


图 6 PEEK 的红外光谱
(a) 放射状球晶试样; (b) 带状球晶试样。

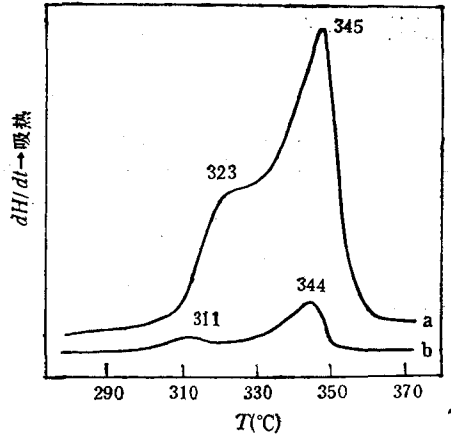


图 7 PEEK 放射状球晶试样的 DSC 谱图
加热速率: (a) 40°C/min; (b) 5°C/min

由于在这些可先熔融的晶体存在时 PEEK 球晶呈放射状,在其熔融后 PEEK 球晶又呈现带状,因此 PEEK 的球晶实质上应由大体上的两大部分晶体组成,一种主要是厚度较厚,径向尺寸较大而又扭曲成螺旋状的晶片(这里称为主晶片);一种主要是些厚度较薄,径向尺寸较小的晶片(这里称为次晶片).前者决定了球晶的骨架、外轮廓,后者主要是填充于前者排列后剩余的空隙中.这样当这些次晶片存在时由于其在空隙中的排布补偿了主晶片因扭曲而产生的消光效应,即掩盖了主晶片所具有的环状消光,从而导致球晶呈放射状;当球晶受热到一定温度范围时,这些次晶片由于熔点低先熔融掉,留下了主晶片并显露出其特性,而呈带状.次晶片在受热时熔融,冷却又结晶或淬火再退火又结晶的过程就构成了 PEEK 这两种球晶的相互可逆转变。

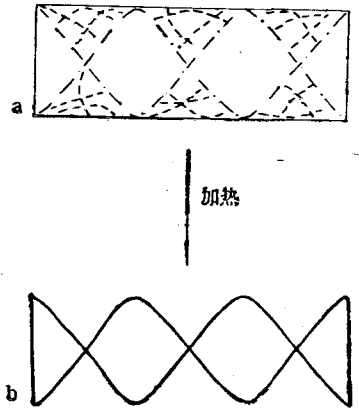


图 8 PEEK 球晶中晶片及其聚集体在径向断面的投影模型
(a) 放射状球晶, 其中-----代表主晶片及其聚集体, - - -代表次晶片及其聚集体, ——代表两种晶片及聚集体的总投影轮廓;
(b) 带状球晶。

考虑扭曲成螺旋状的晶片及其聚集在在径向断面上的投影应是如图 7-b 所示^[6]. 对薄膜中生长的球晶上述投影的上下轮廓就代表了带状球晶在垂直于膜的径向断面上的投影轮廓. 对于 PEEK 放射状球晶,因扭曲主晶片其及聚集体附近空隙中填充了许多次晶片,将造成如图 7-a 的投影效果,这样才使其在电镜及反射偏光显微镜下看不到晶区的起

伏。尤为重要的是次晶片在空隙中的填充应有择优性,它们的晶轴(主要是分子链方向的 c 轴,晶片宽度方向的 b 轴)在主晶片产生消光的位置附近显然不能与该处主晶片的轴向一致,这样才能保证球晶在径向的光学一致性,使其在偏光显微镜下看不到消光环。值得一提的是象产生图 7-a 投影的晶体结构实质上是一个较复杂的多晶体,据于此结构观察得出的结论往往是过于简单而没揭示球晶微观结构的本质,如过去人们提出的关于 PEEK 在薄膜中生长的球晶模型,就把其看作是伸直晶片的简单排列^[2]。关于主晶片及次晶片产生的原因和晶片结构的细节还有待进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Basset, D. C: “聚合物形态学原理”,科学出版社, 1987.
- [2] Andrew, J. L. and Davis, D. D., *J. Appl. Phys.*, 1985, 58(8), 2843.
- [3] Gei, P. H., “Polymer Single Crystals”, Wiley, New York, 1963, 288.
- [4] Keith, H. D. and Padden, F. J., Jr., *J. Polym. Sci.*, 1959, 39(135), 101.
- [5] Keller, A., *J. Polym. Sci.*, 1959, 39(135), 151.
- [6] Oustiger, A., Lotz, B., Dcef, T. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1989, 27(3), 561.
- [7] Chalmers, J. M., Gaskin, W. F. and Mackenzie, M. W., *Polym. Bull.*, 1984, 11, 433.

INVESTIGATION ON THE MORPHOLOGY CHARACTERISTICS OF PEEK SPHERULITIC STRUCTURE

ZHANG Zhiyi and ZENG Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

ABSTRACT

By using PLM (polarized light microscopy) with heating stage, SEM, IR, and DSC techniques, the spherulitic structure of polyetheretherketon (PEEK) has been studied. It has been found that the spherulite of PEEK shows radiated morphology or banded morphology in some case, and the two morphologies can interchange reversibly in thermal process. The interchanging characteristics and the microstructure of them have been investigated. Basing on the results a spherulitic model of PEEK has been given.

Key words PEEK, Spherulitic structure, PLM with heating stage