

# 纤维诱发聚醚醚酮界面结晶效应的研究

张志毅 曾汉民

(材料科学研究所)

## 摘 要

用彩色偏光显微镜研究了各种纤维诱发聚醚醚酮界面结晶效应。结果表明结晶性纤维诱发聚醚醚酮界面横晶的能力大于非结晶性纤维,温度对纤维诱发聚醚醚酮形成界面横晶有重要影响。考察了应力诱发结晶特征。

**关键词** 纤维,聚醚醚酮,界面结晶

聚醚醚酮(PEEK)是一种具有综合优良性能的新型耐高温热塑性工程塑料,用纤维增强可制得高性能的热塑性复合材料<sup>[1,2]</sup>。如同一般的纤维增强结晶性塑料的体系,在纤维增强PEEK的复合材料中,纤维本身的特性影响着塑料基体的结晶行为,从而影响到复合材料整体的综合性能。复合材料中纤维对塑料基体结晶行为的影响通常以纤维诱发基体形成横晶为典型。为此,本文着重研究了不同种纤维对PEEK诱发界面结晶的特性,以及结晶条件对这一特性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材 料

PEEK为ICI的原粉。所用纤维有高模量碳纤维即石墨纤维(M40GrF),高强度碳纤维(T300CF),中强度碳纤维(MSCF),芳纶纤维(Kevlar-49F),碳化硅纤维(SiC-F)及玻璃纤维(GF)。使用前各种纤维均经丙酮迴流净化;氧化表面处理M40GrF(S-M40GrF)为M40GrF在浓硝酸中100℃迴流1.5h。

### 1.2 样品制备

将PEEK与纤维压于盖玻片与载玻片之间,先使其在410℃避氧熔融25min,再将其移至结晶炉中在不同温度下恒温6h。结晶特性用Nikon偏光显微镜观察。

## 2 结果与讨论

图1a~f为PEEK及其在纤维存在下于315℃结晶的形态。在较高的结晶温度下,PEEK能生成半径达150 $\mu$ 的球晶,此时,M40GrF,S-M40GrF表现出很大的诱发

PEEK成核形成横晶的能力。PEEK在这两种纤维表面均能形成很致密的横晶,彼此之间无明显差异;而T300CF, MSCF及Kevlar-49F诱发PEEK形成横晶的能力则弱得多,且不能形成致密的横晶。在315℃这样高的结晶温度下,没有观察到SiC-F和GF诱发PEEK形成明显的横晶。

图1g~l为在纤维存在下PEEK于295℃结晶的形态。在此温度下PEEK不仅在M40GrF, S-M40GrF的表面,而且在T300CF, MSCF, kevlar-49F的表面形成很致密的横晶。在此温度下, SiC-F, GF也能诱发PEEK形成较致密的横晶。当结晶温度为280℃时,各种纤维,均能诱发PEEK形成致密的横晶,如图2a~d所示。

当结晶温度降低到260℃时, PEEK虽仍能在纤维表面成核结晶,但由于纤维附近基体自身成核结晶的影响,已不能形成致密完整的横晶(图2e~f)。若结晶温度再降至240℃,则纤维附近基体自身成核结晶严重,生成许多小晶粒,难以分辨PEEK是否在纤维表面形成横晶,见图2g~h。

由于横晶是基质表面有较多的成核点,相邻晶体相互阻碍,晶片只能垂直于基质表面生长的结果。因此,横晶的致密程度反映了基质诱发结晶性高聚物成核结晶的能力。上述PEEK在不同纤维表面形成横晶的结果表明基质的结晶性不是形成横晶的决定因素,但却影响着横晶的致密程度,即纤维诱发PEEK成核结晶的能力。上述结果表明,结晶性纤维的诱发能力大于非结晶性纤维的(如碳纤维, Kevlar-49F大于SiC-F, GF),结晶性纤维中结晶程度高的纤维诱发能力又大于结晶程度低的纤维的(如M40GrF大于T300CF与MSCF)。经表面氧化处理过的M40GrF虽会使其表面晶粒变小,结晶程度降低,但由于氧化形成的含氧基团可提高晶核的活性,使基体与纤维更好地浸润,利于相互作用,因而也不明显改变其诱发PEEK成核结晶的能力。

从上述结果可以看到,结晶温度也是影响纤维表面PEEK横晶形成的一重要因素。当结晶温度较高时,不能形成致密的横晶;当温度适中时,能形成致密的横晶;当温度过低时,由于基体自身成核的影响,PEEK在纤维表面的成核结晶受到阻碍而不能形成致密完整的横晶。结晶温度对横晶的影响还与纤维特性有关,从而造成了上述不同纤维诱发PEEK形成致密横晶的温度区间不同。诱发能力大的纤维(如M40GrF)其区间的上限高,区间宽;诱发能力小的纤维(如SiC-F, GF)其区间的上限低,区间窄。同时,如图1、2中M40GF/PEEK所示,横晶的径向尺寸随结晶温度的降低而减小,与PEEK球晶尺寸随结晶温度的降低而减小的规律一致<sup>[3]</sup>。

无定形结构的纤维可诱发PEEK形成横晶对横晶形成的影响规律表明界面应力也是形成横晶的一重要因素,尤其是当纤维不存在的情况下也可能产生横晶的事实说明了这一点。如图2i~j熔融前在PEEK膜上刮痕产生的沟槽及熔融后结晶前拔出埋于PEEK中的铜丝所产生的沟槽存在下PEEK的结晶形态,即使沟槽内没有基质,在应力集中的沟槽边缘也可能产生横晶。图2g~h表明,应力场对PEEK成核结晶的促进作用还表现在纤维附近的区域基体自身成核能力大于远离纤维的区域。

横晶的产生会影响到复合材料的性能,一般认为它造成了基体与纤维之间强的界面粘结。本实验结果与文献报道碳纤维/PEEK的界面粘结强于玻璃纤维/PEEK的界面粘结的结果相吻说明了这一点<sup>[4]</sup>。但从图1、2中可观察到,横晶嵌于基体中出现了

横晶与球晶之间新的界面区域, 另外, 相邻纤维的横晶之间也会出现类似的新的界面区域, 它们可能成为复合材料破坏的弱区。

### 参 考 文 献

- [1] Cogswell F N et al., *Plastics and Rubber Processing and Application*, 4(1984), 3, 271
- [2] Davies C K L et al., *Composites*, 16(1985), 4, 279
- [3] Blundell D J et al., *Polymer*, 24 (1983), 8, 953
- [4] Friedrich K et al., *Composites*, 17 (1986), 3, 205

## Investigations on Interfacial Crystallization Effects of PEEK Nucleated by Fibers

Zhang Zhiyi\* Zeng Hanmin

### Abstract

By using colour polarized microscopic technique, the effects of graphite fiber (M40GrF), surfacial-oxidized M40GrF (S-M40GrF), high strength carbon fiber (T300CF), middle strength carbon fiber (MSCF), Kevlar-49 fiber, SiC fiber (SiC-F) and glass fiber (GF) on the crystallization of polyetheretherketone (PEEK) have been studied. It has been found that PEEK can be nucleated and form transcrystallinity around these fibers, and the nucleating abilities of these fibers depend on their structures. The nucleating ability of M40GrF is the highest, and those of SiC-F and GF are the lowest. Dependence of the transcrystalline structure around these fibers on crystallization temperature has also been found. In this paper, the interfacial stress is considered to be an important factor affecting the nucleation. With the discovery of transcrystallinity in absence of fibers but in presence of some ditches, the stress and its effect in such system has been discussed.

**Keywords** fiber, polyetheretherketone, interfacial crystallization

\* The Institute of Materials Science