

# 聚醚醚酮的热交联及其对结晶的影响\*

中山大学材料科学研究所 张志毅 曾汉民

本文研究了聚醚醚酮(PEEK)于空气中熔融处理时的交联特征及其对 PEEK 结晶的影响。结果表明,交联使 PEEK 的耐溶剂性提高,交联伴随着 PEEK 主链上苯环的邻位取代发生,并有氧参与了反应。交联将对 PEEK 的结晶产生阻碍,使其结晶速率与结晶度降低,使其结晶形态及微晶尺寸改变。

## Crosslinking of Polyetheretherketone and Its Uncrystalline Effect

Zhang Zhiyi Zeng Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University)

The crosslinking of polyetheretherketone (PEEK) caused by melt-treated in air and its uncrystalline effect have been studied. Good resistance to solvent is a characteristic of crosslinking, which is related to ortho-position substitution in beneylene ring. The crosslinking cause a decrease of crystallization rate and crystallinity, and a variation of crystalline morphology and unit cell.

### 一、前言

聚醚醚酮(PEEK)是一种高性能的热塑性高聚物,具有很优异的综合性能,在航天、航空等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。作为一种半结晶的高聚物,PEEK 的许多特性都与其结晶相关,因而在加工成型过程以及后处理过程中可能改变结晶结构的因素都可能对材料的性能产生影响<sup>[2]</sup>。由于 PEEK 的熔点高为 334℃,需在很高的温度下才能加工成型,故其在高温下的热稳定性及高温处理对其结晶的影响都是必需了解的。已发现在空气中熔融处理会使 PEEK 熔点降低,冷结晶温度升高,并被认为是与 PEEK 发生交联有关<sup>[3,4]</sup>。为此,本文特别对 PEEK 在熔融处理时发生变化的特性及其对 PEEK 结晶行为与结晶结构的影响作了进一步的深入研究。

### 二、实验部分

#### 1. 样品制备

PEEK 为英国帝国化学公司(ICI)生产的原粉。先用 α-氯代苯溶解 PEEK 后浇铸成膜。将除去溶剂的 PEEK 薄膜于空气中 400℃ 处理不同时间后于冰水淬火。对于结晶形态观察的样品则是在此条件处理 PEEK 后,将其迅速转至恒温炉中于 295℃ 恒温 6h。而对于 X 光分析的样品则是将处理后的样品于 250℃ 恒温 2h。

#### 2. 测试分析

溶解特性分析为将处理后的 PEEK 置于 98% 的浓

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中,40℃ 摇动 24h 后按文献[5]的方法,用已恒重的 4 号熔砂漏斗过滤,并用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 充分洗涤漏斗,再用蒸馏水洗涤至滤液中无 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时,烘干恒重,按式(1)计算 PEEK 的溶解量:

$$S = 1 - (W_2 - W_1) / W \quad (1)$$

其中 S 为已溶解的 PEEK 量, W 为 PEEK 起始重量, W<sub>1</sub> 与 W<sub>2</sub> 分别为过滤前后漏斗重量。用较稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90%) 浸泡 PEEK 15min 后,洗涤干净并干燥喷金,再用 HITACHI S-520 型扫描电镜观察 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对 PEEK 的溶解性。

用 NIC 170S 型 FTIR 光谱仪分析处理前后 PEEK 的红外光谱。用 Perkin-Elmer DSC I 型 DSC 仪分析 PEEK 的结晶行为。扫描速率为 20℃/min, 温度及热量用纯铂校正。动力学分析为先将样品快速加热到 400℃ 恒温 2min (N<sub>2</sub> 中), 然后以 -320℃/min 降到 309℃ 恒温, 记录结晶过程。结晶样品分别用 Letize Orthoplan 型光学显微镜 (PLM) 及 Riggefex 型 X 射线衍射仪分析其结晶形态及微晶结构。

### 三、结果与讨论

#### 1. 交联特性

表 1 为 PEEK 于空气中 400℃ 处理不同时间后的冷结晶温度 (T<sub>c</sub>), 熔融温度 (T<sub>m</sub>) 及熔融焓 (ΔH<sub>f</sub>)。随处理时间的延长, T<sub>c</sub> 逐渐升高直至消失, T<sub>m</sub> 逐渐减低直至消失, ΔH<sub>f</sub> 一直降低。考察 PEEK 处理后于浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的溶解量可知, 这样的处理使其溶解性降低 (表 1)。因而,

\* 国家自然科学基金资助项目

处理后 PEEK 发生了交联, 而且交联程度依赖于处理时间。当处理时间较短时, 发生的是轻度交联, PEEK 大部分仍可溶于溶剂中 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 只有少部分如凝胶状的不溶; 当时间较长时, 发生深度交联, PEEK 仅少部分可溶于溶剂中, 大部分仍保持了处理前的形貌 (膜状), 不溶于溶剂中。 $\Delta H_f$  的变化也有类似的时间依赖性, 故可用来表征交联进行的程度。值得一提的是在空气中处理时, 上述现象才出现。

PEEK 的溶解性还可从其在溶剂再处理后的表面形态考察。如图 1 所示, 热处理后 PEEK 的抗溶剂性明显提高。交联使高聚物抗溶剂性、抗腐蚀性提高的现象较普遍, 如聚苯硫醚发生交联后具有比未交联前高得多的耐腐蚀性<sup>[6]</sup>。

表 1 热处理对 PEEK 结晶性及溶解性的影响

处理时间 (min)(a)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_f$ (kJ/kg)	s (%)
0(b)	185	334	40.2	100
15	190	334	40.2	99.1
30	198	329	38.7	94.8
60	210	316	33.1	88.0
120	260	286	13.7	51.3
180	—	—	2.5	28.9
240	—	—	—	7.6

(a) 空气中 400 $^{\circ}\text{C}$ ; (b) 未处理无定形

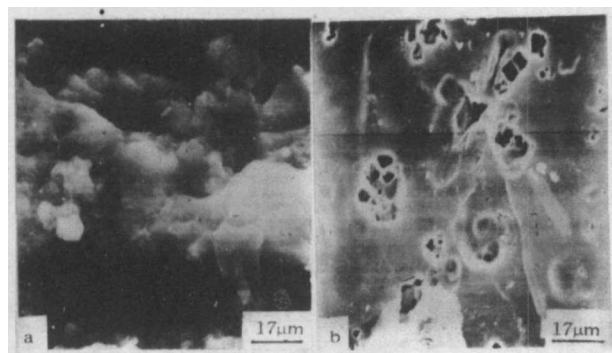


图 1 PEEK 的溶剂刻蚀表面形态 (SEM)

a. 未处理无定形; b. 空气中 400 $^{\circ}\text{C}$  处理 3h 后淬火

PEEK 在处理前后的红外光谱如图 2 所示。处理后 PEEK 在 1710~1751 $\text{cm}^{-1}$  出现了较弱的双峰, 同时其苯环面外 C-H 弯曲振动的吸收谱带 (836 $\text{cm}^{-1}$ ) 移向高波数 (844 $\text{cm}^{-1}$ ) 并变宽。由于出现上述双峰是苯环发生 1, 2, 4 取代后 C=C 伸缩振动的特征峰, 苯环上面外 C-H 弯曲振动谱带在苯环 1, 2, 4 取代的波数高于 1, 4 取代的波数<sup>[7]</sup>, 而 PEEK 主链中的亚苯基: O-ph-O, O-ph-CO, 已是 1, 4 取代。故此结果表明, 热处理后 PEEK 的部分亚苯基发生了邻位取代。另外, PEEK 苯醚链反对

称伸缩振动谱带 1189 $\text{cm}^{-1}$ , 在热处理后相对强度增大, 表明苯醚链增多。从此推测, 空气中熔融处理 PEEK 时, 氧参与反应并在苯环之间起了键桥作用, 从而使 PEEK 交联。

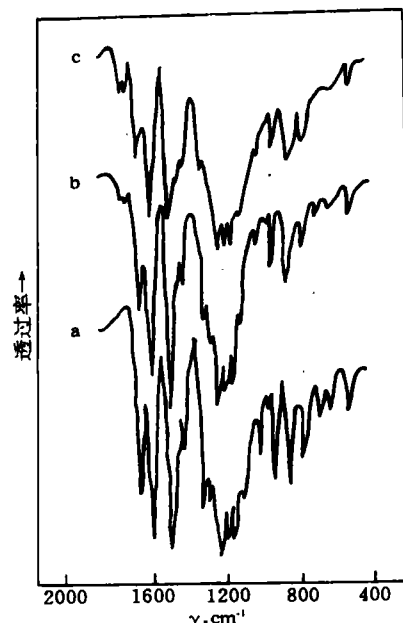


图 2 PEEK 的红外光谱

(a) 未处理无定形; 空气中 400 $^{\circ}\text{C}$  处理;  
(b) 1h, (c) 4h

## 2. 交联对 PEEK 结晶的影响

从表 1 结果得知, 短时间处理对 PEEK 的溶解性及熔融焓影响不大, 但这时期的轻度交联对 PEEK 的结晶速率有较大的影响。图 3 即为未处理 PEEK 及 PEEK 在空气中于 400 $^{\circ}\text{C}$  下短时间处理后, 于 309 $^{\circ}\text{C}$  恒温结晶的动力学过程, 可见交联使结晶速率变慢。对此结晶过程用 Avrami 方程分析<sup>[8]</sup>:

$$\lg [-\lg (1-x_t)] = n \lg t / 2.3 - \lg z / 2.3 \quad (2)$$

其中  $x_t$  为时间  $t$  时结晶部分的重量分数;  $n$  为 Avrami 指数;  $z$  为结晶动力学常数, 可用下式计算:

$$z = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (3)$$

以  $\lg [-\lg (1-x_t)]$  对  $\lg t$  作图, PEEK 的结晶过程可分为两个阶段, 与 Day 等<sup>[4]</sup>报导的一致。第一阶段为主结晶, 有较高的  $n$  值 ( $n_1$ ); 第二阶段为次结晶,  $n$  值较低 ( $n_2$ )。不同处理时间后 PEEK 的结晶动力学参数如表 2 所示。由表中结果可见, 交联后半结晶时间  $t_{1/2}$  及结晶速率常数  $n_1$  减小, 而  $n_2$  却略有增大, 当处理时间较长时  $n_2$  与  $n_1$  一样 (此时只可分辨出一个阶段, 如图 4)。  $t_{1/2}$  及  $z$  的变化又直接反映了 PEEK 结晶的变慢程度。因第一阶段被认为可能与球晶的成核及生长有关, 而第二阶段可能与棒状的生长有关<sup>[4]</sup>。  $n_1$  与  $n_2$  的变化表明轻度交联对 PEEK 球晶的成核及前期生长有较大的影响, 而对后期的棒状生长无明显的影响。

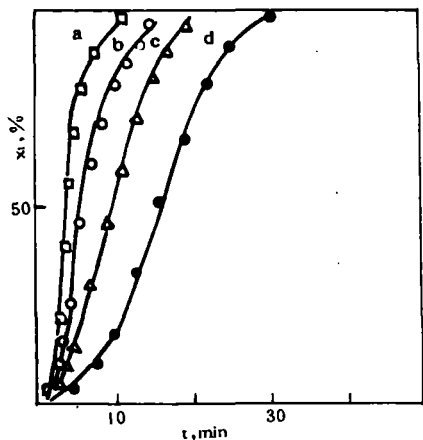


图3 PEEK于309℃结晶的过程  
(a) 未处理；空气中400℃处理；  
(b) 7min；(c) 15min；(d) 25min

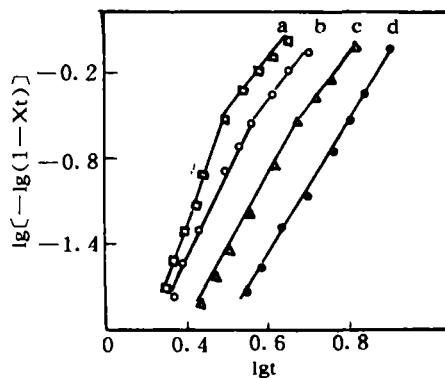


图4 PEEK恒温结晶的  $\lg[-\lg(1-x_t)] \sim \lg t$   
(a) 未处理；空气中400℃处理；(b) 5min；  
(c) 15min；(d) 25min

表2 热处理后PEEK于309℃结晶的动力学参数

处理时间 (min)(a)	$t_{1/2}$ (min)	$n$	$z, \times 10^3$
0(b)	4.2	3.87 2.10	2.68
7	5.6	3.35 2.31	2.16
15	9.6	2.73 2.44	1.25
25	16.0	2.54	0.60

(a) 空气400℃；(b) 未处理无定形

交联对PEEK结晶的影响还反映在结晶形态结构上。如图5b所示，PEEK于空气中400℃处理1h后再结晶所得球晶已有许多光学尺寸的缺陷，且球晶完整性变差，表明交联对晶片的生长产生阻碍，从而造成了局部的缺陷。当处理时间为2.5h，即PEEK发生较深度的交联时，PEEK不仅成核数目急剧减少，而且从各个晶核不能生长成完整的球晶，仅是类似枝状的结构（图5c、d）。若处理时间超过3h，则偏光显微镜下几乎观察不到反映结晶的亮点。上述结果进一步说明了Avrami指数 $n_1$ 与 $n_2$ 的变化。

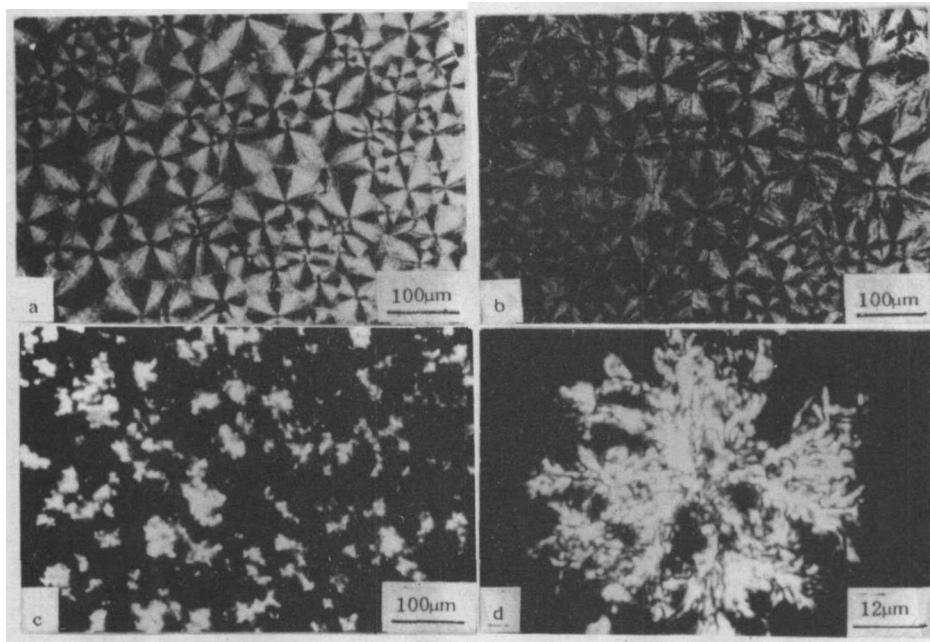


图5 热处理对PEEK结晶形态的影响(PLM)  
a. 未处理；空气中400℃处理；b. 1h；c. d. 2.5h

(上接第20页)

由表3可知：氨稳定碱性高纯硅溶胶动力粘度值都比较高。

表3 碱性高纯硅溶胶理化性能

项目 批号	SiO <sub>2</sub> (%)	Na (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH (20℃)	动力粘度 (25℃, ×10 <sup>-3</sup> Pa·s)
88-1	24.13	27	1.151	8.2	14.0
89-1	24.13	42	1.151	8.5	6.6
89-2	23.95	30	1.150	9.0	—
90-5	24.51	<30	1.154	9.5	9.5
90-6	17.95	<30	1.119	8.8	5.8
91-1	22.10	8	1.137	8.3	6.7

### 3. 酸性高纯硅溶胶理化性能测定结果

曾制备了10批酸性高纯硅溶胶，满足了工艺要求，消除了“过滤”现象。其理化性能见表4。由表4可知，酸性高纯硅溶胶初始动力粘度较低。

表4 酸性高纯硅溶胶理化性能

项目 批号	SiO <sub>2</sub> (%)	Na (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH (20℃)	动力粘度 (25℃, ×10 <sup>-3</sup> Pa·s)
88-2	24.65	52	1.155	3.0	3.4
90-1	23.24	<60	1.145	3.0	3.4
91-2	23.95	7	1.150	3.0	2.6
91-3	24.13	4	1.151	3.0	2.0
91-4	24.13	12	1.151	3.5	2.2
92-1	24.65	<10	1.155	3.5	2.0
92-2	25.07	<10	1.158	3.5	2.9
92-3	25.07	<10	1.158	3.5	2.4
93-1	23.95	<10	1.150	3.5	2.5
93-2	25.07	10.6	1.158	4.0	2.3

## 五、结 论

1. 用钠型硅溶胶提纯制备钠含量<60ppm的高纯硅溶胶是困难的。
2. 首先制备低钠氨型前置硅溶胶，经过一次提纯就可以制得钠含量<60ppm的高纯硅溶胶。
3. 氨稳定的碱性高纯硅溶胶初始动力粘度比酸性高纯硅溶胶高得多。
4. 酸性高纯硅溶胶在pH3.5~4酸度范围内存放时动力粘度变化不大，符合使用要求，是比较稳定的。
5. 按照本提纯方法能制备二氧化硅含量小于26%任何浓度的碱性或酸性高纯硅溶胶。
6. 高纯硅溶胶中二氧化硅含量和钠含量测定方法，能保证技术要求中成分准确度的要求，具备质量保证能力和小批量供货能力。

经交联处理再结晶的PEEK呈现出与未处理PEEK不同的广角X射线衍射图谱示于图6。其主要表现在随处理时间的增长主要衍射峰强度逐次减小，直至衍射峰消失。按Hay等<sup>[9]</sup>提出的方法，可由X射线衍射结果计算出样品的结晶度，如表3所示。由表可见，处理使PEEK的结晶度降低。另外，处理后PEEK晶体的(200)、(113)衍射峰向低角度移动，d<sub>200</sub>，d<sub>113</sub>增大(表3)。这是可以理解的，因为交联会使高分子链的结晶定向排列受阻，使d值增大，当交联程度较大时，高分子链不能进行定性排列。

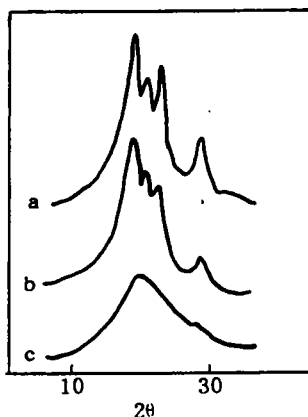


图6 热处理对PEEK X光的影响

(a) 未处理；空气中400℃处理：  
(b) 60min；(c) 240min

表3 热处理对PEEK结晶的影响

处理时间(a) (min)	x%	d (hkl)			
		(110)	(113)	(200)	(213)
0(b)	26.5	4.757	4.293	3.914	3.119
35	23.2	4.738	4.309	3.955	3.146
60	19.4	4.784	4.346	4.001	3.153
120	2.9	4.723	4.390	4.022	3.174
240	0	—	—	—	3.172

(a) 空气中400℃，处理后于250℃恒温2h；(b) 未处理无定形

## 参考文献

1. O. B. Searle et al., Polym. Eng. Sci., 25, 474 (1985)
2. H. X. Nguyen et al., Polym. 27, 1400 (1986)
3. 张志毅，曾汉民，宇航材料工艺，(21)，24，(1990)
4. M. Day et al., J. Appl. Sci., 36, 1097 (1988)
5. 倪卓等，高分子材料科学与工程，(3)，64 (1989)
6. 曾汉民等，中国科学(B辑)，(4)，289 (1983)
7. 董庆年，《红外光谱法》，化学工业出版社，1979
8. C. Mancarella et al., Polym., 18, 1240 (1977)
9. J. N. Hay et al., Polym. Comm., 25, 175 (1984)