

PEEK 复合材料的降解动力学

傅 宁, 张 勇

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 石墨、碳纤维和聚四氟乙烯(PTFE)填充的聚醚醚酮(PEEK)具有自润滑作用, 是高性能的复合材料。采用热失重分析仪研究了聚醚醚酮及其复合材料的热降解行为, 用 Kissinger 方法和 Ozawa 方法计算了复合材料的反应活化能(E_a)。与 PEEK 相比较, 自润滑 PEEK 复合材料具有更高的降解反应活化能和更低的反应速率常数(K)。

关键词: 聚醚醚酮; 聚四氟乙烯; 降解动力学; 反应活化能; 反应速率常数

中图分类号: TQ317.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2010)03-0308-04

Degradation Kinetics of PEEK Composite Materials

FU Ning, ZHANG Yong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polyetheretherketone (PEEK) filled with graphite, carbon fiber and polytetrafluoro ethylene (PTFE), are a class of self-lubricating high performance composite materials. The thermal degradation behaviors of the PEEK and the PEEK composite materials were studied with thermogravimetric analysis, and the apparent activation energy (E_a) was calculated by using Kissinger method and Ozawa method. Compared with PEEK in the thermal degradation, the self-lubricating PEEK composite materials have higher apparent activation energy and lower reaction rate constant (K).

Key words: polyetheretherketone; polytetrafluoroethylene; degradation kinetics; apparent activation energy; reaction rate constant

聚醚醚酮(PEEK)是由 4,4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚在碱金属碳酸盐存在下以二苯砒作溶剂进行缩聚反应制得的一种新型半晶态芳香族热塑性工程塑料。其玻璃化转变温度为 143 °C, 熔点为 334 °C, 可能达到的最大结晶度约为 48%, 一般为 20%~30%, 在无定形状态下的密度为 1.265 g/cm³, 最大结晶度下的密度为 1.32 g/cm³[1-2]。聚四氟乙烯(PTFE)具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性、密封性、高润滑不黏性、电绝缘性和良好的抗老化性, 能在 -180~250 °C 的温度下长期工作。在 PEEK 中加入一定含量的 PTFE($w=16\%$), 材料的表面可形成明显的 PTFE 转移膜[3], 使材料的磨损方式由犁沟状磨损变为黏着转移磨损, 从而有效地改善其耐磨性。冯显灿[4]等研究纯 PEEK、PEEK-PTFE 复合材料和 PEEK-碳纤维(CF)-PTFE-石墨复合材料三者的摩擦学性能, 结果显示, 纯 PEEK 的摩擦系数和比磨损率最高, PEEK-PTFE 次之, PEEK-CF-PTFE-石墨最低。

赢创德固赛公司的 VESTAKEEP® 4000GFC30 是在基础等级产品 VESTAKEEP® 4000G 中加入聚四氟乙烯、石墨和碳纤维后的复合材料。23 °C 下, 其密度为 1.45 g/cm³, 熔点约为 340 °C, 1.8 MPa 下热变形温度达到 310 °C, UL94 阻燃等级达到 V-0, 体积电阻率达到 10⁷ Ω·cm。填充聚四氟乙烯、石墨和碳纤维后, PEEK 复合材料具有良好的自润滑作用, 23 °C 下, 负载 20 N 的滑动摩擦系数由原来的 0.41 降低到 0.25, 磨损量由原来的 10.48×10⁻⁶ mm³/Nm 降低到 0.52×10⁻⁶ mm³/Nm。

收稿日期: 2010-01-27

作者简介: 傅 宁(1982-), 女, 上海人, 硕士生, 研究方向: 高分子材料。E-mail: sally_fu@sjtu.edu.cn

曾汉民^[5]等比较了不同产地 PEEK 的热降解反应动力学,实验结果表明:英国产的 PEEK 在氮气气氛中的降解反应活化能为 607 kJ/mol,国产的 PEEK 降解活化能约为 304 kJ/mol。Naffakh 等^[6]在研究 PEEK 和热致液晶聚合物(TLCP)共聚复合材料在氧化气氛下的降解反应时,得到纯 PEEK 的降解反应活化能为 317.7 kJ/mol。Bhanu Nandan^[7]等在研究 PEEK 和聚醚砜(PES)共聚复合材料的降解反应时,得到纯 PEEK 的降解反应活化能为 557.6 kJ/mol。Abate^[8]等用 Kissinger 方法计算得到 PEEK 在氮气气氛中的降解反应活化能为 283 kJ/mol,在空气气氛中的降解反应活化能为 257 kJ/mol。

PEEK 作为重要的工程塑料,越来越受到人们的关注。PEEK 及其复合材料的热降解反应也已有很多报道,但是未见 PEEK 与 PTFE 共混的自润滑复合材料的热降解反应的研究。本文通过 Kissinger 方法和 Ozawa 方法,研究了降解过程中 PTFE 对 PEEK 反应活化能的影响,并比较了两种方法计算所得的反应活化能的差异。通过计算复合材料在室温(25 ℃)和降解终点温度(700 ℃)时的反应速率常数,进一步推测在整个降解反应过程中 PTFE 对于 PEEK 的降解动力学的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚醚醚酮:VESTAKEEP® 4000G,赢创德固赛公司;聚醚醚酮复合材料:VESTAKEEP® 4000G FC30,赢创德固赛公司。

1.2 实验仪器

热失重分析仪:TG 209 F1 型,德国耐驰(NETZSCH)公司。

1.3 测试

用热失重分析仪对材料进行热失重分析。反应均在氮气环境下进行,升温速率分别为 5、10、20、30 K/min。温度为 303~1 073 K。

2 结果与讨论

计算材料降解活化能(E_a)的方式主要有 3 种,它们分别是 Kissinger 法^[9]、Friedman 法^[10]和 Ozawa 法^[11]。Kissinger 法只能给出最大降解速率时的活化能,另外两种方法可以得到降解全过程的活化能。有研究表明^[12],3 种方法计算得到的聚碳酸酯(PC)的降解活化能基本接近,但是 Ozawa 法更能反映材料降解全过程的活化能变化。因此,本文选用了 Kissinger 法和 Ozawa 法。

TGA 实验结果如表 1 所示: T_{max} 为降解峰值温度, $T_{x\%}$ 是残重为 $x\%$ 时的温度。

表 1 PEEK 和 PEEK 复合材料的 TGA 数据

Table 1 TGA data of PEEK and PEEK composite materials

Sample	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	T_{max}/K	$T_{98\%}/\text{K}$	$T_{95\%}/\text{K}$	$T_{90\%}/\text{K}$	$T_{85\%}/\text{K}$	$T_{80\%}/\text{K}$	$T_{75\%}/\text{K}$
PEEK	5	835	802	816	825	830	834	838
	10	853	814	832	841	846	851	854
	20	865	837	849	857	862	866	869
	30	875	847	859	867	871	875	878
PEEK composite materials	5	840	804	820	830	836	841	845
	10	860	821	836	848	855	860	866
	20	870	833	847	859	866	869	874
	30	879	833	851	865	874	878	883

2.1 Kissinger 方法计算反应活化能

Kissinger 方法所用公式如下^[10]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} + \ln[n(1-\alpha_{\max})^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (1)$$

式中: β 是升温速率; T_{\max} 是降解峰值温度, 即最大失重速率时的温度; A 是指前因子; R 是理想气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; α 是转化率, 在此指失重百分数; α_{\max} 是降解峰值下的失重百分数; n 是反应级数。

根据表 1 数据, 将 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 对 $1/T_{\max}$ 作图 (如图 1 所示)。根据直线的斜率计算得到 PEEK 的 E_a 为 263 kJ/mol , 与 Abate^[9] 等的实验结果基本一致。PEEK 复合材料的 E_a 为 271 kJ/mol , 比 PEEK 高了 8 kJ/mol 。可见, PEEK 复合材料的热稳定性比 PEEK 好。

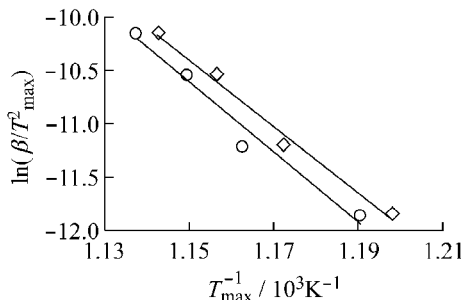


图 1 Kissinger 法作图所得结果

Fig. 1 Results obtained with Kissinger method

□—PEEK; ○—PEEK composite materials

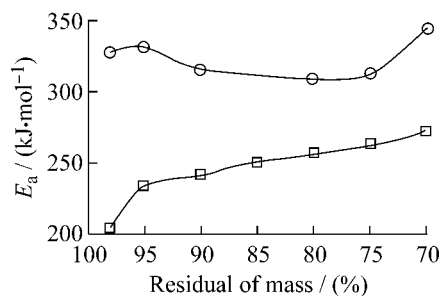


图 2 Ozawa 法计算所得结果

Fig. 2 Results obtained with Ozawa method

□—PEEK; ○—PEEK composite materials

2.2 Ozawa 方法计算反应活化能

Ozawa 方法所用公式如下^[12]:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T)} = -0.4567 \times \frac{E_a}{R} \quad (2)$$

式中: β 为升温速率; T 为温度; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

根据表 1 数据, 将 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 作图, 图 2 为根据斜率计算得到反应活化能 E_a 对失重百分数的曲线。

用 Ozawa 方法计算所得的 PEEK 的降解反应活化能的平均值为 245 kJ/mol ; PEEK 复合材料活化能的平均值为 322 kJ/mol 。由图 2 可以看出, PEEK 复合材料在降解的各个阶段, 反应活化能均比 PEEK 要高。PEEK 在降解过程中, 反应活化能逐渐增加。而 PEEK 复合材料在降解的前期 (失重 $75\% \sim 95\%$) 反应活化能基本不变, 中期 (失重小于 75%) 反应活化能才开始升高。

根据 Kissinger 方法和 Ozawa 方法计算得到的降解反应活化能基本一致。两种方法的区别在于相同失重百分数下, 对于不同升温速率的热失重数据的处理。这将可能导致 Kissinger 方法和 Ozawa 方法计算得到的活化能在一定范围内有所增加^[13-14]。

2.3 反应速率常数

按照 Kissinger 方法, 采用前面计算出的平均活化能, 根据公式求出动力学方程中的反应速率常数 K 中的指前因子 A :

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT_m) \quad (3)$$

$$A = \frac{\beta E_a \exp(E_a/RT_m)}{RT_m^2} \quad (4)$$

式中: β 为升温速率; T_m 为反应温度; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; E_a 为反应活化能。

根据公式 (3)、(4) 计算得 PEEK 及 PEEK 复合材料的指前因子以及反应速率常数如表 2 所示。

PEEK 的指前因子为 $6.16 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$, PEEK 复合材料的指前因子为 $1.53 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$, 后者约为前者的 2 倍。25 °C 下 PEEK 的降解反应速率常数为 $4.88 \times 10^{-31} \text{ min}^{-1}$, PEEK 复合材料的为 $4.81 \times 10^{-32} \text{ min}^{-1}$, 后者较前者小 1 个数量级。700 °C 下 PEEK 的降解反应速率常数为 468, PEEK 复合材料的反应速率常数为 434, 后者比前者略小。可见, PEEK 复合材料在整个降解反应过程中, 反应速率常数均小于 PEEK, 即其热稳定性均高于 PEEK。

表 2 PEEK 和 PEEK 复合材料的指前因子、反应速率常数
Table 2 Pre-exponential factor (A) and rate constant (K) of PEEK and PEEK composite materials

Sample	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	K/min^{-1}	
			25 °C	700 °C
PEEK	263	6.16×10^{15}	4.88×10^{-31}	468
PEEK composite materials	271	1.53×10^{16}	4.81×10^{-32}	434

3 结 论

- (1) 自润滑 PEEK 复合材料的降解初始温度(材料失重 98%时的温度)比 PEEK 的高。
- (2) 根据 Kissinger 法和 Ozawa 法计算得到的降解反应活化能基本一致。用 Kissinger 法计算的 PEEK 复合材料的降解活化能为 271 kJ/mol,高于 PEEK 的降解活化能(263 kJ/mol)。用 Ozawa 方法计算可得,在整个降解过程中,PEEK 复合材料的 E_a 均高于 PEEK 的。
- (3) PEEK 复合材料的指前因子高于 PEEK 的;反应速率常数小于 PEEK 的。PTFE 的加入增加了 PEEK 材料的热稳定性。

参考文献:

- [1] 徐兆瑜. 聚醚醚酮[J]. 四川化工与腐蚀控制,2003,6(2):39-44.
- [2] 田爱国,郭强. 聚醚醚酮及其复合材料的特性与应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2002,30(2):47-49.
- [3] 李学,王喜梅,张吉鲁,等. 聚四氟乙烯填充聚醚醚酮及其复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2000,28(4):1-3.
- [4] 冯显灿,张人信. 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料滑动磨擦转移膜的性能[J]. 材料研究学报,1999,13(6):645-649.
- [5] 杨晨,曾汉民. 聚醚醚酮热裂解反应动力学研究[J]. 宇航材料工艺,1992(6):1-3.
- [6] Naffakh M, Gómez M A, Marco C, *et al.* Kinetic analysis of thermo-oxidative degradation of PEEK/thermotropic liquid crystalline polymer blends[J]. Society of Plastics Engineers, 2006,46(2):129-138.
- [7] Bhanu Nandan, Kandpal L D, Mathur G N. Poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: Thermal degradation behaviour[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(1): 193-198.
- [8] Abate L, Pappalardo A, Recca A. Kinetic study of the degradation of a new aromatic polyethersulfone[J]. Polymer Engineering and Science, 2000,40(5):1114-1121.
- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957,29(11): 1702-1706.
- [10] Henry L Friedman. Kinetics and gaseous products of thermal decomposition of polymers[J]. Journal of Macromolecular Science. Part A. Pure and Applied Chemistry, 1967,1(1): 57-79.
- [11] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965,38(11): 1881-1886.
- [12] 蒋智杰,刘述梅,刘运春,等. 全氟丁基磺酸钾阻燃 PC 热分析动力学研究[J]. 塑料工业,2007,35(1):59-65.
- [13] Chen Yinghong, Wang Qi. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches *in situ* prepared in twin-screw extruder[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007,92(2): 280-291.
- [14] Chen Shuguo, Yu Haiyang, Ren Wentan, *et al.* Thermal degradation behavior of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR)/clay nanocomposite and HNBR/clay/carbon nanotubes nanocomposites[J]. Thermochimica Acta, 2009, 491(1-2):103-108.