

聚醚醚酮纤维研制

于建明 边栋材 周晓峰 贾景农

(天津纺织工学院)

【摘要】 本文采用国产聚醚醚酮(PEEK)原料研制PEEK纤维。系统研究了熔融纺丝温度、热甬道温度、牵伸工艺等对PEEK熔融可纺性和纤维物理机械性能的影响。结果表明,PEEK在高于370℃温度条件下具有良好的熔融可纺性;低热甬道温度使初生丝保留一定程度的大分子取向;190~250℃温度范围内牵伸所得的纤维具有良好的力学性能。

一、前 言

芳香聚合物聚醚醚酮(英文简称PEEK)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,它于七十年代末由英国ICI公司首先开发出来。

通过熔融挤出成形制得的PEEK纤维是一种结晶性纤维。由于PEEK是一种全芳香族聚合物,其熔点(335℃)和玻璃化转变温度(144℃)都很高,使PEEK纤维具有很多独特的性能,主要表现在:耐热,耐化学腐蚀、耐水、耐磨、抗蠕变和抗冲击等方面。有关PEEK纤维研制国外有很多文献报道^[1,2,3]。目前,用PEEK纤维织成的织物有以下用途:①干燥用织物;②加工用织物;③螺扣式传送带织物;④过滤筛织物;⑤高温气体过滤毡;⑥航空用复合材料织物。

本文选用国产的PEEK树脂研制纤维,较系统地研究了工艺条件对纤维性能的影响,为PEEK纤维国产化,奠定必要的理论和工艺方面的基础。

二、实验部分

1. 原料

选用吉林大学提供PEEK切片,特性粘度分别为0.79,0.80和0.89。

2. 熔融挤出和牵伸

熔融纺丝采用自制的小型柱塞式熔融挤出机,其中料筒、喷丝板和热甬道温度连续可调,喷丝板与料筒间选用两层250目金属过滤网。

初生丝牵伸在热空气箱内通过两辊牵伸实现,牵伸倍数和速度连续可调。

3. 纤维力学性能测试

选用国产Y361-3型单纱强力仪。测试条件为25℃,夹具长度10mm,拉伸速度100mm/min。每样品测试10次,取平均值。

4. 取向度测试

采用声速法测量声波在纤维中的声速值 C ,取自由挤出丝的声速值近似代替无规取向样品的声速值 C_0 ,声速取向因子 $f_s=1-(C_0/C)^2$ 。

5. 差热分析(DSC)

选用美国产的PERKIN-ELMER DSC-2C型差示扫描量热仪,测试条件:升温范围25~420℃,升温速率20℃/min,分别测试不同条件牵伸丝的DSC升温谱图。样品的DSC结晶度由 $\frac{\Delta H}{\Delta H^0} \times 100\%$ 计算,其中 ΔH 为样品的熔融热焓, ΔH^0 为完全结晶样品的熔融热焓,取文献值^[4]130J/g。

6. 宽角x射线衍射分析

在日本理学D/max-rA x-ray衍射仪上对样品进行宽角x射线衍射测定。

三、结果与讨论

1. 纺丝温度与熔融纺丝性能关系

分别选用特性粘度为0.80和0.89两种切片,喷丝板规格为6孔,0.5mm口径,长径比为3:1,在不同的纺丝温度下进行熔体挤出速度

* 该研究是国家“863”计划资助课题

与挤出压力关系的评价实验。由于自制的小型柱塞机中未配有压力传感装置,挤出过程中熔体压力由挤压柱塞杆电机的电流值(单位:安培)反映,其值与挤出压力成正比。实验结果见图1、2。

图1结果表明, $[\eta]=0.80$ 的 PEEK 树脂在低于 350°C 温度下,熔体粘度很大,而且随着挤出速度增加挤出压力急剧增加,表明此时熔体的流动性差并且带有较明显的粘弹性。从挤出初生丝的外观看,在 350°C 以下,表面比较粗糙。温度提高到 350°C 以上,挤出压力明显下降,表明此时 PEEK 已初步具备了熔融纺丝性能。在挤出速度一定条件下,挤出压力随着温度升高不断下降。当温度升到 370°C 以上时,挤出压力随挤出速度增加而上升的趋势变得平缓,表明此温度以上熔体流动性更佳。 $380\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,熔体粘度随着温度升高降低不明显,而且熔体挤出压力随着挤出速度增加而升高的趋势更加平缓,表明此时温度较适合 $[\eta]=0.80$ PEEK 的熔融纺丝。

图2结果表明,特性粘度 $[\eta]=0.89$ 的 PEEK 切片在 350°C 以下熔体粘度很大,不具备良好的流动性。随着温度升高挤出压力明显下降,当温度升到 370°C 以上时,挤出压力随着挤出速度增加而升高的趋势变得平缓,而且随着温度升高而下降的幅度也不明显,表明该粘度的 PEEK 也是在 370°C 以上才具有较好的熔体流动性。

图1和图2对比,在相同的温度和挤出速度条件下, $[\eta]=0.89$ 的料比 $[\eta]=0.80$ 的料挤出压力大,比较可知, $[\eta]=0.89$ 料在 410°C 温度下挤出压力与挤出速度关系曲线与 $[\eta]=0.80$ 料在 370°C 温度下曲线相当,表明 $[\eta]=0.89$ 料要获得 $[\eta]=0.80$ 料同样的熔体流动性,需较大幅度地升高温度。

2. 热甬道温度对初生纤维取向影响

选择特性粘度为 0.80 的 PEEK 切片,在以下的工艺条件下纺丝:6孔喷丝板, 0.5mm 口径,长径比 $3:1$,纺丝温度 385°C ,挤出速度

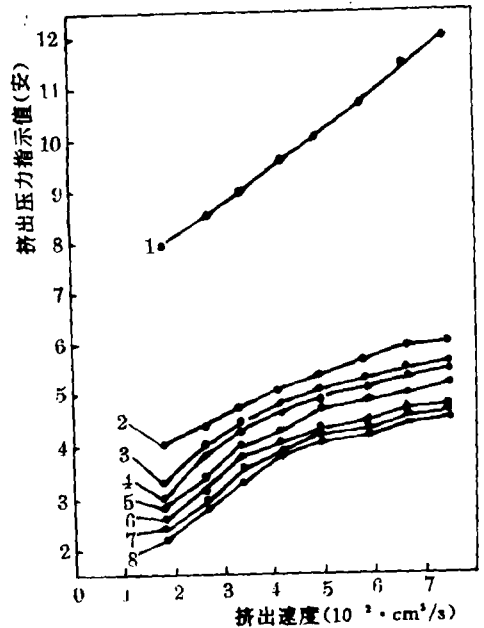


图1 $[\eta]=0.80$ PEEK 熔体挤出速度与挤出压力关系挤出温度($^{\circ}\text{C}$):
1-340;2-350;3-355;
4-360;5-370;6-380;
7-390;8-400。

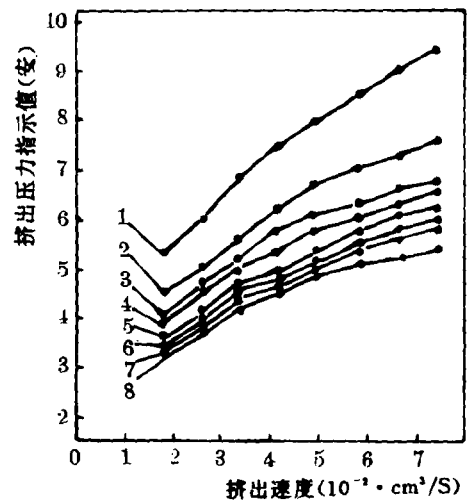


图2 $[\eta]=0.89$ PEEK 熔体挤出速度与挤出压力关系挤出温度($^{\circ}\text{C}$):
1-350;2-355;3-360;
4-365;5-370;6-390;
7-400;8-410。

0.028cm³/s,卷绕速度 50m/min。

在以上纺丝条件不变的情况下,变化热甬道温度,所得初生丝的取向性能见表1。表1结果表明,在热甬道温度高于180℃条件下,所得初生纤维声速取向因子 f_s 都等于零,表明此时初生丝基本都是没有取向的。热甬道温度低于160℃时,初生丝声速取向因子略大于零,而且随着热甬道温度降低, f_s 略有增加,表明在低于PEEK玻璃化转变温度(144℃)以下,初生丝能保持熔体从长径比较大的细喷丝孔挤出和初始拉伸过程中形成的大分子取向状态,而且热甬道温度越低,熔体大分子取向排列状态冻结较快,初生丝取向程度越明显。从理论上分析,初生丝无取向,状态原始,有利于具有良好的牵伸性能。因此,熔纺过程中宜选用高温热甬

道。

表1 热甬道温度对初生丝取向的影响

样品编号	热甬道温度(℃)	初生丝声速取向因子(f_s)
1	0	0.046
2	50	0.020
3	125	0.023
4	160	0.016
5	180	0
6	210	0
7	230	0

3. 牵伸工艺与纤维物性关系

选择特性粘度为0.79的PEEK切片,在如下工艺条件下纺制初生纤维:6孔喷丝板,0.5mm孔径,长径比3:1;纺丝温度380℃;供料速度0.028cm³/s;初生丝卷绕速度50m/min。

以上条件下所得初生纤维在不同的温度条件下进行热牵伸,所得牵伸丝的性能数据见表2。

表2 牵伸温度对牵伸倍数及纤维性能影响

编号	牵伸温度(℃)	最大牵伸倍数	声速取向因子(f_s)	110衍射峰方位角(φ)扫描谱图半高宽 $\varphi(^{\circ})$	DSC结晶度(%)	断裂强度(cN/dtex)	断裂伸长(%)
0	/	/	0.016	/	/	1.31	229.0
1	25	2.0	0.518	88.0	27.7	2.30	48.1
2	50	2.3	0.561	64.3	/	2.37	50.4
3	120	2.9	0.659	25.6	33.9	3.76	29.6
4	140	3.1	0.681	21.4	/	3.86	36.2
5	160	2.7	0.663	20.1	36.6	4.15	45.9
6	190	2.7	0.686	17.2	39.3	4.80	33.2
7	220	3.0	0.724	15.0	39.4	5.05	30.4
8	250	2.9	0.703	14.7	38.8	4.64	44.6

* 0号样为初生纤维

由于结晶性聚合物PEEK的玻璃化转变温度为144℃,因此本文所选的牵伸温度范围可分为T_g以下牵伸和T_g以上牵伸两部分。T_g以下牵伸属于强迫高弹形变,温度越接近T_g,形变越易实现。T_g以上牵伸时,链段可运动,大分子结晶形为开始表现,此时大分子链段在外力作用下的高弹形变和结晶化同时发生。表2和图3的数据表明,在T_g以下牵伸,PEEK初生丝的最大牵伸倍数随着牵伸温度升

高而增加,在接近T_g时达最大值。在T_g以上,由于160~180℃是PEEK大分子链段结晶速率最快的温度范围^[5],此时牵伸由于结晶化的结果,应力集中,纤维容易断裂,因而,最大牵伸倍数有所下降。牵伸温度继续升高到200℃以上,随着分子链段的束缚进一步减少,分子链结晶化的减弱,最大牵伸倍数又开始提高,并达到最佳水平。反映大分子取向度的声速取向因子 f_s 与牵伸倍数相关,它随牵伸温度变化的规律

与最大牵伸倍数随牵伸温度变化规律基本相同(见图3)。上述PEEK初生丝最大牵伸倍数随牵伸温度变化规律与文献^[6]中的研究结果相一致。

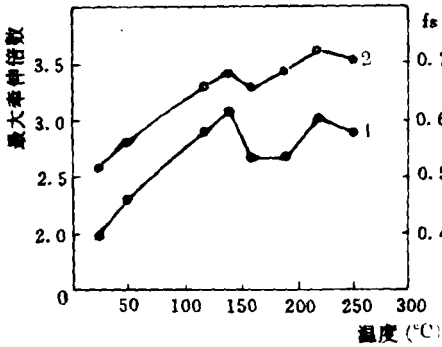


图3 最大牵伸倍数和取向随牵伸温度变化关系
1—最大牵伸倍数; 2— f_s 。

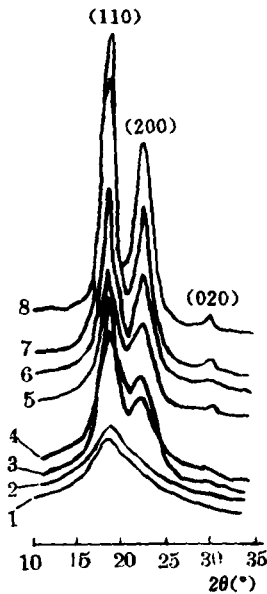


图4 x-射线赤道衍射图牵伸温度(°C):
1-25; 2-50; 3-120;
4-140; 5-160; 6-190;
7-220; 8-250。

表2中PEEK牵伸丝110晶面衍射峰方位角扫描图半高宽的宽度值随着牵伸温度提高明显下降,表明在采用最大牵伸倍数的条件下,PEEK牵伸丝的晶区取向随着牵伸温度提高单调增加。

表2中牵伸丝DSC结晶度数据表明,在实验的温度范围内,随着牵伸温度的升高牵伸丝的结晶度提高。图4是PEEK牵伸丝x射线赤道衍射图。当牵伸温度高于120°C时,在2θ分别为18.7°、22.6°、30.0°衍射角下出现对应(110)、(200)、(020)晶面的衍射峰^[7];而且当温度高于190°C时,晶区衍射峰强度明显增强。DSC结晶度数据和x射线赤道衍射图都表明,在最大牵伸倍数条件下牵伸,结晶度主要由牵伸温度决定,并随着牵伸温度提高结晶度单调增加

牵伸丝强度基本上随纤维取向程度提高而增大(见表2),其中190~250°C牵伸温度下,牵伸丝的力学性能最佳。因为此时牵伸丝的取向度和结晶度都较高,而断裂伸长基本上与牵伸倍数成反比。

四、结 论

1. 国产PEEK树脂具有良好的熔纺性能。
2. PEEK熔纺温度控制在370~410°C为宜。
3. 采用热空气加热方式牵伸初生丝,控制牵伸温度在190~250°C,所得牵伸丝具有较好的力学性能。
4. 低热甬道温度下所纺初生丝具有一定程度的分子取向。

参 考 资 料

[1] EP 202082 (1986)
 [2] JP 170513 (1987)
 [3] Shimizu, Jiro et al.《纤维学会志》,1987,Vol. 43, No. 10, 507-519.
 [4] Blundell, D. J. et al《Polymer》,1983,Vol. 24, 953.
 [5] Huy X. Nguyen et al;《Polymer》,1986,Vol. 27, 1400~1405.
 [6] Yutaka Ohkoshi et al;《纤维学会志》,1989,Vol. 45, No. 12, 509~515.
 [7] Toshio Kunugi et al;《Polymer》,1991,Vol. 32, No. 5, 808~813.