

Untersuchung von Glasübergang, Kristallisations- und Schmelzverhalten von PEEK-Folien mittels Temperaturmodulation

Liang Xu und Rong Wang, Applikationslabor Shanghai, und Dr. Stefan Schmölzer, Applikationslabor Selb

Einleitung

PEEK ist ein technischer Kunststoff, der zu den aromatischen Thermoplasten gehört und dessen Hauptkette aus sich wiederholenden Einheiten mit je einer Ketonbindung und zwei Etherbindungen besteht. PEEK besitzt eine hohe mechanische Festigkeit, ist flammhemmend, weist gute elektrische Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegen Hitze, Schlag, Säuren und Basen, Hydrolyse, Abrieb, Ermüdung, Strahlung usw. auf. Es kann als hochtemperaturbeständiges Struktur- und elektrisches Isoliermaterial verwendet werden, aber auch als Verstärkungsmaterial für Verbundwerkstoffe, wenn es mit Glas- oder Kohlenstofffasern kombiniert wird, und bietet vielzählige Anwendungsmöglichkeiten in der Luft- und Raumfahrt, in der Medizintechnik (als künstlicher Knochen zur Reparatur von Knochendefekten) und in weiteren Industriebereichen.

PEEK zeigt das typische Verhalten teilkristalliner Polymerwerkstoffe; seine Kristallinität und Kristallmorphologie werden stark durch die thermische Vorgeschichte während der Verarbeitung beeinflusst, was sich wiederum z.B. auf seine mechanischen oder optischen Eigenschaften auswirkt. Die Untersuchung des Kristallisations- und Schmelzprozesses von PEEK ist daher in der Praxis von großer Bedeutung.

Temperaturmodulierte DSC (TM-DSC)

Die TM-DSC ist eine Erweiterung der traditionellen Methode der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC). Bei dieser Technik wird der linearen Temperrampe eine sinusförmige Temperaturänderung überlagert, was zu einer entsprechend oszillierenden Wärmestromkurve der Probe führt. Diese oszillierende Wärmeflusskurve wird dann in zwei weitere Kurven separiert, die reversierende und die nicht-reversierende Wärmestromkurve. Thermische Effekte, die mit einer Änderung der Wärmekapazität des Materials verbunden sind, sind in der

reversierenden Kurve sichtbar, wie der Glasübergang, die Curie-Umwandlung, Phasenübergänge 2. Ordnung und die Änderung der Wärmekapazität vor und nach Reaktionen. Kinetische Effekte, deren Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Umsatzrate, jedoch nicht von der Heizrate abhängt, wie z.B. Kaltkristallisation, Cross Crystallization, Aushärtung usw., sind dagegen in der nicht-reversierenden Kurve zu sehen. Für Polymere wird üblicherweise die temperaturmodulierte DSC verwendet, um den Glasübergang von überlagerten thermischen Effekten wie Enthalpie-Relaxation, Vernetzung und Lösungsmittelverdampfung zu trennen. Dies ermöglicht eine genauere Bestimmung der Glasübergangstemperatur.

Die Anwendung der TM-DSC bei Schmelz- und Kristallisationsvorgängen ist jedoch komplex und auch umstritten. Es hat sich gezeigt, dass sich der Schmelzeffekt nicht allein in reversible und nicht-reversible Effekte trennen lässt und dass das Ergebnis je nach Messparameter variiert. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Schmelzen kein reiner Wärmekapazitäts- oder kinetischer Effekt ist. Veröffentlichungen haben jedoch gezeigt, dass die dynamische Differenz-Kalorimetrie in diesem Forschungsbereich dennoch nützlich sein kann; beispielsweise wird in der nicht-reversierenden Kurve oft ein weiterer exothermer Peak beobachtet, der häufig auf die Rekristallisation einer sekundären kristallinen Phase zurückzuführen ist. Diese sekundären Kristalle schmelzen bei niedrigeren Temperaturen, und die freien Polymerketten lagern sich anschließend an der Oberfläche der primären Kristallkörner an, wo sie rekristallisieren und Wärme freisetzen.

Anmerkung

Sekundärer Kristall: in der Regel mit kleinen Körnern, relativ unvollkommener Gitterstruktur und ungeordneter Molekülkettenanordnung, relativ niedriger Schmelztemperatur.

APPLICATIONNOTE Untersuchung von Glasübergang, Kristallisations und Schmelzverhalten von PEEK-Folien mittels Temperaturmodulation

Primärer Kristall: für gewöhnlich mit dickeren Schichten, eine vollständigere Kristallstruktur, gut angeordnete Molekulketten und höhere Schmelztemperatur.

In dieser Application Note wurde die TM-DSC zur Untersuchung des Glasübergangs, der Kaltkristallisation und der Schmelz-, Rekristallisations- und Wiederaufschmelzprozesse von PEEK-Folienproben eingesetzt.

Messbedingungen

Zur Probenvorbereitung wurden aus der Folie mit einem Stanzgerät mehrere kleine Folienscheiben (in Summe ca. 5 mg) ausgestanzt, aufeinander gestapelt und in einen *Concavus*® Al-Tiegel platziert (Abbildung 1). Der Tiegel wurde mit einem Einsatzdeckel verschlossen (der Einsatzdeckel ist ein Tiegeldruck, der die lose Folie bzw. die Folienschichten fest andrückt, um den Wärmekontakt zu verbessern). Die Prüfatmosfera war N₂ (50 ml/min).

Messergebnisse

Die Messung wurde in zwei Segmente unterteilt:

1. Segment: unter 210 °C, Glasübergang und Kaltkristallisation
2. Segment: über 210 °C, Schmelzen, Rekristallisation und erneutes Schmelzen.



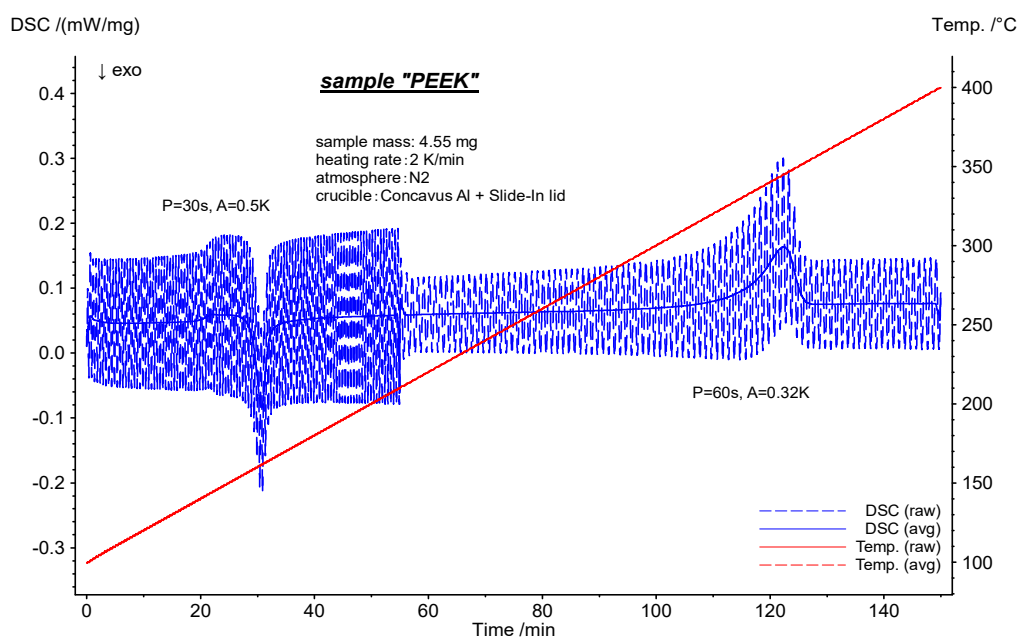
1 Probenvorbereitung

Für die beiden Segmente wurden unterschiedliche Modulationsparameter verwendet, um bessere Ergebnisse zu erzielen:

Parameter Segment 1: Aufheizen von 100 °C auf 210 °C mit 2 K/min, Dauer: 30 s, Amplitude: 0,5 K

Parameter Segment 2: Aufheizen von 210 °C auf 400 °C mit 2 K/min, Dauer: 60 s, Amplitude: 0,32 K.

Die TM-DSC-Rohsignale sind in Abbildung 2 dargestellt.



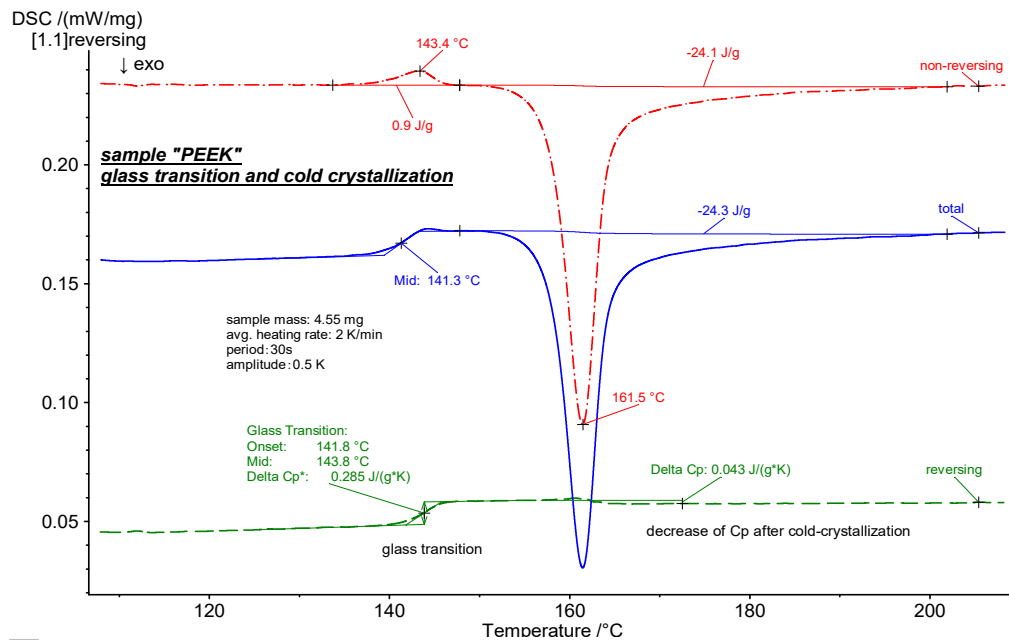
2 DSC-Rohsignale der TM-DSC-Messung an der PEEK-Probe

APPLICATIONNOTE Untersuchung von Glasübergang, Kristallisations und Schmelzverhalten von PEEK-Folien mittels Temperaturmodulation

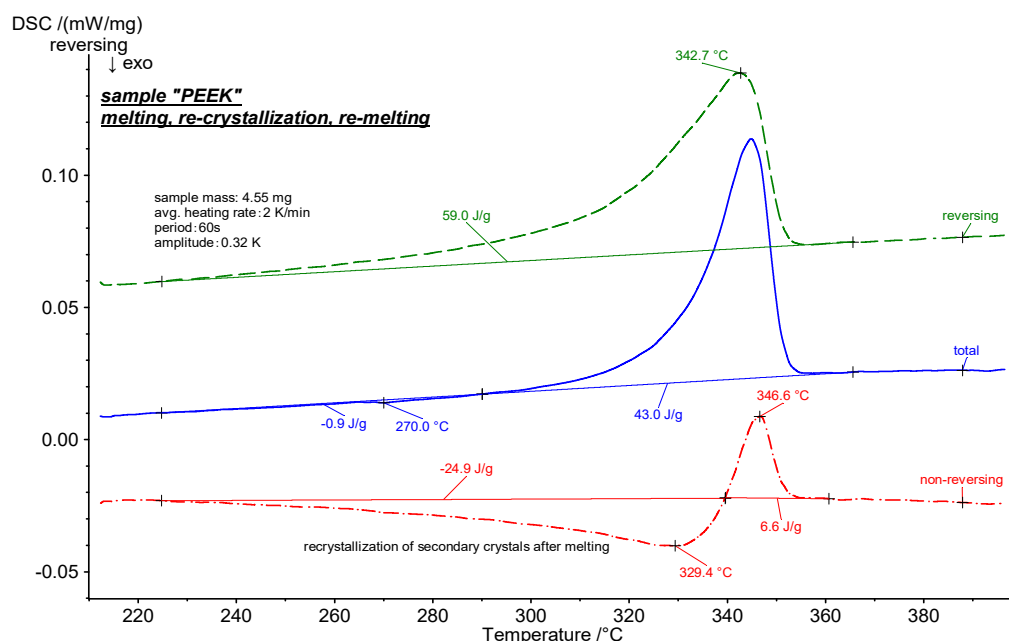
Die Ergebnisse für den Glasübergang und die Kaltkristallisation sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Der Relaxationspeak (Peak 143,4 °C) und der Kaltkristallisationspeak (Peak 161,5 °C) sind in der non-reversing DSC-Kurve (rot) dargestellt. Der Glasübergang (T_g 143,8 °C (Mitteltemperatur)) zeigt sich in der reversing DSC-Kurve (grün). Die reversing DSC-Kurve weist auch einen leichten Abfall (0,043 J/g*K) der spezifischen Wärmekapazität während

der Kaltkristallisation auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nach der Kaltkristallisation mehr Molekülketten an den kristallinen Bereich gebunden sind, so dass die Schwingungsfreiheit der Ketten und somit auch die spezifische Wärmekapazität abnimmt.

Die Ergebnisse für das Schmelzen, die Rekristallisation und das erneute Schmelzen sind in Abb. 4 dargestellt.



3 TM-DSC-Ergebnisse für den Glasübergang und die Kaltkristallisation für die PEEK-Probe



4 TM-DSC-Ergebnisse für das Schmelzen, der Kristallisation und Rekristallisation für die PEEK-Probe

APPLICATIONNOTE Untersuchung von Glasübergang, Kristallisations und Schmelzverhalten von PEEK-Folien mittels Temperaturmodulation

Die Mittelwertskurve (engl. total DSC curve, blau), die einer konventionellen DSC-Kurve entspricht, zeigt nur einen großen endothermen (Peak 344,9 °C) und einen kleineren exothermen Peak (Peaktemperatur 270 °C). Weitere Informationen erhält man nur, wenn man die die reversing DSC-Kurve (grüne Kurve) und die non-reversing DSC-Kurve (rot) betrachtet. In der reversing DSC-Kurve (grün) ist ein breiter endothermer Effekt (342,7 °C (Peaktemperatur)) zu erkennen, der das Schmelzen der Sekundärkristalle, das erneute Schmelzen nach der Rekristallisation der Sekundärkristalle und das Schmelzen der Primärkristalle umfasst [1]. Der endotherme Peak (346,6 °C) in der non-reversing DSC-Kurve (rot) entspricht dem Schmelzen eines Teils der Primärkristalle [1]. Der exotherme Peak (Peak 329,2 °C) in der non-reversing DSC-Kurve (rot) ist der Rekristallisation nach dem Schmelzen der unvollständigen Sekundärkristalle zuzuordnen [1]. Die Wärmestromsignale des endothermen Schmelzeffekts und des exothermen Rekristallisationseffekts überlappen sich teilweise, so dass die Fläche jedes Peaks kleiner als der tatsächliche Wert sein kann.

Fazit

Mit der TM-DSC-Methode war es möglich, reversing und non-reversing thermische Effekte voneinander zu trennen. Für die PEEK-Probe konnten dadurch mehr Informationen über das Schmelzen, die Kristallisation und das erneute Schmelzen erhalten werden.

Quellen

[1]. Temperature-modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms, Polymer 41 (2000) 1099- 1108