

# Kristallisation eines hochleistungsfähigen, teilkristallinen Polymers: PEEK

Claire Strasser und Senol Gezgin

## Einleitung

Im geschmolzenen Zustand befinden sich die Polymerketten eines teilkristallinen Polymers in einem ungeordneten Zustand. Während der Abkühlung ordnen sich einige Polymerketten neu, bilden geordnete Bereiche und kristallisieren. Neben dieser kristallinen Phase enthält ein teilkristallines Polymer auch eine amorphe Phase ohne geordnete Molekularstruktur (siehe Abb. 1). Beim Abkühlen kristallisiert diese Phase nicht aus, sondern geht von einem weichen in einen harten, spröden Zustand über. Dieser Übergang wird als Glasübergang bezeichnet.

Kristallisation und Glasübergang von Polymeren lassen sich mit unterschiedlichen Methoden charakterisieren und liefern eine Vielzahl an Informationen.

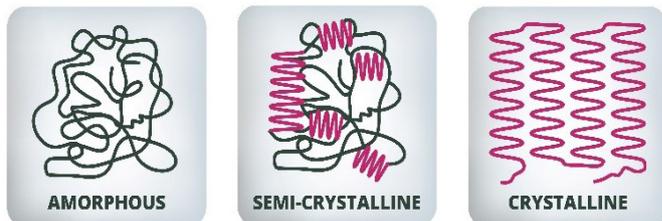
Eine typische Methode thermische Übergänge zu analysieren, ist die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC). Sie liefert Informationen über den Glasübergang, Phasenumwandlungen wie Kristallisation/Schmelzen oder

fest-fest-Phasenübergänge und Kristallinitätsgrad usw. Die Anwenderfreundlichkeit und die Möglichkeit zur Automatisierung von Messschritten, wie von NETZSCH entwickelt, haben es zu einem beliebten und weit verbreiteten Verfahren gemacht.

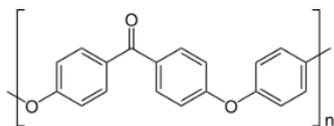
Kristallisation und Glasübergang haben erheblichen Einfluss auf die Viskosität und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften eines Produkts. Eine weitere Methode zur Bestimmung dieser Parameter bietet daher die Rheologie. Eine Messung mittels Rotationsrheometer liefert Informationen über die rheologischen Änderungen, die bei der Abkühlung eines teilkristallinen Polymers aus der Schmelze in den glasartigen Zustand auftreten.

## DSC 303 Caliris®: Kristallisationsverhalten

Im Folgenden wird das Abkühlverhalten von Polyetheretherketon (PEEK, siehe chemische Struktur in Abb. 2) mit der DSC 300 Caliris® und dem Rotationsrheometer Kinexus bestimmt.



- 1 Ein teilkristallines Polymer besteht aus einer ungeordneten, amorphen Phase und einem geordneten, kristallinen Bereich.



- 2 Chemische Struktur von PEEK (Polyetheretherketon); Quelle: polysciences.com

## Messparameter

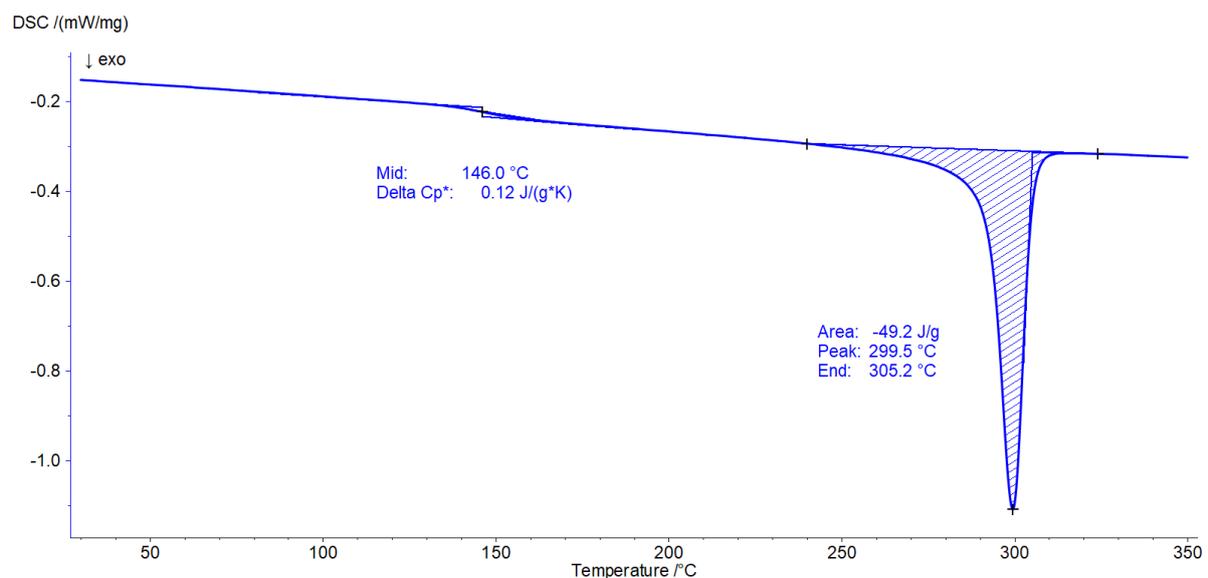
Die PEEK-Probe wurde über die Schmelztemperatur aufgeheizt. Nach einer isothermen Phase wurde das Polymer mit einer geregelten Abkühlrate abgekühlt. Es wurden die Standardabkühlraten der jeweiligen Methode angewandt, d.h., 10 K/min für die DSC 300 *Caliris*<sup>®</sup> und 2 K/min für das Rotationsrheometer Kinexus. In Tabelle 2 sind die Messbedingungen zusammengefasst.

## DSC 303 *Caliris*<sup>®</sup>: Kristallisationsverhalten

Abbildung 3 zeigt die Messkurve der DSC-Messung an PEEK während des Kühlsegments. Der bei 305 °C (Endset-Temperatur) einsetzende exotherme Peak ist auf die Kristallisation von PEEK zurückzuführen. Die Stufe bei einer Midpoint-Temperatur von 146 °C stellt den Glasübergang dar.

**Tabelle 1** Messparameter

Gerät	DSC 300 <i>Caliris</i> <sup>®</sup>	Kinexus HTC Prime
Tiegel	<i>Concavus</i> (Aluminium)	-
Probeneinwaage	9,80 mg	-
Temperaturprogramm	370 °C bis 30 °C	400 °C bis 40 °C
Abkühlrate	10 K/min	2 K/min
Atmosphäre	Stickstoff (40 ml/min)	Stickstoff (1 l/min)
Geometrie	-	PP8 (Platte-Platte, Durchmesser: 8 mm)
Messspalt	-	1 mm
Scherverformung	-	innerhalb des linear-viskoelastischen Bereich (LVB)
Frequenz	-	1 Hz



**3** Abkühlkurve der DSC-Messung an PEEK von 350 °C auf Raumtemperatur

## APPLICATIONNOTE Kristallisation eines hochleistungsfähigen, teilkristallinen Polymers: PEEK

### Rotationsrheometer Kinexus: Steifigkeit

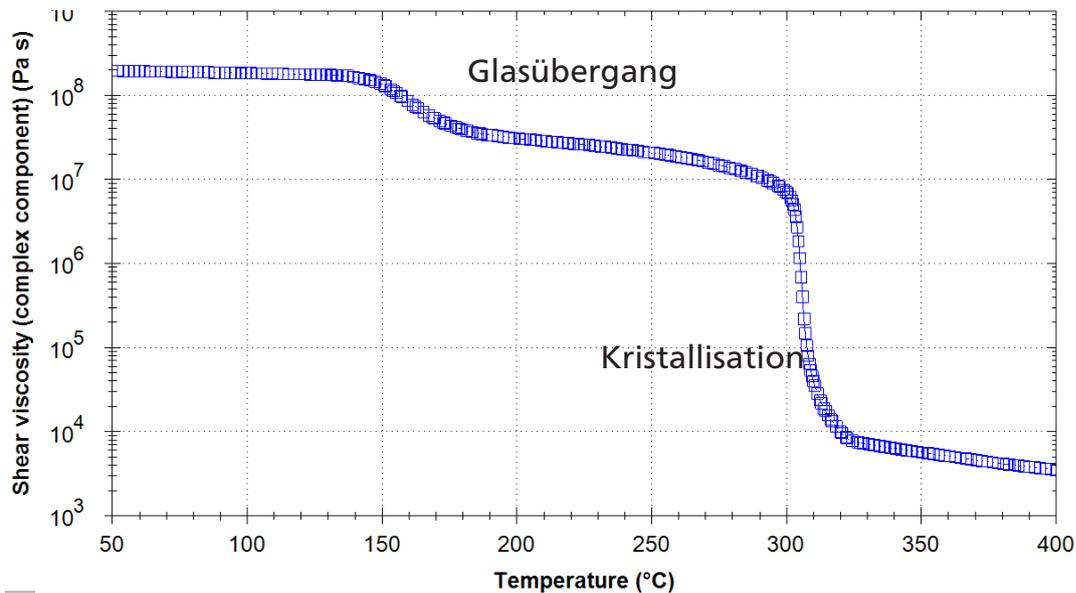
In Abbildungen 4 und 5 sind die typischen Kurven, die sich aus dem an PEEK durchgeführten Temperatursweep ergeben, dargestellt.

#### Der Schmelzzustand

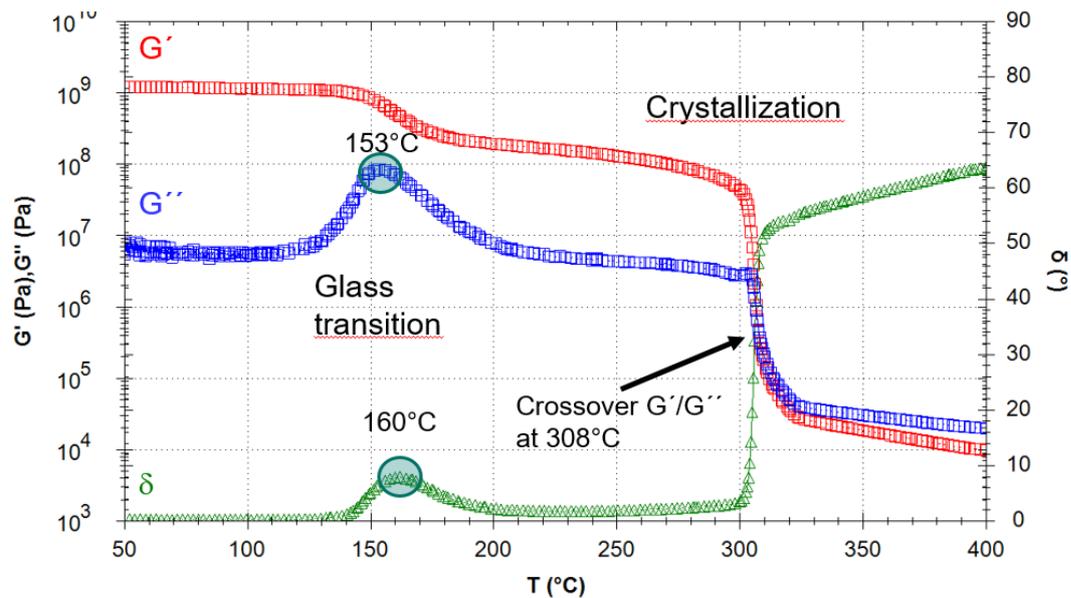
Vorausgesetzt, dass keine Reaktion auftritt, steigt die komplexe Scherviskosität mit abnehmender Temperatur an (Abbildung 4). Dies ist der erwartete Einfluss der Temperatur auf die Steifigkeit, wenn kein physikalischer oder

chemischer Prozess stattfindet, da die Mobilität der Polymerketten während der Aufheizung zunimmt.

Der Schmelzzustand ist auch durch die Dominanz von  $G''$  über  $G'$  gekennzeichnet (Abbildung 5). Das heißt, die "flüssigkeitsähnlichen" Eigenschaften haben mehr Einfluss auf das Deformationsverhalten von PEEK als die "feststoffähnlichen" Eigenschaften. Das Polymer fließt für die Zeitskala der angewandten Frequenz, auch wenn es immer noch starke elastische Eigenschaften aufweist (der Wert des Phasenwinkels ist näher bei  $45^\circ$  als  $90^\circ$ ).



4 Komplexe Scherviskosität von PEEK während der Abkühlung



5 Elastischer (rot) und viskoser (blau) Schubmodul, Phasenwinkel (grün) von PEEK während der Abkühlung

## APPLICATIONNOTE Kristallisation eines hochleistungsfähigen, teilkristallinen Polymers: PEEK

### Auftreten von Kristallisation

Bei 325 °C steigt die komplexe Scherviskositätskurve von 7,7E+03 Pa·s bei 325 °C auf 9,0E+06 Pa·s bei 295 °C an (Abbildung 4). Ein Anstieg um mehr als 3 Dekaden in nur 30 °C! Dieser signifikante Anstieg ist typisch für die Kristallisation eines kristallinen oder teilkristallinen Polymers.

Der Prozess wirkt sich auch beträchtlich auf den elastischen ( $G'$ ) und viskosen ( $G''$ ) Schubmodul aus (Abbildung 5). Beide Kurven steigen während der Abkühlung an und zeigen einen Übergang bei 308 °C. Die amorphe Phase befindet sich in einem gummiartigen Zustand, der durch das Plateau zwischen Kristallisation und Glasübergang angezeigt wird. Die zur amorphen Phase gehörenden Polymerketten können sich noch frei bewegen, während die kristalline Phase dem Produkt eine starre Struktur verleiht.

Je höher der Kristallinitätsgrad, desto höher ist der Wert des elastischen Schubmoduls. Der Phasenwinkel liegt bei 2° bis 3°, so dass sich das Polymer nun einem perfekten elastischen Festkörper annähert.

### Glasübergang

Der Glasübergang wird beim weiteren Abkühlen erreicht. Die Steifigkeit steigt weiter an, jedoch nicht so signifikant wie während der Kristallisation (3,0E+07 Pa·s bei 200 °C bis 1,6E+08 Pa·s bei 140 °C (Abbildung 4).

Während die Glasumwandlungstemperatur in der Regel anhand der Peaktemperatur ausgewertet wird, die typisch für die Kurven von  $G''$  und  $\delta$  (Abbildung 5) ist, ist die Abkühlung unterhalb des Glasübergangs mit einem Anstieg der  $G'$ -Kurve verbunden. Bei Temperaturen unterhalb der Glasumwandlungstemperatur nimmt der Phasenwinkel wieder zu und ist nahe 0. Das Polymer befindet sich in einem glasartigen, steifen Zustand.

### Fazit

Dieses Applikationsbeispiel zeigt, wie sich die Methoden DSC und Rotationsrheologie ergänzen. Beide Methoden liefern unterschiedliche Informationen, die die Kristallisation und den Glasübergang von teilkristallinen Polymeren beschreiben und so einen umfassenden Einblick in das Materialverhalten während des Aufheizens und Abkühlens geben. Die typischen detektierten Effekte sind in Tabelle 2a und 2b zusammengefasst.

**Tabelle 2a** Typische Effekte während der Kristallisation und des Glasübergangs eines teilkristallinen Polymers, gemessen mit der DSC 300

	Typischer Effekt	Auswertung des Effekts	Information
Kristallisation	Exothermer Peak	Endset	Beginn der Kristallisation <sup>1</sup>
		Peakmaximum	Kristallisationstemperatur
		Peakenthalpie	bezogen auf den Kristallinitätsgrad (normal: Auswertung während der Aufheizung)
Glasübergang	Wärmekapazitätsstufe	Onset/Endset	Beginn/Ende <sup>2</sup> Glasübergang
		Midpoint	Glasumwandlungstemperatur <sup>2</sup>
		Höhe	Amorpher Anteil

<sup>1</sup> gemäß DIN ISO 11357-5:2014

<sup>2</sup> gemäß DIN ISO 11357-2:2014

## APPLICATIONNOTE Kristallisation eines hochleistungsfähigen, teilkristallinen Polymers: PEEK

**Tabelle 2b** Typische Effekte, gemessen während der Kristallisation und des Glasübergangs eines teilkristallinen Polymers mit dem Rotationsrheometer Kinexus

	Komplexe Scherviskosität	Elastischer Schubmodul $G'$	Viskoser Schubmodul $G''$	Phasenwinkel $\delta$
Vor der Kristallisation (Schmelzzustand)	Temperaturabhängigkeit der Steifigkeit im flüssigen Zustand. Kein Effekt	$G' < G''$ Die "flüssigkeitsähnlichen" Eigenschaften dominieren, das Polymer fließt		$>45^\circ$ : Je kleiner der Wert, desto elastischer ist das geschmolzene Polymer.
Kristallisationsvorgang	Starker Anstieg (mehr als 3 mal aufgrund $T_g$ ). Kristallisationsbeginn/ende		Anstieg	Abnahme von $\delta > 45^\circ$ bis $\delta < 45^\circ$
Kristallisations-temperatur	Midpoint		Übergang $G'/G''$	$\delta = 45^\circ$
Zwischen $T_c$ und $T_g$ : gummiartiges Plateau	Temperaturabhängigkeit der Steifigkeit im gummiartigen Plateau. Kein Effekt.		$G' > G''$ Die "festkörperähnlichen" Eigenschaften dominieren, die kristalline Phase verleiht dem Polymer eine Struktur, kein Fließen.	$\delta < 45^\circ$ Je niedriger $\delta$ , desto steifer ist die Probe
Glasübergang	Anstieg	Anstieg	Peak: Glasumwandlungs-temperatur	Peak: Glasumwandlungstemperatur
Nach $T_g$ : Festkörperzustand	Temperaturabhängigkeit der Steifigkeit vom Festkörperzustand	-	-	Minimaler Wert von $\delta$