

CF/PEEK热塑性复合材料结晶行为表征及分析

孙小巍 李文静 刘凯 刘振东 张志俊 孟波 王泽卉

Crystallization behavior characterization and analysis of CF/PEEK thermoplastic composites

SUN Xiaowei, LI Wenjing, LIU Kai, LIU Zhendong, ZHANG Zhijun, MENG Bo, WANG Zehui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

木粉/低熔点尼龙6复合材料的非等温结晶动力学

Non-isothermal crystallization kinetics of wood powder/low melting point polyamide 6 composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2218–2223 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.002>

特高压气体绝缘金属封闭开关设备用 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的非等温固化动力学及蠕变性能

Non-isothermal curing kinetics and creep behavior of Al_2O_3 /epoxy composites for extra-high voltage gas insulated switchgear

复合材料学报. 2020, 37(3): 562–572 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190625.002>

滑石粉对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料结晶行为及泡孔结构的影响

Influence of talc on crystallization behavior and cellular structure of microcellular foamed wood flour/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(8): 1636–1644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161123.002>

基于相移光纤光栅传感器的碳纤维增强树脂复合材料基体裂纹超声探伤

Ultrasonic damage detection of matrix cracks in carbon fiber reinforced polymer composites using phase-shifted fiber Bragg grating sensor

复合材料学报. 2020, 37(1): 113–120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190403.001>

热处理对碳纤维/聚酰胺6复合材料界面结晶及力学性能的影响

Effects of heat treatments on the interfacial crystallization and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 815–822 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170602.001>

碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性

Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly (lactic acid) composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1402–1406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

CF/PEEK 热塑性复合材料结晶行为表征及分析



分享本文

孙小巍¹, 李文静^{1,2}, 刘凯^{*2,3}, 刘振东^{*2,3}, 张志俊^{2,3}, 孟波^{1,2}, 王泽卉^{2,4}

(1. 沈阳建筑大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110168; 2. 北京理工大学唐山研究院, 唐山 063000; 3. 北京理工大学 宇航学院, 北京 100081; 4. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 为了深入了解热塑性复合材料在非等温热成型工艺下的晶体结构和组织演变规律, 优化成型工艺参数并提高热塑性复合材料结构成型质量及其热学、力学性能, 本文研究了碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 热塑性复合材料在不同降温速率下的结晶行为。开展了不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料的 DSC 测试实验。基于 Avrami 方程、Ozawa 方程和 Mo 方程描述了 CF/PEEK 复合材料的非等温结晶行为, 计算了非等温结晶活化能并建立了结晶度演化动力学模型。此外, 本文还使用光纤布拉格光栅 (FBG) 对 CF/PEEK 复合材料融凝过程进行了原位检测, 结合结晶度演化模型分析了聚合物基体融凝过程中的应变变化机制。结果表明, CF/PEEK 复合材料结晶度随冷却速率的增大而减小, 对应的结晶时间也同样减少。经验证, 本文建立的结晶度演化动力学模型能够有效分析任意冷却速率下 CF/PEEK 复合材料的结晶度演化过程, 可以结合 FBG 应变检测分析 CF/PEEK 热塑性复合材料融凝过程中基体相变对特征应变的影响。

关键词: CF/PEEK 复合材料; 非等温结晶行为; 结晶动力学; 光纤光栅传感技术; 原位检测

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)09-4981-12

Crystallization behavior characterization and analysis of CF/PEEK thermoplastic composites

SUN Xiaowei¹, LI Wenjing^{1,2}, LIU Kai^{*2,3}, LIU Zhendong^{*2,3}, ZHANG Zhijun^{2,3}, MENG Bo^{1,2}, WANG Zehui^{2,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Tangshan Research Institute, Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China; 3. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 4. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: To gain a comprehensive understanding of the non-isothermal crystallization behavior of carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composites, optimize process parameters, and enhance the structural forming quality and thermal and mechanical properties of thermoplastic composites, this study investigated the crystallization behavior of CF/PEEK thermoplastic composite materials under different cooling rates. Through conducting differential scanning calorimetry (DSC) experiments on CF/PEEK composite materials at various cooling rates, the non-isothermal crystallization behavior of CF/PEEK composite materials was analyzed using the Avrami, Ozawa, and Mo equations. The activation energy of non-isothermal crystallization was determined, and the crystallization kinetics model was developed. In addition, in-situ detection of the CF/PEEK composite material melting/

收稿日期: 2024-01-23; 修回日期: 2024-03-28; 录用日期: 2024-04-14; 网络首发时间: 2024-04-22 14:32:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.001>

基金项目: 重点实验室基金一般项目 (6142906220101)

Key Laboratory Fund General Projects (6142906220101)

通信作者: 刘凯, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料工艺力学 E-mail: liukai0704@bit.edu.cn;

刘振东, 博士, 博士后, 研究方向为热固性复合材料固化变形分析与控制方法 E-mail: lzdidi@bit.edu.cn

引用格式: 孙小巍, 李文静, 刘凯, 等. CF/PEEK 热塑性复合材料结晶行为表征及分析 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(9): 4981-4992.

SUN Xiaowei, LI Wenjing, LIU Kai, et al. Crystallization behavior characterization and analysis of CF/PEEK thermoplastic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(9): 4981-4992(in Chinese).

crystallization process was carried out using fiber Bragg grating (FBG), and the strain variation mechanism during the polymer matrix melting/crystallization process was analyzed in conjunction with the crystallization kinetics model. The results indicate that the crystallinity of CF/PEEK composite materials decreases with increasing cooling rate, accompanied by a decrease in the corresponding crystallization time. It has been demonstrated that the established crystallinity crystallization kinetic model in this study effectively analyzes the crystallization process of CF/PEEK composite materials under different cooling rate. Additionally, it can be combined with fiber Bragg grating strain detection to analyze the influence of matrix phase transition on characteristic strain during the melting/crystallization process of CF/PEEK thermo-plastic composites.

Keywords: CF/PEEK composites; non-isothermal crystallization behavior; crystallization kinetics; fiber Bragg grating sensing technology; in-situ detection

以碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料为代表性的高性能热塑性复合材料相比热固性环氧复合材料在耐温性、抗冲击性、可回收性、制造效率、可焊接性等方面具有突出优势^[1]。在航空航天、船舶、建筑、汽车、生物工程、医疗和电子等领域具有应用价值。热塑性复合材料成型过程中往往经历复杂的热历史过程,不同的工艺参数下热塑性复合材料成型后具有不同的结晶度及结晶形貌,进而对复合材料的力学及热物理性能产生重要影响。因此探究 CF/PEEK 热塑性复合材料的结晶行为,开展 CF/PEEK 结晶动力学研究,对于调控热塑性复合材料聚集态结构,提高材料综合力学性能具有重要意义。

目前,热塑性复合材料结晶行为主要采用差示扫描量热法 (DSC) 实验方法进行定量表征,结合结晶动力学模型对材料结晶特性进行分析。Dai 等^[2]采用 DSC 测试了不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料结晶过程中的热焓变化过程,并运用 Avrami 方程对材料的结晶行为进行了分析。Gao 和 Kim^[1,3]比较了 CF/PEEK 复合材料在不同冷却速率下的宏观和微观性能,认为材料的结晶度、结晶行为、结晶形态和界面结合强度主要受冷却速率控制。Ma 等^[4]研究连续 CF/PEEK 复合材料的工艺、结晶和性能之间的关系。Jin 等^[5]利用 DSC 方法、瞬时 DSC、光学显微镜等工具研究 PEEK 的晶体结构和形貌。Tierney 等^[6]使用结晶和熔融动力学模型来预测 CF/PEEK 复合材料在高升降温速率下的结晶和熔融过程及结构成型后的结晶度,并利用实验中获得的实际热数据,进行了单层实验来验证模型。Regis 等^[7]采用 DSC 对两种不同纤维类型的 CF/PEEK 进行了非等温结晶研究,并且利用结晶动力学方程探究不同纤维类型下的 PEEK 基复合材料结晶行为。上述研究表明,DSC 实验方法及结晶动力学理论模型分析方法是研究

CF/PEEK 复合材料结晶行为的可靠研究手段。但 DSC 实验所测结果不是真实工艺条件下的材料结晶行为数据,当下还缺乏热塑性复合材料结晶过程的原位表征研究。

光纤布拉格光栅 (FBG) 传感器是重要的原位检测技术,在热固性复合材料固化过程原位检测中已经得到应用。Robert 等^[8]采用 FBG 传感器和热电偶对热固性材料的不同固化实验进行了监测,以评估固化引起的应变。Colpo 等^[9]将长径 FBG 引入环氧树脂单纤维圆柱形试样中,使用光学低相干反射仪研究了纤维在聚合过程中由于环氧树脂收缩而产生的应变响应。Marin 等^[10]使用叠加的长周期光栅 (LPG) 和 FBG 传感器对玻璃纤维/环氧树脂复合材料制造过程的检测,分析固化热循环和诱导残余应变。近几年,少量的学者也开展了热塑性复合材料固结过程的 FBG 原位检测研究。Tsukada 等^[11]研究了不同的冷却速率对 CF/聚苯硫醚 (PPS) 单向层合板残余应变的影响,使用嵌入式 FBG 传感器进行了过程监控测试。Takeda 等^[12]将 FBG 传感器嵌入到 CF/PPS 层压板中,以演示对 I 型碳纤维增强热塑性复合材料冲压成形的检测。Sorensen 等^[13]使用 FBG 传感器测量碳纤维牌号 (AS4)/PPS 复合材料固结过程中的残余应变发展。林帆^[14]对特种光栅的特性进行了研究,并将其应用于热塑性复合材料成型过程的检测研究中。目前仍缺少 CF/PEEK 材料体系的固结过程的原位检测及结晶行为分析研究。

本文针对 CF/PEEK 热塑性复合材料体系开展 DSC 测试表征,分别运用 Avrami 方程、Ozawa 方程和 Mo 方程综合分析不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料的非等温结晶行为,分析了材料的结晶机制和结晶动力学参数。使用 FBG 方法对 CF/PEEK 复合材料融凝过程中的特征应变进行了原位检测,并结合基于 Avrami 方程的结晶度演化动力学模型

对 CF/PEEK 复合材料原位检测得到的特征应变变化进行了分析。

1 实验材料及方法

1.1 基于 DSC 方法的 CF/PEEK 结晶行为表征

本实验所用预浸料为中航复合材料有限责任公司生产的 CF/PEEK 复合材料, 纤维质量分数为 56.5wt%, 厚度为 (26±0.01) mm。DSC 方法分析采用 Mettler-Toledo 集团生产的 DSC 3 型号装置。试样质量为 (10±1) mg。

使用 DSC 设备进行了非等温熔融结晶研究, 以表征材料的结晶行为。在进行实验前, 先将样品置于烘箱中 120℃ 干燥 0.5 h 去除杂质, 样品用量 (10±1) mg。在 0.1 MPa (环境压力) 下进行了动态分析, 冷却速率分别为 5℃/min、10℃/min、15℃/min 和 20℃/min。在氩气的保护作用下, DSC 测试包括 3 个热循环: 第一次升温, 冷却和第二次升温, 第一次升温为预热过程。在预热程序中, 试样以 20℃/min 的速率从 30℃ 升温到 400℃, 然后保温 5 min 消除热历史, 再分别以 5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min 的速率冷却至室温, 以得到结晶温度与冷却速率之间的关系。冷却结晶后, 再次以 20℃/min 的加热速率加热每个试样至 400℃。所有动态测量的温度范围为 30~400℃。

消除热历史的过程通常是应用于非等温研究, 由于它能够去除前期热效应对聚合物的影响, 即结晶过程加工条件, 并确保结晶行为在研究过程中观察到的结果不受样品制备过程的显著影响。

吸热反应 (如玻璃化转变和熔融) 和放热反应 (如冷结晶和结晶) 如图 1 所示。结晶度 X_c 的计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{H_f(1 - X_f)} \times 100\% \tag{1}$$

式中: X_c 为复合材料的质量分数结晶度 (%); ΔH_m 为熔融焓值 (J/g); H_f 为完全结晶树脂的 DSC 热焓总量 (J/g), 对于 PEEK 树脂, $H_f=130 \text{ J/g}^{[15]}$; X_f 为复合材料中碳纤维的质量分数 (wt%)。

相对结晶度 $X(t)$ 由下式计算:

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^{t_c} (dH/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_e} (dH/dt) dt} \times 100\% \tag{2}$$

式中: H 为热流; t_c 为结晶时间; t_0 为结晶开始时间; t_e 为结晶结束时间。

结晶时间 t_c 由下式计算:

$$t_c = \frac{|T_e - T_0|}{\Phi} \tag{3}$$

式中: Φ 为冷却速率; T_0 为结晶起始温度; T_e 为结晶终止温度。

1.2 CF/PEEK 融凝过程光纤光栅原位检测

FBG 传感器实验所需的材料工具有: 纤维质量分数为 56.5wt% 的单向 CF/PEEK 预浸带 (10 cm×10 cm)、未封装的 FBG 若干、跳线、解调仪、电脑、热缩管、光纤剥线钳、切割刀、光纤焊接机、毛细钢管若干根 (不锈钢 304)、热电偶若干根。光纤光栅传感解调仪器使用北京通为科技有限公司生产的 4 通道 TV125。

测量时, 应变传感器捕获的是应变和温度总

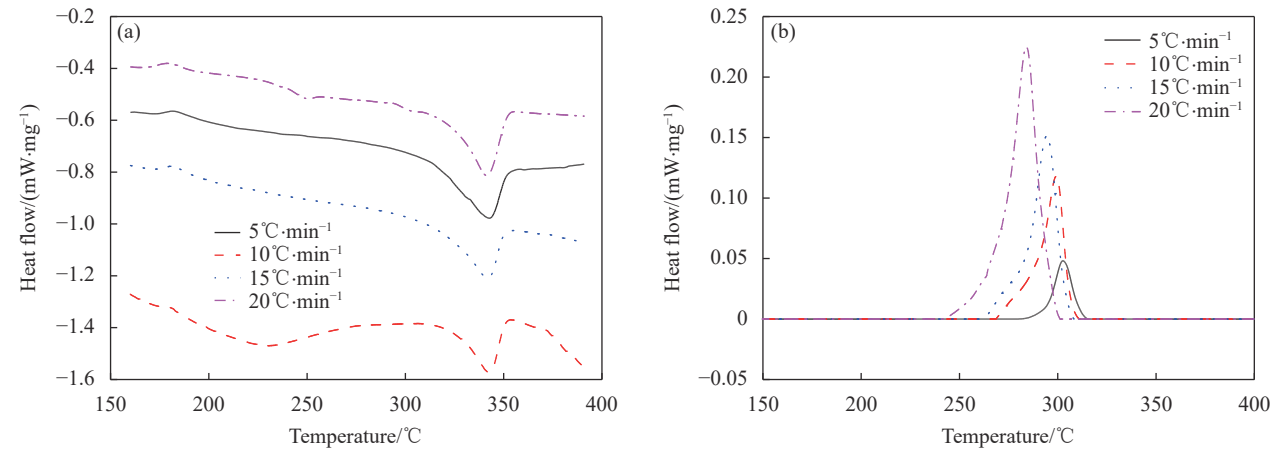


图 1 不同冷却速率下碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料非等温熔融 (a)/结晶过程 (b) 热流曲线图

Fig. 1 Heat flow curves of non-isothermal melting (a)/crystallization (b) of carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composites at different cooling rates

和，除去温度的影响，就是应变的数据。

因此使用了封装 FBG 技术，使用钢管封装其中一个光栅，作为温度传感器，另一个 FBG 直接埋入到预浸料中，作为应变传感器。另外，在 FBG 温度传感器的附近增加多个热电偶，用来和 FBG 测量的温度结果进行对比。并且在实验时，可以确认加热过程中的温度均匀性。通过温度数据采集系统测量热电偶的温度。实验步骤：首先分别将光纤和跳线的一端套上毛细聚四氟乙烯管和热缩管，热缩管用于保护光纤与跳线的焊接部分。然后将光纤与跳线焊接，跳线与解调仪相连，并用网线连接电脑和解调仪，确定 FBG 传感器的初始波长信号的输出。

材料的状态随着温度变化而变化。FBG 嵌入到层压预浸带中间。CF/PEEK 预浸带共 6 层，带有 FBG 传感器的光纤被嵌入在第三层和第四层之间的中心位置，分别沿着纤维方向和垂直于纤维方向埋置，封装钢套管的 FBG 作为温度传感器也被埋设在同一厚度平面层，如图 2 所示。单向 CF/PEEK 预浸带的固结工艺采用自然降温方式。

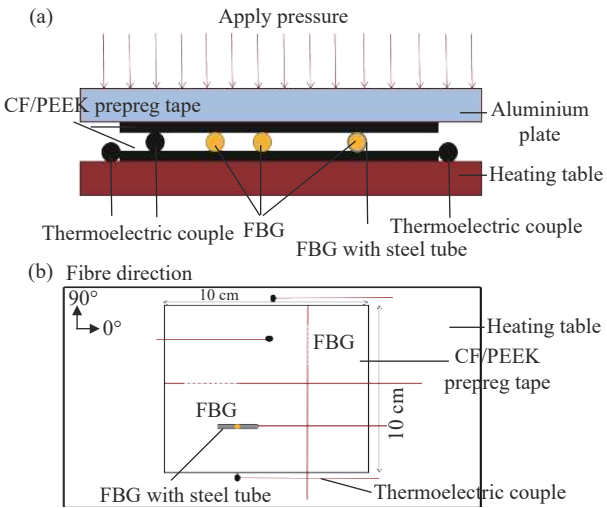


图 2 (a) 嵌入光纤布拉格光栅 (FBG) 层压板横截面图；
(b) 嵌入 FBG 传感器示意图

Fig. 2 (a) Cross section of laminate with embedded fiber Bragg grating FBG; (b) Diagram of laminate with embedded FBG

FBG 的峰值定义了布拉格中心反射峰波长 λ_B ，根据布拉格定律，可按式计算：

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda \tag{4}$$

其中： λ_B 是 FBG 反射光的中心波长； n_{eff} 是光栅反向耦合模式的光纤纤芯有效折射率； Λ 是光纤光栅长度周期。

基于 FBG 的传感器系统的基本工作原理是检测应变和温度引起的布拉格波长移动。根据中心波长的偏移，可以得到参数的变化，从而实现传感功能。在应变和温度的调制下，相应的波长偏移由下式得出：

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B [(1 - P_e)\Delta\varepsilon + (\alpha + \xi)\Delta T] = K_\varepsilon\Delta\varepsilon + K_T\Delta T \tag{5}$$

其中： λ_B 是布拉格波长； $\Delta\lambda_B$ 是波长变化； P_e 是光弹性系数； $\Delta\varepsilon$ 是机械应变变化； α 是热膨胀系数； ξ 是热光学系数； ΔT 是温度变化； K_ε 是光栅应变敏感系数 ($K_\varepsilon=1.2 \text{ pm}/\mu\varepsilon$)； K_T 是光栅温度敏感系数 ($K_T=10 \text{ pm}/^\circ\text{C}$)。

2 CF/PEEK 复合材料结晶动力学模型

2.1 非等温结晶方程

2.1.1 Avrami 方程

等温结晶过程比非等温结晶过程更为简单，但是大多数学者认为应该考虑升降温速率^[16-19]。原始的 Avrami 方程趋向于适用于等温条件，因此，Jeziorny 对 Avrami 方程进行了修正^[20]。用修正的 Avrami 方程进一步分析了非等温结晶动力学。在结晶温度恒定的假设下，Avrami 方程用 n 和 Z_t 系数描述了晶体生长过程：

$$1 - X_c(t) = \exp(-Z_t^n) \tag{6}$$

根据式 (6)，对方程两边同时取对数得到式 (7)：

$$\lg[-\ln(1 - X_c(t))] = n \lg t + \lg Z_t \tag{7}$$

式中： $X_c(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度； Z_t 为结晶速率常数，表示为成核和生长速率参数 (min^{-n})； n 为 Avrami 指数，表示结晶过程中的成核和生长机制，数值大小等于晶体生长的空间维数加上成核历程的时间维数。

2.1.2 Ozawa 方程

与 Avrami 方程不同的是，在 Ozawa 方程中用冷却速率代替了时间变量。Ozawa 方程用下式表示^[21]：

$$1 - X_c(T) = \exp\left(-\frac{K(T)}{|\Phi|^m}\right) \tag{8}$$

根据式 (8)，对方程两边同时取对数得到式 (9)：

$$\lg[-\ln(1 - X_c(T))] = \lg(K(T)) - m \lg \Phi \tag{9}$$

式中： $X_c(T)$ 为温度 T 下的相对结晶度； $K(T)$ 为受温度影响的冷却函数，描述只与温度有关的结晶速率； m 为 Ozawa 指数，它取决于成核机制和晶体生长机制，代表晶体生长的尺寸。

2.1.3 Mo 方程

为了进一步研究结晶机制, Mo 方程结合 Avrami 方程和 Ozawa 方程提出了一种新的聚合物非等温结晶动力学方程用来描述动态结晶条件下, 对于给定的结晶度, 冷却速率和结晶时间之间的关系, 方程用下式表示^[22]:

$$n\lg t + \lg Z_t = \lg K(T) - m\lg \Phi \tag{10}$$

也可以表示为下式:

$$\lg \Phi = \lg F(T) - b\lg t \tag{11}$$

式中: $F(T)$ 为单位结晶时间内相对结晶度达到某值时所需的冷却速率值; b 为非等温结晶过程中的 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 的比值, 因此参数 $F(T)$ 和 b 分别等于 $[K(T)/Z_t]^{1/m}$ 和 n/m 。Mo 方程描述了在动态结晶条件下, 对于给定结晶程度下冷却速率 Φ 与结晶时间 t 的关系。

2.1.4 结晶活化能

聚合物结晶活化能 ΔE 一般包括迁移活化能和成核活化能两部分, 是研究聚合物结晶行为的重要参数, 活化能的大小表示晶体生长的难易程度。一般采用传统 Kissinger 方法^[23] 计算 CF/PEEK 复合材料的非等温结晶活化能 ΔE , 方程用下式表示:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_p^2}\right) = \frac{-\Delta E}{R} \frac{1}{T_p} \tag{12}$$

式中: ΔE 为非等温结晶活化能 (kJ/mol); Φ 为降温速率; R 是理想气体常数, 取值为 8.314 J/(mol·K); T_p 是结晶峰值温度 (K)。

2.2 基于 Avrami 方程的 CF/PEEK 结晶度演化模型

Avrami 方程、Ozawa 方程和 Mo 方程能够对不同工艺参数下 CF/PEEK 复合材料的结晶行为进行规律性分析, 但如果需要对结晶度随时间和温度的演化过程进行动力学分析及预测, 仍需进行进一步推导。Avrami 方程可以简便描述材料结晶过程中结晶度随温度或时间的变化情况, 但 Ozawa 方程和 Mo 方程的结晶参数是分别对材料的晶体生长尺寸以及冷却速率和结晶时间关系做

规律性分析。因此, 本文选用 Avrami 方程构建 CF/PEEK 复合材料的结晶度演化动力模型, 以预测在不同冷却速率下相对结晶度随时间和温度的演变情况。

Nakamura 等^[24] 基于 Avrami 方程推导了热塑性复合材料在任意给定升温及降温速率下的结晶度演化模型, 假设非等温结晶是由无限小的等温过程组成的, 则公式 (6) 的积分形式可表示为

$$X_c(t) = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k(T)dt\right)^n\right] \tag{13}$$

其中, $k(T)$ 是与冷却速率相关的非等温结晶速率常数, 它与等温结晶速率常数 Z_t 具有关系:

$$k(T) = Z_t^{1/n} \tag{14}$$

在整个结晶过程中, 难以定量测定结晶速率, 可以相对准确地测定半结晶时间 $t_{1/2}$, 在该半结晶时间观察到 50% 相对结晶度, 将 $X_c(t) = 0.5$ 代入公式 (13), 对于初级成核, 结晶速率常数与半结晶时间 $t_{1/2}$ 之间存在一定的关系, 因此 Z_t 可以表示为下式:

$$Z_t = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n} \tag{15}$$

3 结果与讨论

3.1 CF/PEEK 非等温结晶行为 DSC 测试表征

图 1 的横轴表示 DSC 本身内置热电偶测量的温度。由图 1 中热流曲线的每个热峰的起始温度测定冷结晶温度 (T_{cc}) 和结晶温度 (T_c) 的值, 同时, 熔点 (T_m) 的值即峰值温度。

CF/PEEK 复合材料的结晶参数如结晶峰温度 (T_p)、结晶起始温度 (T_o)、结晶终止温度 (T_e)、冷结晶温度 (T_{cc})、熔点 (T_m)、结晶时间 (t_c) 和结晶度 (X_c) 如表 1 所示。可以看出, 随着冷却速率增加, 结晶起始温度、结晶峰值温度、结晶终止温度都向低温方向移动。当冷却速率的提高时, 结晶时间变短。并且随着冷却速率的增加, 结晶过冷度相应增加, 分子链的结晶排列运动滞后于冷

表 1 CF/PEEK 复合材料不同冷却速率下的结晶参数

Table 1 Crystallization parameters of CF/PEEK composites at different cooling rates

Sample	$\Phi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_e/^{\circ}\text{C}$	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	t_c/min	$X_c/\%$
1	5	315.5	302.8	279.5	173.2	337.7	7.2	23.1
2	10	311.0	299.4	268.9	173.0	340.1	4.2	20.8
3	15	308.4	294.4	262.6	172.8	338.9	3.1	20.1
4	20	301.5	283.9	243.2	169.2	337.6	2.9	19.8

Notes: Φ —Cooling rate; T_o —Crystallization initiation temperature; T_p —Peak crystallization temperature; T_e —Crystallization end temperature; T_{cc} —Cold crystallization temperature; T_m —Melting point; t_c —Crystallization time; X_c —Absolute crystallinity.

却速率；由于材料没有足够的时间排列成有序的结晶区域，冷却速度越快，滞后程度越大，从而延缓了结晶起始温度^[25]。研究表明，熔点和冷却速率也是密切相关的。球晶尺寸受冷却速率的影响较大，冷却速率越低，球晶尺寸越大，分子完美度越高，熔融温度越低^[26]。

图 3 是 CF/PEEK 复合材料经历冷结晶-熔融-结晶过程的二次升温熔融过程热流曲线图。

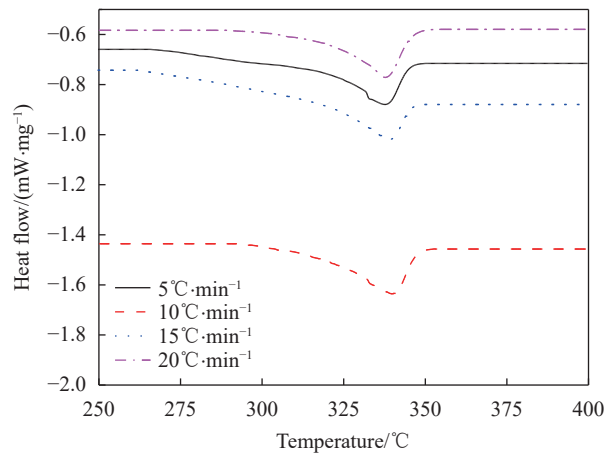


图 3 不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料二次升温熔融过程热流曲线图
Fig. 3 Heat flow curves of CF/PEEK composites during reheating melting process at different cooling rates

从图中可以得出，随着冷却速率的增大，熔融峰面积（熔融曲线与基线围成的面积）呈现减小的趋势。这表明随着冷却速率增大，CF/PEEK 复合材料的结晶度呈减小趋势。其机制是由于过冷

引起的热力学驱动力促使聚合物链重新排列成有序结构，形成晶体结构，从而产生结晶度。随着冷却速率的提高，结晶热力学驱动力，也就是过冷度增大，结晶速度加快，因此结晶时间缩短，这导致聚合物链重新排列的结晶时间不足，晶核密度低，同时球晶没有足够的时间生长，导致晶体尺寸较小且晶体数量较少，基质中含有较少的有序和紧密排列的晶体，基质主要是无定形态，因此样品在熔融过程中吸收的热量较少，导致结晶度呈现下降趋势。此外，因为快速冷却能够更快地形成稳定的晶核，促进晶体的成核和生长过程，所以缩短了结晶所需的时间。

依据 DSC 测试结果，可以积分得到不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料相对结晶度随温度变化的曲线以及相对结晶度随时间变化的曲线，如图 4 所示。

从图 4(b) 中可以看出，CF/PEEK 复合材料在不同降温速率下的相对结晶度曲线均呈 S 形，并且随着冷却速度的增加，结晶时间缩短。图 4(a) 中 CF/PEEK 复合材料各曲线形状呈反 S 形，曲线上部分的曲率降低是由于二次结晶过程中球晶的撞击。相对结晶度在初期增长缓慢，这主要是因为晶体成核发生在这一阶段，所以晶体生长缓慢。晶体在早期成核积累后，在中期迅速长大。在后期，结晶速度再次减慢，这可能是由于晶体之间的相互阻碍以及碳纤维的存在影响了晶体的生长^[3]。

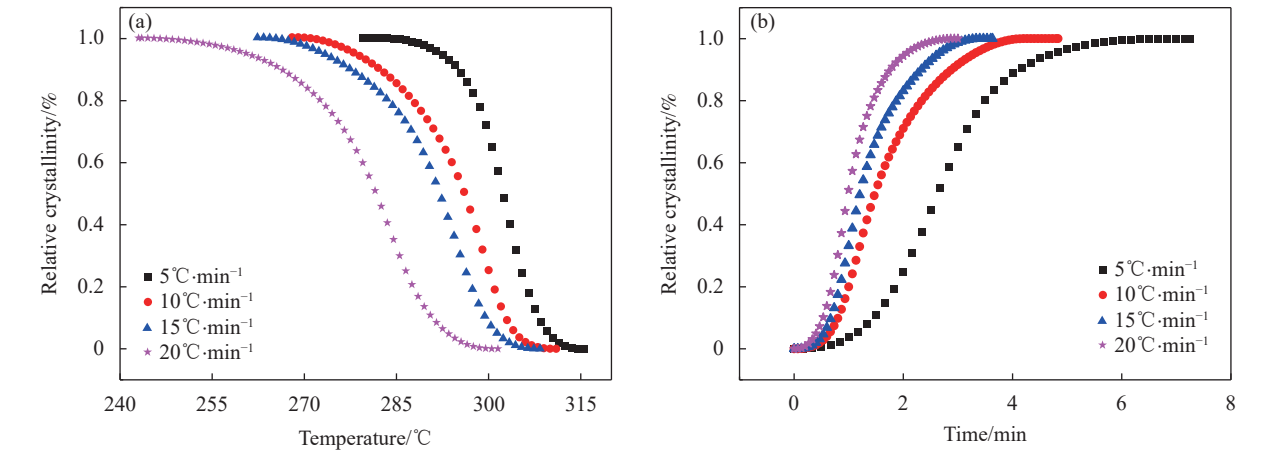


图 4 CF/PEEK 复合材料：(a) 相对结晶度 $X_c(t)$ 与温度关系曲线；(b) 相对结晶度 $X_c(t)$ 与时间关系曲线
Fig. 4 CF/PEEK composites: (a) Relative crystallinity $X_c(t)$ -temperature curves; (b) Relative crystallinity $X_c(t)$ -time curves

3.2 结晶动力学模型分析

3.2.1 基于 Avrami 方程的结晶行为分析

根据公式 (7)，绘制 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]-\lg t$ 曲线如

图 5 所示，可以分别从曲线线性拟合的斜率和截距来计算 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z_t 。

图像中的转折点被认为是非等温结晶的晶体

开始相互抑制的点。图像的线性现象可分为两个部分,这表明 CF/PEEK 复合材料在冷却过程中具有二次结晶现象,但二次结晶时间相对较短。

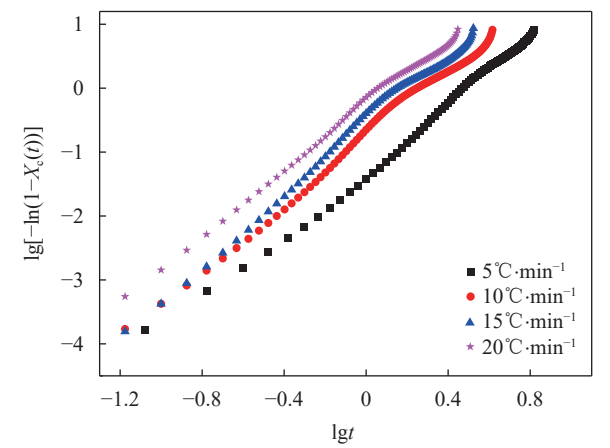


图5 CF/PEEK 复合材料的非等温结晶过程中 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 和 $\lg t$ 的 Avrami 图

Fig. 5 Avrami plots of $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ vs $\lg t$ of non-isothermal crystallization process of CF/PEEK composites

表 2 列出了不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料在非等温结晶条件下的 Avrami 的参数 n 和 Z_t 。

表 2 CF/PEEK 复合材料不同冷却速率下的 Avrami 结晶参数
Table 2 Avrami crystallization parameters of CF/PEEK composites at different cooling rates

Cooling rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	n	Z_t
5	2.58	0.01
10	2.56	0.18
15	2.69	0.28
20	2.52	0.55

Notes: n —Exponents of Avrami's equation; Z_t —Crystallization rate constant.

从表 2 中数据可以得出, Z_t 的数值随着冷却速率的提高而增大, 这说明球晶生长速率和结晶速率随着冷却速率的提高而随之增加, 这是由于冷却速率加快时会导致分子链之间的相互作用增强, 使得 PEEK 分子链运动能力降低, 进而在较短时间就可完成结晶, 导致结晶速率增加。根据 Avrami 指数 n (2.52-2.69) 的测试结果和已有的研究表明, CF/PEEK 复合材料的成核模式主要为非均相形核和三维生长 ($n=3$)。主要原因是碳纤维促进了聚合物链段的非均相形核。

3.2.2 基于 Ozawa 方程的结晶行为分析

根据公式 (9), 选择温度分别为 278 $^{\circ}\text{C}$ 、288 $^{\circ}\text{C}$ 和 298 $^{\circ}\text{C}$ 的非等温 DSC 数据, 绘制 $\lg[-\ln(1-X_c(T))]$ -

$\lg\Phi$ 曲线如图 6 所示, 可以分别从曲线线性拟合的斜率和截距来计算 Ozawa 指数 m 和冷却函数 $K(T)$ 。

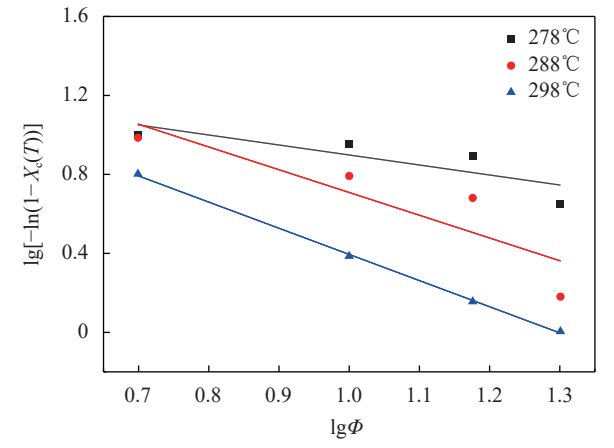


图6 CF/PEEK 复合材料的非等温结晶过程中 $\lg[-\ln(1-X_c(T))]$ 和 $\lg\Phi$ 的 Ozawa 图

Fig. 6 Ozawa plots of $\lg[-\ln(1-X_c(T))]$ vs $\lg\Phi$ of non-isothermal crystallization process of CF/PEEK composites

从图像可以看出有较好的线性关系, 这说明结晶过程强烈依赖于温度。

表 3 列出了不同冷却速率下 CF/PEEK 复合材料在非等温结晶条件下的 Ozawa 的参数 m 和 $K(T)$ 。

表 3 CF/PEEK 复合材料的 Ozawa 结晶参数
Table 3 Ozawa crystallization parameters of CF/PEEK composites

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	m	$K(T)$
278	0.50	25.12
288	1.15	72.44
298	1.32	52.48

Notes: m —Exponents of Ozawa's equation; $K(T)$ —Cooling function.

从表 3 中的数据可以得出, m 的数值随着温度的增加而增大, 说明晶体生长尺寸也随之增大。在非等温结晶条件下, 结晶速率是时间和冷却速率的函数。然而, Ozawa 方程并没有将其考虑在内。这说明 Ozawa 方程对二次结晶过程的考虑不够充分, 从而导致 Ozawa 指数值过低。

3.2.3 基于 Mo 方程的结晶行为分析

根据公式 (11), 从 Avrami 图像中取相对结晶度分别为 10%、30%、50%、70%、90% 的 $\lg t$ 数据作为横坐标, 绘制 $\lg\Phi$ - $\lg t$ 曲线如图 7 所示, 可以分别从曲线线性拟合的斜率和截距来获得 b 和 $F(T)$ 。

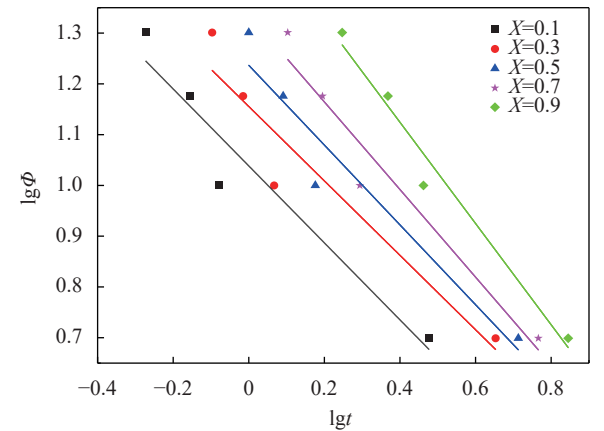


图7 CF/PEEK复合材料的非等温结晶过程中lgΦ和lg t的Mo图
Fig. 7 Mo plots of lgΦ vs lg t of non-isothermal crystallization process of CF/PEEK composites

从图像中可以看出，lgΦ和lg t之间存在良好的线性关系，这表明Mo方程能够准确地描述CF/PEEK复合材料的非等温结晶行为。

表4列出了CF/PEEK复合材料在非等温结晶条件下的Mo方程的参数b和冷却速率值F(T)。

表4 CF/PEEK复合材料的Mo结晶参数
Table 4 Mo crystallization parameters of CF/PEEK composites

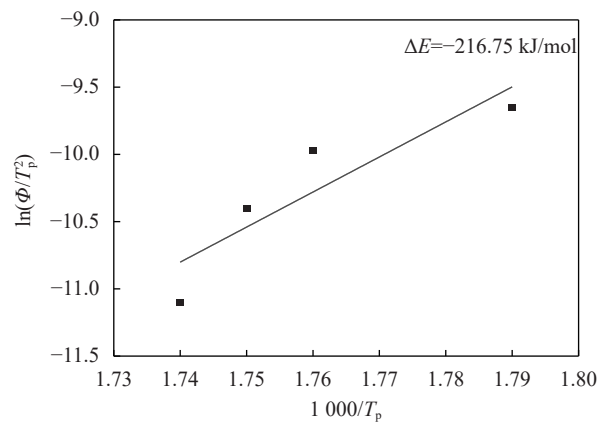
$X_c(t)/\%$	b	$F(T)$
10	0.76	10.96
30	0.73	14.45
50	0.79	17.38
70	0.86	21.88
90	1.00	33.11

Notes: b —Exponents of Mo's equation; $F(T)$ —Cooling rate value.

$F(T)$ 的数值表示单位结晶时间内达到特定的结晶度所需的温度梯度。从表4中的数据可以得出， $F(T)$ 的值随着相对结晶度的增加而增大，这表明在单位结晶时间内，CF/PEEK复合材料结晶要想获得较高的相对结晶度应选取较高的冷却速率。参数 b 在相对结晶度小于70%的一次结晶过程中变化不大，而在较高的相对结晶度下则有较大的变化，说明在较高的相对结晶度下存在二次结晶现象。

3.2.4 结晶活化能分析

以 $1\,000/T_p$ 为横坐标， $\ln(\Phi/T_p^2)$ 为纵坐标作图，并进行线性拟合如图8所示，结合公式(12)，即可求出CF/PEEK复合材料的非等温结晶活化能。活化能越高，表明激活结晶越困难。相反，较低的活化能意味着更容易激活结晶。



ΔE—Crystallization activation energy
图8 CF/PEEK复合材料的ln(Φ/Tp^2)-1 000/Tp拟合曲线图
Fig. 8 $\ln(\Phi/T_p^2)-1\,000/T_p$ fitting curve of CF/PEEK composites

根据直线的斜率求出CF/PEEK复合材料的非等温结晶活化能ΔE为-216.75 kJ/mol。根据已有经验^[27-28]，样品的非等温结晶活化能较大，说明碳纤维阻碍了PEEK分子链在结晶时的运动，对其结晶上产生了一些阻碍作用。但是聚合物结晶过程是由结晶成核和结晶生长两个部分组成，而且成核速率对结晶过程的控制起着很大的作用。虽然碳纤维的加入提高了PEEK的非等温活化能，即阻碍了晶体的生长，但是由于大量非均相晶核的产生使结晶时的成核速率大幅度的提高了，因此总的结晶速率也提高了。综上所述，碳纤维对PEEK的结晶行为是有促进作用的。

3.3 结晶度演化模型分析

因为Avrami方程的图像表明CF/PEEK复合材料在冷却过程中存在二次结晶现象，所以为了更好地将DSC测试结果和模型结果输出进行对比，对Avrami方程图像的主要结晶阶段进行拟合求得前期Avrami方程指数(n_1)。利用图4(b)可推导半结晶时间($t_{1/2}$)，以及实验数据结晶起始温度(T_0)。

表5列出了CF/PEEK复合材料非等温结晶特征值 $t_{1/2}$ 、 n_1 和 T_0 。

将 $t_{1/2}$ 、 n_1 和 T_0 拟合为冷却速率的函数，可

表5 CF/PEEK复合材料非等温结晶特征值
Table 5 Non-isothermal crystallization characteristics of CF/PEEK composites

Cooling rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}/\text{min}$	n_1	$T_0/^{\circ}\text{C}$
5	2.60	2.33	315.53
10	1.50	2.68	311.01
15	1.20	2.95	308.38
20	0.98	2.60	301.52

Notes: $t_{1/2}$ —Half-crystallization time; n_1 —Previous exponent of Avrami equation; T_0 —Crystallization initiation temperature.

以预测既定冷却速率下的 $t_{1/2}$ 、 n_1 及 T_o ，结果如图 9 所示。

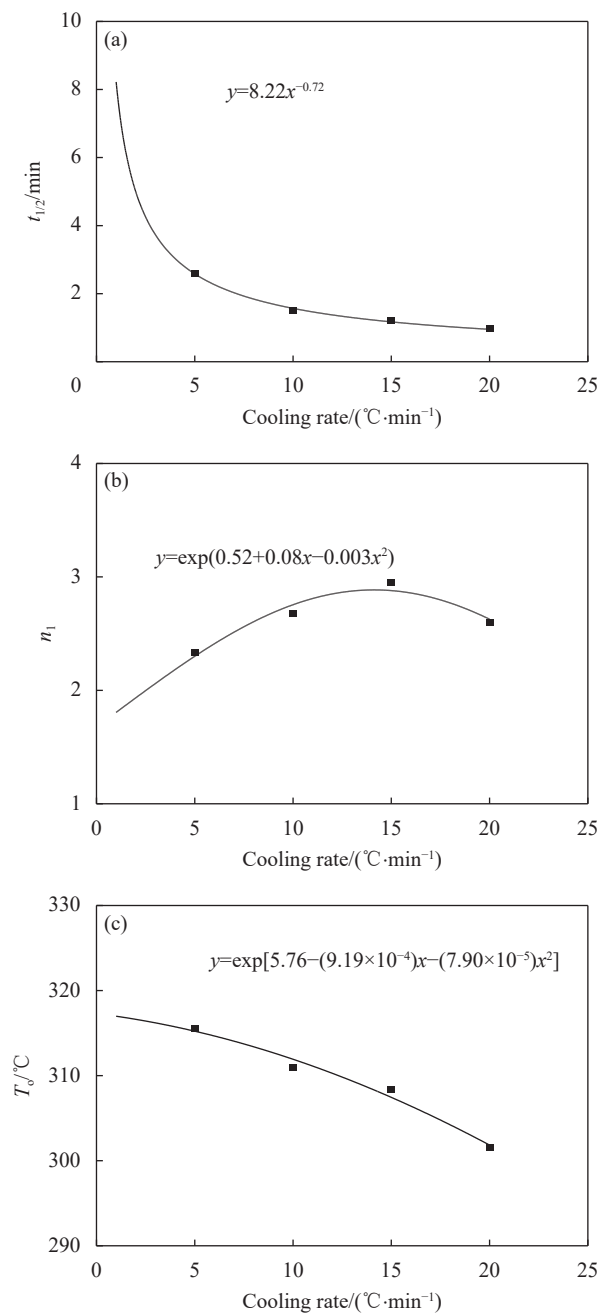


图 9 CF/PEEK 复合材料的 $t_{1/2}$ (a)、 n_1 (b) 和 T_o (c) 随冷却速率的拟合结果
Fig. 9 Fitting results of $t_{1/2}$ (a)、 n_1 (b) and T_o (c) with cooling rates of CF/PEEK composites

利用公式 (13)~(15) 求得拟合结果，将方程联立，可得到基于 Avrami 方程的 CF/PEEK 复合材料结晶度演化模型。为了验证模型的准确性，将模型输出结果与 DSC 测试结果进行对比，DSC 测试结果根据公式 (2) 绘制。并且以冷却速率为

18 $^{\circ}$ C/min 为例验证结晶度演化模型对任意冷却速率下结晶度演化的可预测性并描述在既定范围内结晶度演化模型对冷却速率的依赖性，对比及预测结果如图 10 所示。

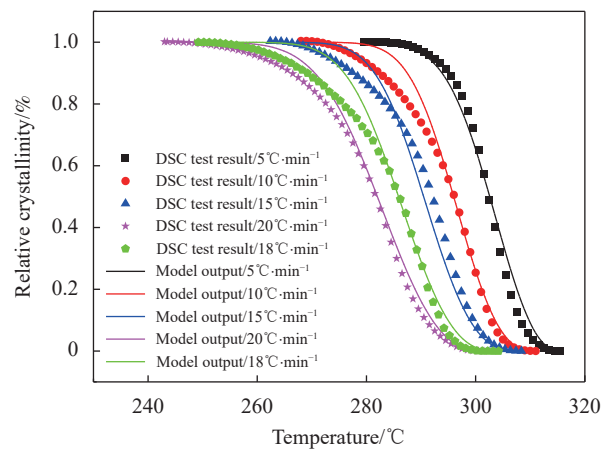


图 10 CF/PEEK 复合材料的 DSC 测试和模型预测结果对比
Fig. 10 Comparison of CF/PEEK composites DSC test and model output results

从图中可以看出，模型输出结果与 DSC 测试结果图趋势一致。在不同冷却速率下，两者的相对结晶度随温度变化曲线都出现接近于反 S 曲线的规律。相对结晶度在初期生长缓慢，曲线变化较平缓，在中期迅速长大，出现急剧变化现象，在后期阶段，结晶速率再次减缓，并且随着冷却速率的增大整体向低温方向平移，这也与实验结果一致。模型输出结果与 DSC 测试结果在前期主要结晶阶段吻合良好，预测效果准确；后期二次结晶阶段预测产生了部分偏差，这是由于模型输出的预测结果基于结晶过程是异相成核的假设，但在结晶过程中，后期二次结晶阶段低温区域的结晶过程是均相成核过程，二次结晶过程成核模式的不同导致预测结果出现部分偏差。Choe 和 Lee^[29] 的研究中也出现了后期二次结晶阶段的预测偏差的现象。综上，预测模型总体预测效果良好，该结晶度演化模型能够较准确地预测 CF/PEEK 复合材料在不同冷却速率下的结晶度演化过程。

3.4 CF/PEEK 复合材料融凝过程光纤光栅原位检测及分析

图 11 是 CF/PEEK 复合材料在融凝过程中使用 FBG 原位检测不同方向的温度、应变及结晶度演化模型求得的相对结晶度随时间变化的曲线图，以及为了验证光纤传感器应变传递表征的准确性，

所绘制的纯 PEEK 树脂融凝过程中温度及应变曲线图。

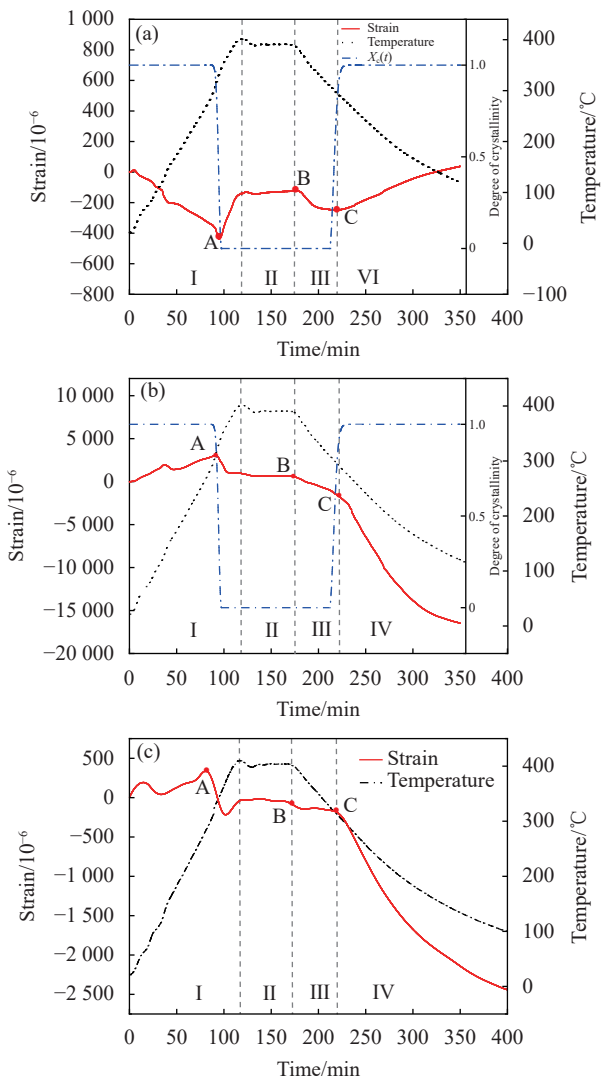


图 11 CF/PEEK 复合材料的温度、应变及相对结晶度曲线图：
(a) 0°方向；(b) 90°方向；(c) 纯 PEEK 树脂
Fig. 11 Temperature, strain and relative crystallinity curves of CF/PEEK
composites: (a) 0° direction; (b) 90° direction; (c) Pure PEEK resin

从图中可以看出，在融凝过程中，传感器检测到 CF/PEEK 复合材料和纯 PEEK 树脂的热膨胀和热相变引起的特征应变变化，并且纯 PEEK 树脂与 90°方向的 CF/PEEK 复合材料在总体变化趋势上一致。利用 FBG 传感器对材料状态的变化做出响应，例如玻璃态-橡胶态转变和固-液转变。

在 I 区开始加热时，温度升高，从结晶度演化模型求得的相对结晶度曲线可以看到 PEEK 树脂尚未融化，此时聚合物为玻璃态，嵌入的 FBG 传感器并没有集成到复合材料中，FBG 与复合材

料及纯 PEEK 树脂层间接触。并且 CF/PEEK 复合材料及纯 PEEK 树脂有膨胀的趋势，这使材料产生变形，通过材料与光纤之间的不均匀摩擦力传递到光纤上，从而导致 FBG 应变变化产生波动。

在介于 I 区、II 区之间的 A 点时，温度大约为 320℃，从相对结晶度曲线可以看出基体开始熔化，此时聚合物为橡胶态，产生应变突变。温度曲线的微小变化证实了这种转变是由热反应引起的。而在这一阶段，90°方向应变开始降低的原因是该方向是垂直于纤维方向，所以其受纤维的影响较小，其与纯 PEEK 树脂趋势上一致，可以证实这一观点。当温度达到 T_m 及以上时，PEEK 树脂的流动性增加，导致嵌入的光纤在熔融复合材料中滑移，从而使光纤中的应力得到释放，所以应变降低。

II 区为保温阶段，从相对结晶度曲线可以看出此时聚合物为流体状态，因此没有机械应变传递到 FBG 传感器上。所以假设在这一阶段，材料处于无应力状态，应变基本保持不变。

介于 II、III 区之间的 B 点，冷却阶段开始，相对结晶度开始增加，在冷却开始时就产生了应变传递。因为我们不能认为基体已经凝固，所以假定由于摩擦力而发生了部分应变传递。在此之前，树脂黏度太低，无法传递任何应变，但在此之后，随着黏度的增加，由于基体和光纤之间的摩擦过程，可以检测到应变。但应变变化大部分是由于树脂的热收缩和结晶体积收缩，因此 FBG 传感器检测到的应变随温度的降低而降低。

介于 III、IV 区之间的 C 点，此时相对结晶度超过 50%，材料开始表现为固体状态。此过渡点为凝固点，对于融凝过程引起的变形很重要，材料经过该点后，冷却过程引起的热载荷会引起变形。因为温度变化引起的应变变化不是恒定的，在每条曲线中都有一个显著的应变变化的拐点。这一拐点所处温度下，结晶过程即将结束，材料力学性能趋于稳定^[30]，此时应变变化主要由材料热膨胀效应引起，所以应变斜率发生变化。在 0°方向，应变开始升高是由于在纤维和树脂的混合作用中，纤维作用占主导地位，因为碳纤维热膨胀系数为负数，所以应变随着温度的降低而增大。

IV 区阶段，从相对结晶度曲线可以看出相对结晶度为 100%，残余应变已经形成并且完全转移到 FBG 上。

4 结论

本文基于 DSC 测试结果,综合运用 Avrami 方程、Ozawa 方程和 Mo 方程对不同冷却速率下碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料的非等温结晶行为进行表征分析,建立了结晶度演化动力学模型;结合结晶度演化动力学模型和原位检测结果对 CF/PEEK 复合材料融凝过程应变变化机制进行了分析。主要结论如下:

(1) DSC 测试表明,冷却速率对 CF/PEEK 复合材料的结晶行为有较大的影响,随着冷却速率增大,结晶度呈减小趋势,结晶时间缩短,并且结晶起始温度、结晶峰值温度、结晶终止温度均向低温方向移动。

(2) 采用结晶动力学模型对 DSC 数据进行分析,Avrami 方程分析结果表明 CF/PEEK 复合材料的成核模式主要为非均相形核和三维生长,球晶生长速率和结晶速率随冷却速率提高而增加。Ozawa 方程分析结果表明结晶过程强烈依赖于温度,并且随着温度的增加,晶体生长尺寸也随之增大,但 Ozawa 指数值过低说明 Ozawa 方程对二次结晶过程的考虑不够充分。Mo 方程分析结果表明在单位结晶时间内,CF/PEEK 复合材料结晶要想获得较高的相对结晶度应选取较高的冷却速率,且二次结晶现象发生在相对结晶度达到 70% 以后。

(3) 采用光纤布拉格光栅 (FBG) 方法可以有效原位检测热塑性复合材料的固结过程,结合基于 Avrami 方程建立的结晶度演化动力学模型能够对热塑性复合材料融凝过程的特征应变变化进行分析。

参考文献:

[1] GAO S L, KIM J K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000, 31: 517-530.

[2] DAI G, ZHAN L, GUAN C, et al. The effect of cooling rate on crystallization behavior and tensile properties of CF/PEEK composites[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(6): 423-430.

[3] GAO S L, KIM J K. Correlation among crystalline morphology of PEEK, interface bond strength, and in-plane mechanical properties of carbon/PEEK composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(6): 1155-1167.

[4] MA X L, WEN L H, WANG S Y, et al. Inherent relationship between process parameters, crystallization and mechanic-

al properties of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites[J]. *Defence Technology*, 2023, 24: 269-284.

[5] JIN L, BALL J, BREMNER T, et al. Crystallization behavior and morphological characterization of poly(ether ether ketone)[J]. *Polymer*, 2014, 55(20): 5255-5265.

[6] TIERNEY J J, GILLESPIE JR J W. Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(5): 547-558.

[7] REGIS M, ZANETTI M, PRESSACCO M, et al. Opposite role of different carbon fiber reinforcements on the non-isothermal crystallization behavior of poly(ether ether ketone)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 179: 223-231.

[8] ROBERT L, DUSSERRE G. Assessment of thermoset cure-induced strains by fiber bragg grating sensor[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 54(7): 1585-1594.

[9] COLPO F, HUMBERT L, BOTSIS J. Characterisation of residual stresses in a single fibre composite with FBG sensor[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(9): 1830-1841.

[10] MARIN E, ROBERT L, TRIOLLET S, et al. Liquid resin infusion process monitoring with superimposed fibre Bragg grating sensor[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(8): 1045-1052.

[11] TSUKADA T, MINAKUCHI S, TAKEDA N. Identification of process-induced residual stress/strain distribution in thick thermoplastic composites based on in situ strain monitoring using optical fiber sensors[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(24): 3445-3458.

[12] TAKEDA S I, TSUKADA T, MINAKUCHI S, et al. Fiber-optic sensing for press forming of L-shaped thermoplastic composites[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 188: 348-353.

[13] SORENSEN L, GMÜR T, BOTSIS J. Residual strain development in an AS4/PPS thermoplastic composite measured using fibre Bragg grating sensors[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(2): 270-281.

[14] 林帆. 特种光栅用于热塑性复合材料成型过程监测的关键技术研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.

LIN Fan. Research on key technique of special optical fiber grating used in thermoplastic composite molding process monitoring[D]. Shanghai: Donghua University, 2021(in Chinese).

[15] BLUNDELL D J, OSBORN B N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)[J]. *Polymer*, 1983, 24: 953-958.

[16] DILORENZO M L, SILVESTRE C. Non-isothermal crystallization of polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 1999, 24: 917-950.

[17] PHILLIPS R, MÅNSON J A E. Prediction and analysis of nonisothermal crystallization of polymers[J]. *Journal of*

- Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35(6): 875-888.
- [18] SEO Y, KIM S. Nonisothermal crystallization behavior of poly(aryl ether ether ketone)[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 41(6): 940-945.
- [19] SATTARI M, MOLAZEMHOSSEINI A, NAIMI-JAMAL M R, et al. Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of PEEK/SCF/nano-SiO₂ composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 942-953.
- [20] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19: 1142-1144.
- [21] KUO M C, HUANG J C, CHEN M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(2-3): 258-268.
- [22] LIU T X, MO Z S, WANG S E, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37: 568-575.
- [23] BLAINE R L, KISSINGER H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540: 1-6.
- [24] NAKAMURA K, KATAYAMA K, AMANO T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17(4): 1031-1041.
- [25] WANG Y, WANG Y, LIN Q, et al. Crystallization behavior of partially melted poly(ether ether ketone)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 1021-1028.
- [26] URALIL F S, NEWAZ G M, LUSTIGER A. Processing effects and damage tolerance in poly(etheretherketone) composites[J]. *Polymer Composites*, 1992, 13(1): 7-14.
- [27] 侯月娇, 曲敏杰, 聂琰, 等. PEEK/CF 复合材料的非等温结晶动力学研究 [J]. *现代塑料加工应用*, 2016, 28(5): 19-22.
- HOU Yuejiao, QU Minjie, NIE Yan, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of PEEK/CF composites[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2016, 28(5): 19-22(in Chinese).
- [28] 孙洪霖. 连续碳纤维增强聚醚醚酮复合材料制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- SUN Honglin. Study on preparation and properties of continuous carbon fiber reinforced polyetheretherketone composite[D]. Shanghai: Donghua University, 2021(in Chinese).
- [29] CHOE C R, LEE K H. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(etheretherketone) (PEEK)[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1989, 29: 801-805.
- [30] WIJSKAMP S. Shape distortion in composite forming[D]. Enschede: University of Twente, 2005.