

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.006

# 聚醚醚酮/碳纤维复合粉末的制备及性能<sup>\*</sup>

杨华锐<sup>1</sup>, 汪艳<sup>1,2</sup>

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

**摘要:** 将热处理改性的聚醚醚酮(PEEK)粉末和碳纤维(CF)共混制备了PEEK/CF复合粉末。采用表观密度测试、扫描电子显微镜、电子万能试验机、热重分析、差示扫描量热法等对复合粉末材料的微观形貌、力学性能和热性能进行分析。结果表明,热处理后的PEEK粉末表观密度最高可达 $0.286\text{ g/cm}^3$ 。与纯PEEK相比,复合粉末的玻璃化转变温度、熔融温度和分解温度都有较大的提高;随着CF质量分数逐渐增加,复合粉末材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、热变形温度和维卡软化温度逐渐增大,冲击强度逐渐减小。改性PEEK/CF复合粉末材料为选择性激光烧结技术提供了高强度、高耐热性能的粉末材料,从而应用于汽车工业、电器工业、医疗器械和航空航天等领域。

**关键词:** 聚醚醚酮; 碳纤维; 复合材料; 选择性激光烧结

**中图分类号:** TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0027-05

## Preparation and Performance of Polyetheretherketone/Carbon Fiber Composite Powder

Yang Huarui<sup>1</sup>, Wang Yan<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

**Abstract:** Polyetheretherketone (PEEK)/carbon fiber (CF) powder composites were prepared by blending CF and PEEK powders modified by thermal treatment. Apparent density test, scanning electron microscopy, electronic universal test, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were used to analyze the morphology, mechanical and thermal properties of the composites. The results suggest that the apparent density of the modified PEEK can reach  $0.286\text{ g/cm}^3$ .  $T_g$ ,  $T_f$  and  $T_d$  of the composites improve obviously compared with pure PEEK. The tensile strength, bending strength, bending modulus, thermal deformation temperature and Vicat softening temperature monotonously increase, but the impact strength monotonously decreases with the increase of CF mass fraction. The preparation of modified PEEK/CF powder composites provides a kind of high strength and high heat resistance powder materials for selective laser sintering technology used in automobile industry, electrical industry, medical equipment and aerospace fields.

**Keywords:** polyetheretherketone; carbon fiber; composite; selective laser sintering

聚醚醚酮(PEEK)是一种耐热的半结晶型的聚合物,具有十分优良的强度和刚度,耐疲劳性能优异,化学稳定性好,耐油耐酸耐腐蚀,在常用的化学试剂中,只有浓硫酸能破坏其结构。PEEK树脂具有优良的滑动特性,阻燃性及抗辐射性,还具有良好的生物相容性,常用于汽车工业、电器工业、医疗器械以及航空航天领域<sup>[1-5]</sup>。碳纤维(CF)具有比强度高、力学性能高、电导率高、耐热性好、耐腐蚀性好、热膨胀系数小等特点,使其表现出特殊的力学、物理化学性能,在汽车工业、国防军工、医疗器械、航空航天等领域具有广泛的应用前景<sup>[6-7]</sup>。将两者复合制备出PEEK/CF复合粉末从而进一步提高其力学性能和耐热性能,为选择性激光烧结技术提供高强

度高耐热的粉末材料<sup>[8]</sup>。然而PEEK特殊结构使其无法使用传统的溶剂沉淀法制备出粒径规整好、表观密度高的粉末,无法满足选择性激光烧结工艺对粉末材料的要求,因此需要对PEEK进行改性处理<sup>[9-10]</sup>。

对PEEK进行热处理改善粉末的流动性和规整度从而提高其表观密度<sup>[11-13]</sup>,利用真空干燥箱的热空气除去CF表面的杂质,从而增强CF与基体间的界面结合能力<sup>[14]</sup>。然后利用物理共混工艺均匀

<sup>\*</sup> 广东省引进创新创业团队计划项目(2013C071)

联系人: 杨华锐, 硕士, 主要从事高分子材料复合改性研究

收稿日期: 2016-07-14

混合经过热处理的 PEEK 和 CF, 经过模压成型制得复合粉末材料试样。通过表观密度测定仪测得热处理前的 PEEK 粉末流动性差, 表观密度只有  $0.17 \text{ g/cm}^3$ , 热处理后流动性相对提高, 表观密度可达  $0.286 \text{ g/cm}^3$ 。重点研究了不同质量分数的 CF 复合粉末材料力学性能和热性能。该研究为选择性激光烧结技术提供了高强度高耐热性能的粉末材料, 其可应用于汽车工业、电器工业、医疗器械、航空航天等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PEEK 粉末: 长春吉大特塑工程研究有限公司;

CF 粉末: 南京纬泰复合材料有限公司;

抗氧剂 136: 工业级, 余姚市欧利塑化有限公司;

白炭黑: 美国杜邦有限公司。

### 1.2 主要设备与仪器

箱式电阻炉: SX2 型, 上海索普仪器有限公司;

表观密度测定仪: XBM-100 型, 承德精密试验机有限公司;

真空干燥箱: DZ-IBC 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

热压机: R-3221 型, 启恩科技发展有限责任公司;

电子式万能试验机: GP-TS2000S 型, 中国深圳高品检测设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5510LV 型, 日本 JEOL 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: STA409PC 型, 德国耐驰公司;

热变形温度测试仪: ZWK 1302-A 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

热重 (TG) 分析仪: STA409 型, 德国耐驰公司。

### 1.3 复合粉末的制备

#### (1) PEEK 粉末的热处理。

将  $100 \text{ g}$  PEEK 粉末与  $1 \text{ g}$  的抗氧剂 136 和  $0.1 \text{ g}$  白炭黑混合均匀后放置在箱式电阻炉里, 在  $250 \sim 300^\circ\text{C}$  的条件下热处理  $1 \sim 4 \text{ h}$ , 自然冷却后, 利用球磨机进行球磨  $10 \sim 20 \text{ min}$ 。

#### (2) CF 的预处理。

将未处理的 CF 置于  $80 \sim 120^\circ\text{C}$  的真空干燥箱

中干燥  $24 \text{ h}$ , 冷却、备用。

#### (3) PEEK/CF 复合粉末的制备。

将预处理过的 CF 加入到经过热处理的 PEEK 粉末中, 置于球磨机中球磨  $10 \text{ min}$ , 制得混合均匀的 PEEK/CF 复合粉末。

#### (4) PEEK/CF 复合粉末试样的制备。

利用热压机将混合均匀的 PEEK/CF 复合粉末加工制成标准试样。具体模压加工工艺为: 升温至  $200^\circ\text{C}$  时将复合粉末放入热压机中预热, 加热至  $250^\circ\text{C}$  时加压至  $6 \text{ MPa}$ , 至  $280^\circ\text{C}$  时放压预热  $1 \sim 2 \text{ min}$ , 再加压至  $8 \text{ MPa}$ , 加热至  $310^\circ\text{C}$  再放压预热  $1 \sim 2 \text{ min}$ , 再加压至  $10 \text{ MPa}$ , 继续升温, 加工温度维持在  $357^\circ\text{C}$ , 压强为  $10 \text{ MPa}$ , 保压时间为  $10 \sim 12 \text{ min}$ 。

### 1.4 性能表征

PEEK 粉末表观密度按照 GB/T 1636-2008 测试;

微观形貌表征采用 SEM 观察复合粉末材料的冲击断面形貌以及界面结合效果;

拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9431-2000 测试;

冲击强度按照 GB/T 1043-1993 测试;

按照 GB/T 19466-2009 测试复合粉末的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔融温度 ( $T_f$ );

按照 GB/T 27761-2011 测试复合粉末在高温下的稳定性;

按照 GB/T 1634-2004 测试复合粉末材料的热变形温度;

按照 GB/T 1633-2000 测试复合粉末材料的维卡软化温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理 PEEK 粉末的表观密度

表 1 为热处理方法对 PEEK 粉末表观密度的影响。

表 1 热处理方法对 PEEK 粉末表观密度的影响

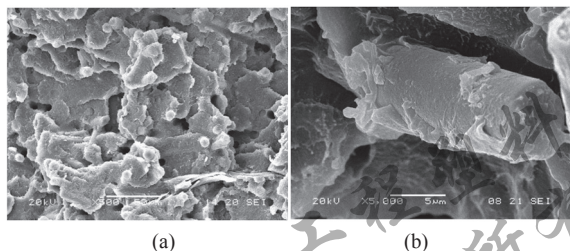
| 性 能                                        | 热处理工艺 |            |            |            |            |
|--------------------------------------------|-------|------------|------------|------------|------------|
|                                            | 未处理   | 250℃ / 1 h | 250℃ / 2 h | 300℃ / 2 h | 250℃ / 6 h |
| 表观密度 / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | 0.188 | 0.274      | 0.272      | 0.286      | 0.275      |

由表 1 可以发现, 热处理前后 PEEK 粉末的表观密度有明显改善。粉末材料在高于 PEEK 的  $T_g$   $60 \sim 90^\circ\text{C}$  的条件下进行热处理使得链段产生相对滑移, 电阻箱中的热气流使得 PEEK 粉末粒子不规

整的表面逐渐球形化提高了粉末的规整度,同时干润滑剂白炭黑的加入也降低了粉末粒子间的摩擦力,因此,与未处理的 PEEK 粉末相比较,热处理后 PEEK 粉末的表现密度得到了很大的改善,最高可达  $0.286 \text{ g/cm}^3$ ,抗氧剂 136 的加入,可以在高温条件下防止 PEEK 粉末被氧化而降低了自身的力学性能。

## 2.2 PEEK/CF 复合粉末冲击断面的 SEM 表征

CF 质量分数为 30% 的复合粉末材料的冲击断面 SEM 照片如图 1 所示。复合材料的冲击断面中出现了圆形小孔,这是因为在冲击试验中摆锤作用下 CF 与 PEEK 分离开来,形成了孔洞。在 CF 表面上仍包裹着 PEEK 树脂,说明 PEEK 与 CF 之间形成了一定的界面结合力。说明 CF 经过处理去除表面部分杂质,增强了界面间的作用力,从而提高了复合材料的力学性能。



a—放大 500 倍; b—放大 5000 倍

图 1 CF 质量分数为 30% 的 PEEK/CF 复合粉末材料的冲击断面 SEM 照片

## 2.3 PEEK/CF 复合粉末的力学性能

不同质量分数 CF 的 PEEK/CF 复合粉末材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度与弯曲弹性模量如图 2 和图 3 所示。

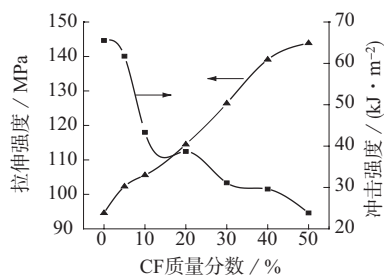


图 2 不同 CF 质量分数下 PEEK/CF 复合粉末材料的拉伸强度和冲击强度

与纯 PEEK 相比,复合粉末的强度和刚性都有不同程度的改善,当 CF 质量分数为 50% 时复合材料的拉伸强度提高了 52.1%,弯曲强度提高了 39.3%,弯曲弹性模量是纯 PEEK 的 3.5 倍,但冲击强度大幅度降低,只有纯 PEEK 冲击强度的 40%。

随着 CF 质量分数的增加,强度和刚性提高十分明显,但冲击强度却逐渐下降,CF 粉末的加入增强了复合粉末材料的强度和刚度,但是韧性降低,发生脆性断裂的几率增大。

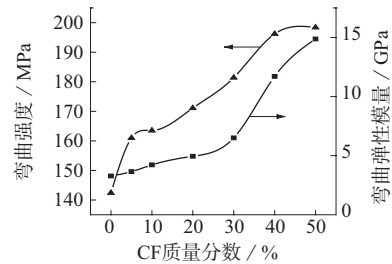
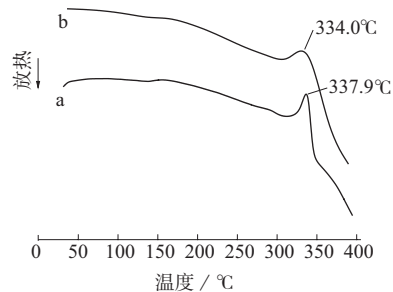


图 3 不同 CF 质量分数下 PEEK/CF 复合粉末材料的弯曲性能

## 2.4 PEEK/CF 复合粉末的热性能

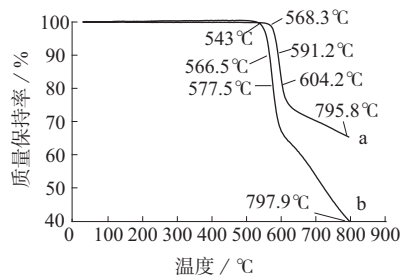
选择性激光烧结需在高功率激光器下进行制件加工,因此研究复合材料的热性能也十分重要<sup>[15-16]</sup>。CF 质量分数为 30% 的 PEEK/CF 复合粉末材料的 DSC 升温曲线如图 4 所示,温度从室温升高至  $400^\circ\text{C}$  的过程中,与纯 PEEK 相比,PEEK/CF 复合粉末材料的  $T_g$  提高了  $3.9^\circ\text{C}$ ;在低温下,链段滑移很不明显,在  $145 \sim 150^\circ\text{C}$  左右 a 曲线有微小的吸热峰,这里是 PEEK 的  $T_g$ ,而 a 曲线在该温度附近的吸热峰明显弱于 b 曲线且向右移动,这是由于高含量 CF 的加入阻碍了聚合物链段的运动,从而提高了 PEEK 的  $T_g$  和  $T_f$ ,达到了提高其耐热性能的目的。



a—质量分数为 30%CF 的 PEEK/CF 复合试样; b—纯 PEEK 试样

图 4 PEEK, PEEK/CF 复合粉末的 DSC 图

CF 质量分数为 30% 的 PEEK/CF 复合粉末材料的 TG 曲线如图 5 所示。纯 PEEK 的质量保持率为 99%,90%,80% 时对应的温度为  $543, 566.5$  和  $577.5^\circ\text{C}$ ,复合粉末的质量保持率为 99%,90%,80% 时的温度为  $568.3, 591.2, 604.2^\circ\text{C}$ ,当温度达到  $800^\circ\text{C}$  时,此时,PEEK 中的大部分如醚键等官能团的化学键已经发生断裂,复合粉末的质量保持率为 65.3%,而纯 PEEK 的质量保持率为 39.86%,CF 的加入降低部分不稳定官能团的分子链柔性,从而延缓了 PEEK 在高温下的分解,提高了其分解温度,一



a—质量分数为 30%CF 的 PEEK/CF 复合试样; b—纯 PEEK 试样

图 5 纯 PEEK, PEEK/CF 复合粉末的 TG 图

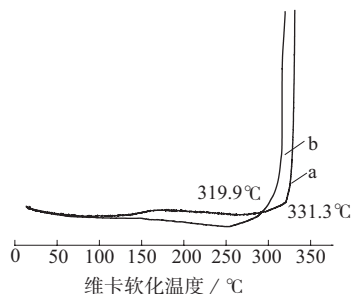
一定程度上增强了其耐热性以及高温下稳定性。

不同质量分数 CF 的 PEEK/CF 复合粉末材料的热变形温度、维卡软化温度如表 2 所示。随着 CF 质量分数的增加,复合粉末材料的热变形温度和维卡软化温度均逐渐增大,热变形温度提高了近 1 倍,维卡软化温度提高了 16℃。说明 CF 的加入能明显提高 PEEK/CF 复合粉末材料的耐热性能,大大提高了 PEEK 的长期使用温度,复合材料在高温下具有更加优异的耐高温性能。

表 2 不同质量分数的 CF 对 PEEK/CF 复合粉末材料的热变形温度、维卡软化温度的影响

| 项目          | CF 质量分数 / % |       |       |       |       |       |
|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | 0           | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    |
| 热变形温度 / °C  | 154.9       | 160.4 | 157.9 | 174.1 | 194.1 | 264.8 |
| 维卡软化温度 / °C | 319.9       | 328.6 | 327.0 | 330.9 | 331.3 | 333.8 |

CF 质量分数为 30% 的 PEEK/CF 复合粉末材料的维卡软化温度曲线如图 6 所示。与纯 PEEK 相比, PEEK/CF 复合粉末材料的维卡软化温度有显著增加。由图 6 可以发现,图 6 a 曲线相比于 b 明显向右移动,当温度达到 300℃ 后, a 曲线的斜率明显增大,这是由于 CF 的加入阻碍了高温下聚合物链段的移动,从而提高了复合材料的耐高温性能,使得维卡软化温度提高了 11.4℃。



a—质量分数为 30%CF 的 PEEK/CF 复合试样; b—纯 PEEK 试样

图 6 纯 PEEK, PEEK/CF 复合粉末材料的维卡软化温度曲线

### 3 结语

(1) 经过热处理的 PEEK 粉末流动性有较大改善,表观密度有显著提高,可达到  $0.286 \text{ g/cm}^3$ ,从

而满足应用于选择性激光烧结技术粉末材料的要求。

(2) 与纯 PEEK 相比, CF 的加入明显改善了 PEEK/CF 复合粉末材料拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量,但是冲击强度却有所下降,热力学性能也有显著改善, CF 质量分数增加至 50%,复合材料的拉伸强度提高了 52.1%,弯曲强度提高了 39.3%,弯曲弹性模量是纯 PEEK 的 3.5 倍,但冲击强度只有纯 PEEK 冲击强度的 40%,热变形温度提高了近 1 倍,维卡软化温度提高 16℃;通过观察 SEM 照片可知, CF 较为均匀地分散在 PEEK 基体中,并且界面间的结合能力较好。

(3) DSC 升温曲线表明 CF 的加入使得复合粉末材料的  $T_g$  和  $T_f$  有所提高, CF 的加入阻碍了聚合物链段的运动,从而使得 PEEK 的  $T_f$  提高了 3.9℃,达到了提高其耐热性能的目的。

(4) TG 曲线表明,与纯 PEEK 粉末相比,质量分数为 30% 的 CF 的 PEEK/CF 复合粉末材料的质量保持率为 99%, 90%, 80% 时的温度分别提高了 25.3℃, 24.7℃ 和 26.7℃, 当温度达到 800℃ 时, PEEK/CF 复合粉末材料的质量保持率为 65.3%, 而纯 PEEK 的质量保持率为 39.86%, 说明 CF 的加入延缓了 PEEK 在高温下的分解,提高了复合材料的分解温度,一定程度上增强了其耐热性和高温下的稳定性。

(5) 改性后的复合粉末材料的力学性能和热性能有显著改善,为选择性激光烧结技术提供了高强度、高耐热性能的粉末材料,从而能应用于汽车工业、电器工业、医疗器械和航空航天等领域。

### 参考文献

- [1] Jacobs O, Jaskulka R, Yan C, et al. On the effect of counterface material and aqueous environment on the sliding wear of carbon fiber reinforced polyetheretherketone(PEEK)[J]. Tribology Letters, 2005, 4(8):319-329.
- [2] Tan K H, Chua C K, Leong K F, et al. Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends[J]. Biomaterials, 2003, 24(18):3 115-3 123.
- [3] 付华. 聚醚醚酮 / 羟基磷灰石复合粉末的制备及性能研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.  
Fu Hua. Preparation and properties of hydroxyapatite / polyetheretherketone[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [4] Shishkovsky I, Nagulin K, Sherbakov V. Laser sinterability and

- characterization of oxide nano ceramics reinforced to biopolymer matrix[J]. Adv Manuf Technol, 2015, 78(1-4):449-455.
- [5] Tan K H, Chua C K, Leong K F, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional poly(ether-ether-ketone) / hydroxyapatite biocomposite scaffolds using laser sintering[J]. Engineering in Medicine, 2005, 219(3):184-192.
- [6] 刘保英,王孝军,杨杰,等. 碳纤维表面改性研究进展 [J]. 化学研究, 2015, 26(2):111-120.
- Liu Baoying, Wang Xiaojun, Yang Jie, et al. Research progress of surface modification of carbon fiber[J]. Chemical Research, 2015, 26(2):111-120.
- [7] King T R, Adams D F. Anodic oxidation of pitch-precursor carbon fibers in ammonium sulphate solutions: the effect of fiber surface treatment on composite mechanical properties[J]. Composites, 1991, 22(5):380-387.
- [8] Schmidt M, Pohle D, Rechtenwald T, et al. Selective laser sintering of PEEK[J]. Annals of the CIRP, 2007, 56(1): 205-207.
- [9] 张阳,邵春光,张瑞静,等. 聚醚醚酮增强改性及其应用 [J]. 高分子通报, 2012(9):56-61.
- Zhang Yang, Shao Chunguang, Zhang Ruijing, et al. Reinforced modification of PEEK and its applications[J]. Polymer Bulletin, 2012(9):56-61.
- [10] Berretta S, Evans K E, Ghita O. Processability of PEEK, a new polymer for high temperature laser sintering(HT-LS)[J]. European Polymer Journal, 2015, 68:243-266.
- [11] Muller F, Pfister A, Leuterer M. PAEK powder, in particular for the use in method for a layer-wise manufacturing of a three-dimensional object, as well as method for producing it:US, 0258330[P]. 2008-10-23.
- [12] Prescott J K, Barnum R A. On powder flowability[J]. Pharmaceutical Technology, 2000, 24:60-84.
- [13] Gibson I, Shi Dongping. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process[J]. Rapid Prototyping Journal, 1997, 3(4):129-136.
- [14] 贺福,王润娥. 用气相氧化法对碳纤维进行表面处理 [J]. 复合材料学报, 1998, 3(1):56-60.
- He Fu, Wang Run'e. Surface treatment and interface effect of carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 3(1):56-60.
- [15] 汪艳. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
- Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and properties of sintered parts[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2002.
- [16] 汪艳,史玉生,黄树槐. 激光烧结制备塑料功能件 [J]. 中国塑料, 2004, 18(11):71-73.
- Wang Yan, Shi Yunsheng, Huang Shuhuai. Preparation of plastic functional products by selective laser sintering[J]. China Plastics, 2004, 18(11):71-73.

## 欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

### 邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

### 银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>