http://pmse.scu.edu.cn

# 聚醚醚酮/碳化硅复合材料的结构及性能

刘 磊[1]，马方方[1]，夏 彬[2]，曲云鹏[2]
（1. 军事科学院系统工程研究院，北京 100071；2. 成都川大技术转移集团有限公司，四川 成都 610065）

**摘要：**为满足聚醚醚酮（PEEK）特种封装塑料在特殊环境中应用的高耐热性、高力学性能和透波性能等需求，通过分别将玻璃纤维（GF）和碳化硅纤维（SiC）经熔融共混的方式引入PEEK中，并采用注塑成型的方式制备PEEK复合材料；使用扫描电子显微镜、差示量热扫描仪、万能拉力试验仪、热重分析仪和矢量分析仪对复合材料的拉伸断裂面形貌结构、熔融和结晶行为、力学性能、热稳定性以及电磁屏蔽性能等特性进行了深入研究。结果表明，SiC纤维与PEEK基体具有良好的界面相容性，PEEK/SiC复合材料的力学性能较PEEK/GF复合材料更为优异，其拉伸断裂强度和模量及冲击强度分别可达130.4 MPa，7.39 GPa和14.8 kJ/m$^2$，比纯PEEK分别提高了67%，347%和143%。此外，PEEK/SiC复合材料还表现出优异的热稳定性和良好的透波性能。研究结果说明，小尺寸SiC纤维填充PEEK复合材料具有更优的力学性能、耐热性能和透波性能。为在极端环境中应用的电子封装材料的研究与开发提供了有益的思路。

**关键词：**聚醚醚酮；玻璃纤维；碳化硅纤维；力学性能；耐热性能；透波性能
**中图分类号：**TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0075-07

聚醚醚酮（PEEK）自问世以来，因其优异的力学性能和综合性能而被视为军事领域等应用的关键材料之一，一直被一些国家作为重要的战略性材料限制出口[1~7]。PEEK是优异的电子封装材料之一，但对在极端条件下的应用还需进一步提高其力学和耐热等性能，以满足在航空航天、国防科技等领域的严苛应用需求[7, 8]。

纤维增强是开发高性能聚合物复合材料的有效途径。玻璃纤维（GF）和碳纤维（CF）是PEEK聚合物增强常用的纤维材料。但由于GF与PEEK基体间模量不匹配、两相界面相容性差等原因使复合材料在外力作用下界面处易发生破坏而导致增强效果差甚至产生负面影响[9~11]。CF具有比GF更好的力学强度和耐热性能，因而CF改性增强PEEK受到了广泛关注[12~14]。Gain等利用单向碳纤维增强PEEK，研究结果表明，CF共混改性PEEK会大幅提高PEEK复合材料的硬度、弹性模量和抗蠕变性[15]。但由于CF良好的导电性，导致PEEK/CF复合材料产生一定的电磁屏蔽性能，失去作为一些电子封装材料需要的透波性。碳化硅（SiC）是一种重要的宽带隙半导体，具有极为优异的力学性能、耐热性能和良好的耐腐蚀性。SiC纤维的最高使用温度达1200 ℃，其耐热性和耐氧化性均优于碳纤维，强度达1960～4410 MPa，模量为176.4～294 GPa，在最高使用温度下强度保持率在80%以上[16~18]。同时，SiC为一种半导体，具有较碳纤维更好的透波性能[19, 20]。因此，将SiC引入PEEK有望在提高复合材料力学性能的同时保持其良好的透波性能。

综上所述，本文分别将SiC纤维和GF与PEEK进行熔融共混，采用注塑成型制备了PEEK/SiC和PEEK/GF复合材料，对比研究了SiC纤维和GF用量对PEEK基体熔融和结晶行为的影响及对复合材料力学性能、热稳定性能和透波性等的影响。通过观察分析复合

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0268
收稿日期：2023-03-14
通讯联系人：刘磊，主要从事装备制造及信息化研究，E-mail: Llwb78@163.com

材料断裂面形貌，探讨了SiC纤维与PEEK材料的增强增韧机理，为具有透波性的高力学强度、高韧性和热稳定性的PEEK复合材料的制备提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PEEK：型号550G，*MFR*=20 g/10 min，购于吉林省中研高分子材料股份有限公司；短切玻纤：型号309A，直径10 μm、长度3 mm，购于重庆国际复合材料有限公司；SiC：直径0.5~2 μm、长度30~40 μm，购于浙江亚美纳米科技有限公司。

### 1.2 样品制备

首先，将PEEK，GF和SiC在烘箱中80 ℃干燥12 h。然后，采用双螺杆挤出机（35型，南京瑞亚挤出机械制造有限公司）分别将不同比例的GF，SiC与PEEK混合。设置挤出螺杆加料段温度为330 ℃、熔融段温度为360 ℃、挤出段温度为350 ℃、口模温度为350 ℃。复合材料通过挤出机后随即进行切割造粒。最后，在注塑机（86型，宁波海天金属成型设备有限公司）中注塑成标准试样。未改性的PEEK也以按照上述相同方法加工成型。复合材料样品中纤维的添加量及对应的样品编号如Tab.1所示。

**Tab. 1 Sample formula sheet of composite materials**

| Sample | *w*(PEEK)/% | *w*(GF)/% | *w*(SiC)/% |
|---|---|---|---|
| PEEK | 100 | 0 | 0 |
| PEEK-10GF | 90 | 10 | 0 |
| PEEK-20GF | 80 | 20 | 0 |
| PEEK-30GF | 70 | 30 | 0 |
| PEEK-10SiC | 90 | 0 | 10 |
| PEEK-20SiC | 80 | 0 | 20 |

### 1.3 测试与表征

**1.3.1** 复合材料断裂面形貌表征：采用扫描电子显微镜（SEM，Quanta 250）观察和分析样品材料的断裂面形貌，加速电压为15 kV。样品条经拉伸断裂后，在断面上喷金处理进行扫描电子显微镜表征。

**1.3.2** 力学性能测试：采用Instron 5967万能材料试验机（美国Instron电子仪器有限公司）在室温条件下并根据国标GB/T1040.2-2006标准测试材料的力学性能。采用标准哑铃型样条，标距50 mm、宽度4 mm，

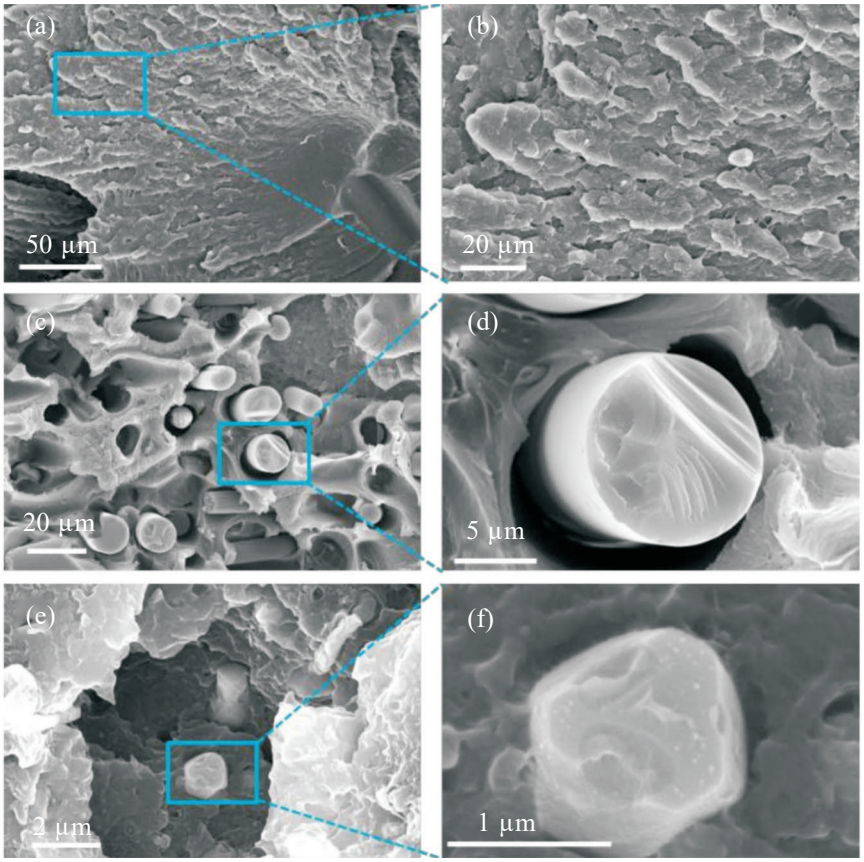



**Fig. 1 SEM images of (a, b)PEEK, (c, d)PEEK-30GF and (e, f)PEEK-20SiC composites after tensile test**

拉伸速率为10 mm/min，每组试样均重复5次得到平均值。

**1.3.3** 冲击性能测试：采用Instron 5967万能材料试验机（美国Instron电子仪器有限公司）根据国标GB/T1843-2008标准测试材料的的冲击性能。样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm，侧面开深度为2 mm的V型缺口，每组试样均重复5次得到平均值。

**1.3.4** 熔融和结晶行为分析：采用差示扫描量热仪（DSC，德国Netzsch DSC 200 F3）分析材料的熔融和结晶行为。所有样品在测试前均先消除其热历史，即在氮气保护下以10 ℃/min的速率将样品从40 ℃升温至400 ℃并保温5 min，然后再以10 ℃/min的速率从400 ℃降温至40 ℃。在氮气保护下以10 ℃/min的速率从40 ℃升温至400 ℃得到样品的熔融曲线；以10 ℃/min的速率从400 ℃降温至40 ℃得到样品的结晶曲线。利用Proteus Analysis软件分析得到样品的熔点（$T_m$）、结晶温度（$T_c$）、熔融焓（$H_m$）和结晶度（$X_c$）等结晶动力学参数，所有样品均作归一化处理，PEEK的完全结晶热焓为130 J/g。

**1.3.5** 热稳定性分析：采用热重分析仪（瑞士Mettler TGA2）分析材料的热稳定性。在氮气保护下以20 ℃/min的速率从40 ℃升温至800 ℃得到复合材料样品的热失重曲线。

**1.3.6** 透波性能测试：采用美国Agilent安捷伦N5224B矢量网络分析仪测试材料的电磁屏蔽性能，样品尺寸为30 cm×30 cm×0.5 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的断裂面形貌

Fig.1为PEEK及其复合材料拉伸断裂面的微观形貌。由Fig.1(a, b)可知，纯PEEK的断裂面呈现出非常粗糙的结构形貌，说明PEEK材料属于典型的韧性断裂。采用GF增强的PEEK复合材料的断裂面形貌如Fig.1(c, d)。从图中可以清晰地看出，复合材料中的GF纤维与基体之间存在明显的空隙，纤维表面十分光滑，并且有部分GF从基体中拔出。这说明GF与PEEK的界面相容性很差，无法起到有效的应力传递作用，因而GF纤维对PEEK的增强增韧作用有限，且可以预计随着其添加量增加至一定时，反而可能降低复合材料的力学性能。采用SiC纤维增强PEEK复合材料的断裂面形貌结果如Fig.1(e, f)所示。从图中可以看出，SiC纤维与基底之间没有出现明显的空隙，且纤维表面附着了PEEK，表面形貌显示出更为粗糙的结构。这充分说明SiC纤维与PEEK基体形成了紧密结合，两者具有很好的界面相容性，表明SiC纤维可以有效地增强PEEK。

### 2.2 复合材料的熔融和结晶行为

Fig.2为纯PEEK及各复合材料的熔融曲线和结晶曲线。Tab.2列出了所有试样的熔融焓、熔融峰温、结晶峰温和结晶度等参数。从Fig.2和Tab.2中的结果可以看到，PEEK的熔融峰温为339.4 ℃，随着GF和SiC纤维的加入PEEK复合材料的熔融峰温都发生了一些变化。当GF的加入量为10%时，其熔融峰温升高，但随其加入量上升，PEEK-GF复合材料的熔点均随GF加入量的增加有所下降。同时，随SiC纤维的加入，PEEK-SiC复合材料的熔点下降且随加入量的增加继续下降。这说明纤维的加入会影响PEEK的结晶行为和和熔点。从Tab.2中还可以看到，PEEK的结晶峰温为287.1 ℃，随着GF和SiC纤维的加入复合材料的结晶峰温都发生了变化，说明GF和SiC纤维作为成核剂都有一定的促进PEEK结晶的能力。但由于所用的GF纤维都比较粗，因此随着GF纤维加入量的增加，复

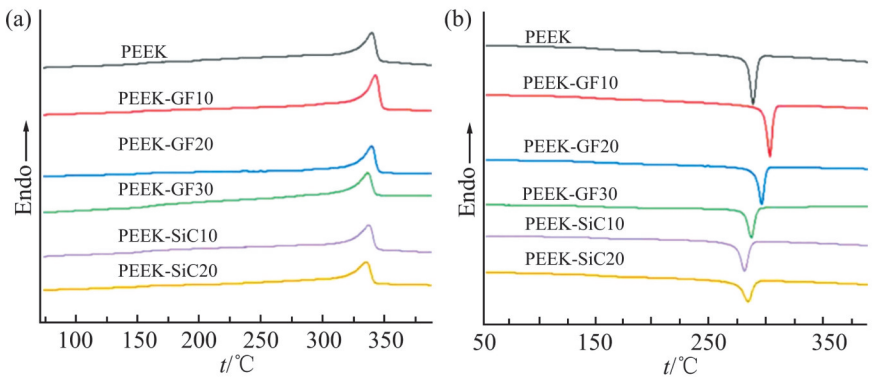



**Fig. 2 (a)Melting and (b)cooling curves of pure PEEK, PEEK-10GF, PEEK-20GF, PEEK-30GF, PEEK-10SiC and PEEK-20SiC composites**

合材料的结晶峰温逐步下降，且当GF加入量到30%时，复合材料的结晶峰温低于纯PEEK，说明过多的GF会抑制PEEK的结晶。从Tab.2的结晶度结果也可以看到，和纯PEEK的25.3%结晶度相比，加入10%GF的复合材料的结晶度提高，但随GF加入量增加结晶度也下降。添加SiC纤维后，复合材料的结晶峰温虽都比纯PEEK低，但随添加量增加其结晶峰温和结晶度都增加。这个结果和添加GF得到的复合材料有所不同，主要应该是SiC纤维的尺寸较GF数量级小，更易起到成核剂的作用而促进PEEK结晶，以及两者和PEEK界面相容性差异所致。

**Tab. 2 Parameters statistics of pure PEEK, PEEK-10GF, PEEK-20GF, PEEK-30GF, PEEK-10SiC and PEEK-20SiC composites**

| Code | $H_m$/(J·g$^{-1}$) | $T_m$/℃ | $T_c$/℃ | $X_c$/% |
|---|---|---|---|---|
| PEEK | 32.9 | 339.4 | 287.1 | 25.3 |
| PEEK-10GF | 36.0 | 342.2 | 301.9 | 30.7 |
| PEEK-20GF | 28.4 | 339.1 | 294.7 | 27.3 |
| PEEK-30GF | 23.2 | 336.1 | 285.6 | 25.4 |
| PEEK-10SiC | 30.8 | 336.9 | 279.6 | 26.3 |
| PEEK-20SiC | 31.1 | 334.9 | 282.6 | 29.9 |

## 2.3 复合材料的力学性能

Fig.3为复合材料的力学性能。从Fig.3(a, b)中可以得到，纯PEEK的拉伸断裂强度为78.0 MPa。分别加入GF和SiC纤维后，复合材料的拉伸断裂强度和模量均显著提高。当GF质量分数达到20%时，PEEK-20GF复合材料的拉伸断裂强度和模量分别达到107.6 MPa和5.74 GPa。但随着GF含量继续升高，PEEK-30GF复合材料的拉伸强度和模量反而分别降低至96.1 MPa和5.1 GPa。由于GF纤维直径较大且与PEEK的界面相容性差，导致过多的GF加入量反而会降低复合材料的拉伸断裂强度。由Fig.3(c)所示的模量变化结果与拉伸断裂强度的结果一致。这个结果与前文断裂面形貌和热性能的结果一致。从Fig.3(a~c)中还可以看到，加入SiC纤维后，复合材料的拉伸断裂强度显著提高，加入10%的SiC纤维时，PEEK-10SiC复合材料的拉伸断裂强度可达到125.3 MPa，比加入30% GF的复合材料还要高。继续加入SiC纤维至20%时，复合材料的拉伸断裂强度和模量分别达到了130.4 MPa和7.39 GPa，分别比纯PEEK样品提高了67%和347%。同时，PEEK-SiC复合材料的拉伸断裂强度和模量也要显著高于加入相同纤维含量的PEEK-GF复合材料。Fig.3(d)为各复合材料的冲击强度。从

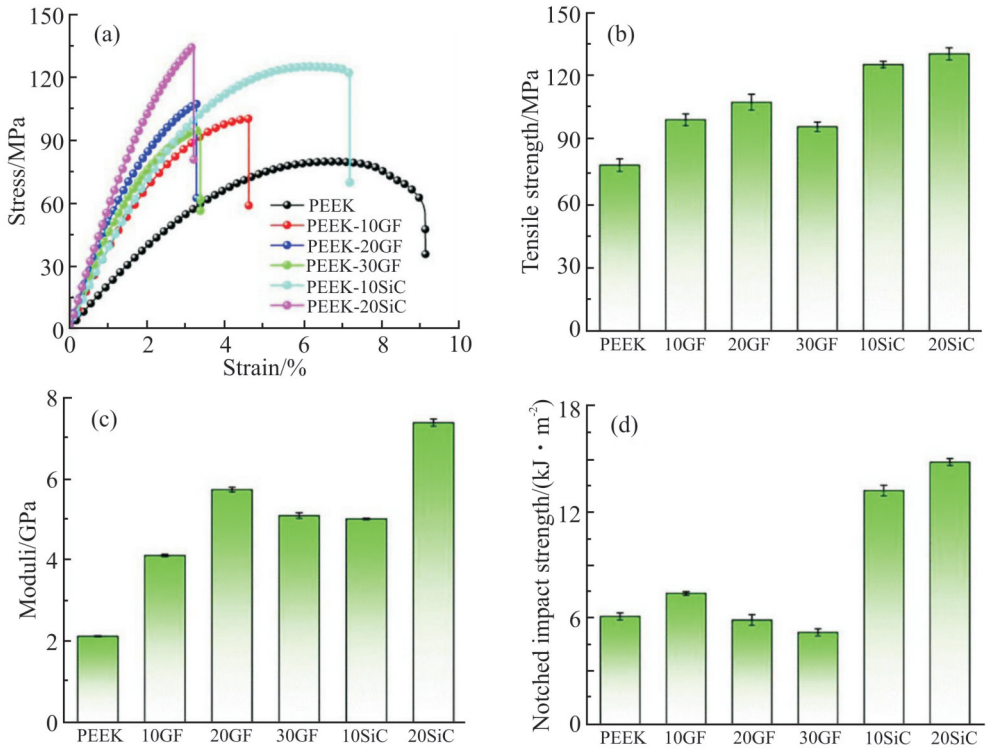



**Fig. 3 (a)Stress vs. strain curves, (b)tensile strength, (c)modulus and (d)notched impact strength for different composites**

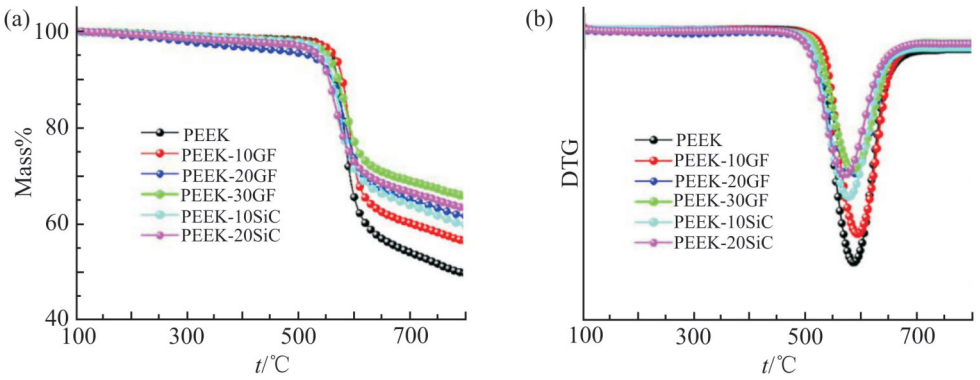



**Fig. 4 (a)TGA and (b) DTG curves of different composites**

Fig.3(d)中的结果可以看到，当加入的GF纤维的质量分数为10%时，复合材料的冲击强度仅略高于纯PEEK样品，但随GF纤维加入量的增加，复合材料的冲击强度下降且均低于纯PEEK样。加入SiC纤维的PEEK-SiC复合材料的冲击强度显著高于加入GF纤维的复合材料，且复合材料的冲击强度随SiC纤维加入量的增加而增加。当SiC纤维质量分数达到20%时，PEEK-SiC复合材料的冲击强度达到14.8 kJ/m$^2$，相比纯PEEK提高了143%。Fig.3的结果说明，由于GF纤维尺寸较大且其与PEEK的界面不相容性导致其对PEEK的增强增韧效果较差，甚至加入量过高反而降低了复合材料的力学性能。SiC具有更小的粒径尺寸（接近纳米级别）、更大的表面积以及与PEEK良好的界面相容性使其可以有效传递应力，实现能量的耗散，起到对PEEK增强增韧和提高冲击性能的作用。

### 2.4　复合材料的热稳定性

Fig.4为惰性气体环境下测试所有试样的TGA曲线。从Fig.4的结果可以看出，纯PEEK在556.5 ℃左右开始热分解（$T_{5d}$，即为热降解质量为5%时的温度），在584.9 ℃（$T_{max}$）达到最大热分解速率。而分别加入GF和SiC后，PEEK/SiC复合材料热分解温度有明显提高，并且热分解速率大为降低，这说明SiC纤维极大地提高PEEK的热稳定性。加入SiC纤维后，PEEK-20SiC的残碳率为63.2%，高于PEEK-20GF的61.6%，且远高于PEEK纯样的49.7%，这说明SiC纤维也会大幅提高PEEK在高温下的热稳定性。在传统成型加工中一般需要加入大量的抗氧化剂或者其它复合助剂才有可能提高聚合物材料的热稳定性，不仅造成加工困难，而且配方也相对复杂。相较于纯PEEK，通过添加SiC纤维的方式就能够有效的提高复合材料的热稳定性。

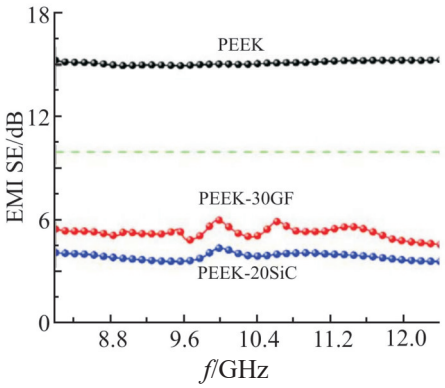



**Fig. 5 EMI curves of different composites**

### 2.5　复合材料的电磁屏蔽性能

利用矢量网络分析仪对不同试样在8.2~12.4 GHz频率下的电磁屏蔽性能进行了测试，结果如Fig.5所示。如图所示，PEEK的电磁屏蔽效能（EMI SE）为14.9 dB，而PEEK/SiC的EMI SE未达到10 dB，说明有超过99.9%的电磁波可以顺利穿过PEEK/SiC复合材料，证实其具有良好的透波性能。这是由于SiC属于原子晶体，具有稳定的共价键，没有可以失去或可移动的电子，也不导电，所以得到的PEEK/SiC样品的EMI SE相对较低。同时，SiC纤维的引入增加了PEEK的结晶度，一定程度上提高了PEEK/SiC复合材料的透波性能。

## 3　结论

相较于大直径的GF纤维来说，小直径的SiC纤维与PEEK基体具有更好的界面相容性，使PEEK/SiC复合材料的力学性能较PEEK-GF复合材料更为优异，其拉伸断裂强度和模量及冲击强度分别可达130.4 MPa，7.39 GPa和14.8 kJ/m$^2$，比纯PEEK分别提高了67%，347%和143%，材料的力学性能和韧性大幅度提

高了。此外，PEEK-SiC复合材料的最大热分解速率低于PEEK和PEEK-GF复合材料，表现出优异的热稳定性。同时，不良电导体SiC纤维的加入降低了PEEK的晶体尺寸，使PEEK-SiC复合材料表现出相比纯PEEK更为优异的透波性能。本工作研究结果表明，小直径的SiC纤维填充PEEK能够很大程度地提高复合材料的力学性能、耐热性能和透波性能，这为特殊环境下使用的电子封装材料的设计和制备提供了可行的思路。

**参考文献：**


[1] Wang P, Zou B, Ding S, *et al*. Preparation of short CF/GF reinforced PEEK composite filaments and their comprehensive properties evaluation for FDM-3D printing[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 198: 108175.

[2] Oladapo B I, Zahedi S A. Improving bioactivity and strength of PEEK composite polymer for bone application[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 266: 124485.

[3] Guo L, Qi H, Zhang G, *et al*. Distinct tribological mechanisms of various oxide nanoparticles added in PEEK composite reinforced with carbon fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97: 19-30.

[4] Xu Z, Zhang M, Wang G, *et al*. Bending property and fracture behavior of continuous glass fiber-reinforced PEEK composites fabricated by the wrapped yarn method[J]. High Performance Polymers, 2019, 31: 321-330.

[5] 杨华锐, 汪艳. 聚醚醚酮/碳纤维复合粉末的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2016,44(10):27-31.
Yang H R, Wang Y. Preparation and performance of plyetheretherketone/caron fiber composite powder[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10): 27-31.

[6] 卢国库, 龚俊, 高贵, 等. 聚醚醚酮和纳米二氧化硅改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 168-176.
Lu G K, Gong J, Gao G, *et al*. Tribological properties of polyetheretherketone and nano-$SiO_2$ filled polytetrafluoroethylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 168-176.

[7] 李卫杰, 张伟, 李元成, 等. 激光处理对3D打印聚醚酰亚胺, 聚醚醚酮和聚醚醚酮/碳纤维制件胶接性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 75-82.
Li W J, Zhang W, Li Y C, *et al*. Effect of laser treatment on shear bond strength of 3D-printed polyetherimide, polyether ether ketone and polyether ether ketone/carbon fiber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 75-82.

[8] 夏旭晖. 微电子封装技术的优势与应用[J]. 无线互联科技. 2021, 18(4): 102-103.
Xia X H. Advantages and applications of microelectronic packaging technology[J]. Wireless Internet Technology 2021, 18 (4): 102-103.

[9] Yang X, Wu Y, Wei K, *et al*. Non-isothermal crystallization kinetics of short glass fiber reinforced poly (ether ether ketone) composites[J]. Materials, 2018, 11: 2094.

[10] Patel P, Hull T, Lyon R, *et al*. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 12-22.

[11] Karger-Kocsis J, Friedrich K. Temperature and strain-rate effects on the fracture toughness of poly(ether ether ketone) and its short glass-fibre reinforced composite[J]. Polymer, 1986, 27: 1753-1760.

[12] Rival G, Dantras É, Paulmier T. Ageing of PEEK/carbon fibre composite under electronic irradiations: influence on mechanical behaviour and charge transport[J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2022, 154: 106769.

[13] Song Y, Qu D, Wu B, *et al*. Composite light ropes model-based dynamics force prediction model of high speed dry milling UD-CF/PEEK considering size effect[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 76: 210-222.

[14] Wang S, Zhang S, Yang Y, *et al*. Direct electrochemical grafting of crystalline PAEK macromolecule on carbon fiber to enhance the interfacial properties of PEEK/CF composites[J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109262.

[15] Gain A, Oromiehie E, Prusty B. Nanomechanical characterisation of CF-PEEK composites manufactured using automated fibre placement (AFP) [J]. Composites Communications, 2022, 31: 101109.

[16] Lin H, Guo X, Song K, *et al*. Synergistic strengthening effect of tungsten carbide (WC) particles and silicon carbide whiskers

(SiCw) on mechanical properties of Cu – $Al_2O_3$ composite[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 2837-2847.

[17] Campbell G, Rühle M, Dalgleish B, *et al*. Whisker toughening: a comparison between aluminum oxide and silicon nitride toughened with silicon carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73: 521-530.

[18] De Arellano- López A, Meléndez- Martínez J, Domínguez-Rodríguez A, *et al*. Grain- size effect on compressive creep of silicon- carbide- whisker- reinforced aluminum oxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84: 1645-1647.

[19] Abraham J B S, Gutgsell C, Todorovski D, *et al*. Nanotesla magnetometry with the silicon vacancy in silicon carbide[J]. Physical Review Applied, 2021, 15: 064022.

[20] Simin D, Soltamov V, Poshakinskiy, *et al*. All- optical dc nanotesla magnetometry using silicon vacancy fine structure in isotopically purified silicon carbide[J]. Physical Review. X, 2016, 6: 031014.

# Structure and Performance of Polyetheretherketone/Silicon Carbide Composite

Lei Liu[1], Fangfang Ma[1], Bin Xia[2], Yunpeng Qu[2]

(*1. Institute of Logistics Science and Technology, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China;*

*2. Chengdu Sichuan University Technology Transfer Group Co., Ltd, Chengdu 610065, China*)

**ABSTRACT:** In order to meet the requirements of high heat resistance, high mechanical properties and wave permeability of polyetheretherketone (PEEK) special packaging plastics used in special environments, in this paper, glass fibers (GF) and silicon carbide fibers (SiC) were introduced into PEEK by melt blending, and the PEEK composites were prepared by injection molding. The tensile fracture surface morphologies, melting and crystallization behavior, mechanical properties, thermal stability and electromagnetic shielding properties of the composites were studied through electronic scanning microscopy, differential scanning calorimeter, universal testing machine, thermogravimetric analyzer and vector network analyzer. The results show that SiC fiber has good interfacial compatibility with the PEEK matrix, and the mechanical properties of PEEK/SiC composites are better than those of PEEK/GF composites. The tensile breaking strength, modulus and impact strength can reach 130.4 MPa, 7.39 GPa and 14.8 kJ/$m^2$, respectively, which are 67%, 347% and 143% higher than those of pure PEEK. In addition, the PEEK/SiC composites also exhibit excellent thermal stability and good wave permeability. The research results indicate that small size SiC fiber endows PEEK/SiC composites with higher mechanical performance, thermal resistance and wave transmission performance compared with PEEK/GF composites, which provide useful ideas for the research and development of electronic packaging materials used in extreme environment.

**Keywords**: polyetheretherketone; glass fiber; silicon carbide fiber; mechanical properties; heat resistance; wave transmission