



碳纳米管改性CF/PEEK复合材料的力学与电磁屏蔽性能

瞿明城 张礼颖 周剑锋 刘璇 章嘉豪 杨丽丽 朱姝

Effect of carbon nanotube reinforcement on the mechanical and EMI shielding properties of CF/PEEK composites

QU Mingcheng, ZHANG Liying, ZHOU Jianfeng, LIU Xuan, ZHANG Jiahao, YANG Lili, ZHU Shu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211126.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于导热板的碳纤维增强聚醚醚酮复合材料感应焊接温度调控

Temperature control for induction welding of carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composite material via thermal conduction plate

复合材料学报. 2021, 38(8): 2625–2634 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201019.001>

碳纳米管膜层间改性碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的结构调控及性能

Structure adjustment and properties of carbon nanotube film interlaminar modified carbon fiber/bismaleimide composites

复合材料学报. 2021, 38(6): 1784–1794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201118.001>

聚醚醚酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺复合材料微观结构及力学性能

Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composites modified with poly(ether ether ketone) and allyl compounds

复合材料学报. 2018, 35(11): 3081–3087 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.011>

3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料

3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for efficient electromagnetic interference shielding

复合材料学报. 2019, 36(1): 1–6 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.002>

碳纤维/聚醚醚酮单向带各向异性导电行为的尺度效应

Thickness effect of anisotropic conductive behavior of carbon fiber/polyetheretherketone unidirectional tape

复合材料学报. 2021, 38(3): 780–787 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200713.004>

羟基磷灰石的表面改性对羟基磷灰石/聚醚醚酮复合材料力学和摩擦性能的影响

Effect of surface modification of hydroxyapatite on mechanical and tribological properties of hydroxyapatite/polyetheretherketone composites

复合材料学报. 2018, 35(10): 2651–2657 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211126.001

碳纳米管改性 CF/PEEK 复合材料的力学与电磁屏蔽性能



分享本文

瞿明城^{1,2}, 张礼颖^{1,2}, 周剑锋^{1,3}, 刻旋^{1,2}, 章嘉豪^{1,2}, 杨丽丽¹, 朱姝^{*1,2}

(1. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 高性能纤维及制品教育部重点实验室(B类), 材料科学与工程学院, 上海 201620;

2. 东华大学 上海市高性能纤维复合材料省部共建协同创新中心, 上海市轻质结构复合材料重点实验室, 民用航空复合材料东华大学协同创新中心, 上海 201620; 3. 东华大学 分析测试中心, 上海 201620)

摘要:为了制备兼具优异力学性能和电磁干扰屏蔽效能的结构功能一体化耐高温热塑性复合材料, 对添加不同组分碳纳米管(CNT)的连续碳纤维增强聚醚醚酮复合材料(CF-CNT/PEEK)的力学性能、电导率以及电磁干扰屏蔽效能(EMI SE)进行了研究。考察用上浆后的CNT(SCNT)作为导电填料制备的SCF-SCNT/PEEK层合板力学性能、界面形貌和屏蔽效能, 并与不进行表面修饰、仅活化的CNT(ACNT)的效果做对比实验。结果表明, 适量的CNT会使CF/PEEK层合板的力学性能、电导率和EMI SE得到提高; SCNT比ACNT更容易在PEEK中均匀分散, 且与SCF和PEEK的结合更好。所有样品中, 仅添加1wt%SCNT的SCF-SCNT/PEEK层合板与不添加CNT的层合板相比, 拉伸强度提高了20.8%, 达到778 MPa; 弯曲强度提高了25.9%, 达到1 684 MPa; 电导率提升5倍, 达到0.15 S/cm; 电磁干扰屏蔽效能提升69.76%, 平均值达到34.97 dB。

关键词: 碳纤维; 聚醚醚酮(PEEK); 复合材料; 电磁屏蔽(EMI SE); 界面改性; 力学性能

中图分类号: TB332; V261.97 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)07-3251-11

Effect of carbon nanotube reinforcement on the mechanical and EMI shielding properties of CF/PEEK composites

QU Mingcheng^{1,2}, ZHANG Liying^{1,2}, ZHOU Jianfeng^{1,3}, LIU Xuan^{1,2}, ZHANG Jiahao^{1,2}, YANG Lili¹, ZHU Shu^{*1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Key Laboratory of High Performance Fibers & Products, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Collaborative Innovation Center for High Performance Fiber Composites, Shanghai Key Laboratory of Lightweight Composite, Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to prepare a high temperature resistant thermoplastic composite material with integrated structure and function, which has excellent mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness at the same time, the mechanical properties, electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of continuous carbon fiber reinforced polyether ether ketone composites (CF-CNT/PEEK) with different components of carbon nanotubes (CNT) were studied. The mechanical properties, interface morphology and shielding effectiveness of SCF-SCNT/PEEK laminates prepared with CNT modified PEEK sizing agent (SCNT) as conductive fillers were investigated, and the effect of the CNT (ACNT) without surface modification and only activation comparative experiment were compared. The results show that an appropriate amount of CNT will improve the mechanical properties, electrical conductivity and shielding effectiveness of the CF/PEEK laminate. SCNT is easier to uniformly disperse in PEEK than ACNT, and has a better combination with SCF and

收稿日期: 2021-09-30; 修回日期: 2021-11-15; 录用日期: 2021-11-17; 网络首发时间: 2021-11-26 16:47:36

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211126.001>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52173247); 上海市科委科研计划项目(20511107200); 国家大学生创新创业训练项目(202110255086)

通信作者: 朱姝, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为航空级热塑性复合材料、结构功能一体化复合材料 E-mail: zhushu@dhu.edu.cn

引用格式: 瞿明城, 张礼颖, 周剑锋, 等. 碳纳米管改性 CF/PEEK 复合材料的力学与电磁屏蔽性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3251-3261.

QU Mingcheng, ZHANG Liying, ZHOU Jianfeng, et al. Effect of carbon nanotube reinforcement on the mechanical and EMI shielding properties of CF/PEEK composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3251-3261(in Chinese).

PEEK。在所有样品中，SCF-SCNT/PEEK 涂层的拉伸强度与仅含 1wt%SCNT 的 PEEK 相比，提高了 20.8% 至 778 MPa，而无 CNT 的涂层则为 640 MPa。弯曲强度也提高了 25.9%，达到 1684 MPa。导电性提高了 5 倍，达到 0.15 S/cm。电磁干扰屏蔽效率提高了 69.76%，平均值为 34.97 dB。

Keywords: carbon fiber; polyether ether ketone (PEEK); composite material; electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE); interface modification; mechanical property

近年来，随着科学技术的发展，越来越多的通信设备被研发出来。尤其是 5G 技术投入使用，使得人们在享受更快更便利生活的同时，也面临着日益增多的电磁波辐射。对于航空航天领域来说，克服电磁波对飞机的干扰是保障人身安全必不可少的一步。然而，伴随着碳纤维增强复合材料替代合金在飞机上的大量使用，如何在保证树脂基复合材料力学性能的同时提高复合材料的电磁干扰屏蔽效能 (Electromagnetic interference shielding effectiveness, EMI SE) 成为了一个亟待解决的难题。

碳纤维增强复合材料虽然表现出十分优异的力学性能和功能性^[1]，但其导电性相对合金却显著降低，EMI SE 也就随之降低。碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 是一种具有良好导电性的材料，其电阻率最小可以达到 $5.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[2]。而且由于其巨大的比表面积，引入适量的 CNT，有望在改善电磁屏蔽性能的同时使得树脂基复合材料的力学性能也获得进一步提升^[3]。然而，大部分关于电磁屏蔽功能材料的研究都着重关注 EMI SE 的提高，材料强度尽管可能也有所提升，却很难达到几百兆帕^[4-7]，难以实现结构-功能一体化。

并且，CNT 虽然具有优异的导电性，但是其在树脂基体中极易团聚，导致最终在基体中形成的导电通路并不理想，甚至根本无法形成导电通路。因此，要想真正达到用 CNT 来提升复合材料的导电性，如何使 CNT 均匀分散是一个需要克服的难题。有人提出可以通过化学气相沉积 (CVD) 等方法对 CNT 进行处理来减少团聚^[8-11]，但这些方法由于工艺控制复杂、效率低等，很难用于工业生产，且较少有适用于耐高温基体树脂的报道。

另一方面，目前与碳纤维搭配使用的树脂基体以热固性树脂，尤其是环氧树脂居多^[12-16]。但是热固性树脂不耐高温和无法二次加工等缺点随使用量的增大而日益尖锐。与此同时，以聚醚醚酮 (PEEK) 为代表的热塑性树脂基复合材料 (CFRT) 则因其可回收、可反复熔融加工，以及优异的冲击韧性、耐湿热性、耐溶剂腐蚀性等优势而越加

受到航空界的关注^[17-18]。然而，正是由于 PEEK 优良的耐腐蚀性和化学稳定性^[19-21]，导致它与 CF 的界面相互作用相对环氧树脂而言更弱，在受到外力时，容易发生层间分层破坏。

本文设计并制备了 CNT 网络和 CF 织物协同增强 PEEK 热塑性复合材料，拟提供一种可工业化制备兼具优异力学性能和 EMI SE 的耐高温热塑性复合材料的途径和优化工艺。使用统一上浆剂对 CF 和 CNT 同时进行表面处理，以期改善 CNT、CF 与 PEEK 之间的界面相互作用，从而分别避免 CNT 团聚和 CF 与基体的脱粘。研究了 CNT 含量和界面改性对材料结构与性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碳纳米管 (CNT)，XFM19，南京先丰纳米材料科技有限公司；碳纤维织物 (T300 3K 5 枚缎纹)，日本东丽 (Toray) 公司；聚醚醚酮粉末 (PEEK)，吉林省中研高分子材料股份有限公司；导电银胶 DAD-2，上海市合成树脂研究所；浓硫酸、浓硝酸、米氏酸、丙酮、二甲基亚砜 (DMSO)、乙醇、邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钠，国药集团化学试剂有限公司；去离子水。

1.2 实验仪器与设备

过滤反应釜装置，定制，斯谱瑞 (上海) 生物科技有限公司；球磨机，PDM-DECO-V2L，长沙德科仪器设备有限公司；0.5MN 真空热压机，FCC-D500×500×1/ZK，宜兴市宜轻机械有限公司。

1.3 磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 及其上浆剂的制备

于 500 mL 的三口烧瓶中加入 300 mL 浓硫酸，并将此烧瓶固定于 50°C 的油浴中。称取 15 g 提前烘干的 PEEK 粉末，用电动搅拌器边慢速搅拌边缓慢加入 PEEK 粉末，以防止 PEEK 粉末加入过快导致 PEEK 粉末团聚。全部加完 PEEK 粉末后，将电动搅拌器的转速提高到 400 r/min，持续反应 3.5 h。反应结束后，将溶液缓慢倒入冰水中，静置 12 h。最后用去离子水重复洗涤产物至表面呈中性。烘干后即得到磺化聚醚醚酮 (SPEEK)。将制备好的 SPEEK 以 0.1wt% 的质量分数溶于 DMSO

中, 得到 SPEEK 上浆剂。

1.4 酸化碳纳米管的制备

以 $V(H_2SO_4) : V(HNO_3) = 3 : 1$ 的比例向反应釜中加入 1 500 mL 浓硫酸和 500 mL 浓硝酸, 保持 65℃ 水浴。用电动搅拌器充分搅拌均匀后, 缓慢加入 10 g CNT。持续反应 3 h 后, 将原液用去离子水稀释至 pH 值为 2~3, 并静置分层。最后用水泵抽滤后, 充分烘干, 得到酸化碳纳米管 (Acidified-CNT, ACNT)。

1.5 SCF-CNT/PEEK 层合板的制备

采用定制压机制备 SCF-CNT/PEEK 层合板。将碳纤维织物 (CF) 放置在 70℃ 水浴加热的丙酮中反应 10 h, 以去除 CF 表面的环氧浆料, 反应结束后用去离子水充分洗涤 CF 后烘干。同时将米氏酸以 m (米氏酸) : V (乙醇) = 1.5 : 100 的比例溶于乙醇中, 并用超声分散仪使其充分溶解, 而后用溶解好的米氏酸浸泡上述去好浆的 CF, 期间不断翻

动 CF, 使其活化均匀。洗涤烘干后得到活化 CF, 即为 ACF。最后用 1.3 节中制备好的 SPEEK 上浆剂分别浸泡 ACNT 与 ACF, 并用恒温振荡器振荡 24 h, 使 SPEEK 上浆剂分散均匀。上浆结束后充分烘干得到 SCNT 与 SCF。按照表 1 配方, 保持总质量为 25 g, 以 SCNT 质量占总体系质量的分数为 1wt%、3wt%、5wt%, 分别称取 SCNT 与 PEEK 粉末, 配制成 SCF-1wt%SCNT/PEEK、SCF-3wt%SCNT/PEEK、SCF-5wt%SCNT/PEEK 体系; 另外按照 ACNT 质量占总体系质量的分数为 0wt%、1wt% 称取 ACNT 与 PEEK 粉末, 配制成 SCF-0wt%ACNT/PEEK 和 SCF-1wt%ACNT/PEEK 体系。

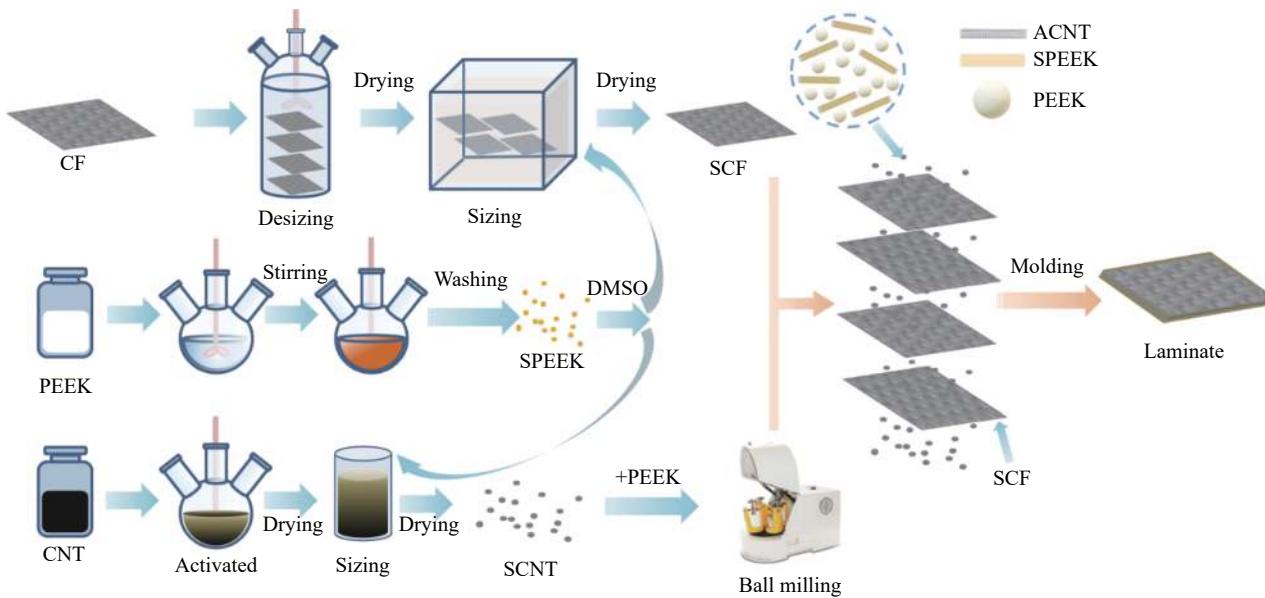
将两种 CNT 粉末与 PEEK 充分球磨 24 h 混合均匀后, 按照图 1 的方式铺层, 其中 SCF 按照 0°/90° 铺层。而后放进定制压机中, 以加工温度 395℃、预压力 0.7 MPa, 维持 10 min; 预成型压力 0.8 MPa, 维持 5 min; 成型压力 1 MPa, 维持

表 1 不同组分 SCF-CNT/PEEK 层合板中原料的质量

Table 1 The mass of raw materials in SCF-CNT/PEEK laminates with different components

No.	Sample	Mass of SCNT/g	Mass of ACNT/g	Mass of PEEK/g
1	SCF-0wt%ACNT/PEEK	0	0	25.00
2	SCF-1wt%ACNT/PEEK	0	0.25	24.75
3	SCF-1wt%SCNT/PEEK	0.25	0	24.75
4	SCF-3wt%SCNT/PEEK	0.75	0	24.25
5	SCF-5wt%SCNT/PEEK	1.25	0	23.75

Notes: PEEK—Poly(ether-ether-ketone); SCF—Sized carbon fiber; SCNT—Sized carbon nanotube; ACNT—Activated carbon nanotube.



CF—Carbon fiber; PEEK—Poly(ether-ether-ketone); CNT—Carbon nanotube; DMSO—Dimethyl sulfoxide; SPEEK—Sulfonated poly(ether-ether-ketone); SCF—Sized carbon fiber; SCNT—Sized carbon nanotube

图 1 SCF-SCNT/PEEK 层合板模压成型流程图

Fig. 1 Schematic diagram for process of SCF-SCNT/PEEK Laminates

20 min 的工艺条件来成型，保压并自然冷却至室温后脱模，得到 SCF-SCNT/PEEK 与 SCF-ACNT/PEEK 两种层合板，其厚度约为 1 mm。按照 CNT 含量及类型的不同，分别编号，详见表 1。

依据 ASTM 标准^[22-23]，将层合板裁切成 100 mm×10 mm 和 50.8 mm×12.7 mm 两种样条；依据测试仪器的要求，另外将层合板裁切成 22.86 mm×10.16 mm 的样条。

1.6 测试与表征

采用酸碱滴定法测试 SPEEK 上浆剂的磺化度。使用邻苯二甲酸氢钾配制标准液，用其标定氢氧化钠溶液，得到氢氧化钠溶液的准确浓度。再用氢氧化钠溶液标定 SPEEK 上浆剂的磺化度。依据以下公式计算 SPEEK 的磺化度：

$$I = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{SPEEK}}} \quad (1)$$

$$D = \frac{M_{\text{SPEEK}} \cdot I}{1000 - M_{\text{SO}_3\text{Na}}} \quad (2)$$

式中： I 表示离子交换速率； D 表示磺化度（%）； m_{NaOH} 表示滴定 SPEEK 上浆剂的过程中使用的 NaOH 的质量（g）； m_{SPEEK} 表示配制的上浆剂中含有的 SPEEK 的质量（g）； M_{SPEEK} 表示 SPEEK 的相对分子质量，为 288 g/mol； $M_{\text{SO}_3\text{Na}}$ 表示磺酸钠基团的相对分子质量，为 103 g/mol。

采用 X 射线光电子能谱仪（美国 Thermo Scientific 公司，Escalab 250Xi）测试 CNT 酸化前后表面基团的种类。

采用热重分析仪（德国 NETZSCH 公司，TG209F1 Libra）来测试 ACNT 表面羧基的含量以及 SCNT 中 SPEEK 的上浆量。

采用傅里叶红外光谱仪（美国 Thermo Scientific 公司，Nicolet iS50）来表征 ACNT 与 SPEEK 的化学相互作用。

采用微机控制电子万能试验机（中国万测，ETM 105D），依据 ASTM D3039 拉伸测试标准^[22]，拉伸测试的速率为 2.0 mm/min，样条两端分别粘贴加强片。依据 ASTM D790 弯曲测试标准^[23]，弯曲测试的速率为 1.1 mm/min。依据以下公式计算拉伸强度与弯曲强度：

$$T_s = \frac{F_t}{A} \quad (3)$$

$$F_s = \frac{3F_f D}{2W T^2} \quad (4)$$

式中： T_s 表示拉伸强度（MPa）； F_t 表示拉伸断裂力（N）； A 表示拉伸断裂面积（mm²）； F_s 表示弯曲

强度（MPa）； F_f 表示弯曲断裂力（N）； D 表示测试时的跨距（mm）； W 表示试样的宽度（mm）； T^2 表示试样厚度的平方（mm²）。

采用矢量网络分析仪（德国 Rohde&Schwarz 公司，ZNB20）测试层合板的 EMI SE。将裁切好的 22.86 mm×10.16 mm 的样条，充分打磨后装入仪器的夹具中，采用波导法在无线电波段——X 波段（8.2~12.4 GHz）测试样品。

采用扫描电子显微镜（日本 JEOL 公司，JSM-IT300）观察经拉伸断裂后样条的纤维拔出情况。

采用场发射扫描电子显微镜（日本 Hitachi 公司，S-4800）观察 CNT 在树脂中的分布情况。

采用金相显微镜（德国 Axiovert 公司，40MAT）、镶嵌机（特鲁利（苏州）材料科技有限公司，CM-2M）与研磨抛光机（特鲁利（苏州）材料科技有限公司，GP-1B）组合，在层合板液氮脆断后，使用镶嵌机与酚醛树脂，将层合板样品压制成长直径为 30 mm 的圆块。在研磨抛光机上分别使用 800 CW、1 000 CW、1 500 CW、2 000 CW 粗糙度的砂纸各打磨 1 h 抛光后，使用金相显微镜观察形貌。

采用数字万用表（美国 Keysight 公司，34461A），依据 ASTM D257 电阻测试标准^[24] 测试复合材料层合板的电导率。在裁切好的层合板的表面上均匀涂覆导电银胶后，使用四探针法测试层合板的体积电阻^[25]。

2 结果与讨论

2.1 SPEEK 的表征

图 2 为 SPEEK 的 FTIR 图谱与磺化度测试图。可以发现，PEEK 分子结构中芳香族化合物典型的 C—C 键在 1 490 cm⁻¹ 处，但是由于磺化反应的发生，磺酸基团取代了苯环上 C—H 中的 H，使得原本 1 490 cm⁻¹ 处的单峰分裂成 1 491 cm⁻¹ 和 1 472 cm⁻¹ 两个峰。与此同时，与 PEEK 相比，SPEEK 在 1 012 cm⁻¹ 和 1 079 cm⁻¹ 处出现了来自于磺酸基团的对称和不对称拉伸振动的两个新的特征峰。由此可以证明，PEEK 成功发生了磺化反应。

表 2 为对进行磺化反应 3.5 h 后得到的产物 SPEEK 的磺化度的测定。经过重复多次实验后，得到 SPEEK 的磺化度约为 7.8%。

2.2 ACNT 与 SCNT 的表征

表 3 为 CNT 酸化前后表面的碳元素与氧元素含量。显然，经混合酸处理后得到的 ACNT 表面上的氧元素含量明显上升。因而，进一步用 XPS 对

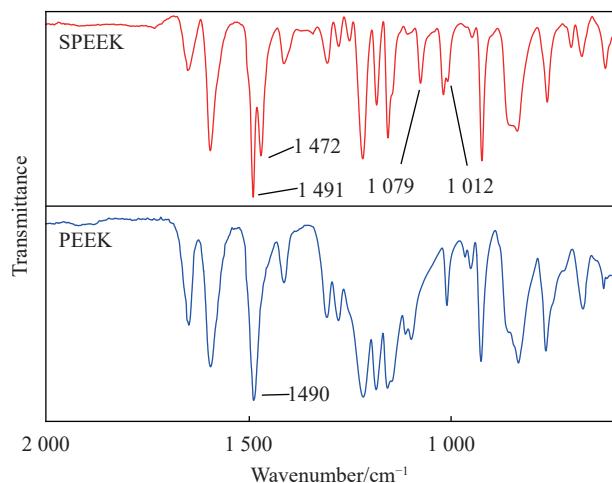


图 2 SPEEK 和 PEEK 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of SPEEK and PEEK

酸化前后的 CNT 进行分析, 结果如图 3 所示。对

表 2 SPEEK 磺化度酸碱滴定法测定结果

Table 2 Sulfonation degree of SPEEK measured by acid-base titration

No.	1	2	3	4	5
Sulfonation degree/%	7.9	7.6	7.8	7.7	7.5

表 3 CNT 酸化前后表面 C 与 O 元素相对原子数分数

Table 3 Relative atomic fractions of C and O elements on the surface of CNT before and after acidification

Name	C/at%	O/at%	O/C
CNT	98.82	1.18	0.012
ACNT	86.32	13.68	0.158

Notes: O/C—Relative atomic fractions of C is divided by the relative atomic fractions of O.

于 C 元素, 如图 3(a) 与 3(b) 所示, 酸化前 CNT 表面主要是 C—C 键和 C—O 键, C=O 键几乎不存在

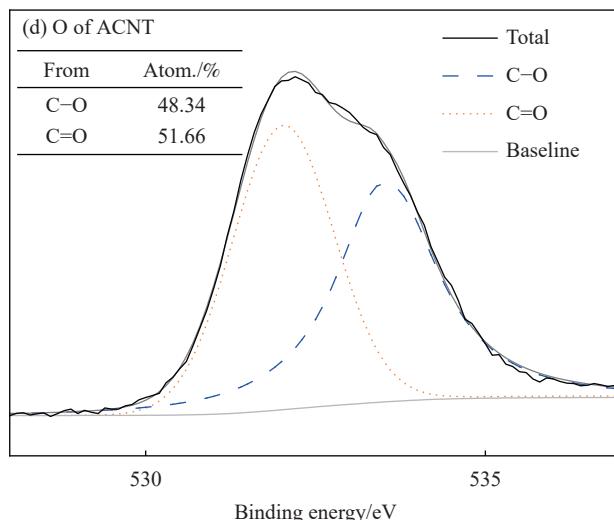
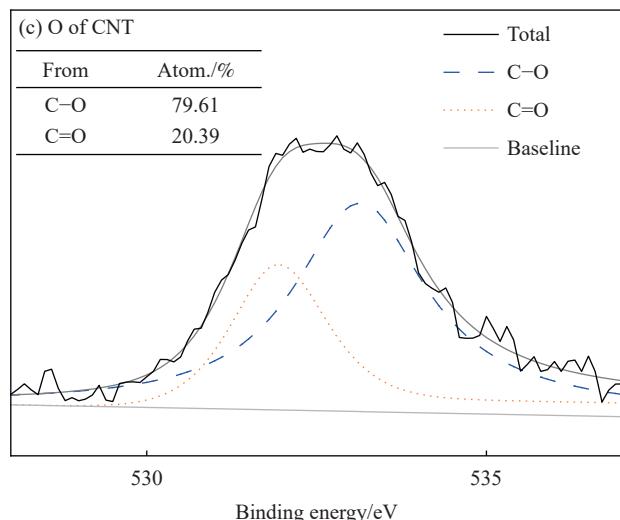
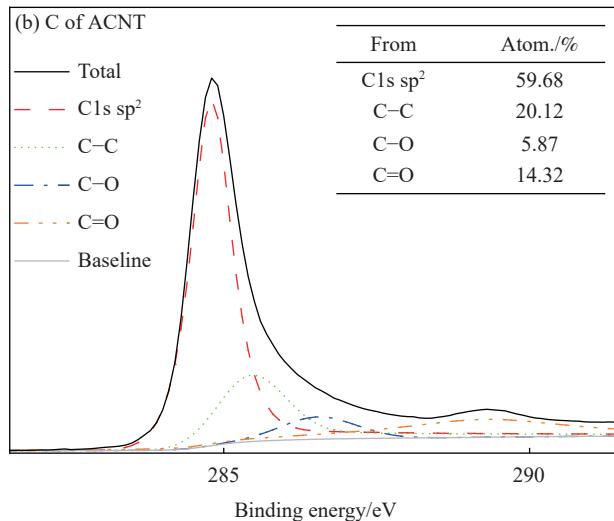
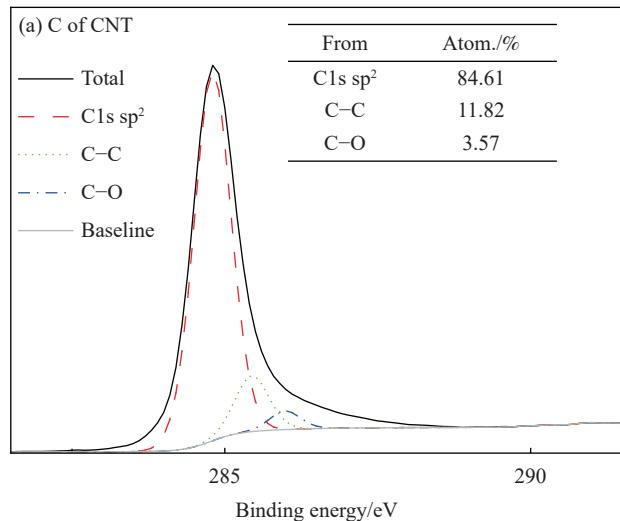


图 3 CNT 和 ACNT 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS patterns of CNT and ACNT

在，而酸化后 ACNT 表面的 C=O 增多，含量增加到 14.32%。另外，氧元素的 XPS 分析图(图 3(c) 和 3(d))也有同样的现象，C=O 含量从 20.39% 增多到 51.66%。

由于 ACNT 表面的羧基在高温时容易脱去，而 CNT 本身结构稳定，不会发生明显的化学变化，质量变化较小，因此使用热重分析法表征 CNT 经混合酸处理后表面羧基的接枝率，结果如图 4(a) 所示。羧基在 650℃ 时全部分解，因此可见 ACNT 羧基化程度约为 16%。

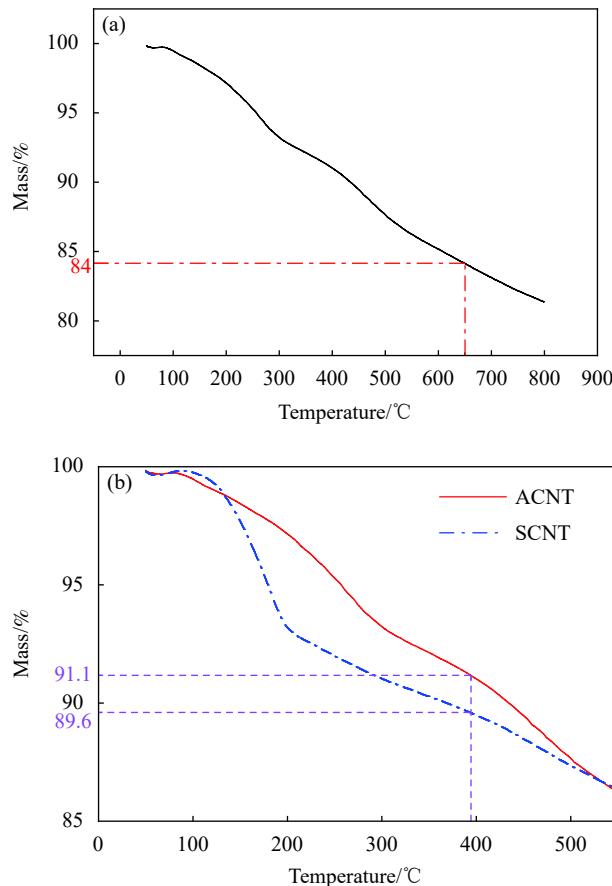


图 4 ACNT (a) 以及 ACNT 与 SCNT 联合 (b) 的热重分析曲线

Fig. 4 TGA curves of ACNT (a) and ACNT with SCNT (b)

图 4(b) 为 ACNT 与 SCNT 从 50℃ 逐渐升温的热重分析曲线，从中可见，SCNT 在前面一段长时间分解速率比 ACNT 更快，这是由于二者均存在羧基分解的同时，SCNT 表面的 SPEEK 浆料也在分解。因此取 395℃ 时的质量百分比之差作为 SCNT 在到达 395℃ 时损失的 SPEEK 上浆剂的量，即 1.5% 为 SCNT 表面上的 SPEEK 分解的质量百分比。

2.3 SPEEK 与 ACNT 的相互作用

CNT 在经混合酸作用后，表面会接枝一定量

的羧基，提升 SPEEK 与 CNT 界面之间的相互作用力。经磺化反应后，由于引入了磺酸基团，SPEEK 不再像 PEEK 一样耐高温，因此同样使用热重分析法，从 50℃ 升温到 395℃，保持 1 h 后再升温到 800℃，模拟模压成型时的温度变化，以考察 SPEEK 在成型温度 395℃ 下的分解情况。从图 5(a) 可见，SPEEK 在 395℃ 时约分解 19.5%。

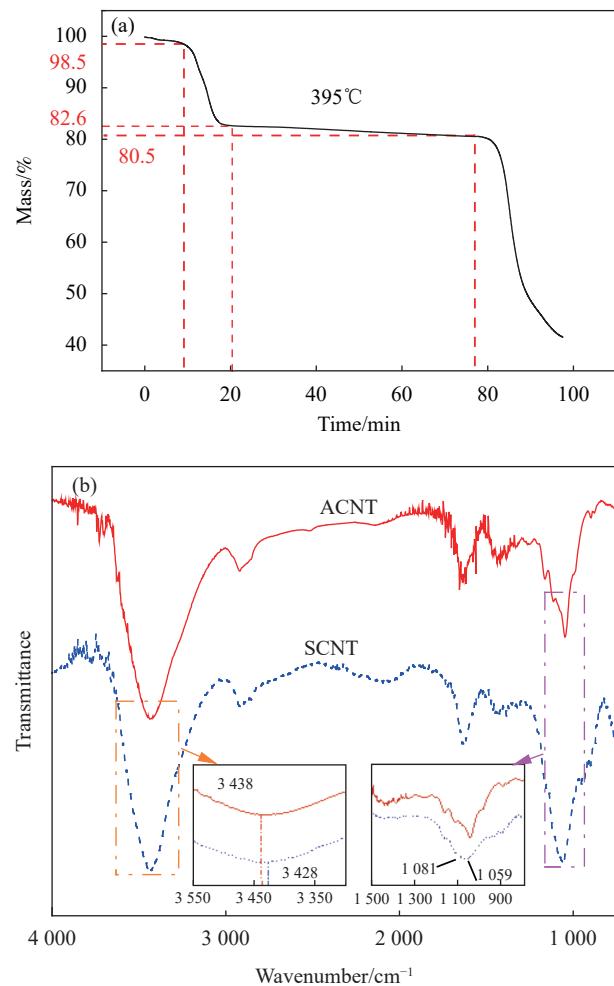


图 5 SPEEK 热重分析图谱 (a) 以及 ACNT 与 SCNT 联合的 FTIR 图谱 (b)

Fig. 5 TGA spectra of SPEEK (a) and FTIR spectra of ACNT and SCNT (b)

结合 2.2 中 SPEEK 在 395℃ 时分解的质量分数，可以计算得到 SCNT 表面上的 SPEEK 上浆量约为 7.7%。

图 5(b) 为 ACNT 与 SCNT 的红外光谱图。由于 ACNT 表面上的羧基与 SPEEK 中的磺酸基团形成了分子间氢键，使得 SCNT 中羧基中的羟基峰向长波方向移动了 10 cm⁻¹。且在 1081 cm⁻¹ 和 1059 cm⁻¹ 处出现了磺酸基团的两个振动峰。由此可见，SCNT 的表面确实存在着 SPEEK。

2.4 SCF-CNT/PEEK 层合板的力学性能与界面形貌

图 6 为 SCF-CNT/PEEK 层合板的力学性能。由图可见，随着 SCNT 在体系中的含量增多，SCF-SCNT/PEEK 的拉伸性能、拉伸模量以及弯曲性能、弯曲模量均呈现先上升后下降的趋势。这是由于，当体系中的 SCNT 含量适当时，由于 CNT 表面经过处理和修饰，丰富的羧基、磺酸基以及与 PEEK 相容性很好的 SPEEK 使得 SCNT 与 SCF 以及 PEEK 都能有良好的界面结合，这样 PEEK 与 SCF 中间除了有直接结合之外，还有 SCNT 作为“楔子”，使得 PEEK 与 SCF 之间的互锁作用增强，从而提升了 SCF-SCNT/PEEK 层合板的力学性能，如 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的拉伸强度与 SCF-0wt%ACNT/PEEK 相比增加了 20.8%，达到 778 MPa；弯曲强度增加了 25.9%，达到 1 684 MPa。然而，当 SCNT 加入过量时，过多的 SCNT 会包裹在 SCF 表面，使得 PEEK 树脂难以浸润到 SCF 丝束内部；更严重时，过量的 SCNT 会团聚到一起结

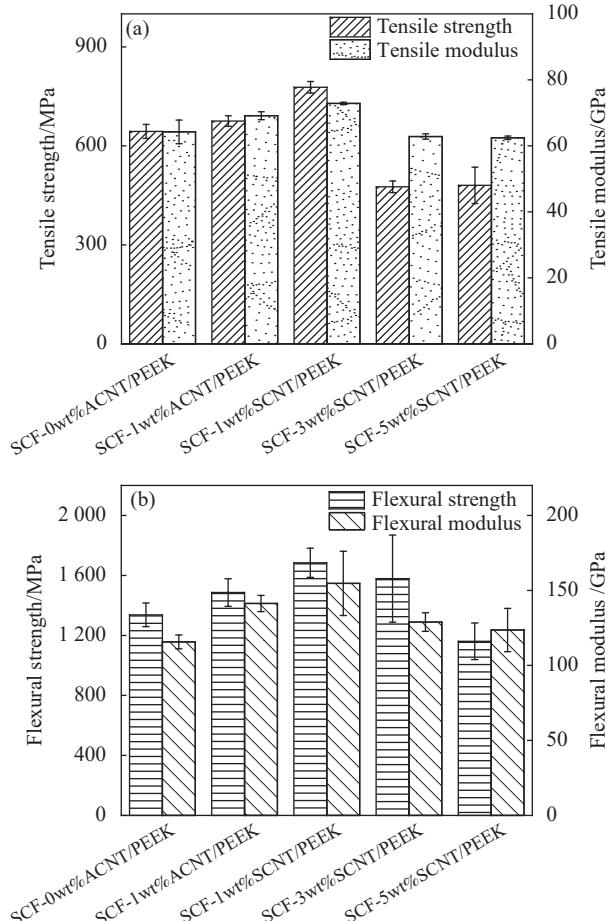


图 6 不同 CNT 组分的 SCF-CNT/PEEK 层合板的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of SCF-CNT/PEEK laminates with different

CNT contents

成块，使得 SCF 发生严重变形，从而大大降低 SCF-SCNT/PEEK 层合板的力学性能，如 SCF-5wt%SCNT/PEEK 与 SCF-1wt%SCNT/PEEK 相比，其拉伸强度降低了 38.2%，弯曲强度降低了 31.1%。拉伸模量、弯曲模量同样也呈现出了与拉伸强度和弯曲强度相同的规律，但是由于模量主要取决于纤维本身的性能，所以受到的影响较小，造成的模量变化也较小。图 7 层合板拉伸断裂后断面的扫描电镜图像与图 8 层合板金相显微镜图像可以很好的佐证这一观点。

如图 7 所示，SCF-0wt%ACNT/PEEK 层合板经 SPEEK 修饰后仍然存在局部拉伸断裂时大量拔出的现象，而添加 1wt% ACNT 后，SCF-1wt%ACNT/PEEK 还出现了由于局部 ACNT 团聚使得 SCF 粘结在一起而后大块拔出的现象，使得层合板的力学性能变差。而 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的断面整齐均匀，证明 SCNT 分散均匀，且与 CF 和 PEEK 结合良好，因而 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的力学性能最好。但是，当 SCNT 过量时，由于 SCNT 团聚，又出现了 CF 大块拔出的情况，如图 7(d)~7(e) 所示。

图 8 是不同 CNT 组分层合板的金相显微镜图像。类似的，当不添加 CNT 时，SCF-0wt%ACNT/PEEK 内 CF 排列规整，树脂浸润性好，而当添加 ACNT 后，SCF-1wt%ACNT/PEEK 中的大孔隙明显减少，但是团聚的 ACNT 会包裹住 SCF，使得树脂无法充分浸润 SCF，限制了力学性能的提升；而 SCF-1wt%SCNT/PEEK 中由于 SCNT 分散均匀，不会存在上述 CNT 包裹 SCF 的现象，三者界面结合良好，因而 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的力学性能最好。但是 SCNT 过量时，大量团聚的 SCNT 会压迫 SCF，使得 SCF 严重变形，力学性能大大降低，如图 8(d)~8(e) 所示。

为了验证“楔子”结构的存在以及金相显微镜中 SCNT 在树脂中团聚，使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对上述样品进行分析。图 9 为 FESEM 观察 SCF-SCNT/PEEK 体系中 SCF 与 PEEK 中 SCNT 得到的高倍电镜图像。图 9(a) 中，由于 SCNT 表面经过 SPEEK 修饰，可以和 PEEK 良好的结合在一起，并且，由于受到 SCF 表面活性基团的作用，整体呈现出垂直于 SCF 表面的排布，形成了 SCF 与 PEEK 之间的“楔子”。图 9(b) 为该“楔子”结构的 100 000 倍扫描电镜图像。而在图 9(c) 和 9(d) 中，由于 SCNT 过量，使得靠近的 SCNT 彼此相互作用，形成了被 PEEK 包裹着的团聚体，

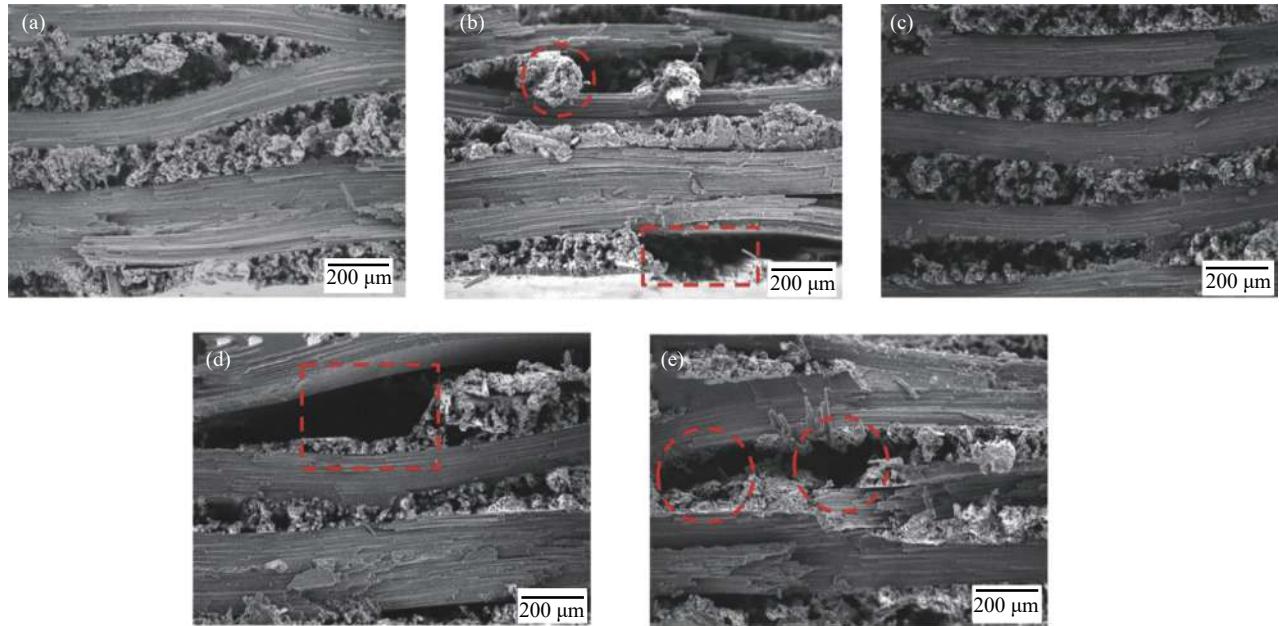


图 7 不同 CNT 组分层合板拉伸断裂后断面 SEM 图像: (a) SCF-0wt%ACNT/PEEK; (b) SCF-1wt%ACNT/PEEK; (c) SCF-1wt%SCNT/PEEK; (d) SCF-3wt%SCNT/PEEK; (e) SCF-5wt%SCNT/PEEK

Fig. 7 SEM images of the laminates with different contents of CNT: (a) SCF-0wt%ACNT/PEEK; (b) SCF-1wt%ACNT/PEEK; (c) SCF-1wt%SCNT/PEEK; (d) SCF-3wt%SCNT/PEEK; (e) SCF-5wt%SCNT/PEEK

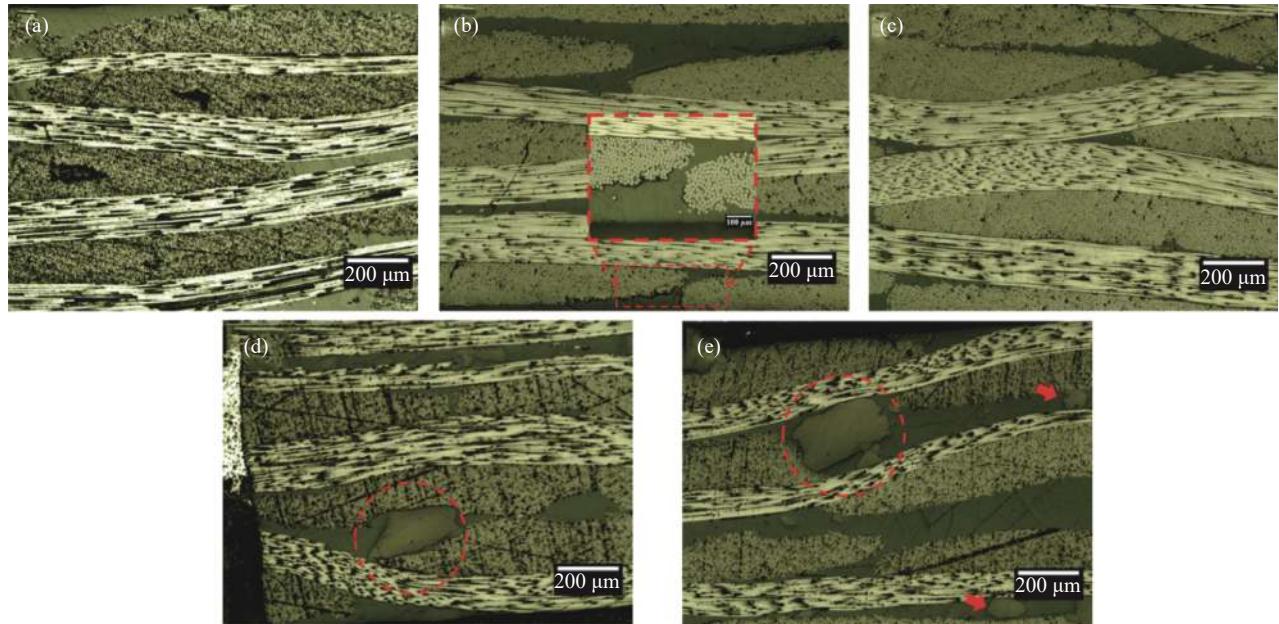


图 8 不同 CNT 组分层合板金相显微镜图像: (a) SCF-0wt%ACNT/PEEK; (b) SCF-1wt%ACNT/PEEK; (c) SCF-1wt%SCNT/PEEK; (d) SCF-3wt%SCNT/PEEK; (e) SCF-5wt%SCNT/PEEK

Fig. 8 Metallurgical microscope images of the laminates with different contents of CNT: (a) SCF-0wt% ACNT/PEEK; (b) SCF-1wt%ACNT/PEEK; (c) SCF-1wt%SCNT/PEEK; (d) SCF-3wt%SCNT/PEEK; (e) SCF-5wt%SCNT/PEEK

与金相显微镜中的大块团聚相对应。

2.5 SCF-CNT/PEEK 层合板的电磁干扰屏蔽效能与电导率

利用矢量网络分析仪测出的数据, 依据以下

公式计算 EMI SE^[20,26]:

$$E_{\text{Total}} = E_R + E_A + E_{\text{MR}} \quad (5)$$

式中: E_{Total} 表示总屏蔽效能值; E_R 表示因反射而产生的屏蔽效能值; E_A 表示因吸收而产生的的屏

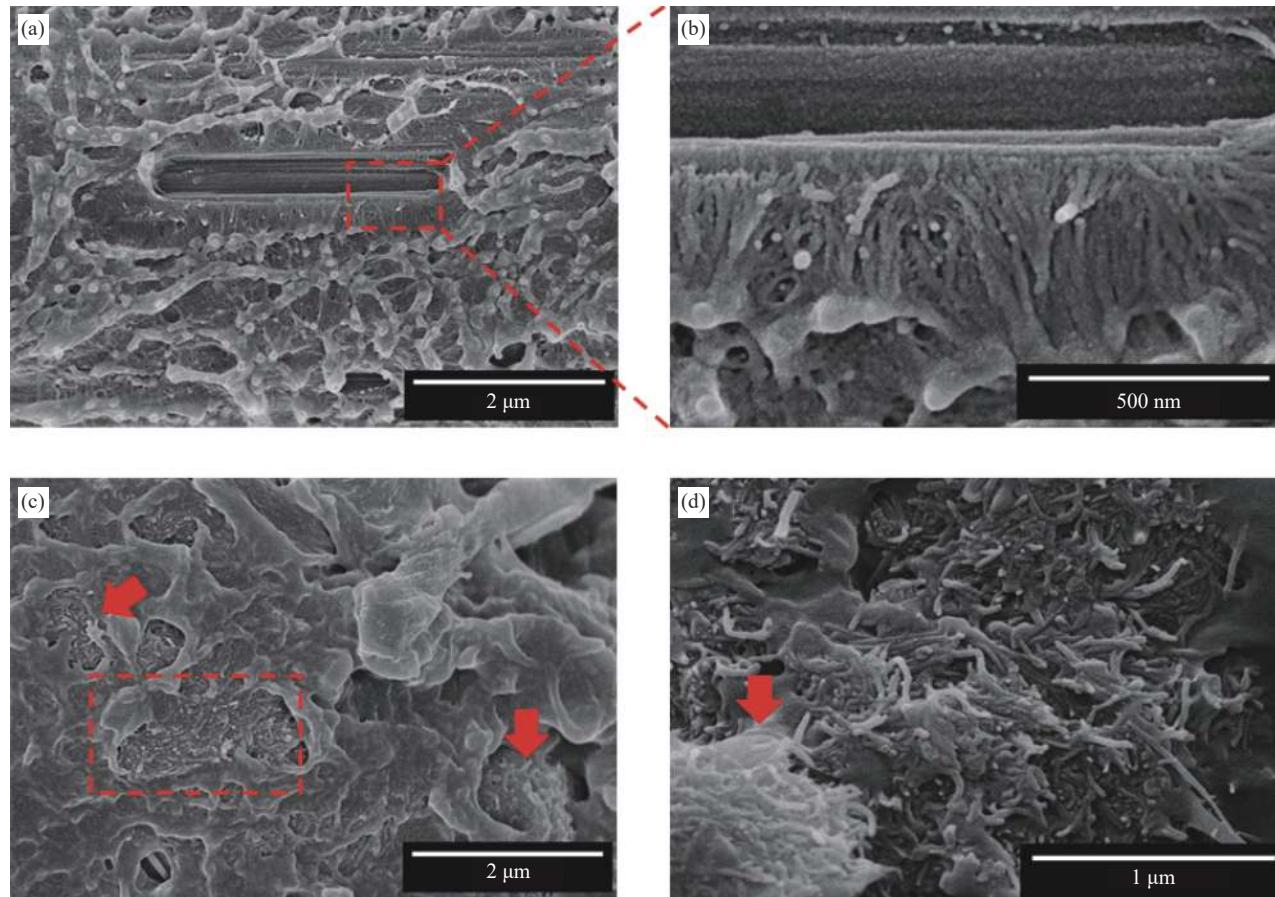


图 9 SCF-SCNT/PEEK 中不同部位的 FESEM 图像：SCF 与 SCNT 的分布 ((a)、(b))；PEEK 中团聚的 SCNT((c)、(d))

Fig. 9 FESEM images of different parts of SCF-SCNT/PEEK: SCNT around the SCF ((a), (b)); SCNT agglomerates within the PEEK ((c), (d))

蔽效能值； E_{MR} 表示因多重反射而产生的屏蔽效能值。

当 $E_{Total} \geq 15$ dB 时， E_{MR} 可以忽略不计，式(5)可以简化为：

$$E_{Total} \approx E_R + E_A \quad (6)$$

$$E_R = -10 \lg(1 - R) \quad (7)$$

$$E_A = -10 \lg[T / (1 - R)] \quad (8)$$

式中： R 、 T 分别是反射率、透射率的功率系数，另外可设 A 为吸收率的功率系数，三者的关系及计算公式如下：

$$R + A + T = 1 \quad (9)$$

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (10)$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (11)$$

$$A = 1 - R - T \quad (12)$$

式中： S_{11} 、 S_{22} 、 S_{12} 、 S_{21} 分别是输入反射参数、输出反射参数、反向透射参数和正向透射参数。

图 10(a) 是 SCF-CNT/PEEK 层合板的电磁干扰屏蔽效能图及电导率图。从中可见，与力学性能

类似，SCF-CNT/PEEK 层合板的电磁干扰屏蔽效能也呈现出先上升后下降的趋势，其中 SCF-1wt%SCNT/PEEK 最高可以达到 34.97 dB，高于用于商用电磁屏蔽的标准规定的 20 dB 的要求，可以达到 99.9% 以上的屏蔽效果。这是由于 SCF-0wt%ACNT/PEEK 中仅由 CF 形成导电通路，经过与 PEEK 复合后，导电通路中浸润了不导电的 PEEK，因而导电性变差，屏蔽效能降低。而 SCF-1wt%ACNT/PEEK 中由于加入了导电填料 ACNT，使得在不导电的 PEEK 基体中也能依靠 ACNT 来形成导电通路，提高了导电性，从而提高了电磁屏蔽效能。但是由于 ACNT 在 PEEK 中无法完全均匀分散，仍有团聚，而适量的 SCNT 在 PEEK 分散性更好，基本不存在团聚，使得 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的导电性更好，屏蔽效能最高。SCF-CNT/PEEK 层合板的体积电导率可以很好地佐证这一观点。SCF-1wt%SCNT/PEEK 的电导率最高，达到 0.15 S/cm，而不加 CNT 的 SCF-0wt%ACNT/PEEK 的电导率最低，仅有 0.03 S/cm。依据公式(5~12)，

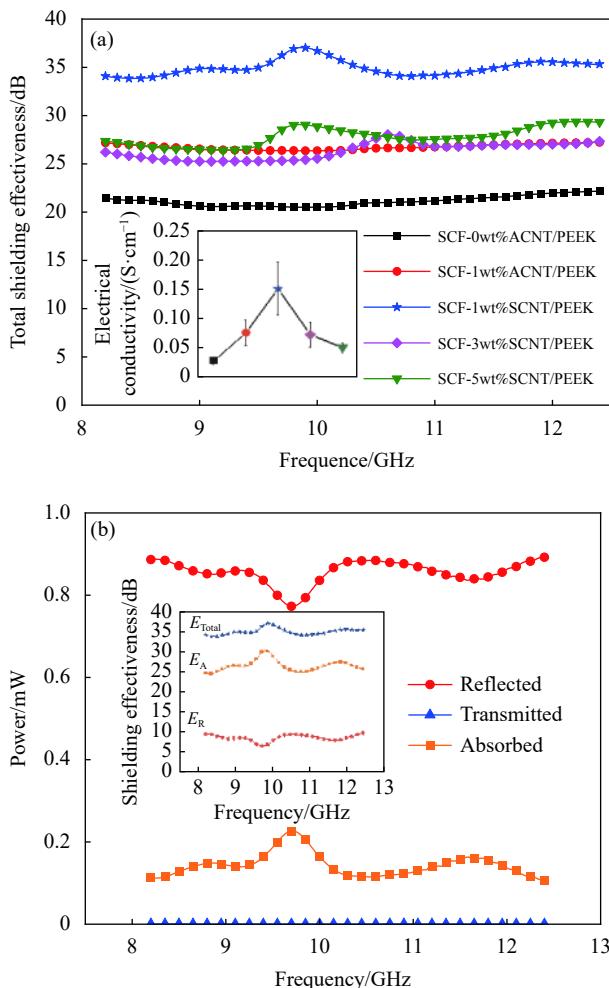


图 10 (a) 不同 CNT 组分层合板的总屏蔽效能值 (E_{Total})；(b) SCF-1wt%SCNT/PEEK 层合板的反射率 (R)、透射率 (T)、吸收率 (A) 参数与电磁干扰屏蔽效能 (EMI SE) 组成

Fig. 10 (a) Total shielding effectiveness (E_{Total}) spectra of the laminates with different contents of CNT; (b) Reflected (R), transmitted (T), absorbed (A) index and the component of the electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of SCF-1wt% SCNT/PEEK

将 SCF-1wt%SCNT/PEEK 的能量系数和电磁屏蔽效能做成图 10(b)，可以看出 SCF-1wt%SCNT/PEEK 体系中， R 参数值最大，平均值可达 0.88 mW，而 A 参数仅有 0.11 mW，因此 SCF-1wt%SCNT/PEEK 体系主要是反射屏蔽为主。而被吸收进层合板内的电磁波， E_A 值比 E_R 值更高，所以在趋肤深度内，电磁波主要被吸收屏蔽。当 SCNT 过量后，团聚使得 CNT 形成的导电通路反而变差，因此导电性变差，屏蔽效能降低。

3 结论

(1) 磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 中存在的磺酸基团能与经过活化处理的碳纤维 (ACF) 表面以及活化

碳纳米管 (ACNT) 表面的羧基形成分子间氢键，从而与 CF 和 CNT 产生较强的相互作用。又由于 SPEEK 与 PEEK 的结构高度相似，二者相容性好。在高温模压成型的过程中 SPEEK 仅发生 1.5% 的分解，绝大部分 SPEEK 保留在 CF 和 SCNT 的表面。在适当的 CNT 质量分数下，使用 SPEEK 上浆法进行表面处理的 CNT 可有效分散在 PEEK 基体中，避免 CNT 团聚对 SCF-SCNT/PEEK 体系性能的影响。

(2) 在 SCF/PEEK 中加入适量的 ACNT 可以使得层合板的力学性能得到明显的提升，尤其是当 ACNT 表面经过与 PEEK 相容性良好的 SPEEK 修饰后 (SCNT)，其拉伸强度可以达到 778 MPa，相比不添加 CNT 的层合板提升了 20.8%；弯曲强度可以达到 1 684 MPa，相比不添加 CNT 的层合板提升了 25.9%。

(3) 加入适量的 CNT 还可以使 SCF/PEEK 体系的电导率提高，因而提高层合板的电磁屏蔽性能 (EMI SE)。与不添加 CNT 的 SCF-0wt%ACNT/PEEK 层合板的 0.03 S/cm 相比，添加 1wt%SCNT 的层合板 (SCF-1wt%SCNT/PEEK)，其电导率提升了约 5 倍，可以达到 0.15 S/cm。在 X 波段，SCF-1wt%SCNT/PEEK 层合板的平均值可以达到 34.97 dB，相比不添加 CNT 的 SCF/PEEK 层合板提高了 69.76%。

参考文献：

- [1] DINI Y, ROUCHON D, FAURE V J, et al. Large improvement of CNT yarn electrical conductivity by varying chemical doping and annealing treatment[J]. *Carbon*, 2020, 156: 38-48.
- [2] EBBESEN T W, LEZEC H J, HIURA H, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 382: 54-56.
- [3] LIANG J Y, GU Y Z, BAI M, et al. Electromagnetic shielding property of carbon fiber felt made of different types of short-chopped carbon fibers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 289-298.
- [4] BALARAJU J N, RADAKRISHNAN P, EZHILSELVI V, et al. Studies on electroless nickel polyalloy coatings over carbon fibers/CFRP composites[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 302: 389-397.
- [5] ZHU S, SHI R J, QU M C, et al. Simultaneously improved mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber fabrics/epoxy composites via interface engineering[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 207: 108696.
- [6] HASSAN E A M, GE D T, ZHU S, et al. Enhancing CF/PEEK composites by CF decoration with polyimide and loosely-packed CNT arrays[J]. *Composites Part A: Applied Sci-*

- ence and Manufacturing, 2019, 127: 105613.
- [7] YUAN X Y, JIANG J, WEI H W, et al. PAI/MXene sizing-based dual functional coating for carbon fiber/PEEK composite[J]. Composites Science and Technology, 2021, 201: 108496.
- [8] RIFE J L, KUNG P, HOOPER R J, et al. Structural and mechanical characterization of carbon fibers grown by laser induced chemical vapor deposition at hyperbaric pressures[J]. *Carbon*, 2020, 162: 95-105.
- [9] YUAN J H, AMANO Y, MACHIDA M. Surface modified mechanism of activated carbon fibers by thermal chemical vapor deposition and nitrate adsorption characteristics in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123710.
- [10] QIN J J, WANG C G, YAO Z Q, et al. Mechanical property deterioration and defect repair factors of carbon fibers during the continuous growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 1-7.
- [11] FENG L, LI K Z, SI Z S, et al. Compressive and interlaminar shear properties of carbon/carbon composite laminates reinforced with carbon nanotube-grafted carbon fibers produced by injection chemical vapor deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 626: 449-457.
- [12] ZHANG Z S, FU K K, LI Y. Improved interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites with a multiscale cellulose fiber interlayer[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100898.
- [13] ZHANG H, WU K F, XIAO G M, et al. Experimental study of the anisotropic thermal conductivity of 2D carbon-fiber/epoxy woven composites[J]. *Composite Structures*, 2021, 267: 113870.
- [14] YANG L N, HAN P, GU Z. Grafting of a novel hyperbranched polymer onto carbon fiber for interfacial enhancement of carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Materials & Design*, 2021, 200: 109456.
- [15] RAVINDRAN A R, LADANI R B, KINLOCH A J, et al. Improving the delamination resistance and impact damage tolerance of carbon fibre-epoxy composites using multi-scale fibre toughening [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 150: 106624.
- [16] KIRAN M D, GOVINDARAJU H K, SURESH B, et al. Fracture toughness study of epoxy composites reinforced with carbon fibers with various thickness[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46(7): 2630-2634.
- [17] 杨洋, 见雪珍, 袁协尧, 等. 先进热塑性复合材料在大型客机结构零件领域的应用及其制造技术[J]. 玻璃钢, 2017, 4: 1-15.
- YANG Yang, JIAN Xuezhen, YUAN Xierao, et al. Application and manufacturing technology of advanced thermoplastic composite materials in the field of large passenger aircraft structural parts[J]. *Glass Fiber Reinforced Plastics*, 2017, 4: 1-15(in Chinese).
- [18] 陈吉平, 李岩, 刘卫平, 等. 连续纤维增强热塑性树脂基复合材料自动铺放原位成型技术的航空发展现状[J]. 复合材料学报, 2019, 36(4): 784-794.
- CHEN Jiping, LI Yan, LIU Weiping, et al. Aerospace development status of continuous fiber-reinforced thermoplastic resin matrix composite material automatic placement and in-situ molding[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(4): 784-794(in Chinese).
- [19] HEUBERGER R, STOCK C, SAHIN J, et al. PEEK as a replacement for CoCrMo in knee prostheses: Pin-on-disc wear test of PEEK-on-polyethylene articulations[J]. *Biotribology*, 2021, 27: 100189.
- [20] MANZOOR F, GOLBANG A, JINDAL S, et al. 3D printed PEEK/HA composites for bone tissue engineering applications: Effect of material formulation on mechanical performance and bioactive potential[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 121: 104601.
- [21] CHENG B X, DUAN H T, CHEN Q, et al. Effect of laser treatment on the tribological performance of polyetheretherketone (PEEK) under seawater lubrication[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 150668.
- [22] ASTM International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M-17[S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2017.
- [23] ASTM International. Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical Insulating materials: ASTM D790-03[S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2003.
- [24] ASTM International. Standard test method for DC resistance or conductance of insulating materials: ASTM D257-99[S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 1999.
- [25] 宿昌厚, 鲁效明. 论四探针法测试半导体电阻率时的厚度修正[J]. *计量技术*, 2005, 8: 5-7.
- SU Changhou, LU Xiaoming. On the thickness correction of the four-probe method in measuring the resistivity of semiconductors[J]. *Measurement Technique*, 2005, 8: 5-7(in Chinese).
- [26] 王艳, 范泽文, 赵建, 等. 3D打印制备碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽复合材料[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 1-6.
- WANG Yan, FAN Zewen, ZHAO Jian, et al. 3D-printed carbon nanotubes/epoxy composites for electromagnetic interference shielding[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1): 1-6(in Chinese).