

高导热氮化硼 / 聚碳酸酯复合材料的制备与性能研究

孙娜^{1,2} 曾小亮² 陈鹏¹ 钱家盛¹ 夏茹¹ 孙蓉²

¹(安徽大学 化学化工学院 合肥 230601)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘要 以聚碳酸树脂(PC)为基体,通过注塑成型制备了氮化硼/聚碳酸酯(BN/PC)复合材料,并重点研究了复合材料中氮化硼粒径、含量、分散状态和材料加工成型工艺对复合体系导热性能和力学性能的影响。实验结果表明,氮化硼粒子粒径在1~10 μm时,复合材料的导热性能随粒径的增大而增大,而拉伸强度随之下降。随着氮化硼填充含量的增加,复合材料的导热性能升高,力学性能呈现先增后降的趋势。当氮化硼用量为5 wt%时,复合材料的拉伸强度达到最佳(65.14 MPa)。在相同氮化硼填充含量时,溶液混合法比其他固相混合方法更有利于制备具有优异导热性能的BN/PC复合材料。采用两步混合法,即BN/PC溶液混合产物与聚碳酸树脂颗粒二次混合制备的复合材料的热力学性能,优于BN/PC一次混合法制备复合材料的热力学性能。

关键词 氮化硼;聚碳酸酯;导热;复合材料

中图分类号 TQ 323.4 **文献标志码** A

Preparation and Properties of High Thermal Conductive Boron Nitride/Polycarbonate Nitride Composites

SUN Na^{1,2} ZENG Xiaoliang² CHEN Peng¹ QIAN Jiasheng¹ XIA Ru¹ SUN Rong²

¹(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

²(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract A thermally conductive composite consisting of polycarbonate (PC) resin and boron nitride (BN) was prepared by injection molding method. The effects of size and content of BN particles, preparation process of the composite, and the dispersion state of BN on the thermal and mechanical properties of the composites were investigated. The result showed that thermal conductivity of BN/PC composite prepared by the proposed was much higher than that of BN/PC composite prepared by either melting method or powder method. In addition, the thermal conductivity of the composites could be improved by increasing the BN particle size, but the tensile strength would be decreased. With the increasing content of BN particles, the thermal conductivity could be

收稿日期: 2017-08-08 修回日期: 2017-10-17

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2017YFB0406200); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-JSC010); 广东省重点实验室(2014B030301014); 深圳市基础研究项目(JCYJ20150831154213681)

作者简介: 孙娜, 硕士研究生, 研究方向为高导热复合材料的制备与应用; 曾小亮, 助理研究员, 研究方向为高导热电子封装基板材料; 陈鹏(通讯作者), 教授, 研究方向为高分子物理凝聚态理论计算和分子模拟及高分子纳米复合材料的制备和应用研究, E-mail: chpecp@126.com; 钱家盛, 教授, 研究方向为聚合物基纳米复合材料及复合材料的界面调控; 夏茹, 副教授, 研究方向为高分子纳米复合材料的制备及结构与性能的研究; 孙蓉(通讯作者), 研究员, 研究方向为先进电子封装技术与材料, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn.

increased accordingly. Meanwhile, the tensile strength first increased and then decreased. When the content of BN was increased to 5 wt%, the tensile strength can reach the maximum value of 65.14 MPa. The thermal properties of the composites prepared by BN/PC solution and PC beads were better than those of BN/PC composites.

Keywords boron nitride; polycarbonate; thermal conductivity; composites

1 引言

随着电子信息科学技术和印制电路板高密度组装技术的快速发展, 电子元器件和电子电路的体积不断地缩小, 而功率密度与性能则不断地提高, 导致电子设备所产生的热量也不断地积累。如果不能迅速地将这些积聚的热量扩散出去, 那么将制约设备的工作效率和缩短使用寿命。因此, 为保障电子设备的工作效率及使用寿命, 需采用能将热量快速扩散出去的高导热性能聚合物材料。其中, 高分子聚合物材料具有密度小、耐热性、耐磨性、耐溶剂性、易加工成型、气密性良好、低介电常数及优良力学性能等特点。但绝大多数高分子聚合物材料是热绝缘体, 热导率极低。若能改善高分子聚合物材料的导热性, 则可以拓宽其在导热领域的应用^[1,2]。

聚合物基导热复合材料以聚合物为基体, 导热粉体为填料。导热填料是影响聚合物基复合材料导热性能的主要因素。其中, 填料的种类、粒径、添加量、分散状况、加工工艺等对导热聚合物具有重要的影响^[3]。导热填料通常具有较高的导热系数, 一般包括陶瓷(如氧化铝、氮化铝、氮化硅、碳化硅、六方氮化硼)^[4-7]、碳(如碳纤维、碳纳米管、石墨烯)^[8-11]和金属(如银、铜、铝)^[12-14]等。但碳材料与金属填料优异的导电性能反而导致其在导热绝缘领域的应用受到一定的限制。其中, 氮化硼(BN)不仅具有优良的电绝缘性、化学稳定性、较低的热膨胀系数, 同时展现出优异的热导率, 因此受到广泛关注^[15]。

氮化硼具有类似石墨层结构的晶体结构, 不

仅可有效地提高聚合物基的导热性, 还能保持复合材料良好的电绝缘性, 因此在制备填充型高导热绝缘复合材料的领域受到广泛关注。周文英^[16]以三类聚乙烯(线形低密度聚乙烯、高度聚乙烯、超高分子量聚乙烯)为基体, 氮化硼为主要填料, 研究了填料含量、粒径、制备工艺等因素对复合材料热导率、热阻、电绝缘性等性能的影响。Li 等^[17]以聚砜改性环氧树脂为基体, 研究了不同填充量及不同粒径氮化硼导热粒子对复合材料热力学性能及导电性能的影响。结果表明, 大粒径粒子氮化硼填料有利于复合材料力学性能的提高, 而小粒径氮化硼填料则有利于提高其导热性能。陈金等^[18]以聚乙烯(PE)和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为基体, 研究了 PE/EVA 共混物的形貌结构; 以氮化硼为填料, 通过熔融法制备了 PE/EVA/BN 复合材料。结果表明, 氮化硼的选择分布及共连续结构的形成有助于提高复合材料的热导率。在共混物中, 填料的选择性分布状态取决于填料粒子的性质、大小, 填料与基体之间的相互作用力、极性以及共混比例等因素, 局限性比较大。同时全面性研究氮化硼粒径大小、分散状况以及加工工艺对氮化硼/聚碳酸酯复合材料影响未见文献报道。

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)具有突出的冲击韧性、透明性和尺寸稳定性, 优良的力学强度、电绝缘性, 使用温度范围宽, 良好的耐蠕变性、耐候性、低吸水性、无毒性、自熄性, 良好的成型加工性能, 是一种综合性能优良的热塑性工程塑料。由于聚碳酸酯在潮湿、高温时也能保持电绝缘性稳定, 是较优良的绝缘材料。同时,

其良好的阻燃性、成形收缩率低、尺寸稳定性良好, 是制造电子、电气零件的理想材料。本文以聚碳酸酯为基体, 采用高导热率氮化硼对其进行改性。通过高温模压、注塑成型制备绝缘高导热氮化硼/聚碳酸酯(BN/PC)复合材料, 以研究氮化硼导热粒子粒径大小、含量、分散状况及加工工艺对复合材料力学性能和导热性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料

聚碳酸酯(PC): 牌号 2865, 购自德国拜耳公司; 氮化硼(BN): 六方晶型, 购自丹东日进科技有限公司; 二氯甲烷(DCM): 购自中国国药集团; 异丙醇(IPA): 购自中国国药集团。

2.2 实验仪器与设备

Haake 转矩流变仪: PolyLab QC 型, 购自德国哈克公司; 微型注塑机: Min Jet 型, 购自德国哈克公司; 平板硫化仪: SN-50, 购自无锡森纳精密机械设备厂; 万能材料试验机: CMT6104, 购自深圳新三思材料检测有限公司; 摆锤冲击试验机: BC-50, 购自深圳新三思材料检测有限公司; 导热系数仪: TCi, 购自加拿大 C-Therm 公司; 扫描电子显微镜: S-4800, 购自日本日立公司; 高速混合机: FW400A 型, 购自北京中兴伟业仪器有限公司。

2.3 样品制备

2.3.1 不同粒径 BN 导热填料填充 PC 制备复合材料

首先, 将聚碳酸酯放在 120°C 的鼓风烘箱中干燥 4~6 h; 其次, 将氮化硼粉末放在 100°C 真空干燥箱中干燥 12 h, 待用; 最后, 运用溶液法, 制备不同粒径 BN/PC 复合材料: 将不同粒径($1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 和 $32\text{ }\mu\text{m}$)的氮化硼粉末分别放入二氯甲烷: 异丙醇(DCM: IPA)=2:1 混合溶液中超声分散, 待超声分散 4 h 后, 加入一定量 PC/DCM 混合溶液机械搅拌均匀, 加热浓

缩, 自然铺膜干燥, 之后将其粉碎成颗粒, 将此复合材料颗粒放入鼓风烘箱中干燥 12 h, 备用。

2.3.2 不同加工工艺制备 BN/PC 复合材料

在实验中, 分别采用溶液法、粉末法和熔融法制备 BN/PC 复合材料。其中, 溶液法分为一次溶液混合法和二次溶液混合法进行制备 BN/PC 复合材料。

(1) 一次溶液混合法: 将干燥后的适量氮化硼粉末放入 DCM: IPA=2:1 混合溶液中超声分散, 待超声分散 4 h 后, 加入一定量 PC/DCM 混合溶液机械搅拌均匀, 加热浓缩, 自然铺膜干燥, 之后粉碎成颗粒, 将此复合材料颗粒放入鼓风烘箱中干燥 12 h, 备用。

(2) 二次溶液混合法: 首先, 分别将 PC 颗粒溶解在 DCM 溶剂中、BN 粉末分散在 DCM 溶剂中, 并分别对二者超声处理 2 h。然后, 将 PC 溶液加入预分散悬浮的 DCM-BN 溶液中, 对此超声处理 1 h。最后, 将 BN/PC 混合溶液在 50°C 下搅拌, 蒸发部分 DCM 溶剂。当 BN/PC 混合液为糊状、高黏性状态时, 在不断搅拌下的黏性介质中加入适量的 PC 颗粒。在初始阶段(没有 DCM 部分蒸发)PC 会膨胀, 因此 BN 颗粒会渗透在 PC 颗粒中。将 BN/PC 复合材料自然铺膜干燥, 然后将其放入 100°C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 备用。

(3) 粉末法: 将干燥后的氮化硼粉末与 PC 颗粒按一定比例放入高速混合机均匀混合, 备用。

(4) 熔融法: 将均匀混合后的氮化硼导热填料与 PC 颗粒放入转矩流变仪(转子转速为 60 r/min, 加工温度为 260°C , 加工时间为 10 min), 加热熔融混合, 备用。

将上述不同加工工艺、不同粒径氮化硼制备的复合物材料充分干燥后, 采用注塑机分别注塑成标准测试样条与导热原片, 用于热力学性能测试。其中, 注塑机加料口到喷嘴参数设定如下: 注射压力为 800 bar, 模具压力为 8 bar, 料筒温

度为 270℃, 模腔温度为 80℃。

2.4 产物的结构表征及性能测试方法

拉伸性能测试: 参照 GB/T1040-1992 标准测试, 采用 I 型试样, 试样尺寸 10 mm×4 mm, 拉伸速率为 10 mm/min。冲击性能测试: 参照 GB/T 1843-1996 标准进行测试, 采用 A 型缺口的 I 型试样, 试样尺寸 80 mm×10 mm×4.0 mm, 缺口为 2 mm, 摆锤选择为 5.4 J。利用 TCi 导热仪, 采用“改良瞬态平面热源法”对样品面外导热率进行测试。其中, 所有测试样品均为直径 20 mm 的圆柱, 厚度约为 2 mm, 且所有样品的两个表面都是平整光滑的。断面微观形貌观察: 试样经液氮冷冻 15 min 后淬断, 用于观察复合物形貌; 选用冲击样条观察冲击断面形貌。

3 结果与讨论

3.1 不同粒径 BN 填充的 BN/PC 复合材料微观形态

填充型聚合物基复合材料的性能与填充粒子的粒径有直接的关系。为此, 选取 BN 质量分数为 30% 的 BN/PC 复合材料, 对不同粒径 BN 填充的 BN/PC 复合材料的微观结构, 及不同粒径 BN 在基体中的分布状况进行研究, 结果如图 1 所示。

其中, 图 1(a)、(b) 为 1 μm 和 5 μm BN 填充的复合材料的断面形貌。可以看出, BN 与基体相容性较好, 在填料与基体之间没有明显的界面, 填料均匀地分散在基体中。图 1(c) 为 10 μm BN 填充的复合材料的断面形貌: BN 与基体的相容性比 5 μm 时的略差; 通过电镜图片可以观察到, BN 与基体清晰的界面, 没有 5 μm 时分布的均匀, 但 BN 粒子之间彼此接触, 形成网状结构。从图 1(d) 中可以看出, 32 μm BN 与基体存在较大的空隙, 具有明显的界面。

从图 1 观察可知, BN 与基体的相容性随着

BN 填料粒径的增大而变差。这是因为 BN 表面活性基团主要存在于片层的边缘, 在相同的填充质量时, 小粒径的 BN 比表面积更大, 其在单位质量下比大粒径 BN 的表面存在更多的活性基团, 表面自由能也越大。而表面自由能越大, 接触角越小, 越容易被湿润。在 BN 填料与基体共混时, BN 表面活性基团能与分子链发生反应, 导致基体将 BN “润湿”。而 BN 填料与基体之间的相容性与 BN “润湿”的程度息息相关。由此可见, BN 粒径越大, 其表面活性基团数目越少, 越难被基体 “润湿”, 与基体的相容性也就越差。而小粒径 BN 表面活性基团以较大的接触面积与聚合物分子链之间形成较强的范德华亲和力, 使得复合材料具有较好的力学性能。

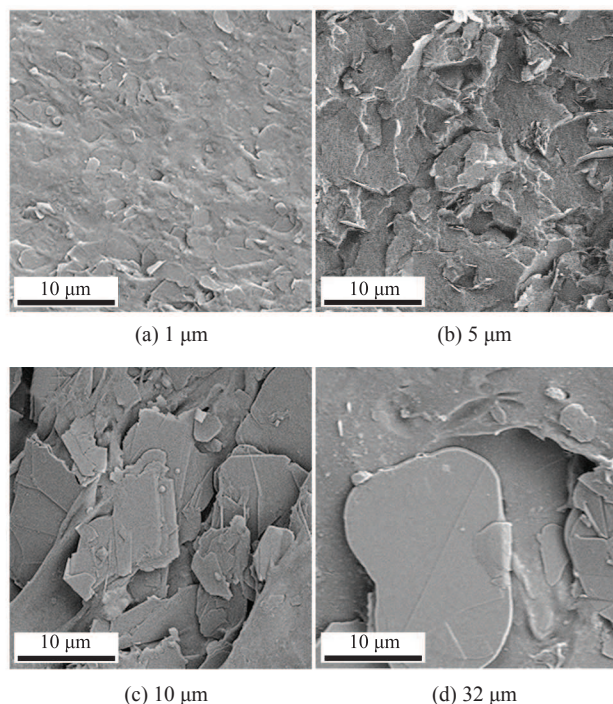


图 1 不同粒径 BN 填充的 BN/PC 导热复合材料的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of thermally conductive BN/PC composites filled with BN particles with different sizes

为观察不同粒径填料在聚碳酸酯基体中的分布状况, 对复合材料拉伸断面的微观形貌进

行了观察, 结果如图 2 所示。其中, 图 2(a) 为 1 μm BN 填充的复合材料的拉伸断面形貌。从中可以看出, BN 与基体相容性较好, 填料均匀地分散在基体中, 这有利于两者间力的传递。图 1(b)、(c) 为 5 μm 和 10 μm BN 填充的复合材料的拉伸断面形貌: BN 与基体的相容性比 1 μm 时略差; 通过电镜图片可以观察到, BN 与基体具有清晰的界面, 没有 1 μm 时分布的均匀, 相当于复合材料内部缺陷增加, 致使力学性能下降。从图 1(d) 中可以看出, 32 μm BN 与基体存在较大的空隙, 具有明显的界面。当受到外力作用时, 微小裂纹首先在材料内部有缺陷处产生。而当氮化硼粒子与基体有明显界面时, 微裂纹扩展力在此处将增大, 故当填料粒径越大时, 材料力学性能反而下降。

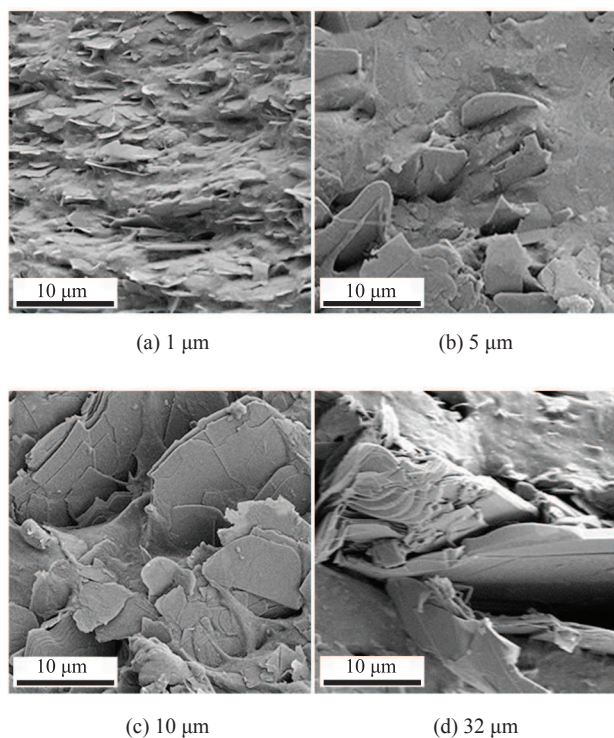


图 2 不同粒径 BN 填充的 BN/PC 导热复合材料拉伸断面的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of tensile section of thermally conductive BN/PC composites filled with BN particles with different sizes

3.2 不同粒径 BN 填充的 BN/PC 复合材料的热力学性能

如图 3 所示, 在 PC 基体中填充不同粒径 (1 μm 、5 μm 、10 μm 和 32 μm) 的片状 BN 导热粒子制备得到 BN/PC 导热复合材料, 体系的导热系数随着填充含量的增加而增大。其中, 当 BN 粒径为 1~10 μm 时, 与相同填充含量体系相比, 体系导热系数随填料粒径的增大而增大。但当 BN 粒径为更大尺寸 (32 μm) 时, 复合体系的导热性能并没有明显地增加, 甚至比 BN 粒径为 10 μm 的复合体系表现出更低的导热性能。我们认为, 在填料尺寸处于一定的范围内时, 粒径增大有利于减少“填料-基体”界面, 从而降低界面热阻; 当填料尺寸过大 (如 32 μm) 时, 填料在基体中的分散状态较差, 不利于热流在体系中均匀且快速地传导。

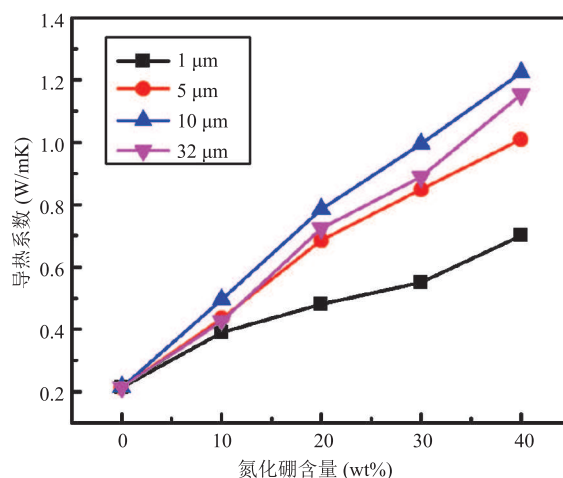


图 3 不同粒径 BN 填充的 BN/PC 导热复合材料的导热系数

Fig. 3 Thermal conductivity of BN/PC composites filled BN particles

相应复合材料的拉伸强度使用电子拉力机进行测试。本文实验对不同粒径、不同用量 BN 填充的复合材料的拉伸强度进行研究。其中, 粒径为 1 μm 、5 μm 、10 μm 和 32 μm 的 BN 作为填料, 填充量为 20 wt%、30 wt% 的复合材料的拉伸强度结果见图 4。

从图 4 可以看出, 1 μm BN 填充的复合材料的拉伸强度最高, BN 填充量为 20 wt%、30 wt% 的复合材料的拉伸强度分别为 36.8 MPa、30.0 MPa。随着 BN 粒径的增大, 拉伸强度逐渐减小。其中, 5 μm 和 10 μm BN(30 wt%)填充的复合材料的拉伸强度分别为 27.5 MPa 和 25.4 MPa。当 BN 粒径增加到 32 μm 时, 复合材料的拉伸强度明显地下降, 仅为 20.1 MPa(30 wt%)。究其原因, 在于复合材料力学性能取决于 BN 与基体之间的相容性。由图 2 可知, 随着 BN 粒径的减小, 其与基体的相容性越好。BN 粒子与基体的分子链间相互作用力与相容性相关, 所以 BN 粒径越小, 越易形成了框架网络结构, 有效地提高了复合材料的力学性能。从图 2(d)中可以看到, 32 μm BN 与基体间存在明显的空洞, 与基体之间相容性较差, 易形成明显缺陷。当有应力作用时, 空洞处首先发生断裂, 复合材料的力学性能急剧下降。从图 4 可知, 复合材料的力学性能随着 BN 填充量的增加而不断地下降。造成这的原因是由于 BN 填充量增加, BN 粒子之间存在一定的团聚, 破坏了基体的连续性, 使复合材料内部缺陷增加, 导致力学性能急剧下降。

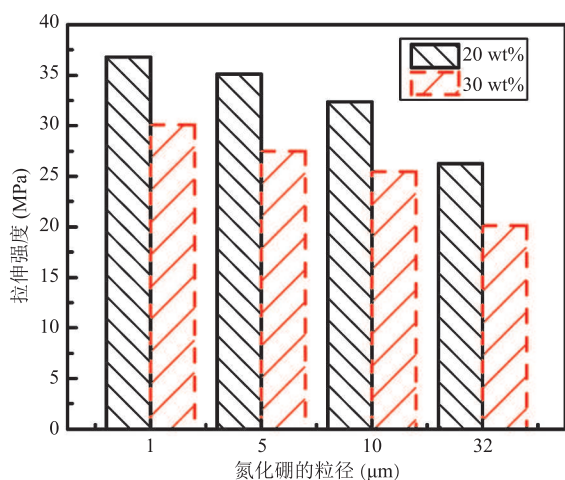


图 4 不同粒径 BN 填充的复合材料的拉伸强度

Fig. 4 Tensile strength of composites filled with different size BN

3.3 不同加工工艺制备 BN/PC 复合材料

3.3.1 溶液法、熔融法、粉末法制备 BN/PC 复合材料的导热性能

图 5 为不同加工工艺制备的 BN/PC 复合材料的导热系数与 BN 填充量的关系曲线。从图 5 可以看出, BN/PC 复合材料的导热系数随 BN 填充量的增加而增大。但在不同加工工艺下, 其导热系数的增加趋势不同。其中, 溶液法制备 BN/PC 复合材料的导热系数明显高于熔融法和粉末法。我们认为, 在溶液法中, 片状 BN 导热填料均匀地分散在基体中, 从而使复合材料导热系数增加。熔融固化过程只需几分钟, 而溶液混合(铺膜成型)要花费更长的时间, 在此过程中 BN 导热填料网络可重新聚合, 增加导热通路形成, 从而提高复合材料的导热系数。

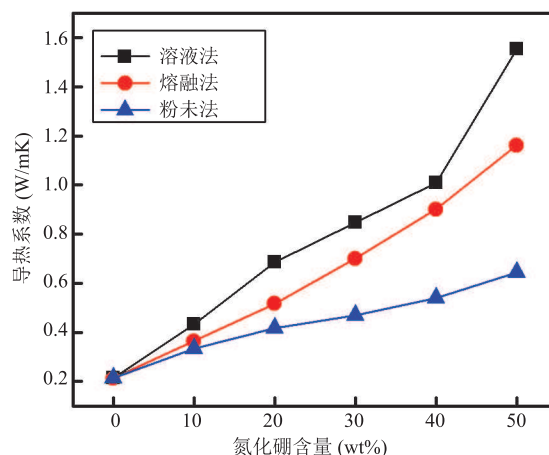


图 5 不同加工工艺(溶液法、熔融法、粉末法)制备 BN/PC 复合材料的导热系数

Fig. 5 Thermal conductivity of BN/PC composites formed by solution method, melting method and powder method, respectively

3.3.2 二次溶液混合法制备 BN/PC 复合材料的热力学性能

从图 6 中可以看出, BN/PC 复合材料、BN/PC 溶液与 PC 颗粒制备的复合材料的导热系数均随着 BN 填充量的增加而增大, 但后者比前者的导热系数高。由此可见, 通过加入 PC 颗粒二次混

合, 将 BN 颗粒均匀地分散在 PC 基体的局部区域中, 形成连续的导热网络, 复合材料的导热性能优于 BN 颗粒完全均匀分散的复合材料。如图 7(a)所示, 当无 PC 颗粒加入时, 填料在基体中无规则地分散, 且无连续导热网络通路形成。当添加 PC 颗粒时, 颗粒以“孤岛”的形式分布, 使得导热填料成网状分布, 增大填料的有效体积, 同时将会增加 BN/PC 连续区域中 BN 颗粒的有效浓度。在整个系统中具有空间效应, 优化导热填料在液相 BN/PC 中分布。PC 颗粒在 BN/PC 复合材料的连续区域中, 可以被视为排除体积^[19-21], 即 BN 颗粒无法渗透到 PC 颗粒中, 有助于在溶液混合的 BN/PC 相中形成高效浓度

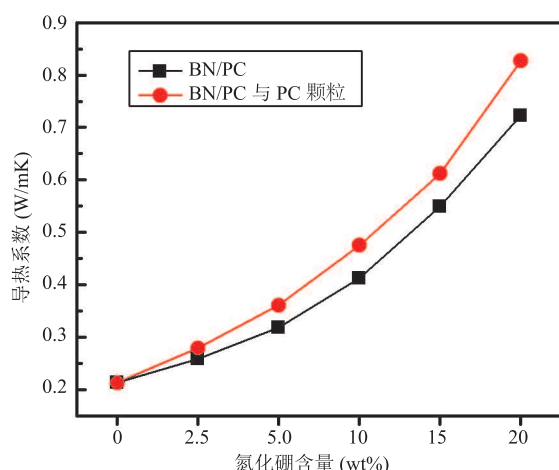


图 6 BN/PC 复合材料与 BN/PC 和 PC 颗粒制备的复合材料的导热系数

Fig. 6 Thermal conductivity of BN/PC composites and BN/PC composites with PC beads

的 BN 颗粒, 如图 7(b)所示。当外部给予压力时, 相邻 BN 颗粒的距离减小, 有助于有效导热网络的形成, 从而提高复合材料的导热系数。因此, 在相同填充量时, BN/PC 溶液与 PC 颗粒制备复合材料的导热系数高于 BN/PC 复合材料。

由图 8 可知, 随着氮化硼填充量的增加, 复合材料的拉伸强度先增加后降低。当氮化硼填充量为 5% 时, 复合材料拉伸强度达到最佳 (65.14 MPa); 在相同氮化硼填充量时, 二次溶液混合法制备的 BN/PC 复合材料的拉伸强度均比一次溶液混合法制备的 BN/PC 复合材料强。当氮化硼填充量低于 5% 时, BN 粒子均匀且随机地分散在基体中, 与基体具有良好的界面结合。

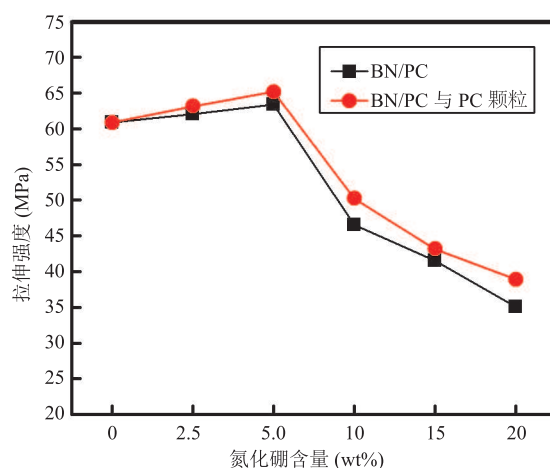


图 8 BN/PC 复合材料与 BN/PC 和 PC 颗粒制备的复合材料的拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength of BN/PC composites and BN/PC composites with PC beads

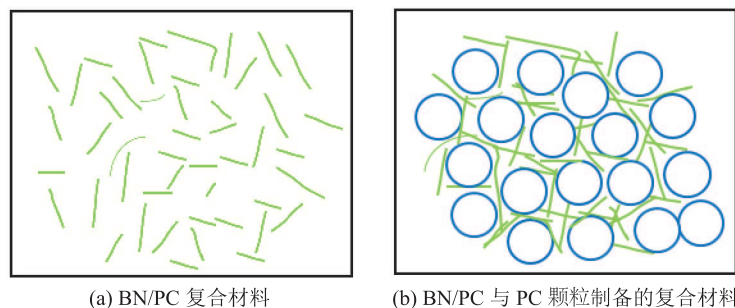


图 7 在压力作用下形成的复合材料导热网络示意图

Fig. 7 A schematic for the formation of thermal paths in the composites under the application of external pressure

当有应力作用时,在复合材料内部缺陷处首先迅速产生微小裂纹,若此时氮化硼粒子处于微裂纹扩展的前端,粒子有“铆钉”作用,在此处可将微裂纹扩展力减弱或者消除。所以当 BN 填充量较小且均匀分散时,有利于提高复合材料力学性能。当填充量大于 5% 时,粒子之间存在一定的团聚,破坏了树脂基体的连续性,相当于复合材料内部缺陷增加,致使力学性能下降。

4 与国内外相似研究的对比分析

王鹏等^[22]以聚酰胺 6 为基体,不同粒径氮化硼作为导热填料,经双螺杆机熔融共混,模压成型制得导热绝缘复合材料。当氮化硼粒径为 50 μm 、100 μm 时,复合材料的导热系数较小;当氮化硼粒径为 1~15 μm 时,其导热系数呈增大趋势;当氮化硼粒径为 5 μm 时,其导热率是基体的 2.9 倍。但此研究并未分析粒径大小对复合材料力学性能的影响。本文采用溶液法,超声分散使得氮化硼更易均匀分散在基体中。当氮化硼粒径为 1~10 μm 时,复合材料的导热性能随粒径的增大而增大;而大尺寸(32 μm)的 BN 粒径并没有明显地增加复合体系的导热性能。当氮化硼粒径为 5 μm 时,其导热率是基体的 3.3 倍。随着 BN 粒径的增大,BN/PC 拉伸强度逐渐减小。Kim 等^[23]运用热压及颗粒包覆法,环氧树脂作为粘接剂,使得聚苯硫醚(PPS)颗粒包裹上 BN 填料,从而制备 BN/PPS 复合材料。该研究通过控制 BN 分布状态,从而提高其导热性能。然而,PPS 颗粒包裹上粘接剂,将会增大其界面热阻。同时也存在氮化硼包覆层不致密,厚度不可控,BN 填料团聚,包覆量很小以及工艺复杂等问题,这些都会影响复合材料的热力学性能。此外,导热颗粒与 PPS 颗粒机械共混,热压制备导热复合材料,会使导热填料团聚,致使其复合材料热力学性能下降。本文运用二次溶液混合法

更易使得 PC 颗粒周围的 BN 填料均匀分布,当外部给予热压时,将会缩小相邻 BN 填料之间的距离,有利于导热网络的形成,提高复合材料的热力学性能。此法工艺简便,更易于控制,同时也提升其热力学性能。

5 结 论

本文研究分析了 BN 的粒径、含量及加工工艺对氮化硼/聚碳酸酯(BN/PC)复合材料热力学性能影响。具体结论如下:

(1)BN/PC 复合材料的热导率随着 BN 用量的增加而增大。在相同氮化硼粒子含量时,当氮化硼粒径为 1~10 μm 时,复合材料的导热性能随粒径的增大而增大;而大尺寸(32 μm)的 BN 并没有明显增加复合体系的导热性能。BN/PC 拉伸强度随着 BN 粒径的增大而逐渐减小。

(2)在相同 BN 粒子含量时,溶液法制备 BN/PC 复合材料的导热性能明显高于熔融法和粉末法制备 BN/PC 复合材料的导热性能。

(3)在相同 BN 粒子含量时,二次溶液混合法制备的 BN/PC 复合材料的热力学性能优于一次溶液混合法 BN/PC 复合材料的热力学性能。当 BN 填充量低于 5% 时,对复合材料有明显的增韧作用。

参 考 文 献

- [1] 周文英,齐暑华,涂春潮,等.混杂填料填充导热硅橡胶性能研究[J].材料工程,2006(8):15-19.
- [2] 周文英,齐暑华,涂春潮,等.绝缘导热高分子复合材料研究[J].塑料工业,2005,33(Z1):99-102.
- [3] 虞锦洪.高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D].上海:上海交通大学,2012.
- [4] Wang JJ, Yi XS. Preparation and the properties of PMR-type polyimide composites with aluminum nitride [J]. Journal of Applied Polymer Science,

- 2003, 89(14): 3913-3917.
- [5] Cui W, Zhu Y, Yuan XY, et al. Gel-cast-foam-assisted combustion synthesis of elongated β - Si_3N_4 crystals and their effects on improving the thermal conductivity of silicone composites [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 540: 165-169.
- [6] Li Y, Huang XY, Hu ZW, et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)/Barium Titanate/Silicon carbide three-phase nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(11): 4396-4403.
- [7] Meziani MJ, Song WL, Wang P, et al. Boron nitride nanomaterials for thermal management applications [J]. *Chemphyschem*, 2015, 16(7): 1339-1346.
- [8] Wakeman MD, Zingraff L, Bourban PE, et al. Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites—a comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system [J]. *Composites Science & Technology*, 2006, 66(1): 19-35.
- [9] Cui W, Du FP, Zhao JC, et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 495-500.
- [10] Araby S, Zhang LQ, Kuan HC, et al. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene [J]. *Polymer*, 2013, 54(14): 3663-3670.
- [11] Gu JW, Xie C, Li HL, et al. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites [J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(6): 1087-1092.
- [12] Seshadri I, Esquenazi GL, Cardinal T, et al. Microwave synthesis of branched silver nanowires and their use as fillers for high thermal conductivity polymer composites [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(17): 175601.
- [13] Jung SM, Preston DJ, Jung HY, et al. Porous Cu nanowire aerospices from one-step assembly and their applications in heat dissipation [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(7): 1413-1419.
- [14] Yadav P, Mittal R, Sood VK, et al. Effect of incorporation of silane-treated silver and aluminum microparticles on strength and thermal conductivity of PMMA [J]. *Journal of Prosthodontics: Official Journal of the American College of Prosthodontists*, 2012, 21(7): 546-551.
- [15] Tang C, Bando Y, Liu C, et al. Thermal conductivity of nanostructured boron nitride materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(21): 10354-10357.
- [16] 周文英. 高导热绝缘高分子复合材料研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [17] Li TL, Chung-Hsu ST. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(20): 6825-6829.
- [18] 陈金, 王春锋, 王永亮, 等. 氮化硼在聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物中的选择分布及复合材料的导热性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(2): 98-102.
- [19] 赵帅国, 代坤, 刘春太, 等. 隔离结构导电高分子复合材料的结构与性能调控 [C] // 全国高分子学术论文报告会, 2015.
- [20] Li J, Kim JK. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets [J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(10): 2114-2120.
- [21] 郑彬, 李宾, 戴干策. 聚合物基导热绝缘复合材料的制备及逾渗模型的应用 [J]. *中国塑料*, 2007(2): 15-18.
- [22] 王鹏, 黄伟, 陈历波, 等. BN 填充 PA6 基导热绝缘复合材料导热性能研究 [J]. *中国塑料*, 2015, 29(3): 21-25.
- [23] Kim K, Kim J. Core-shell structured BN/PPS composite film for high thermal conductivity with low filler concentration [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 134: 209-216.