

填充型高分子导热复合材料的研究进展

于利媛, 杨 丹*, 韦群桂, 倪宇峰

(北京石油化工学院 材料科学与工程学院, 北京 102617)

摘要:介绍填充型高分子导热复合材料的研究进展,综述3种无机非金属填料(氧化物、碳化物和氮化物)、碳系填料以及表面功能化填料、杂化填料对高分子导热复合材料导热性能的影响。指出填料的表面功能化改性和杂化有利于改善填料在聚合物基体中的分散性能和界面相容性,从而构建有效的导热网络以提高复合材料的热导率,提出设计合适的配方和工艺是填充型导热复合材料的研究重点。

关键词:高分子导热复合材料;填充型;导热填料;表面改性;热导率

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)11-0873-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0873



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

导热材料在我国乃至全球的生产生活中起着十分重要的作用。铝、铁和铜等金属材料通过自身自由电子的热运动具有良好的导热性能,但金属的耐腐蚀性能差、易老化、不易成型加工,同时导电性能良好,使其在绝缘领域的使用受到限制^[1]。高分子材料具有质量小、耐腐蚀、易成型加工、耐疲劳和绝缘性能良好等优点,在导热材料领域占据一席之地,广泛应用于通讯电子设备、医疗、化工和航空航天等领域。

由于高分子材料结构特殊,主要由声子传递热量,其热导率一般都小于 $0.5 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[2],因此高分子材料在某些领域单独使用很难满足散热需求。目前主要有两种方法提高高分子材料的导热性能,一种是本征法,通过改变聚合物的分子链或分子链分布以获得不同结构,从而提高导热性能;另一种是填充法,通过向聚合物基体中添加高导热填料制成导热复合材料^[3]。由于本征法工艺复杂、加工难度大,填充型复合材料更多地出现在大众视野中。在微电子器件领域,填充型复合材料起着举足轻重的作用,不仅具有优异的导热和绝缘性能,通常也兼具优异的力学性能和抗电击穿性能。填料及其改性影响着复合材料的综合性能^[4],而复合材料的热导率主要取决于填料的导

热性能和用量^[5],适宜的填料用量及其分布是复合材料获得有效导热通路的必要条件^[6]。

无机非金属填料和碳系填料是应用广泛的两大类导热填料。其中,无机非金属填料包括固体氧化物、碳化物和氮化物等^[7-8],碳系填料包括石墨、碳纤维和鳞片状碳粉等。

本文介绍导热填料(包括改性填料)在导热复合材料中的应用研究进展,为制备高性能高分子导热复合材料提供参考。

1 无机非金属填料

1.1 氧化物

氧化铝(Al_2O_3)、氧化镁(MgO)和氧化锌(ZnO)等金属氧化物由于具有热导率大、绝缘性能好、成本低等优点,通常作为导热填料用于聚合物基体中以增大复合材料的热导率。但当导热填料的热导率远大于聚合物基体的热导率时,导热填料对复合材料热导率的增大程度也有限^[9]。金属氧化物的热导率约为 $30 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,聚合物基体的热导率约为 $0.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[10],金属氧化物一般可以满足导热复合材料的需求。

邹德晓等^[11]制备了一种具有微纳多级 Al_2O_3 包覆结构的填料 $\text{micro@nano-Al}_2\text{O}_3$ (对微米 Al_2O_3 进行氨基修饰和对纳米 Al_2O_3 进行环氧基修饰),并以环氧树脂(EP)为基体制备了 $\text{micro@nano-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ 导热复合材料。当 $\text{micro@nano-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数为0.7时, $\text{micro@nano-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$

作者简介:于利媛(1996—),女,内蒙古乌兰察布人,北京石油化工学院在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料的开发和性能研究。

*通信联系人(yangdan@bupt.edu.cn)

复合材料的热导率最大可达 $2.20 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是微米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ 或纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ 复合材料的118.6%和123.0%,同时该复合材料还保持了良好的介电性能和热稳定性。

牛威斌等^[12]将 MgO 和 Al_2O_3 填充至硅橡胶中制得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{硅橡胶}$ 导热复合材料。当填料用量增大至打破连续相硅橡胶基体时,填料粒子之间逐渐形成导热网链,当 Al_2O_3 用量为20份、 MgO 用量为50份时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{硅橡胶}$ 复合材料的热导率达到 $0.34 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯硅橡胶的热导率增大约70%。

Helal Emna等^[13]以苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)和SEBS接枝马来酸酐(MA)嵌段共聚物(SEBS-MA)为基体,制备了含功能化纳米 ZnO 的热塑性弹性体复合材料,通过MA接枝和嵌段共聚物结构调整,成功提高了功能化纳米 ZnO 的分散性。填充质量分数为0.05的纳米 ZnO 的SEBS-MA复合材料的热导率比未填充 ZnO 的SEBS-MA的热导率增大了10%,比未填充 ZnO 的SEBS的热导率增大了20%以上,同时保持了较大的电击穿强度和介电损耗。

Y. Ouyang等^[14]通过热等离子体法制备超细纳米 Al_2O_3 (球状),并填充至硅橡胶中制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{硅橡胶}$ 导热复合材料。随着填料用量的增大,纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{硅橡胶}$ 复合材料的热导率增大。当填充体积分数为0.25的纳米 Al_2O_3 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{硅橡胶}$ 复合材料的热导率为 $0.43 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯硅橡胶的热导率增大115%;当纳米 Al_2O_3 的体积分数进一步增大到0.55时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{硅橡胶}$ 复合材料的热导率达到 $1.53 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯硅橡胶的热导率增大了665%。

冷增杰等^[15]将 MgO 加入三元乙丙橡胶(EPDM)中制得 MgO/EPDM 导热复合材料。当 MgO 用量小于80份时, MgO/EPDM 复合材料的热导网络构建较好,热导率增大较快;当 MgO 用量达到80份时, MgO/EPDM 复合材料的热导率增幅最大,达到 $0.776 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$;当 MgO 用量大于80份时,趋于饱和的导热网络使 MgO/EPDM 复合材料的热导率不再增大。

1.2 碳化物

碳化硅(SiC)和碳化硼(B_4C)作为常用的

非金属碳化物填料具有较大的热导率[约为 $100 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]^[16],能够在一定程度上有效提高复合材料的导热性能。

周聪等^[17]以 SiC 为导热填料,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)为基体,采用原位法制备出 $\text{SiC}/\text{PMMA}/\text{PS}$ 导热复合材料。结果表明,当 SiC 质量分数达到0.50时, SiC 容易与PMMA发生化学反应,增强填料与基体的界面结合力并形成更多的导热通路,使得 $\text{SiC}/\text{PMMA}/\text{PS}$ 复合材料的热导率达到 $0.79 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比未添加 SiC 的PMMA/PS复合材料的热导率增大23.4%。

莫文蔚等^[18]将纳米 SiC 填充到甲基乙烯基硅油树脂中,该树脂中含有使用丁二酸(Sa)和偶联剂KH-570表面处理后的氮化铝(AlN)粒子,制得 $\text{Sa-AlN}/\text{SiC}/\text{有机硅树脂}$ 导热复合材料。研究表明,随着 SiC 用量增大,填料在有机硅树脂的分子链间形成了最大限度的致密堆积,构成了良好的导热通路,复合材料的热导率最大达到 $1.3 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

Ji Wook Shin等^[19]以高密度聚乙烯(HDPE)为基体, B_4C 为导热填料,制备了 $\text{B}_4\text{C}/\text{HDPE}$ 导热复合材料。当填充100份 B_4C 时, $\text{B}_4\text{C}/\text{HDPE}$ 导热复合材料的热导率达到 $0.7 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是纯HDPE热导率的140%。

徐培琦等^[20]用模压成型的方法将 SiC 和片状氮化硼(BN)填充至聚醚醚酮(PEEK)基体中,结果表明,选用粒径为 $5 \mu\text{m}$ 的 SiC 填充的 $\text{SiC}/\text{BN}/\text{PEEK}$ 复合材料,其热导率最大为 $0.63 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是纯PEEK热导率的300%。

1.3 氮化物

常用的氮化物填料有氮化硅(Si_3N_4)、 AlN 和BN等,其晶格规整度对导热效果有一定的影响,纯度高的氮化物热导率较大。当对复合材料的电气绝缘性能和导热性能有较高要求时,可采用纯度较高的氮化物作为导热填料。

Y. Xue等^[21]用双辊轧机对BN/硅橡胶导热复合材料进行处理,制得垂直排列的BN(ABN),ABN/硅橡胶复合材料的平面热导率远大于无取向的BN/硅橡胶复合材料的热导率,ABN/硅橡胶复合材料的热导率最大达到 $5.4 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,分别为BN/硅橡胶复合材料[热导率为 0.74

$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]和纯硅橡胶[热导率为 $0.16 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]热导率的7和34倍。ABN/硅橡胶复合材料同时具有较大的平面热导率和良好的电绝缘性能。

J. Gu等^[22]用热压法制备了六角BN(h-BN)/聚甲基乙烯基硅氧烷橡胶(MVQ)介电导热复合材料。随着h-BN用量的增大,h-BN/MVQ复合材料的热导率增大。当h-BN的体积分数为0.4时,h-BN/MVQ复合材料的热导率达到 $1.110 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

马馨雨^[23]以聚酰亚胺(PI)为基体,分别以AlN和BN为掺杂相,采用原位聚合的方法制备出AlN/PI和BN/PI导热复合薄膜。当AlN和BN的体积分数均为0.09时,填料间距变小,有利于声子在AlN/PI和BN/PI复合薄膜中传递。AlN/PI复合薄膜的热导率可以达到 $0.654 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,相当于纯PI薄膜的热导率 $0.211 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 的310%;BN/PI复合薄膜的热导率可以达到 $0.496 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是纯PI薄膜的热导率的235%。

关钰等^[24]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基体,同时以 Si_3N_4 和SiC为导热填料,用热压法制备了 Si_3N_4 /SiC/PDMS导热复合材料。当 Si_3N_4 和SiC的体积分数分别为0.045和0.105时,复合材料的热导率达 $0.9 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

Z. Kuang等^[25]使用双辊轧机制备了BN纳米片(BNNSs)/硅橡胶导热复合材料,BNNSs取向使BNNSs/硅橡胶复合材料形成了高效的导热路径。当BNNSs体积分数为0.24时,BNNSs/硅橡胶复合材料的热导率为纯硅橡胶的30倍,同时还具有良好的热稳定性、优异的流动性和耐低温性。

2 碳系填料

碳系填料种类较多,比如石墨、碳纤维、碳纳米管(CNT)、炭黑和石墨烯等,与传统金属填料相比,碳系填料具有高导热、轻质量、高电导率、来源广、耐腐蚀等独特优势^[26],在导热复合材料中有着广阔的应用前景。

W. Wang等^[27]使用熔融复合工艺,以聚酰胺6(PA6)为基体,碳纳米纤维(CNFs)为导热填料,乙烯基共聚物(AEC)为绝缘填料,制备了CNFs/AEC/PA6导热复合材料。结果表明:随着CNFs用

量增大,CNFs/AEC/PA6复合材料的热导率逐渐增大;当CNFs的质量分数增大到0.3时,由于导热通路增多,CNFs/AEC/PA6导热复合材料的热导率进一步增大到 $2.01 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯PA6的热导率增大491%。

CNFs和CNT并用是使聚合物获得高导热性能的一种方法。Goto Taku等^[28]采用聚己内酯(PCL)接枝聚酯纤维(PR)制得的复合材料(SR)与等离子体表面修饰的CNFs/CNT复合制得导热复合材料,其中PR是一种由 α -环糊精(CDs)和聚乙二醇(PEG)组成的超分子弹性体。结果表明,通过等离子体表面修饰,CNT和CNFs产生电荷,显著增大了CNT聚集粒子(p-CNT)和CNFs聚集粒子(p-CNFs)在聚合物中的分散性,p-CNFs/SR(用量比50/100)复合材料平行于电场方向的热导率是未经修饰的CNFs/SR(用量比50/100)复合材料热导率的2.2倍。p-CNFs/p-CNT/SR(用量比45/5/100)复合材料的最大热导率为 $14.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,与金属的热导率相当,是不添加CNFs/CNT的SR复合材料热导率的70倍。

H. Yang等^[29]采用化学还原原位法制备了不同氧化程度的氧化石墨烯(GO),并填充至丁二烯-苯乙烯-乙烯基吡啶橡胶(VPR)中。结果表明,GO的最佳氧化度为15%左右,此时GO/VPR复合材料热导率最大,达到 $0.169 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯VPR的热导率增大了21%。

闫永思等^[30]将石墨作为导热填料填充至HDPE中,制备了不同质量分数石墨的一系列石墨/HDPE导热复合材料。纯HDPE的热导率为 $0.431 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,当填充质量分数为0.4的石墨时,石墨/HDPE复合材料的热导率为 $0.958 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是纯HDPE热导率的223%。

杨国清等^[31]以多壁碳纳米管(MWCNTs)协同玻璃纤维(GF)填充EP,制备了MWCNTs/GF/EP导热复合材料,分散在基体中的MWCNTs自身可以形成导热网络,同时还能附着于GF以构建更复杂的导热通路。当添加质量分数为0.002的MWCNTs时,MWCNTs/GF/EP导热复合材料的热导率可达 $1.286 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯EP的热导率增大500%,是GF/EP复合材料的热导率的193%。

刘美惠等^[32]将MWCNTs填充至聚氨酯(PU)/

聚氯乙烯(PVC)共混物中,制备了PU/PVC共混膜。由于加入MWCNTs后,填料与基体界面微孔增多,使孔间的连通性更好,当MWCNTs的质量分数为0.004时,PU/PVC共混膜的导热效率由25.18%提高到30.41%。

F. Zhang等^[33]将PI涂覆在具有三维海绵结构的CNT骨架上,在1 000 °C下的氩气气氛中碳化1 h,形成石墨烯层CNT,制备出具有三维弹性的石墨烯-CNT/PI纳米导热复合材料。随着压缩应力的增大,石墨烯-CNT/PI复合材料的热导率逐渐增大,压缩过程使相邻网络之间有更多的热界面接触,降低了孔隙率,从而减少了声子散射。石墨烯-CNT/PI复合材料的热导率最大可达10.89 W · (m · K)⁻¹。

3 表面功能化填料

在导热复合材料的制备中,由于填料粒子间存在的范德华力和库仑力使填料在基体中易团聚^[34],且填料和基体有不同的表面能,使得聚合物基体与填料的界面相容性较差,形成的新界面会导致复合材料热阻增大,影响复合材料的导热效果,因此通常对导热填料进行表面修饰。表面改性是促进填料在聚合物基体中分散和形成导热网络的便捷方法^[35],主要有表面功能化和表面包覆两种途径^[36]。表面功能化是指通过偶联剂等表面处理剂对导热填料进行表面修饰,例如接枝一定量的官能团以与基体自身所带官能团进行反应,从而使得界面结构发生改变;表面包覆是通过一系列物理化学方法,例如水热法、原子力沉积和电化学沉积等方法,在导热填料表面进行包覆或者生长出新的晶须等,从而改善界面结构,提高导热填料与基体的界面结合力和相容性。

祝保林等^[37]通过乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、苯乙烯(St)3种单体聚合,制备了硅烷基大分子偶联剂SEA-171并对SiC进行表面修饰,以氰酸酯树脂(CE)为基体,制备SiC@SEA-171/CE导热复合材料。当SiC质量分数为0.1时,SiC粉体之间相互接触,形成良好的导热通道,SiC@SEA-171/CE复合材料的热导率为1.47 W · (m · K)⁻¹,比纯CE树脂的热导率增大470%。

D. Yang等^[38]以NR为基体,在Al₂O₃表面包覆了多巴胺(PDA),通过葡萄糖溶液将银离子还原为银颗粒,制备了Al₂O₃@PDA@Ag/NR导热复合材料。由于PDA和Ag颗粒的修饰,Al₂O₃@PDA@Ag粒子在NR中的分散性提高,构建了有效的导热网络,当Al₂O₃@PDA@Ag粒子的体积分数为0.1时,复合材料的热导率比纯NR的热导率增大100%,为0.2 W · (m · K)⁻¹。

睢雪珍等^[39]选用硅橡胶为基体,将铝粒子经γ-氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂KH-550)改性,制备了Al@KH-550/硅橡胶导热复合材料。由于铝粒子经过改性后带的氨基与硅橡胶进行反应,增强了填料与基体的界面结合力,界面热阻减小。当填充质量分数为0.75的铝粒子时,Al@KH-550/硅橡胶复合材料的热导率为1.73 W · (m · K)⁻¹,比纯硅橡胶的热导率大9倍。

胡冰等^[40]将BNNSs和1-氨基亚乙基二膦酸(AEDP)以1/1的物质的量比混合反应,得到BNNSs@AEDP粒子并填充至EP基体中,BNNSs@AEDP粒子的氨基和磷羟基明显改善了其与EP的相容性及分散性,增大了填料与基体的界面结合力,降低了界面热阻和声子散射,在体系中更易形成导热网络,BNNSs@AEDP/EP导热复合材料的热导率由EP的0.22 W · (m · K)⁻¹增大到0.55 W · (m · K)⁻¹。

涂友雷等^[41]以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体,通过溶剂法将BN剥离成BNNSs,使其表面含大量羟基,并通过原位还原法,将银离子在BNNSs中还原而形成银纳米线(AgNWs),制备了BNNSs@AgNWs粒子,再通过共混热压法制得了具有三维导热网络结构的BNNSs@AgNWs/PVDF导热复合材料,当BNNSs@AgNWs粒子的质量分数为0.2时,复合材料的热导率达到0.645 W · (m · K)⁻¹。

X. Wu等^[42]将聚罗丹宁(PRh)包覆在BNNSs表面,形成BNNSs@PRh粒子,制备了BNNSs@PRh/丁苯橡胶(SBR)导热复合材料。由于PRh增强了复合材料的界面结合力,使复合材料的热导率达到1.5 W · (m · K)⁻¹,并具有良好的物理性能。

Z. Wang等^[43]用多巴胺(PDA)将Al₂O₃粒子包覆以制得Al₂O₃@PDA粒子,再将Al₂O₃@PDA

粒子浸入硝酸银溶液中以得到 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{PDA}@\text{Ag}$ 核壳结构粒子,然后制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{PDA}@\text{Ag}/\text{EP}$ 导热复合材料。表面包覆的PDA层有效增强了 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{PDA}@\text{Ag}$ 粒子的界面结合力,当填充体积分数为0.347的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{PDA}@\text{Ag}$ 粒子时, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{PDA}@\text{Ag}/\text{EP}$ 导热复合材料的热导率达到 $0.79 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,比纯EP的热导率增大400%。

D. Yang等^[44]以丁腈橡胶(NBR)为基体,以PDA和 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(偶联剂KH560)对BN进行改性,制备了 $\text{BN}@\text{PDA}@\text{KH560}/\text{NBR}$ 导热复合材料。由于PDA和偶联剂KH560的共同作用,提高了BN在复合材料中的分散性,增强了其界面结合力。当 $\text{BN}@\text{PDA}@\text{KH560}$ 粒子的体积分数为0.3时, $\text{BN}@\text{PDA}@\text{KH560}/\text{NBR}$ 复合材料的热导率较大,是纯NBR热导率 $0.157 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 的260%,同时该复合材料还具有优良的介电性能。

4 杂化填料

近年来,随着导热复合材料的需求量越来越大,填充单一填料已不能满足各个领域的特殊要求和材料的综合性能要求^[45],因此将多种填料杂化后再填充到橡胶基体中以制备导热复合材料已成为研究热点。

汪蔚等^[46]采用液相还原法,将纳米锡(Sn)沉积在BN表面,得到BN-Sn杂化填料,再将其加入EP中,经搅拌、真空脱泡、固化后得到BN-Sn/EP导热复合材料。在固化过程中,BN-Sn填料表面的纳米Sn熔融烧结,有利于填料相互桥接在一起,降低接触热阻,并增强填料与基体间的界面相互作用。当BN-Sn填料体积分数为0.3时,BN-Sn/EP复合材料的热导率达 $1.61 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,是BN/EP复合材料的热导率 $1.08 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 的150%。

Hsien-Tang Chiu等^[47]将由硅、氮、碳组成的前驱体聚硅氮烷(PSZ)附着在AlN表面,再经过在不同气氛下高温($1\ 600\ ^\circ\text{C}$)处理,结果表明由于在氩气(Ar)中Si/AlN-Ar表面热解生成纳米SiC晶须,在氨气(NH_3)气氛中AlN表面引入了 Si_3N_4 晶体陶瓷,因此Si/AlN杂化填料经过Ar和 NH_3 气氛处理后能够增大复合材料的热导率。Si/AlN-Ar和Si/

AlN- NH_3 填充硅橡胶制备的导热复合材料的热导率分别比普通硅橡胶增大20%和17%。

Y. Han等^[48]采用溶胶-凝胶法和原位生长法制备的异质结构的SiC-BNNSs作为导热绝缘填料,以EP为基体,采用共混铸造法制备了SiC-BNNSs/EP导热复合材料。合成的异质结构SiC-BNNSs对复合材料的导热性能具有协同增强作用。当异质结构SiC-BNNSs的质量分数为0.2时,SiC-BNNSs/EP复合材料的热导率为 $0.89 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,为纯EP热导率的410%,为添加相同用量BNNSs的BNNSs/EP复合材料的热导率的210%,为添加相同用量SiC的SiC/EP的复合材料热导率的140%。

5 结语

填充型高分子导热复合材料的导热性能与填料及其改性(包括表面改性和杂化)相关,根据预设目标产物的综合性能选择合适的填料、对填料进行表面改性以增大其与基体的界面结合力、多种填料杂化以有效地调节填料在基体中的形态,可得到构成有效导热通路的导热复合材料,同时复合材料还具有优良的综合性能。因此要制得高导热性能的高分子复合材料,设计合适的配方和加工工艺极为重要。

参考文献:

- [1] 王亚东,张保丰,周雪松,等. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 填充PA6复合材料性能研究[J]. 塑料科技,2019,47(8):42-44.
- [2] 林正得,颜庆伟,代文,等. 六方BN导热复合材料研究进展[J]. 集成技术,2019,8(1):24-37.
- [3] 冯伟,李伟. 填充型导热绝缘聚合物基复合材料的研究进展[J]. 炭素,2017(3):5-11.
- [4] 许佳敏. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 化工设计通讯,2019,45(2):72-73.
- [5] 丁金波,王振华,张立群. 纳米氧化铝/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2012,59(6):331-338.
- [6] 刘加奇,卢咏来,杨海波,等. 粒子空间分布与复合材料导热性能关系的模拟研究[J]. 复合材料学报,2011,28(5):12-19.
- [7] Choi S, Kim J. Thermal Conductivity of Epoxy Composites with a Binary-particle System of Aluminum Oxide and Aluminum Nitride Fillers[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 51(8):140-147.
- [8] Kim K, Kim J. Fabrication of Thermally Conductive Composite with Surface Modified Boron Nitride by Epoxy Wetting Method[J]. Ceramics International, 2014, 40(4):5181-5189.
- [9] 李冰,刘琴. 氧化铝在导热绝缘高分子复合材料中的应用[J]. 塑料

- 助剂,2008(3):14-16.
- [10] 王亚东,陈冰浩,张保丰. 复合材料导热性能的研究综述[J]. 合成纤维,2020,49(3):28-38.
- [11] 邹德晓,江平开,黄兴溢. 微纳多级氧化铝/环氧复合材料的性能研究[J]. 绝缘材料,2020,53(1):16-21.
- [12] 牛威斌,张小辉,乔金栋. 导热绝缘硅橡胶填料配方的优化设计[J]. 化工新型材料,2020,48(1):115-119.
- [13] Emna Helal, Eric David, Michel Fréchet. Thermoplastic Elastomer Nanocomposites with Controlled Nanoparticles Dispersion for HV Insulation Systems: Correlation between Rheological, Thermal, Electrical and Dielectric Properties[J]. European Polymer Journal, 2017(94):68-86.
- [14] Ouyang Y, Li X, Ding F. Simultaneously Enhance Thermal Conductive Property and Mechanical Properties of Silicon Rubber Composites by Introducing Ultrafine Al_2O_3 Nanospheres Prepared via Thermal Plasma[J]. Composites Science and Technology, 2020(190):108019.
- [15] 冷增杰,赵树,张向东. 导热氧化镁对三元乙丙导热橡胶性能的影响[J]. 弹性体,2017,27(2):29-32.
- [16] 郭明明,谢红杰,张钊,等. 低生热高导热轮胎橡胶复合材料的工程化研究[J]. 橡胶工业,2018,65(3):279-283.
- [17] 周聪,霍又嘉,姚军龙. SiC /聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯导热复合材料的制备及性能研究[J]. 化肥设计,2019,57(6):13-47.
- [18] 莫文蔚,廖兵,年福伟. 改性氮化铝对有机硅树脂导热性能的影响[J]. 化工新型材料,2018,46(8):108-111.
- [19] Shin Ji Wook, Lee Jang-Woo, Yu Seunggun. Polyethylene/Boron-Containing Composites for Radiation Shielding[J]. Thermochimica Acta,2014,585(2):5-9.
- [20] 徐培琦,肖人彬,贾婷. PEEK/ SiC -BN导热复合材料的制备与性能[J]. 现代塑料加工应用,2019,31(2):30-32.
- [21] Xue Y, Li X, Wang H. Improvement in Thermal Conductivity of Through-plane Aligned Boronnitride/Silicone Rubber Composites[J]. Materials and Design,2019(165):107580.
- [22] Gu J, Meng X, Tang Y. Hexagonal Boron Nitride/Polymethyl-Vinyl Siloxane Rubber Dielectric Thermally Conductive Composites with Ideal Thermal Stabilities[J].Composites Part A, 2017(92):27-32.
- [23] 马馨雨.BN、 AlN 掺杂的高导热PI复合薄膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2019.
- [24] 关钰,梁潇,姚军龙. Si_3N_4 / SiC /BT/硅橡胶复合材料的制备及介电性能研究[J]. 化肥设计,2018,56(6):5-16.
- [25] Kuang Z, Chen Y, Lu Y, et al. Fabrication of Highly Oriented Hexagonal Boron Nitride Nanosheet/Elastomer Nanocomposites with High Thermal Conductivity[J]. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2015, 11(14), DOI: 10. 1002/sml. 201402569.
- [26] 赵雅薇. 片状和纤维状碳材料填充的导热复合材料的制备与研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [27] Wang W, Ma X, Sun D. Achieving Electrical Insulation, High Thermal Conductivity and High Fracture Toughness in Polyamide 6/Carbon Nanofiber Composites through the Interfacial Welding Effect of Elastomer[J]. Composites Part A, 2020(128):105671.
- [28] Taku Goto, Tsuyohito Ito, Koichi Mayumi. Movable Cross-linked Elastomer with Aligned Carbon Nanotube/Nanofiber as High Thermally Conductive Tough Flexible Composite[J]. Composites Science and Technology, 2020(190):108009.
- [29] Yang H, Cai F, Luo Y. The Interphase and Thermal Conductivity of Graphene Oxide/Butadiene-Styrene-Vinyl Pyridine Rubber Composites: A Combined Molecular Simulation and Experimental Study[J]. Composites Science and Technology, 2020(188):107971.
- [30] 闫永思,吴纯,孙萍. 基于碳材料的高密度聚乙烯导热材料的制备[J]. 工程塑料应用,2019,47(2):25-29.
- [31] 杨国清,寇长珍,王德意. 碳纳米管-玻璃纤维绝缘导热复合材料的制备及性能研究[J]. 大电机技术,2019(2):1-8.
- [32] 刘美惠,沈惠玲,王双双. 碳纳米管对聚氨酯/聚氯乙烯共混膜性能的影响[J]. 塑料,2018,47(4):5-12.
- [33] Zhang F, Feng Y, Qin M, et al. Stress Controllability in Thermal and Electrical Conductivity of 3D Elastic Graphene-crosslinked Carbon Nanotube Sponge/Polyimide Nanocomposite[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(25):1901383.
- [34] Guo B, Tang Z, Zhang L. Transport Performance in Novel Elastomer Nanocomposites: Mechanism, Design and Control[J]. Progress in Polymer Science, 2016(61):29-66.
- [35] 封伟,李冬杰,吕鹏. 柔性导热纳米复合材料研究进展[J]. 航空材料学报,2013,33(4):90-97.
- [36] 赵维维,傅仁利,顾席光. 聚合物基复合材料的界面结构与导热性能[J]. 材料导报,2013,27(5):76-86.
- [37] 祝保林,周胜波,刘森. CE/SEA-171改性 SiC 复合材料的制备及性能研究[J]. 热固性树脂,2019,34(2):6-20.
- [38] Yang D, Ni Y, Liang Y, et al. Improved Thermal Conductivity and Electromechanical Properties of Natural Rubber by Constructing Al_2O_3 -PDA-Ag Hybrid Nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2019(180):86-93.
- [39] 睢雪珍,周文英,蔡会武. 铝粒子/硅橡胶复合材料的介电及导热性能[J]. 合成橡胶工业,2017,40(1):54-58.
- [40] 胡冰,梁兵. BN纳米片的修饰及其在导热复合材料中的应用[J]. 当代化工,2019,48(9):1909-1925.
- [41] 涂友雷,伍斌,杨斌. PVDF基BNNS@AgNWs复合导热网络的构建及性能研究[J]. 塑料工业,2019,47(9):124-128.
- [42] Wu X, Yang Z, Kuang W, et al. Coating Polyrhodanine onto Boron Nitride Nanosheets for Thermally Conductive Elastomer Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017(94):77-85.
- [43] Wang Z, Yang M, Cheng Y, et al. Dielectric Properties and Thermal Conductivity of Epoxy Composites using Quantum-sized Silver Decorated Core/Shell Structured Alumina/Polydopamine[J].

- Composites Part A, 2019 (118) : 302-311.
- [44] Yang D, Kong X, Ni Y, et al. Novel Nitrile-Butadiene Rubber Composites with Enhanced Thermal Conductivity and High Dielectric Constant[J]. Composites Part A, 2019 (124) : 105447.
- [45] 周文英, 李勤, 齐暑华. 复合型散热硅橡胶研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23 (4) : 242-249.
- [46] 汪蔚, 曹建达, 郑敏敏. BN表面沉积纳米Sn对BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020: 1-7.
- [47] Chiu Hsien-Tang, Sukachonmakul Tanapon, Wang Chen-Hao. Fabrication and Characterization of Silicon-based Ceramic/Aluminum Nitride as Thermally Conductive Hybrid Filler in Silicone Rubber Composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014 (147) : 11-16.
- [48] Han Y, Shi X, Yang X. Enhanced Thermal Conductivities of Epoxy Nanocomposites via Incorporating In-situ Fabricated Hetero-structured SiC-BNNS Fillers[J]. Composites Science and Technology, 2020 (187) : 107944.

收稿日期: 2020-05-24

Research Progress of Thermally Conductive Filled Polymer Composites

YU Liyuan, YANG Dan, WEI Qungui, NI Yufeng

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The research progress of thermally conductive filled polymer composites was reviewed. The effects of the fillers including three inorganic nonmetallic fillers (oxides, carbides and nitrides), carbon fillers, surface functionalized fillers and hybrid fillers on the thermal conductivity of the composites were summarized. It was pointed out that the surface functional modification and hybridization of the fillers were beneficial to enhance the dispersion of the fillers in the polymeric matrix and interfacial compatibility between the fillers and matrix, so as to construct an effective thermal conductive network to improve the thermal conductivity of the composite materials. It was also pointed out that the design of suitable formulations and processes were the key points for preparing thermally conductive filled polymer composites.

Key words: thermally conductive polymer composite; filling type; thermally conductive filler; surface modification; thermal conductivity

一种钢丝包胶及使用该钢丝包胶的胎圈
由山东米乐奇轮胎有限公司申请的专利(公布号 CN 111732768A, 公布日期 2020-10-02)“一种钢丝包胶及使用该钢丝包胶的胎圈”,公开了一种钢丝包胶及使用该钢丝包胶的胎圈制备方法。钢丝包胶配方为:橡胶 100~130,炭黑 3~6,白炭黑 2~4,氧化锌 1~3,防老剂 2~4,酚醛树脂 4~6,轮胎热解油 3~6,褐煤蜡 0.2~0.5,硫黄 0.5~1。本发明采用改性后的炭黑作为包胶添加剂,并辅以酚醛树脂和轮胎热解油,使得包胶整体的接触柔软程度有一定的提高,但是整体结构的刚度并没有降低,且与钢丝具有更好的粘合性,不易发生部分包胶剥离而导致胎圈结构损坏等不良影响。

(本刊编辑部 马 晓)

一种耐油橡胶 由常州万泉新材料科技有限公司申请的专利(公布号 CN 110845854A, 公布日期 2020-02-28)“一种耐油橡胶”,涉及的耐油橡胶配方为:氟硅橡胶 80~200,氯丁橡胶 50~120,炭黑 5~15,补强剂 5~20,邻苯二甲酸醋酸纤维素 3~5,纳米氧化锌 3~8,硬脂酸 2~4,润滑剂 3~5,软化剂 4~6,增塑剂 4~6,芳烃油 2~5,二甲基硅油 2~5,干性油酸 5~8,抗氧剂 3~5,防老剂 2~4,硫黄 1~5。该橡胶耐燃油(包括耐混合燃油和耐酸性氧化燃油)、耐矿物油、耐合成润滑油(包括耐合成氢类润滑油、耐聚亚烷基二醇合成润滑油、耐有机酯合成润滑油和耐含硅合成润滑油)和耐含氟元素油等。

(本刊编辑部 赵 敏)