

SiC 颗粒-SiC 晶须混杂填料/双马来酰亚胺树脂 导热复合材料的制备与性能

党婧^{*1}, 刘婷婷²

(1. 中航工业第一飞机设计研究院 标准工艺材料研究所, 陕西 阎良 710089; 2. 第二炮兵指挥学院, 武汉 430012)

摘 要: 以双马来酰亚胺树脂(BMI)为树脂基体, 二烯丙基双酚 A(DABA)为增韧剂, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)表面改性的 SiC 颗粒-SiC 晶须(SiC_p - SiC_w)为复配导热填料, 浇注成型制备 SiC_p - SiC_w /BMI 导热复合材料, 分析研究 SiC 形状、用量、质量比及表面改性对 SiC_p - SiC_w /BMI 导热复合材料的导热性能、介电性能、力学性能和热性能的影响。结果表明, 当改性 SiC_p - SiC_w 用量为 40wt% 且 SiC_p : SiC_w 质量比为 1:3 时, SiC_p - SiC_w /BMI 导热复合材料具有最佳的综合性能, 导热系数 λ 为 $1.125 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 介电常数 ϵ 为 4.12, 5% 热失重温度为 427 °C。

关键词: 双马来酰亚胺树脂; 二烯丙基双酚 A; SiC 颗粒; SiC 晶须; 导热复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)02-0263-07

Preparation and properties of SiC_p - SiC_w hybrid fillers/bismaleimide thermal conductivity composites

DANG Jing^{*1}, LIU Tingting²

(1. Standard Process Material Research Institute, AVIC the First Aircraft Institute, Shaanxi Yanliang, 710089, China; 2. The Second Artillery Command College, Wuhan, 430012, China)

Abstract: Functionalized SiC particle-SiC whisker (SiC_p - SiC_w) hybrid fillers by γ -glycidioxypropyltrimethoxysilane (KH-560) were performed to fabricate the functionalized SiC_p - SiC_w /bismaleimide (SiC_p - SiC_w /BMI) thermal conductivity composites, BMI as the polymeric matrix and diallylbisphenol A (DABA) as a toughening agent, respectively. Effects of the shape, content, compound and surface functionalization of SiC fillers on the thermal conductivities, dielectric & mechanical properties and thermal stabilities of the functionalized SiC_p - SiC_w /BMI thermal conductivity composites were investigated. The results show that the functionalized SiC_p - SiC_w /BMI thermal conductivity composite with 40wt% functionalized SiC_p - SiC_w (1:3, mass ratio) hybrid fillers exhibits the best comprehensive performance, the corresponding thermally conductive coefficient λ of $1.125 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, dielectric constant ϵ of 4.12, and 5wt% thermal mass loss temperature of 427 °C.

Keywords: bismaleimide; diallylbisphenol A; SiC_p ; SiC_w ; thermal conductivity composites

双马来酰亚胺树脂(BMI)具有突出的耐高温、耐湿热特性, 优异的介电性能、良好的耐辐照性能、优异的阻燃性能和化学结构可设计性等优点^[1-4], 在航空航天、电器绝缘和交通运输等领域得到广泛应用^[5-7]。但导热性差是 BMI 固化物的缺点^[8-10]。

目前国际范围内主要通过以下两种途径来制备

聚合物基导热复合材料^[11-12]: (1) 合成高导热系数的结构型导热聚合物; (2) 聚合物中填充高导热填料, 共混复合制备导热复合材料。

从导热通路形成看, 非球形导热填料接触点多于球形导热填料。另外, 导热填料的复配填充可以在聚合物树脂体系内达到更高的填充量及彼此更好

收稿日期: 2016-02-22; 录用日期: 2016-03-11; 网络出版时间: 2016-03-28 15:29

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160328.1529.004.html

基金项目: 国家自然科学基金(51403175)

通讯作者: 党婧, 博士, 工程师, 研究方向为树脂基复合材料制备和改性研究 E-mail: dangjing1985@163.com.

引用格式: 党婧, 刘婷婷. SiC 颗粒-SiC 晶须混杂填料/双马来酰亚胺树脂导热复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 263-269.
DANG J, LIU T T. Fabrication and properties of SiC_p - SiC_w hybrid fillers/bismaleimide thermal conductivity composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 263-269 (in Chinese).

的相互搭接,制备出具有更高导热系数 λ 的聚合物基导热复合材料。但目前大多集中在高导热且高导电的聚合物基导热复合材料的制备研究中,而采用复配导热填料填充制备高导热且低介电聚合物基导热复合材料的研究报道相对较少^[13-16]。

SiC 具有优异的导热性能,较高的硬度和韧性,且耐高温,耐腐蚀和耐辐射等^[17]。相比 SiC 颗粒(SiC_P),SiC 晶须(SiC_W)更易在树脂基体内相互搭接,更利于提升树脂基复合材料的导热性能^[18]。但 SiC_P 或/和 SiC_W 易在树脂基体中团聚,因此需对 SiC_P 或/和 SiC_W 进行适宜的表面改性处理。

本文在前期研究工作的基础上^[18],以 N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺树脂(BMI)为基体,二烯丙基双酚 A(DABA)为增韧剂,硅烷偶联剂 KH-560 表面改性的 SiC_P-SiC_W 为复配导热填料,浇注制备 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料,分析探讨了 SiC 形状、用量、复配比及表面改性对 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料导热性能、介电性能、力学性能和热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI),工业品,洪湖市双马新材料科技有限公司(湖北);二烯丙基双酚 A(DABA),工业品,沁阳市天益化工有限公司(河南);氧化镁(MgO)和氧化铝(Al₂O₃),工业品,平均粒径 1~2 μm ,中国恒源精细化工有限公司(上海);SiC_P,平均粒径 1.5 μm ;SiC_W,平均粒径 2 μm ,长径比(L/D)20,徐州宏武纳米材料有限公司(江苏); γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560),分析纯,南京曙光化工集团有限公司(南京);无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司(天津);丙酮,分析纯,东莞市中天化工有限公司(广东)。

1.2 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的制备

分别称取一定量干燥 SiC_P 和 SiC_W 分散于无水乙醇中,机械搅拌 30 min,经抽滤、冲洗后倒入 KH-560/无水乙醇/水溶液中,超声分散 20 min 后机械搅拌 1 h;调整体系 pH 为 8.5~9.0,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴,2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速度下反应 6 h,室温静止 24 h,将产物经抽滤和蒸馏水冲洗后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h,得表面改性的 SiC_P 和 SiC_W 试样。

室温下,将摩尔比为 2:1 的 BMI 和 DABA 混

合均匀,50 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅中反应 1 h,分别加入不同质量分数的 MgO、Al₂O₃、SiC_P(改性或未改性)、SiC_W(改性或未改性)和一定质量比的 SiC_P-SiC_W 复配填料,边搅拌边升温至 140 $^{\circ}\text{C}$ 反应 40 min,分别得到各种填料/BMI 预聚树脂,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空脱泡 1 h,浇注到已预热模具中,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中真空脱泡 1 h,按 150 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+170 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+190 $^{\circ}\text{C}$ /2 h+210 $^{\circ}\text{C}$ /2 h 的工艺固化,再在 240 $^{\circ}\text{C}$ 后处理 4 h,冷却至室温开模即得各种填料/BMI 导热复合材料试样。

1.3 分析与表征

导热系数:根据 ISO 22007—2:2008 标准,采用瑞士 Hot-Disk 公司 TPS2200 型热常数分析仪测试试样(20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 4 mm)的导热系数 λ ;介电常数 ϵ :根据 GB/T 1409—2006 标准,采用上海爱仪电子设备有限公司 QBG-3D 型高频 Q 表配合 S916 型介质损耗装置测试试样(20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 4 mm)的 ϵ (室温,1 MHz)。力学性能:根据 GB/T 2570—1995^[19]标准,采用深圳新三思公司的 SANS2CMT5105 电子万能试验机测试试样的弯曲强度;根据 GB/T 2571—1995^[20]标准,采用河北承德市材料检测有限公司的 XCJ-40 型冲击试验机测试试样的冲击强度;热重分析(TGA):采用德国耐驰公司 STA 449F3 型 TG 分析仪,对试样($\sim$ 5 mg)进行热分析(温度范围 40~600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气氛围)。

2 结果与讨论

2.1 填料/BMI 导热复合材料的导热性能

图 1 为不同填料的质量分数对填料/BMI 导热

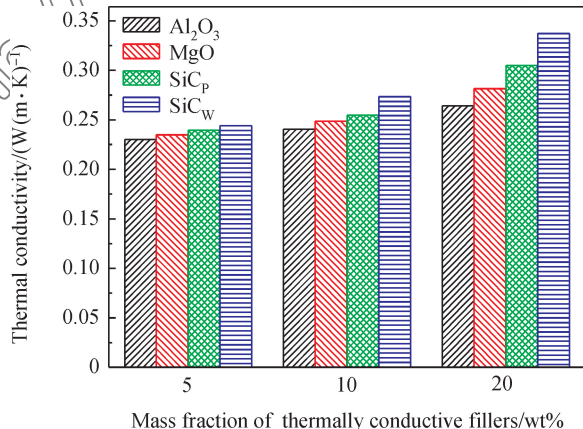


图 1 不同填料质量分数对填料/BMI 导热复合材料导热性能的影响
Fig. 1 Effects of different fillers with different mass ratio on the thermal conductivities of fillers/BMI thermal conductivity composites

复合材料导热性能的影响。可以看出, 填料/BMI 导热复合材料的导热系数 λ 均随四种导热填料质量分数的增加而增加。同等质量分数时, SiC 对提高填料/BMI 导热复合材料的 λ 效果最佳, MgO 次之, Al_2O_3 最差, 该变化趋势与导热填料本身的 λ 大小相符。相比 SiC_p, SiC_w 更易提高填料/BMI 导热复合材料的 λ 。当 SiC_w 质量分数为 20wt% 时, SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 为 $0.337\text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 归因于长径比的 SiC_w 更易在 SiC_w/BMI 导热复合材料内形成导热通路。

图 2 为 SiC_p 与 SiC_w 质量比及质量分数对 SiC/BMI 导热复合材料导热性能的影响。可以看出, SiC_p-SiC_w 复配填充更利于提升 SiC/BMI 导热复合材料的导热性能。当 SiC_p-SiC_w 质量分数为 40wt% 且 SiC_p:SiC_w 质量比为 1:3 时, SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 为 $0.992\text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 高于 SiC_p/BMI 和 SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 。

这是因为, SiC_p 和 SiC_w 随机分散于 BMI 树脂中, 当 SiC_p-SiC_w 质量分数较小时, SiC_p-SiC_w 间被导热系数较低的 BMI 分割或包裹, SiC_p 和/或 SiC_w 相互接触和搭接几率小, 难以形成有效的导热通路。随着 SiC_p-SiC_w 质量分数的增加, SiC_p 和/或 SiC_w 相互接触或搭接的概率增加, 形成导热通路的几率增加; 同时, 具有一定长径比的 SiC_w 连接了 BMI 体系内隔离的 SiC_p, 在 SiC_p 间也起到了导热桥梁作用, 进一步提升 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 。

图 3 为 SiC_p 与 SiC_w 质量比 1:3 时表面改性对 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料导热性能的影响曲线。可以看出, 表面改性有助于进一步提升 SiC_p-SiC_w/

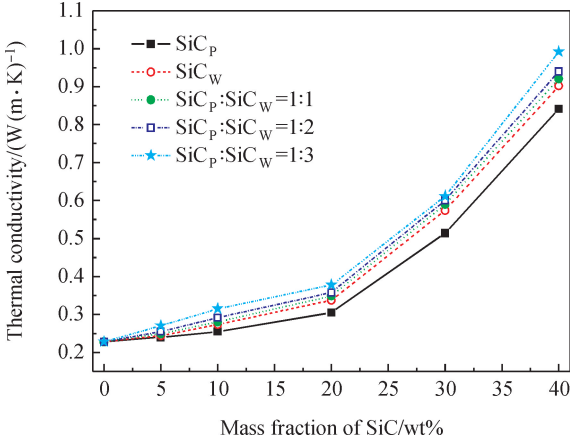


图 2 SiC_p 与 SiC_w 质量比及质量分数对 SiC/BMI 导热复合材料导热性能的影响

Fig. 2 Effects of SiC_p-SiC_w mass ratios and fraction on the thermal conductivities of the SiC/BMI thermal conductivity composites

BMI 导热复合材料的导热性能。当改性 SiC_p-SiC_w 质量分数为 40wt% 且 SiC_p:SiC_w 质量比为 1:3 时, SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 为 $1.125\text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 约为 BMI 树脂导热系数 ($0.228\text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$) 的 5 倍, 且优于相同质量分数 (40wt%) 未改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ ($0.992\text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)。

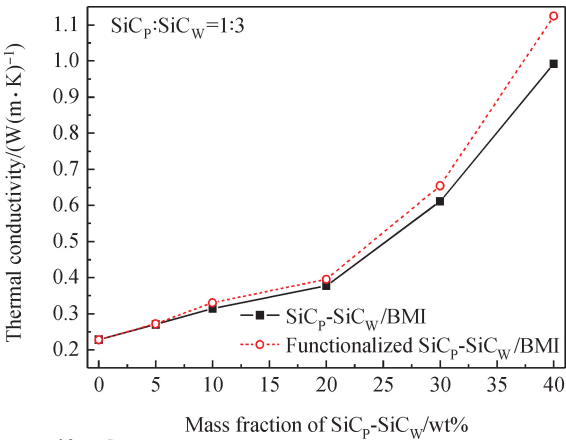


图 3 SiC_p 与 SiC_w 质量比为 1:3 时表面改性对 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料导热性能的影响

Fig. 3 Effects of surface modification of SiC_p-SiC_w with mass ratio 1:3 on thermal conductivities of SiC_p-SiC_w/BMI thermal conductivity composites

这是因为, 经表面改性后, SiC_p-SiC_w 和 BMI 树脂的界面热障降低, 声子散射概率降低, 利于声子传播(根据经典传热方程 $\lambda = 1/3VP\bar{l}C_V$; λ 正比平均自由程 $\bar{l}$, 随声子散射概率降低, $\bar{l}$ 增加, λ 增加); 同时, 表面改性可以提升 SiC_p-SiC_w 在 BMI 树脂中的分散性, 更易形成导热通路, 降低导热渗透阈值, 提升 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 λ 。

图 4 为 SiC/BMI 导热复合材料的 λ 实验值与串联模型、Maxwell 模型预测值及 EMT 模型导热系数预测值的比较。可以看出, SiC/BMI 导热复合材料的 λ 实验值远小于 Maxwell 模型上限值, 但均高于 EMT 模型、“串联”模型及 Maxwell 模型下限值。表明适量 SiC 在 BMI 树脂中分散较好; 随着 SiC 质量分数的增加, BMI 树脂中易形成导热通路。过多 SiC 的加入会将缺陷引入到 BMI 树脂体系中, 导致 λ 实验值远低于 Maxwell 模型上限值。

此外, SiC 的引入会影响 BMI 大分子的运动。采用 Agari 模型对 SiC/BMI 导热复合材料的 λ 进行 Agari 模型拟合。图 5 为 SiC/BMI 导热复合材料 λ 的 Agari 模型拟合, 获得 Agari 参数 C_p 和 C_t 值, 详见表 1。可以看出, 相比 SiC_p/BMI, SiC_w/BMI

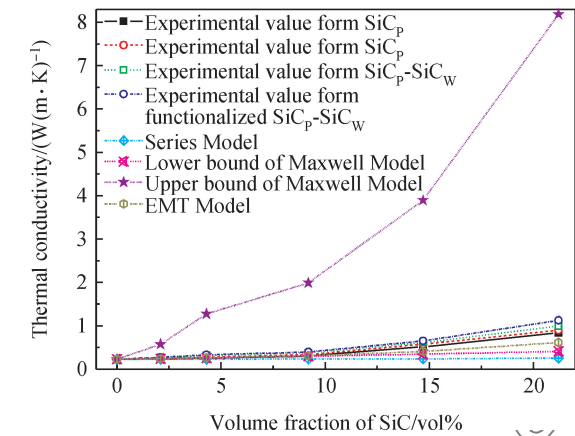


图 4 SiC/BMI 导热复合材料的 λ 实验值与模型预测值比较
Fig. 4 Comparison of thermal conductivities between experimental values and models' prediction values for SiC/BMI thermal conductivity composites

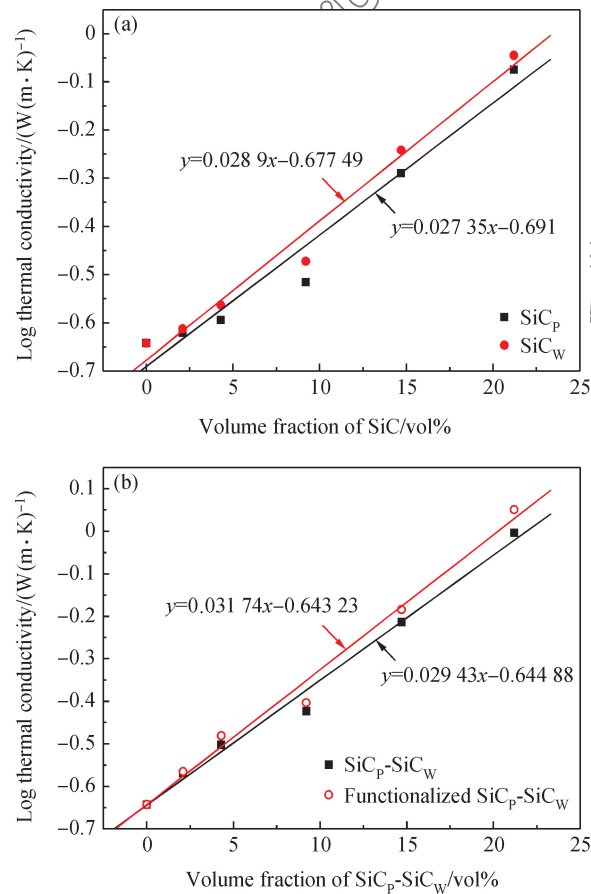


图 5 SiC/BMI 导热复合材料 λ 的 Agari 模型拟合
Fig. 5 Agari model fitting for the SiC/BMI thermal conductivity composites

导热复合材料具有较高的 C_f 值, 表明 SiC_w 更易在 BMI 内形成导热通路; 表面改性前后 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料的 C_f 值分别为 0.629 和 0.708, 均高于 SiC_p/BMI 和 SiC_w/BMI 导热复合材料的 C_f

值, 表明 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 比 SiC_p 或 SiC_w 更易在 BMI 内形成导热通路; 改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 的 C_p 值更接近 1, 表明改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 更易在 BMI 内形成导热通路, 归因于改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 和 BMI 两相界面热障降低及 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 在 BMI 内更易均匀分散。

表 1 Agari 模型拟合参数 C_p 和 C_f

Table 1 C_p and C_f value of Agari model

Samples	C_p	C_f
SiC_p/BMI	0.895	0.585
SiC_w/BMI	0.923	0.596
$\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$	0.995	0.629
functionalized $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$	0.999	0.708

Notes: C_p — Effect of SiC on the BMI structure; C_f — Ability of SiC to continuous chains, $0 < C_f < 1$.

2.2 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料的介电性能

图 6 为 $\text{SiC}_p:\text{SiC}_w$ 质量比为 1:3 时 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 质量分数及表面改性对 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料介电常数 ϵ 的影响曲线。可以看出, $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料的 ϵ 随 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 质量分数的增加而增加, 表面改性有助于进一步降低 ϵ 。当改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 质量分数为 40wt% 且 $\text{SiC}_p:\text{SiC}_w$ 质量比为 1:3 时, 改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料的 ϵ 为 4.12, 小于相同质量分数 (40wt%) 未改性 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料的 ϵ 值 (4.45)。这是因为, 相比 BMI, SiC 自身的介电常数 ϵ (约为 9.8) 较大。 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 的引入相当于在 BMI 中引入微电容, 增加界面极化性能; 过多 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 加入还会在 BMI 内引入更多缺陷, 增加 ϵ 。经表面改

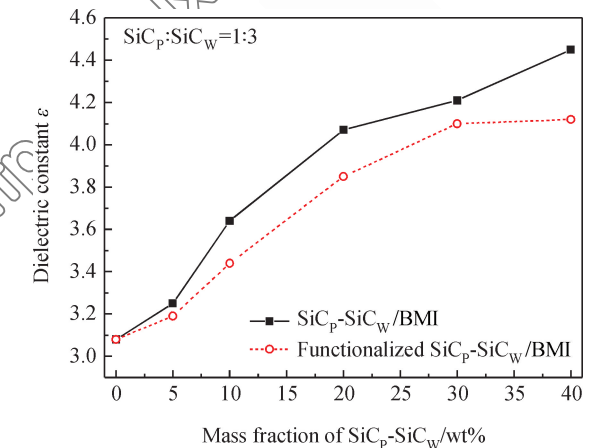


图 6 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ 质量分数及表面改性对 $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ 导热复合材料介电常数 ϵ 的影响
Fig. 6 Effects of $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ and functionalized $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w$ contents on the dielectric constant ϵ of the $\text{SiC}_p\text{-SiC}_w/\text{BMI}$ thermal conductivity composites

性后, SiC_p-SiC_w和 BMI 的界面相容性提升, 减少两相界面电荷积累, 降低界面极化, 所以 ϵ 较低。

2.3 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的力学性能

图 7 为 SiC_p-SiC_w 质量分数及表面改性对 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料力学性能的影响曲线。可以看出, SiC_p : SiC_w 质量比为 1 : 3 时, SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的弯曲强度和冲击强度均随 SiC_p-SiC_w 质量分数的增加先增加后降低。表面改性有助于进一步提升弯曲强度和冲击强度。当改性 SiC_p-SiC_w 质量分数为 10wt% 时, 改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的弯曲强度和冲击强度最大, 分别为 146.8 MPa 和 15.3 kJ/m², 较 BMI 的弯曲强度(123.8 MPa)和冲击强度(12.4 kJ/m²)分别提高了 18.6% 和 26.6%, 且较相同质量分数(10wt%)未改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的弯曲强度(138.2 MPa)和冲击强度(14.5 kJ/m²)分

别提高了 6.2% 和 5.5%。这是因为适量 SiC_p-SiC_w 能有效传递应力, 对内部裂纹扩展起“钉扎”作用, 提高弯曲和冲击强度。随着 SiC_p-SiC_w 质量分数的增加, BMI 树脂的粘度增加, SiC_p-SiC_w 在 BMI 中的分散性变差, 易产生气泡和应力集中点等缺陷; 另外过多 SiC_p-SiC_w 的引入还会破坏 BMI 树脂的连续结构, 导致力学性能的降低。经表面改性后, SiC_p-SiC_w 和 BMI 的界面相容性改善, 有利于提升 SiC_p-SiC_w 在 BMI 中的均匀分散; 同时, KH-560 分子可与 BMI 中的不饱和双键反应, 进一步提高界面粘结强度。共同作用提升了 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的弯曲和冲击强度。

2.4 BMI 树脂和改性 SiC_p-SiC_w/BMI 的热性能

对 BMI 树脂和改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料进行 TG 分析, 获得相应的 TGA 特征数据, 详见表 2。可以看出, 在相同失重率(5% 和 30%), 改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的失重温度均随 SiC_p-SiC_w 质量分数的增加而升高而且均高于 BMI 树脂的失重温度。BMI 和改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的耐热指数(T_{HRI})分别为 212.5 °C、215.9 °C、217.9 °C、225.5 °C、230.2 °C 和 247.7 °C, 说明 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的热稳定性较 BMI 有了很大程度的改善。可能是因为改性 SiC_p-SiC_w 与 BMI 树脂体系之间形成了有效复合, 且改性 SiC_p-SiC_w 表面的 KH-560 分子能和 BMI 树脂基体发生化学反应, 进一步提高了耐热性能。

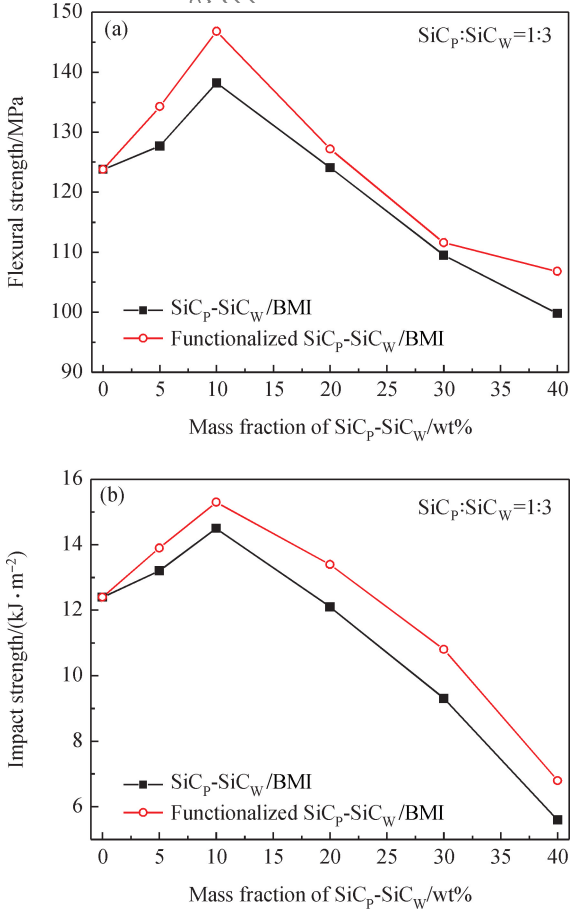


图 7 SiC_p-SiC_w 质量分数及表面改性对 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料力学性能的影响

Fig. 7 Effects of SiC_p-SiC_w and functionalized SiC_p-SiC_w contents on the mechanical properties of the SiC_p-SiC_w/BMI thermal conductivity composites

表 2 BMI 树脂和改性 SiC_p-SiC_w/BMI 导热复合材料的 TGA 特征数据

Table 2 Characteristic thermal data of BMI resin and functionalized SiC_p-SiC_w/BMI thermal conductivity composites

Sample	Temperatures for mass loss/°C		$T_{HRI}/^{\circ}\text{C}$
	5%	30%	
BMI	407	455	212.5
5wt% functionalized SiC _p -SiC _w /BMI	410	461	215.9
10wt% functionalized SiC _p -SiC _w /BMI	414	465	217.9
20wt% functionalized SiC _p -SiC _w /BMI	417	489	225.5
30wt% functionalized SiC _p -SiC _w /BMI	423	501	230.2
40wt% functionalized SiC _p -SiC _w /BMI	427	558	247.7

Notes: $T_{HRI} = 0.49 [T_5 + 0.6 (T_{30} - T_5)]$; T_5 and T_{30} — Corresponding decomposition temperature of 5% and 30% mass loss^[21].

3 结 论

(1) SiC/BMI 导热复合材料的导热系数 λ 随 SiC 质量分数的增加而增加。SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料具有较 SiC_P/BMI 和 SiC_W/BMI 更佳的导热性能。当改性 SiC_P-SiC_W 质量分数为 40wt% 且 SiC_P:SiC_W 质量比为 1:3 时, SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的 λ 为 $1.125 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 约为 BMI 树脂的 λ ($0.228 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$) 的 5 倍, 且优于相同质量分数 (40wt%) 未改性 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的 λ ($0.992 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)。改性 SiC_P-SiC_W 更易在 BMI 内形成导热通路。

(2) 随 SiC_P-SiC_W 质量分数的增加, SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的介电常数 ϵ 增加, 表面改性有助于降低 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的 ϵ 。当改性 SiC_P-SiC_W 质量分数为 40wt% 且 SiC_P:SiC_W 质量比为 1:3 时, SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的 ϵ 为 4.12, 小于相同质量分数 (40wt%) 未改性 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的 ϵ 值。

(3) SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的弯曲强度和冲击强度均随 SiC_P-SiC_W 质量分数的增加先增加后降低。表面改性有助于提升弯曲和冲击强度。当改性 SiC_P-SiC_W 质量分数为 10wt% 且 SiC_P:SiC_W 质量比为 1:3 时, SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的弯曲和冲击强度最大, 分别为 146.8 MPa 和 15.3 kJ/m^2 , 较 BMI-DABA 的弯曲 (123.8 MPa) 和冲击强度 (12.4 kJ/m^2) 分别提升了 18.6% 和 26.6%; 且较相同质量分数 (10wt%) 未改性 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的弯曲 (138.2 MPa) 和冲击强度 (14.5 kJ/m^2) 分别提升了 6.2% 和 5.5%。

(4) 改性 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料的热稳定性随 SiC_P-SiC_W 质量分数的增加而提高。当改性 SiC_P-SiC_W 质量分数为 40wt% 且 SiC_P:SiC_W 质量比为 1:3 时, 改性 SiC_P-SiC_W/BMI 导热复合材料 5% 热失重温度为 427°C , 耐热指数为 247.7°C 。

参考文献:

[1] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化工工业出版社, 1997, 215.
LIANG G Z, GU A J. Bismaleimides[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 125 (in Chinese).
[2] LI N Y, LI Y G, HAO Xiaozhong, et al. A comparative experiment for the analysis of microwave and thermal process induced strains of carbon fiber/bismaleimide composite

materials[J]. Composites Science and Technology, 2015, 106(106): 15-19.
[3] DANG J, WANG R M, LOU R X, et al. Mechanical, thermal and dielectric properties of BDM/DABA/HBPSi composites[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(4): 787-794.
[4] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 等. 双马来酰亚胺复合材料摩擦学性能的研究[J]. 材料工程, 2004(2): 29-31.
YAN H X, NING R C, MA X Y, et al. Research on tribology of bismaleimide composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2004(2): 29-31 (in Chinese).
[5] JENA R K, YUE C Y, SK M M, et al. A novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DABA)-epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application[J]. RSC Advances, 2015, 5(97): 79888-79897.
[6] NI N N, WEN Y F, HE D L, et al. Synergistic reinforcement effect of aramid nonwoven fabrics and PVDF on mechanical and damping properties of bismaleimide matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 79: 176-182.
[7] 高禹, 孙运刚, 董尚利, 等. 空气热循环对 T700/双马来酰亚胺复合材料低速冲击性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1673-1680.
GAO Y, SUN Y G, DONG S L, et al. Effects of air thermal cycling on low-velocity impact property of T700/bismaleimide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1673-1680 (in Chinese).
[8] GAO Y W, GU Aijuan, JIAO Y C, et al. High-performance hexagonal boron nitride/bismaleimide composites with high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, and low dielectric loss[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(5): 919-928.
[9] ZENG X L, XU S H, SUN R. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1353-1359.
[10] WANG X, JIANG Q, XU W Z, et al. Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites[J]. Carbon, 2013, 53(3): 145-152.
[11] 李佩社, 王琪. 导热高分子材料研究进展[J]. 功能材料, 2002, 33(2): 136-144.
LI K S, WANG Q. Advances in thermal conductive polymeric materials[J]. Journal of Functional Materials, 2002, 33(2): 136-144 (in Chinese).
[12] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014, 2.
ZHOU W Y, DING X W. Thermal Conductive Polymer Materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2014: 2.
[13] 何强, 卢咏来, 陈琪, 等. 碳纳米管/Al₂O₃/硅橡胶导热复合

- 材料结构和性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(2): 1-6.
- HE Q, LU Y L, CHEN Q, et al. Study on Structure and properties of thermal conductive carbon nanotubes/ Al_2O_3 /silicone rubber composite [J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(2): 1-6 (in Chinese).
- [14] 符远翔, 周君贤, 莫冬传, 等. 石墨烯片协同氧化铝导热硅脂的制备及其导热性能研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(10): 2231-2234.
- FU Yuanxiang, ZHOU Junxian, MO Dongchuan, et al. Study on preparation and thermal conductivity of silicone grease with grapheme sheets cooperating with aluminium oxide powders[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(10): 2231-2234.
- [15] GU Junwei, ZHANG Qiuyug, DANG Jing, et al. Preparation and properties of polystyrene/SiCw/SiCp thermal conductivity composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 132-137.
- [16] ZHOU W Y, ZUO J, REN W, et al. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(4): 658-664.
- [17] GU J W, ZHANG Q Y, DANG J, et al. Preparation and mechanical properties researches of silane coupling reagent modified β -silicon carbide filled epoxy composites [J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(5): 689-697.
- [18] DANG J, WANG R M, YANG L, et al. Preparation of β -SiCw/BDM/DABA composites with excellent comprehensive properties[J]. Polymer Composites, 2014, 35(10): 1875-1878.
- [19] T39 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 2570—1995 树脂浇铸体弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- National Technical Committee 39 on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 2570—1995 Test method for flexural properties of resin casting body [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 2571—1995 树脂浇铸体冲击试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- National Technical Committee 39 on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 2571—1995 Test method for impact resistance of resin casting body [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [21] GU J W, GUO Y Q, LV Z Y, et al. Highly thermally conductive POSS-g-SiCp/UHMWPE composites with excellent dielectric properties and thermal stabilities [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 95-101.