

中间相碳微球/氰酸酯树脂复合材料的 导电导热性能

张有茶¹, 贾成厂^{*1}, 贾鹏²

(1. 北京科技大学 新材料研究院, 北京 100083; 2. 北京联合涂层技术有限公司, 北京 102202)

摘 要: 选取 M22、M15 和 M23 三种不同粒径中间相碳微球(MCMBs)作为填料, 分别以 10vol%、25vol%、40vol% 和 50vol% 体积分数填充氰酸酯树脂(CE)制备了 MCMBs/CE 复合材料, 通过 SEM、XRD、拉曼光谱仪、导热仪、体积电阻仪分析了不同粒径的 MCMBs/CE 复合材料的性能。结果表明: 三种球形粉体都具有石墨化结构, 其中 M22 粉体球形度最好、石墨化程度最高($I_D/I_G=0.23$)、体积电阻率最小。三种 MCMBs 粉体制备的 MCMBs/CE 复合材料的吸水性、导热性和导电性均随填充量的增加而增大, 冲击强度则先增大后减小。其中以 M22 在 40vol% 填充率下所得 MCMBs/CE 复合材料的综合性能最优, 吸水率为 0.45%, 冲击强度为 23.6 kJ/m², 热导率达 1.28 W/(m·K), 体积电阻率达 1.5 Ω·cm。

关键词: 中间相碳微球; 氰酸酯树脂; 体积电阻率; 导热性; 吸水性

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)03-0602-09

Electrically and thermally conductive performance of mesocarbon microbeads/cyanate ester resin composites

ZHANG Youcha¹, JIA Chengchang^{*1}, JIA Peng²

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing United Coatings Technology Co. Ltd., Beijing 102202, China)

Abstract: The mesocarbon microbeads (MCMBs) with different size and fabrication process (M22, M15 and M23) were fabricated cyanate ester resin (CE) (MCMBs/CE) composites with volume fraction of 10vol%, 25vol%, 40vol% and 50vol% of MCMBs. The MCMBs/CE composites were characterized by SEM, XRD, Raman spectrum, thermal analyzer and resistance instrument. The results indicate that all the three spherical powders have the graphitization structure. Compared to M15 and M23, the M22 filler shows a regular spherical particle, the highest carbonization ($I_D/I_G=0.23$) and the lowest volume resistivity. The moisture resistance, thermal conductivity and electrical conductivity of the MCMBs/CE composites are enhanced with the increasing of fillers volume fraction. While, the impact strength of composites presents a marginal reduction with further increase in filler content. The MCMBs/CE composite achieves a low water absorption of 0.45%, a high impact strength of 23.6 kJ/m², a high thermal conductivity of 1.28 W/(m·K) and a low volume resistivity of 1.5 Ω·cm containing 40vol% M22 filler.

Keywords: mesocarbon microbeads (MCMBs); cyanate ester resin(CE); volume resistivity; thermal conductivity; water absorption

氰酸酯树脂(CE)是一种具有优异的耐热性、阻燃性、耐湿性和良好的高温力学性能的热固性树脂, 在航空航天、微波通讯及隐身材料、电子材料,

特别是印刷电路板等领域有着极其广阔的应用前景^[1-4]。然而, 随着电子元器件向高功率和微型化方向发展, 大量有害的余热在器件使用中产生, 作

收稿日期: 2018-05-17; 录用日期: 2018-09-17; 网络出版时间: 2018-09-19 16:29

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180918.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51471023)

通讯作者: 贾成厂, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能复合材料、电子功能材料 E-mail: jiachc@126.com

引用格式: 张有茶, 贾成厂, 贾鹏. 中间相碳微球/氰酸酯树脂复合材料的导电导热性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 602-610.

ZHANG Youcha, JIA Chengchang, JIA Peng. Electrically and thermally conductive performance of mesocarbon microbeads/cyanate ester resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 602-610 (in Chinese).

为封装用的 CE 基复合材料需要具有较高的热导率以满足散热需求^[5-6]。与此同时,由于高分子聚合物的绝缘性,容易在表面产生静电聚集现象,形成静电。在造纸、印刷、电子等领域中,需要 CE 复合材料具有高电导率,以避免静电现象造成的危害^[7]。目前,针对 CE 导热导电性能不足的缺点,向树脂基体中添加高热导率和电导率填料进而在复合材料内部形成传导路径是一种有效而简易的方法。Xie 等^[8]通过将 Si₃N₄ 和液体丁晴橡胶加入到 CE 中制备三元复合材料,使复合材料的热导率提高到 0.622 W/(m·K),同时提升了抗冲击性能。Zhao 等^[9]将经过表面改性处理的石墨烯和碳纳米管添加进 CE 中制备得到了热导率为 0.8 W/(m·K)、体积电阻率约为 10³ kΩ·cm 的复合材料。Guan 等^[10]将定向碳纳米管束加入 CE 基体中,使复合材料的热导率相比纯 CE 提高了 24%。

为了进一步提高 CE 的导热导电性能,各种新型结构的高性能填料受到越来越多的关注。其中,中间相碳微球(MCMBs)作为一种重要的碳微球,是一类可溶性固体富碳物质,它是有机物质进行热缩聚后再在高温条件下转化为石墨结构的中间态^[11]。该物质具有许多优异的性能,如优良的导电、导热性、良好的耐火特性、热稳定性和吸附性等,是一种具有广泛应用前景的新型碳材料^[12-13]。在制备复合材料的过程中,相比其它石墨类碳材料,MCMBs 的球型结构可以有效降低复合材料的黏度,避免了高填料填充复合材料加工成型困难的问题。相比无规则型填料颗粒,MCMBs 在相同的填充含量下在聚合物基体内部能够更容易相互接触形成传导网络以提高复合材料的导热导电性能。

本研究中,利用 MCMBs 高导热性和导电性,制备了一系列不同含量的 MCMBs/CE 复合材料。通过对所制备的复合材料进行形貌表征、抗冲击性能测试、吸水性测试和导热导电性能分析,结果表明,所制备的 MCMBs/CE 复合材料具有良好的抗冲击性能、良好的耐湿性、较高的热导率和优异的导电性能。作为一种导热导电材料,MCMBs/CE 复合材料具有重要的研究意义和广阔的应用前景。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

中温煤沥青,宝利化工科技有限公司生产;

双酚 A 型氰酸酯预聚体,扬州天启新材料股份有限公司生产;E-7 环氧树脂,上海合成树脂研究所生产。

1.2 MCMBs 粉体和 MCMBs/CE 复合材料的制备

MCMBs 粉体制备:将中温煤沥青放入反应釜中搅拌,搅拌速率为 600 r/min,以一定的升温速率(5℃/min)分别升温至 360℃、370℃、380℃,维持压强为 1.0 MPa,恒温 3 h。冷却至室温后,选用甲苯作为分离溶剂对产物进行分离,将分离的产物(生球)M15、M22 在 Ar 下进行高温热处理(1 500℃,2 h),从而获得 M15、M22 两种尺寸的 MCMBs 粉体;M23 是由上述工艺获得的大粒径(>40 μm)生球再经破碎、分级和石墨化处理工艺得来的。

MCMBs/CE 复合材料制备工艺过程:称取一定量 E-7 环氧树脂改性的 CE 和 MCMBs 粉体,室温下将这几样物料加入特定的搅拌装置中,高速搅拌 30 min,使各种物料混合均匀;120℃保温 1 h 后,再次搅拌,将混合物注入 120℃预热模具中,模具置于真空烘箱中。试样在 120℃保温 15 min 后抽真空,复合材料的固化条件是:从 120℃升温至 150℃,保温 1 h;之后升温至 175℃保温 2 h、190℃保温 1 h。表 1 为 MCMBs/CE 复合材料编号。

表 1 中间相碳微球/氰酸酯树脂(MCMBs/CE) 复合材料编号

Table 1 Numbers of mesocarbon microbeads/cyanate ester resin (MCMBs/CE) composites			
No.	M15/CE	M22/CE	M23/CE
Fiber	M15	M22	M23
Filler $d(0.5)/\mu\text{m}$	15.73	21.98	22.78

Note: $d(0.5)$ —Median, half of population lies below this value.

1.3 分析测试

采用英国 Malvern 的 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪分析粉体粒度分布情况;采用德国 BRUKER 的 D8 Focus 型 XRD 对粉体相组成进行分析;粉体的质量由中国 HUAKE 的 JF2004 型分析天平称量得到;粉体的密度是由中国 DahoMeter 的 DA-300P 型粉末真密度计,根据阿基米德排水法测定得到;粉末的拉曼光谱由法国 HORIBA 的高分辨拉曼光谱仪所得。粉体形貌和 MCMBs/CE 复合材料断口形貌采用美国 FEI 的 Quanta200F 型 FESEM 测试,测试前对断口进行喷金

处理；根据标准 ASTM D570—98^[14]的要求，对填充后复合材料进行吸水性测试，测试条件：将复合材料置于 100℃ 蒸馏水中 280 h，取出后用滤纸迅速去除试样表面水，称重，吸水率 = $(m - m_0) / m_0$ ，其中 m_0 为试样放入蒸馏水前的重量， m 为试样吸水后的重量；根据标准 ASTM D256—10^[15]，室温下在 H-S808 型冲击试验机(扬州华辉检测仪器有限公司)上测试冲击强度；导热系数采用德国 NETZSCH 的 LFA467 型导热仪测试，试样尺寸为 $\Phi 1.27\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ ；MCMBs 粉体和 MC

MBs/CE 复合材料的体积电阻率采用宁波瑞柯伟业仪器有限公司的 FT-303A 型体积电阻率测试仪测试。

2 结果与分析

2.1 MCMBs 粉体特性

图 1 为高温处理得到的 MCMBs 粉体的 SEM 图像。可以看出，同等放大倍数下的三种 MCMBs 粉体球形度 M22 最优，M15 次之，M23 最差；粒度均匀性 $M22 > M15 > M23$ 。

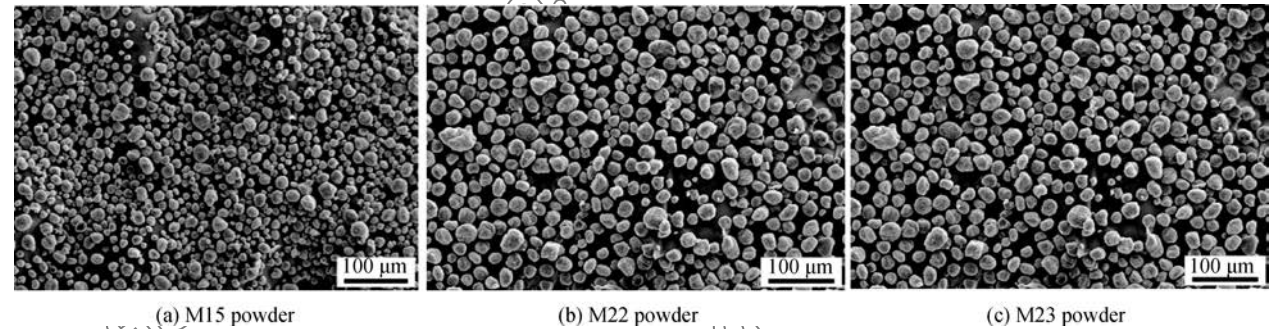


图 1 MCMBs 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of MCMBs powders

图 2 为 MCMBs 粉体激光粒度分析曲线，表 2 为 MCMBs 粉体粒度分布参数。可以看出，M22、M15 和 M23 三种 MCMBs 粉体中，M15 粉体粒径最小，比表面积最大；M22 粉体的粒度分布范围 $[d(0.9) - d(0.1)] / d(0.5)$ 值^[16]最小，粒度分布最集中；M23 粉体的粒度分布范围最宽，该结果与粉体微观形貌(图 1)的观测结果相吻合。

图 3 为 M22、M15 和 M23 三种 MCMBs 粉体的 XRD 图谱。可知，三种粉体在 2θ 角为 26.42° (002)、 44.48° (101)和 54.5° (004)时出现明显的衍射峰。在 $2\theta = 26.42^\circ$ 位置有尖锐的衍射峰，是 MCMBs 中石墨结构 (002) 晶面的特征衍射峰，说明 M22、M15 和 M23 三种 MCMBs 粉体具有明显的长程有序的石墨结构，石墨化程度高。根据晶包参数公式^[17]： $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ 计算三种 MCMBs 粉体晶

格常数： $a = b = 2.464$ ， $c = 6.711$ ，晶胞数 $Z = 4$ ，片层间距为 0.336 nm 。同时，在 $2\theta = 42.34^\circ$ 位置存

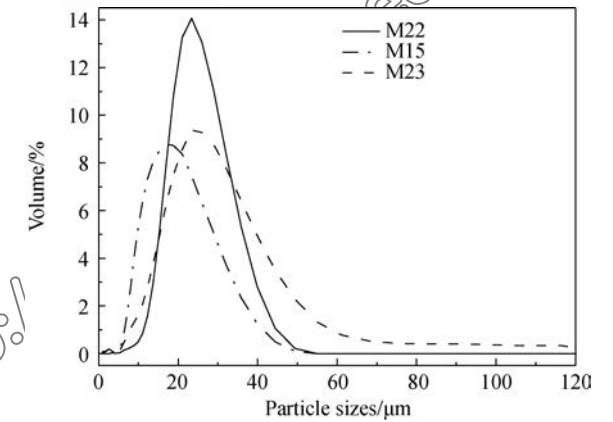


图 2 MCMBs 粉体粒度
Fig. 2 Particle size of MCMBs powders

表 2 MCMBs 粉体的粒度
Table 2 Particle size of MCMBs powders

MCMBs	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$	$[d(0.9) - d(0.1)] / d(0.5)$	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
M15	8.51	27.68	1.21	0.151
M22	14.59	31.98	0.79	0.095
M23	11.33	42.12	1.35	0.109

Notes: $d(0.1)$ —10 percent of the population lies below this value; $d(0.9)$ —90 percent of the population lies below this value; $[d(0.9) - d(0.1)] / d(0.5)$ —Span.

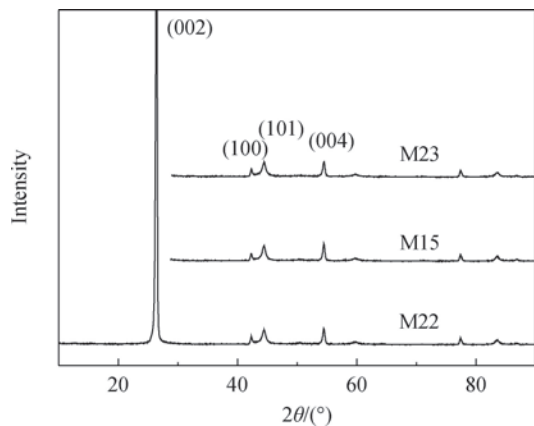


图3 MCMBs粉体XRD曲线
Fig.3 XRD patterns of MCMBs powders

在一个微弱石墨(100)晶面衍射峰, MCMBs 中单个片层的尺寸较小, 为多个小片层的堆积^[18]。

图4为MCMBs粉体的石墨化拉曼光谱。可见, 在 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近, 三种样品都出现两个明显的谱带。这两个谱带分别代表了无序碳或石墨的缺陷峰(D峰), 以及典型的石墨晶格振动峰(G峰)^[19]。经过高温碳化的MCMBs粉体都具有较低的D峰和G峰强度比值(I_D/I_G), 说明M15、M22和M23三种粉体都具有很高的石墨化程度。通过比较三者的 I_D/I_G 比值, 可以发现, M22具有最低的 I_D/I_G 比值(0.23), 说明在三种类型的MCMBs粉体中, M22具有最高的石墨化程度和相对较少的缺陷。

表3为M15、M22和M23三种MCMBs粉体的体积电阻率。可知, 三种粉体都具有良好的导电性, 以M23粉体的导电性最优, M15粉体的导电性略优于M22粉体。

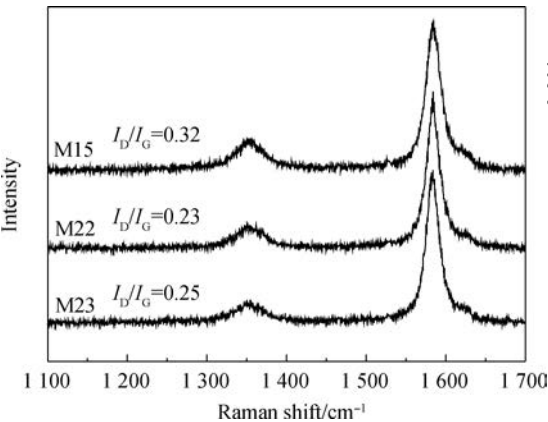


图4 MCMBs粉体的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectra of MCMBs powders

表3 MCMBs粉体体积电阻率
Table 3 Volume resistivity of MCMBs powders

Filler	M15	M22	M23
Volume resistivity/($10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$)	16.7	17.2	14.4

2.2 MCMBs/CE复合材料的微观形貌

图5为MCMBs/CE复合材料的断口微观形貌SEM图像。可见, 当填料填充率为10vol%时, M22、M15和M23三种填料均匀弥散分布于CE树脂基体中, 断口处可见MCMBs颗粒从CE基体中脱落形成的凹痕(图5(a1)、图5(b1)和图5(c1))。随着填料体积分数的增加, 填料彼此之间的接触增加, 导热网络逐渐形成(图5(a2)、图5(b2)和图5(c2)), 使复合材料断面变的粗糙, 可以改善CE树脂基体的脆性断裂特性。当填充率增大到40vol%时, MCMBs在CE树脂中均匀分布、无团聚现象, 有效地形成了MCMBs颗粒间联通的网络, MCMBs颗粒与CE树脂基体之间相容性好(图5(a3)、图5(b3)和图5(c3))。

2.3 MCMBs/CE复合材料的导电性

图6为MCMBs/CE复合材料的体积电阻率变化曲线。可以看出, MCMBs作为一种高导电材料能够有效降低CE树脂材料的体积电阻率。当M22含量为10vol%时, MCMBs/CE复合材料的体积电阻率为 $30.5\ \Omega\cdot\text{cm}$, 此时导电的MCMBs均匀分布在基体中, 颗粒被基体树脂隔离难以形成有效的传导网络。而当填料M23含量增加到40vol%时, 其M22/CE复合材料的体积电阻率下降到 $1.5\ \Omega\cdot\text{cm}$, 导电性能提升了1个数量级; 填充率继续增加至50vol%, M22/CE复合材料体积电阻率降为 $1.2\ \Omega\cdot\text{cm}$, 电阻率降低幅度显著减小。这是由于随着MCMBs含量的增加, 填料颗粒能够彼此紧密地接触, 载流子在吸收能量后能够跨越势垒发生跃迁, 从一个粒子转移到相邻的另一个粒子, 形成隧道电流, 从而形成导电网络引起复合材料的体积电阻率显著下降^[20]。

三种MCMBs填料粒子的尺寸差异对MCMBs/CE复合材料体积电阻率造成影响。在较低的含量下(10vol%和25vol%), MCMBs填料粒子之间不能有效接触, 因此三种不同尺寸的填料所制备的MCMBs/CE复合材料的电阻率彼此差别不大。而当填料含量增高(40vol%), 以M22作为填料所制备的M22/CE复合材料的体积电阻率明显低于M23和M15。这是根据隧穿理论^[21], M15的粒径

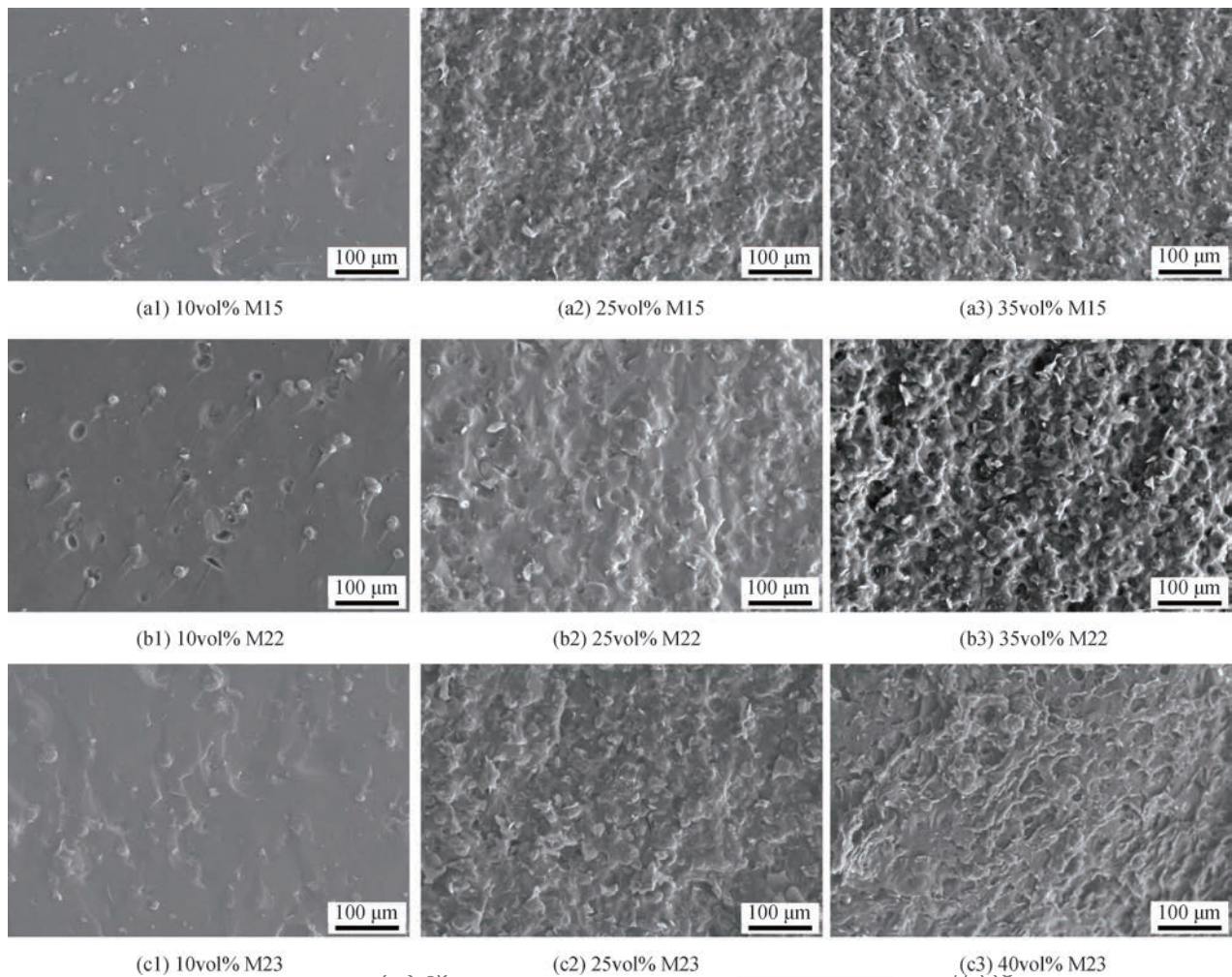


图 5 不同 MCMBs 填料含量时 MCMBs/CE 复合材料的微观形貌 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of MCMBs/CE composites with different volume fraction

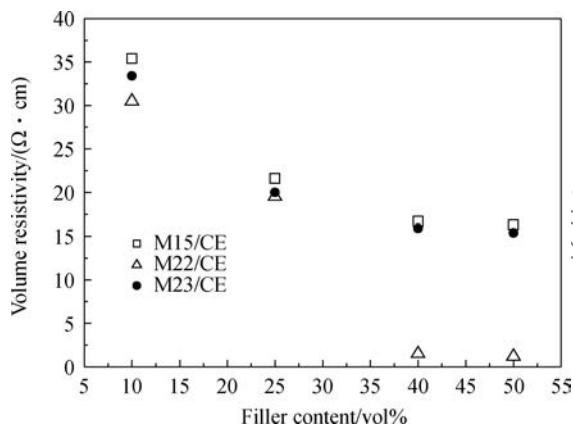


图 6 MCMBs/CE 复合材料的体积电阻率
Fig. 6 Volume resistivity of MCMBs/CE composites

较小，相比大粒径填料，填料之间的接触电阻和隧穿电阻更大，M15/CE 复合材料的体积电阻率也更高。另一方面结合之前 SEM 图像的分析，M22 填

料的球形度更好，拥有合适的粒径尺寸，又具有优良的分散性，相较于球型度较低的 M23 填料，更容易形成导电网络以降低 MCMBs/CE 复合材料的体积电阻率。

2.4 MCMBs/CE 复合材料的导热性

图 7 为三种不同粒径 MCMBs 制备的 MCMBs/CE 复合材料的热导率。可知，CE 的本征热导率为 0.11 W/(m·K)，随着填料含量的增加，MCMBs/CE 复合材料的热导率逐渐增加。当以 M22 作为填料，含量为 40vol% 时，MCMBs/CE 复合材料的热导率达到了 1.28 W/(m·K)，比 CE 本征热导率提高了 11.6 倍；当填充量为 50vol% 时，MCMBs/CE 复合材料的热导率达到了 1.86 W/(m·K)，比 40vol% 时提高了约 45%。

MCMBs/CE 复合材料热导率的提高可以归因于球形填料在聚合物基体中的均匀分散和填料之间

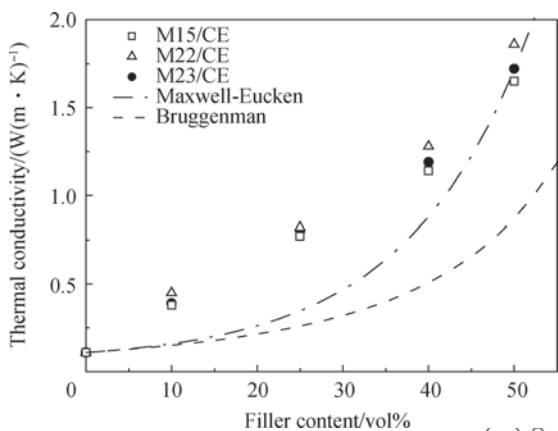


图7 MCMBs/CE 复合材料热导率

Fig. 7 Thermal conductivity of MCMBs/CE composites

彼此充分接触而形成的导热链。许多导热模型被提出用以更深入的探讨填料对于复合材料导热性能的影响。其中 Maxwell-Eucken 模型和 Bruggeman 模型是被广泛使用的两种理论模型,分别表示为 Maxwell-Eucken model^[22]:

$$\lambda = (\lambda_m V_m + \lambda_f V_f (3\lambda_m / (2\lambda_m + \lambda_f))) / (V_m + V_f (3\lambda_m / (2\lambda_m + \lambda_f))) \quad (1)$$

Bruggeman model^[23]:

$$(1 - V_f)(\lambda_f - \lambda_m) = (\lambda_f - \lambda)(\lambda_m / \lambda)^{1/3} \quad (2)$$

式中: λ 为复合材料热导率; λ_f 为填料本征热导率 (210 W/(m·K)^[24]); λ_m 为基体本征热导率为 (0.11 W/(m·K)); V_f 为填料体积分数; V_m 为填料体积分数。

将本实验结果所得热导率数据与 Maxwell-Eucken 模型和 Bruggeman 模型进行比较,可以发现,在低含量下 (10vol%) 的三种不同粒径填料所制备的 MCMBs/CE 复合材料的导热率相差不大。这是由于低含量下,填料之间彼此相对孤立,没有形成有效的热传递途径,三种粒径的填料尺寸差异对 MCMBs/CE 复合材料的热导率影响较小,因此所得的 MCMBs/CE 复合材料的热导率较低且较为接近。此外,三种低含量的 MCMBs/CE 复合材料的热导率均略高于以上两种模型所拟合的导热率。在 Maxwell-Eucken 模型中,填料颗粒被假定为球形粒子,而且粒子之间完全没有相互作用,由于填料和基体之间较高的界面热阻,因此通过其拟合的热导率偏低。而在 Bruggeman 模型中,通过逐渐增加粒子数,将填料颗粒的相互作用纳入考量,因此其拟合的 MCMBs/CE 复合材料的热导率高于 Maxwell-Eucken 模型。在本实验中 MCMBs 填料

之间能够有效地形成导热网络。作为一种石墨化程度较高的球型导电填料,电子能够在填料之间发生跃迁传递热量^[25-26],使热流更易于在填料之形成导热网络间传播,从而所得的 MCMBs/CE 复合材料的热导率也高于模型预测。

随着填料含量的提高,球形颗粒之间的互相接触增加,使导热网络在聚合物基体内部有效形成,三种 MCMBs/CE 复合材料的热导率相比两种模型预测的理论热导率有了显著提升。值得注意的是,在高填充率下,三种 MCMBs/CE 复合材料的热导率显示出了明显差异。M22 对提升复合材料导热性能的提升作用最大,而 M15 对导热性能的提升略高于 M23。这是由于 MCMBs/CE 复合材料热导率受填料的本征热导率、尺寸和界面热阻所影响^[27-28]。从前文对三种 MCMBs 粒子的石墨化度测定可以看出, M22 的石墨化程度最高,缺陷最少,更利于载流子运动和声子弹性散射^[24],因此其导热性能高于 M15 和 M23。此外,较小粒径的填料虽然可以得到更多填料之间的充分接触,形成更多的导热网络,但是增加了填料和聚合物之间的接触面积,增加了复合材料内部的界面热阻,不利于材料整体导热能力的提升。对于小粒径填料 M15,虽然能形成导热网络,但由于其比表面积比其它两种粒径的填料大,和聚合物基体的界面接触更多,界面热阻更大,降低 MCMBs/CE 复合材料的整体热导率^[29-30]。M22 填料的比表面积适中,相比于更大粒径的 M23,彼此之间的接触更多,能有效形成导热通路;与 M15 相比,其与 CE 基体之间的界面热阻也相对较小,因此含 M22 填料的 M22/CE 复合材料的整体热导率较高。

2.5 MCMBs/CE 复合材料的吸水性

图 8 为不同配比的 MCMBs/CE 复合材料的吸水率曲线。可见, M22、M15 和 M23 三种填料以不同体积含量填充 CE 所得的复合材料的吸水率: M22/CE < M23/CE < M15/CE。随着填料含量的增加, MCMBs/CE 复合材料的吸水性有所增加,但增加的幅度逐渐降低,其中, 40vol% 填充率时 M22/CE 复合材料的吸水率为 0.45%,当填充率增加到 50vol% 时,其最高吸水率比 40vol% 时增加了约 4.5%。复合材料的吸湿性与水分子在其材料表面的吸附能力有关;由于 MCMBs 表面疏水的特性和在聚合物中良好的分散性,能够很好的抑制复合材料吸水率的升高,远远低于通常聚合物材料的吸

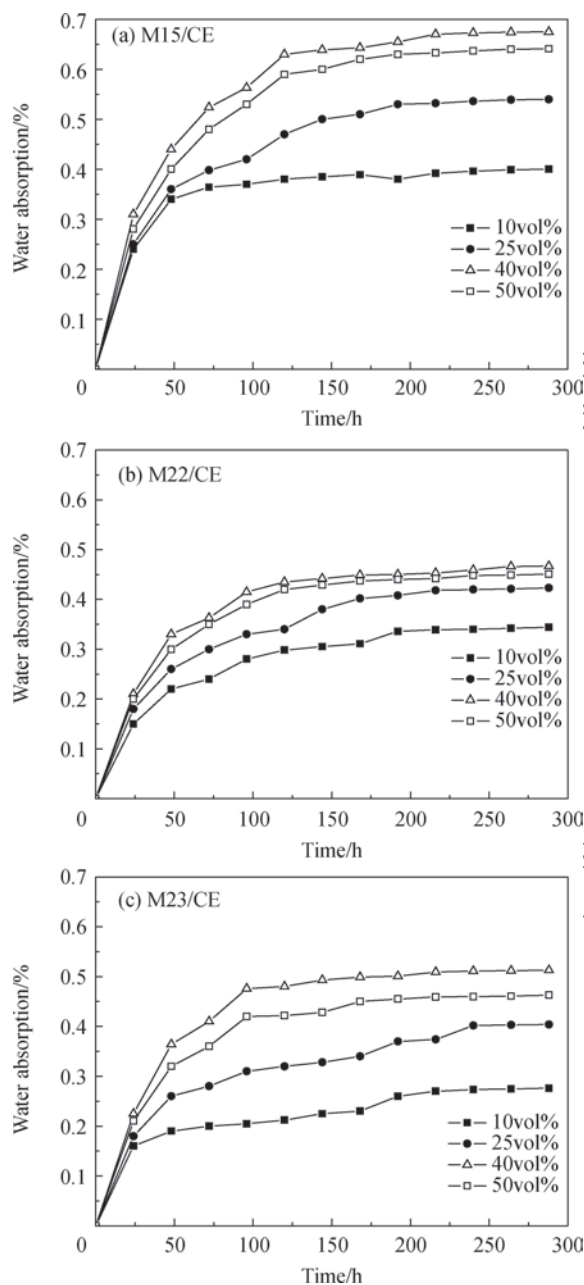


图8 MCMBs/CE复合材料吸水率随时间变化曲线

Fig. 8 Water absorption varying with time curves of MCMBs/CE composites

水率(2%)^[31-32],使其填充的MCMBs/CE复合材料都具有较好的耐湿热性能。

2.6 MCMBs/CE复合材料的冲击性能

图9为不同填充率下MCMBs/CE复合材料的冲击强度。可见,同等填充率下,M15、M22和M23三种填料填充的MCMBs/CE复合材料的冲击强度:M22/CE>M15/CE>M23/CE。同时发现,MCMBs/CE复合材料冲击强度随着填料体积填充率的增加逐渐增大,当M22以40vol%填充率填充

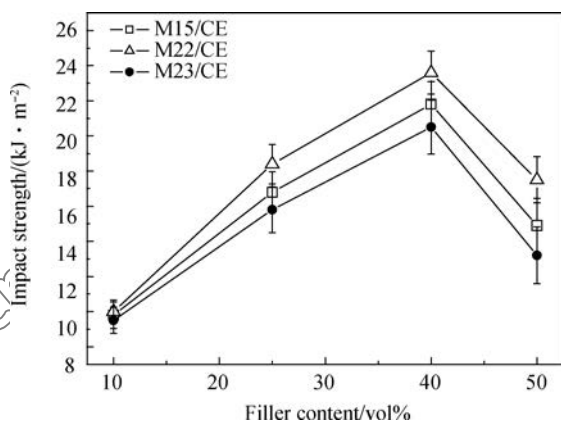


图9 MCMBs/CE复合材料的冲击强度

Fig. 9 Impact strength of MCMBs/CE composites

CE时其冲击强度最高,为 23.6 kJ/m^2 ,比CE树脂(冲击强度 5.5 kJ/m^2)^[83]提高了3.29倍;当M22含量提高至50vol%时,其冲击强度比40vol%填充率时明显降低,但仍高于纯CE树脂。

MCMBs在40vol%填充量下依旧可以提高MCMBs/CE复合材料的冲击性能的可能原因,分析如下:(1)在CE树脂中加有一定量的E-7环氧树脂,可与CE单体和三嗪环发生反应生成噁唑啉酮五元环,一定程度上改变了CE固有的交联结构,降低了CE的交联密度,提高了CE的冲击性能^[34];(2)高温石墨化处理使MCMBs颗粒内部产生一些微小的径向裂纹^[35],而复合材料成型过程中的抽真空和真空保持过程,可促使CE在MCMBs颗粒中的渗透,MCMBs颗粒与CE结合更紧密;而MCMBs颗粒在40vol%填充率时依旧可以均匀分散在CE树脂中(图5),一方面可以使银纹发生偏转和分离;另一方面,MCMBs与CE良好的界面可以抑制银纹增长,产生明显的增韧效果^[36]。由此发现,M15、M22和M23三种填料对CE基体起到良好的增韧作用。

综合以上分析,当三种MCMBs的填充率为40vol%时,所制备的MCMBs/CE复合材料的综合性能最佳。

3 结论

通过在不同工艺参数下热缩聚中温煤沥青并进行高温热处理,得到了三种不同粒径($d=15.73 \mu\text{m}$, $21.98 \mu\text{m}$, $22.78 \mu\text{m}$)的中间相碳微球(MCMBs),分别记为M15、M22和M23,三种MCMBs以不同体积填充率填充氰酸酯树脂(CE)基体获得

MCMBs/CE 复合材料。

(1) 三种 MCMBs 中,以 M22 粉体球形度最好、比表面面积较小、粒度分布最集中、石墨化程度高(具有最低的 D 峰和 G 峰强度比值, $I_D/I_G = 0.23$),体积电阻率最小。

(2) 由于 MCMBs 具有高导热导电的特性,所制备的 MCMBs/CE 复合材料具备出色功能性。三种填料制备的 MCMBs/CE 复合材料其导电性、导热性、吸水性都随填充量的增加而增大,在填充率达 50vol% 时, M22 填充 CE 复合材料的热导率和电阻率分别为 $1.86 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.2 \Omega\cdot\text{cm}$,增幅降低;冲击强度则随填充量的增加先增加后降低, M22 填充率为 40vol% 时 MCMBs/CE 复合材料获得最高冲击强度,为 $23.6 \text{ kJ}/\text{m}^2$,比 CE 树脂提高了近 3.29 倍。同等体积填充率下,三种 MCMBs/CE 复合材料的吸水性、导热性和导电性都表现出 $\text{M22/CE} > \text{M15/CE} > \text{M23/CE}$ 。

(3) 三种 MCMBs 中,以 M22 为填料,填充率为 40vol% 时,所制备的 M22/CE 复合材料综合性能最为优良,其吸水率为 0.45%,体积电阻率降低至 $1.5 \Omega\cdot\text{cm}$,热导率达 $1.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比 CE 本征热导率提高了 11.6 倍,可以满足电子封装行业和电子印刷行业对导热导电材料的需求,具有巨大的商业前景。

参考文献:

[1] GU X, ZHANG Z J, LI Y, et al. Developing high performance cyanate ester resin with significantly reduced postcuring temperature while improved toughness, rigidity, thermal and dielectric properties based on manganese-Schiff base hybridized graphene oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 214-224.

[2] LIN C H. Synthesis of novel phosphorus-containing cyanate esters and their curing reaction with epoxy resin[J]. Polymer, 2004, 45(23): 7911-7926.

[3] 秦滢杰,韩建平,陈书华.一种氰酸酯-环氧树脂作为卫星结构件复合材料基体的评价[J].复合材料学报,2018,35(3): 528-536.

QIN Y J, HAN J P, CHEN S H. Evaluation of a cyanate ester-epoxy resin as the matrix of composites used for structural components of satellites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 528-536 (in Chinese).

[4] 蔡文甫,王帆,李仕宇,等.共聚改性耐高温氰酸酯树脂的制备及其性能研究[J].复合材料学报,2013,30(s1): 15-18.

CAI W F, WANG F, LI S Y, et al. Study on the binary copolymer of cyanate ester resin with high temperature resistance performance [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(s1): 15-18 (in Chinese).

[5] MIN C, YU D M, CAO J Y, et al. A graphite nanoplatelet/epoxy composite with high dielectric constant and high thermal conductivity[J]. Carbon, 2013, 55: 116-125.

[6] RUOFF R S, BALANDIN A A, CAI W W, et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene[J]. Nature Materials, 2012, 11(3): 203-207.

[7] LI J, MA P C, CHOW W S, et al. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(16): 3207-3215.

[8] XIE C, LI Y, HAN Y. Fabrication and properties of CTBN/Si3N4/cyanate ester nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(8): 2522-2526.

[9] ZHAO C, XU S, QIN Y, et al. Thermally conductive cyanate ester nanocomposites filled with graphene nanosheets and multiwalled carbon nanotubes [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(12): 1546-1551.

[10] GUAN Q, YUAN L, ZHANG Y, et al. Improving the mechanical, thermal, dielectric and flame retardancy properties of cyanate ester with the encapsulated epoxy resin penetrated aligned carbon nanotube bundle[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 123: 81-91.

[11] YANG S B, SONG H H, CHEN X H, et al. Electrochemical performance of expanded mesocarbon microbeads as anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(9): 137-142.

[12] KIM J S, YOON W Y, YOO K S, et al. Charge-discharge properties of surface-modified carbon by resin coating in Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(2): 175-180.

[13] WANG Z, WU B, GONG Q M, et al. In situ fabrication of carbon nanotube/mesocarbon microbead composites from coal tar pitch[J]. Materials Letters, 2008, 62(20): 3585-3587.

[14] ASTM International. Standard test method for water absorption of plastics: ASTM D570-98[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018.

[15] ASTM International. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics: ASTM D256-10[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018.

[16] SHUI H, FENG Y, SHEN B, et al. Kinetics of mesophase transformation of coal tar pitch[J]. Fuel Processing Technology, 1988, 55(2): 153-160.

[17] YANG L J, CHENG X Q, GAO Y Z, et al. Lithium compound deposition on mesocarbon microbead anode of lithium ion batteries after long-term cycling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12962-12970.

- [18] LI S, LIN B F, TZENG S S, et al. Structure and properties of mesophase pitch-derived carbon foams reinforced by meso-carbon microbeads[J]. *International Journal of Materials Research*, 2016, 107(2): 148-157.
- [19] SONG L J, LIN S S, YU B J, et al. Anode performance of mesocarbon microbeads for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 95: 972-977.
- [20] CARMONA F. Conducting filled polymers[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1989, 157(1): 461-469.
- [21] RUSCHAU G R, YOSHIKAWA S, NEWNHAM R E. Resistivities of conductive composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(13): 953-959.
- [22] LIN F, BHATIA G S, FORD J D. Thermal conductivities of powder-filled epoxy resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49(11): 1901-1906.
- [23] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen I: Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen [J]. *Annalen der Physik*, 1985, 416(7): 636-664.
- [24] AGARI Y, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665-1669.
- [25] MUSCATO O, STEFANO V D. Hydrodynamic modeling of the electro-thermal transport in silicon semiconductors[J]. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2011, 44(10): 105501.
- [26] FANG X Y, WANG K, HOU Z B, et al. Electronic scattering leads to anomalous thermal conductivity of n-type cubic silicon carbide in the high-temperature region[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(44): 445802-445807.
- [27] NAN C W, BIRRINGER R, CLARKE D R, et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(10): 6692-6699.
- [28] 吴宇明, 虞锦洪, 曹勇, 等. 高导热低填量聚合物基复合材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(4): 760-766.
- WU Y M, YU J H, CAO Y, et al. Review of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(4): 760-766 (in Chinese).
- [29] RAVICHANDRAN J, AJAY K Y, RAMEZ C, et al. Cross-over from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(2): 168-172.
- [30] 何穗华, 洪新密, 肖小亭, 等. 超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(9): 1911-1918.
- HE S H, HONG X M, XIAO X T, et al. Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(9): 1911-1918 (in Chinese).
- [31] SUNIL K, KARADA D A, FRANK R J. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices Part III: Effect of blend composition[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(12): 1665-1675.
- [32] 赵文杰, 胡求学, 闫雯玲, 等. 改性亚麻布/不饱和聚酯复合材料的吸湿性及力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(1): 35-43.
- ZHAO W J, HU Q X, YAN W L, et al. Moisture absorption and mechanical property of modified linen/unsaturated polyester composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1): 35-43 (in Chinese).
- [33] MARIETA C, SCHULZ E, IRUSTA L, et al. Evaluation of fiber surface treatment and toughening of thermoset matrix on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced cyanate matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(14): 2189-2197.
- [34] 马万翔, 王薇薇, 何其慧, 等. E-51 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的研究[J]. *热固性树脂*, 2011, 26(1): 6-10.
- MA W X, WANG W W, HE Q H, et al. Study of E-51 epoxy resin modified bisphenol A cyanate ester resins[J]. *Thermosetting Resin*, 2011, 26(1): 6-10 (in Chinese).
- [35] SHIGEYUKI S. Handbook of advanced ceramics; materials, applications, processing, and properties[M]. 2nd ed. New York: Academic Press Inc, 2013.
- [36] WU S. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 35(2): 549-561.