

# 原位聚合法制备 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料及其表征

高纪明<sup>1</sup>, 杨阳<sup>1,2</sup>, 雷霆<sup>2</sup>, 王进<sup>1</sup>, 刘杰<sup>1</sup>, 张丽敏<sup>1</sup>

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007; 2. 中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410083)

**摘要:** 聚酰亚胺复合材料以其优异的性能以及在航空航天、轨道交通、微电子等领域广泛的应用前景引起越来越多的关注。在 750 °C 条件下对 SiC 晶须进行表面氧化处理, 形成 SiC@SiO<sub>2</sub> 包覆结构晶须, 与 BN 颗粒构成复合填料, 分别采用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂进行表面改性, 用原位聚合法制备了 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI(PI:聚酰亚胺)复合材料。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射仪(XRD)等进行结构和性能表征。结果表明: 晶须与颗粒质量比为 4 : 1 时, 复合填料在 PI 基体内形成了有效的导热网络, 且当填料含量为 45wt% 时, SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料导热系数达到 0.95 W/(m·K)。SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的力学性能随着复合填料的种类和数量的变化呈现规律性变化。SiO<sub>2</sub> 氧化层阻断复合填料间自由电子的移动, SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的电气绝缘性能下降幅度减小。

**关键词:** 聚酰亚胺; 复合填料; 导热性能; 电气绝缘性能

中图分类号: TQ170; TB34 文献标识码: A

## Synthesis and Characterization of SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI Composites by *in-situ* Polymerization

GAO Jiming<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1,2</sup>, LEI Ting<sup>2</sup>, WANG Jin<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, ZHANG Limin<sup>1</sup>

(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China; 2. Powder Metallurgy Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Polyimide composites have attracted more and more attention due to their excellent properties and wide application prospects in aerospace, rail transit, microelectronics and other fields. SiC@SiO<sub>2</sub> whisker was prepared by oxidation of SiC whisker at 750 °C, which formed mixed fillers with BN particles. The SiC@SiO<sub>2</sub> whisker and BN were modified by a silane coupling agent and a titanate coupling agent, respectively. SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites were prepared by *in-situ* polymerization. The structure and property of the fillers and composites were characterized. Whiskers and particles formed an effective pathway in the polyimide matrix, which promoted continuous improvement of the thermal conductivity of SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites. When the total filler content was 45wt% and the mass ratio of whiskers to particles was 4 : 1, the thermal conductivity was increased to 0.95 W/(m·K). Mechanical properties of SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites changed regularly with the type and amount of mixed fillers. The SiO<sub>2</sub> layer blocks the communication of free electrons between the mixed fillers, and the decreasing range of electrical insulation performance of the SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites declined.

**Key words:** polyimide; mixed filler; thermal conductivity; electric insulation property

收稿日期: 2020-06-30; 收到修改稿日期: 2020-08-01; 网络出版日期: 2020-08-28

基金项目: 湖南省自然科学基金(2020JJ4951) Hunan Provincial Natural Science Foundation (2020JJ4951)

作者简介: 高纪明(1965-), 男, 博士. E-mail: jiminggao@hotmail.com

GAO Jiming(1965-), male, PhD. E-mail: jiminggao@hotmail.com

聚酰亚胺(PI)因具有优异的物理与化学性能、电性能和热稳定性,已在航空航天、轨道交通和微电子等高新技术领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。通过将无机填料引入聚酰亚胺基体可以实现聚酰亚胺的多功能化<sup>[1,4]</sup>,例如,用于微电子领域的导热聚酰亚胺薄膜,推动了微电子技术的发展<sup>[5-6]</sup>;用于轨道交通牵引电机的耐电晕聚酰亚胺薄膜,提高了牵引电机的功率系数和使用寿命<sup>[7-9]</sup>;用于检测农业生产对生态环境和人类健康影响的聚酰亚胺复合材料,推动了智能农业的发展<sup>[10]</sup>;用于屏蔽电磁干扰的聚酰亚胺复合材料,改善了 5G 通信技术领域的信息传输速率和频率<sup>[11]</sup>;用于分离 CO<sub>2</sub> 等气体的分离膜在抑制全球气候变暖、空气污染和资源浪费等方面发挥了重要作用。但是,对于掺杂型的功能聚酰亚胺复合材料,由于无机填料与聚酰亚胺基体间存在界面不相容性,导致其力学性能和聚酰亚胺分子链结构及结晶性下降,并且影响聚酰亚胺材料电气绝缘性能。研究表明,填料的表面改性和晶须增强是改善无机-有机复合材料性能的有效方法<sup>[6,12-13]</sup>。

SiC 晶须具有较高的导热系数<sup>[14]</sup>、较高的比表面积<sup>[15]</sup>和优异的力学性能等特点,在金属基和无机非金属基复合材料领域获得广泛应用<sup>[16]</sup>。但是 SiC 材料是一种半导体<sup>[17]</sup>,SiC 填料加入聚酰亚胺基体中将会降低材料电气绝缘性能<sup>[16-18]</sup>,因此,聚酰亚胺基体中引入 SiC 导热填料的报道较少。

本研究将 SiC 晶须作为一种导热填料,通过表面氧化,形成 SiC@SiO<sub>2</sub> 结构。采用不同偶联剂对 BN 颗粒和 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须进行表面改性,并混合形成复合填料。采用原位聚合法制备 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料,探讨导热填料在提高无机-有机复合材料导热性能的同时,减少其力学性能下降幅度的方法,以及掺杂 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须对聚酰亚胺复合材料电气绝缘性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料与仪器

均苯四甲酸二酐(PMDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA),购于日本株式会社;对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS/KH550)和圆片状氮化硼(BN)(六方晶型,直径为 200~500 nm)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碳化硅晶须(直径为 100~700 nm,长度为 20~50  $\mu$ m)购于上海凯射丰实业有限公司;焦磷酸型单烷氧基类钛酸酯(IDPT)购于仪征天扬化

工有限公司。

磁力搅拌器(HDG-2000),杭州浩达超声设备有限公司;高速分散机(01-HD),青岛联瑞精密机械有限公司;马弗炉(SX2-4-10N1000),喆图仪器设备有限公司;高温干燥箱(DHG504),日本 Yamato 株式会社;绝缘测试仪(LDS-121),北京中航鼎立仪器设备有限公司。

### 1.2 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的制备

#### 1.2.1 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须

将一定量的 SiC 晶须置于马弗炉中,在 700、750 和 800  $^{\circ}$ C 分别煅烧 30、60 和 90 min 获得 SiC@SiO<sub>2</sub> 包覆晶须。

#### 1.2.2 复合填料改性

取 10 g SiC@SiO<sub>2</sub> 和 100 g DMF 混合,用磁力搅拌器连续搅拌 24 h。取 0.5 g APTS 加入上述溶液中,并在高速分散机中(转速大于 2500 r/min)机械捏合改性 1 h,得到 SiC@SiO<sub>2</sub> 改性浆料。

取 10 g BN 和 100 g DMF 混合,用磁力搅拌器连续搅拌 24 h。取 0.5 g IDPT 加入上述溶液中,并将其置于高速分散机中,以大于 2500 r/min 的转速进行机械捏合改性 1 h,得到 BN 改性浆料。

#### 1.2.3 原位合成 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料

分别取一定量的 SiC@SiO<sub>2</sub> 改性浆料、BN 改性浆料、40 g DMF,5 g DOTP 和 12.0138 g ODA 置于三口烧瓶中,温度控制在 5  $^{\circ}$ C 以下。待溶液中固体溶解后,多次少量向反应体系中加入 PMDA,当 PMDA 与 ODA 摩尔比达到(1.1~1.2):1 时终止反应。将所得的 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PAA 混合浆料经过真空消泡后均匀涂敷于洁净玻璃板上,经过梯度亚胺化程序(100  $^{\circ}$ C/10 min,150  $^{\circ}$ C/10 min,200  $^{\circ}$ C/10 min,250  $^{\circ}$ C/10 min,320  $^{\circ}$ C/3 min)得到 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 薄膜。

### 1.3 性能表征

采用 SEM(Quanta 250 FEG 型)观察薄膜的断面形貌(在液氮中脆性断裂);采用 TEM(JEM-2100F 型)分析 SiC@SiO<sub>2</sub> 表面 SiO<sub>2</sub> 层的形貌与厚度;采用 FT-IR(JYH-74 NICOLET IS/10)对浆料进行红外光谱分析(测试范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ );采用 XRD (Bruker, Advance D8)分析样品的结构;按照标准 GB/T 1040.3-2006,采用拉伸试验机测试复合材料的力学性能。采用 Hot Disk(TPS2500S)试验仪,在常温条件下测试复合材料的导热系数;采用电阻率测试仪(北京中航鼎立仪器, LST-121)测试薄膜的体积和表面电阻率,样品尺寸为 15 cm $\times$ 15 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌与结构分析

#### 2.1.1 SiC@SiO<sub>2</sub> 形貌结构

SiC 会影响复合材料的电气绝缘性能, 对 SiC 表面进行前处理使表面完全包覆 SiO<sub>2</sub> 绝缘层, 这样可以阻断 SiC 晶须间自由电子的移动。

将 SiC 置于马弗炉中, 在空气气氛中直接煅烧制备 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须。基于相关文献和前期的研究工作<sup>[14,17,19]</sup>, SiC 的氧化温度为 750~800 °C。氧化层过厚, 会影响 SiC@SiO<sub>2</sub> 的导热性能; 氧化层过薄, 会很难完全包覆。样品的 XRD 分析结果如图 1 所示, 煅烧温度在 700 °C 时, 并未出现明显的 SiO<sub>2</sub> 衍射峰。当煅烧温度升高至 750~800 °C 时, 在  $2\theta=22^\circ$  处出现了 SiO<sub>2</sub> 的衍射峰, SiO<sub>2</sub> 结晶峰的面积明显小于 SiC 结晶峰的面积。

图 2(a) 为 750 °C 煅烧 30 min 的晶须形貌, 其表面的氧化层厚度为 11.54 nm, 但包覆不完整; 煅烧时间延长至 60 min 后, 氧化层厚度增加至 18.78 nm,

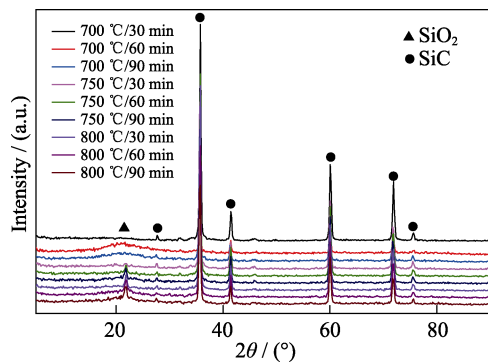


图 1 不同温度和时间氧化处理 SiC 晶须的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the SiC whiskers oxidized at different temperatures for different time

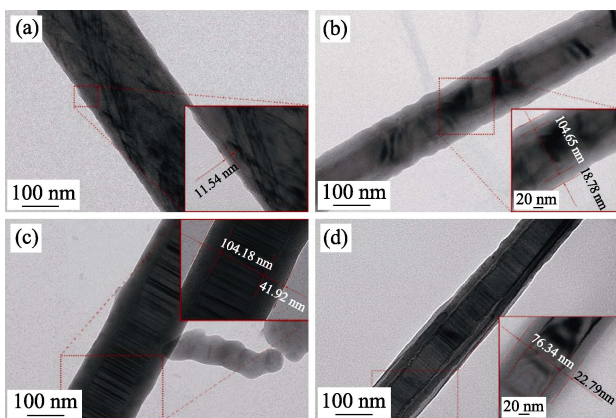


图 2 SiC 晶须的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM images of SiC whiskers oxidized at 750 °C for (a) 30, (b) 60 and (c) 90 min, and (d) 800 °C for 60 min

厚度均匀, 包覆结构完整, 如图 3(b) 所示; 继续延长煅烧时间至 90 min 时, 氧化层厚度增加至 41.92 nm, 如图 3(c) 所示; 当氧化温度为 800 °C, 氧化时间为 60 min 时, 氧化层厚度为 22.79 nm, 如图 3(d) 所示。结果表明, 随着氧化时间的延长和氧化温度的升高, SiC 晶须表面的 SiO<sub>2</sub> 氧化层厚度逐渐增加。氧化层厚度影响晶须导热性能, 实验选择形成 SiO<sub>2</sub> 完全包覆 SiC 晶须的 750 °C、60 min 为制备 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须的最佳工艺条件。

#### 2.1.2 FT-IR 红外光谱分析

图 3 为样品的 FT-IR 光谱图。由图 3(a) BN 和改性后 BN(m-BN) 的结果可知, m-BN 在波数 2800~2900 cm<sup>-2</sup> 范围内新增了亚甲基-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-的峰, 在 1300~1500 cm<sup>-2</sup> 范围内新增了-NH<sub>2</sub> 的峰, 在 1200 cm<sup>-2</sup> 附近新增了-C-N-峰, 表明钛酸酯偶联剂分子通式 RO-Ti(OX-R-Y)<sub>3</sub> 中的-Ti(OX-R-Y)<sub>3</sub> 与填料 BN 表面进行了接触, 其表面少量的-OH 中的-O-与-Ti(OX-R-Y)<sub>3</sub> 以配位键的形式结合, 剩余的 H 原子与 RO-结合形成 ROH, 实现了 IDPT 对 BN 表面进行氨基(-NH<sub>2</sub>) 功能化。SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须和改性后 m-SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须也得到了同样的结果(图 3(b)), 证明 APTS(KH550) 改性的 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须可以实现表面氨基(-NH<sub>2</sub>) 功能化。无机填料表面功能化有助于解决填料与聚酰亚胺基体界面的相容性问题。

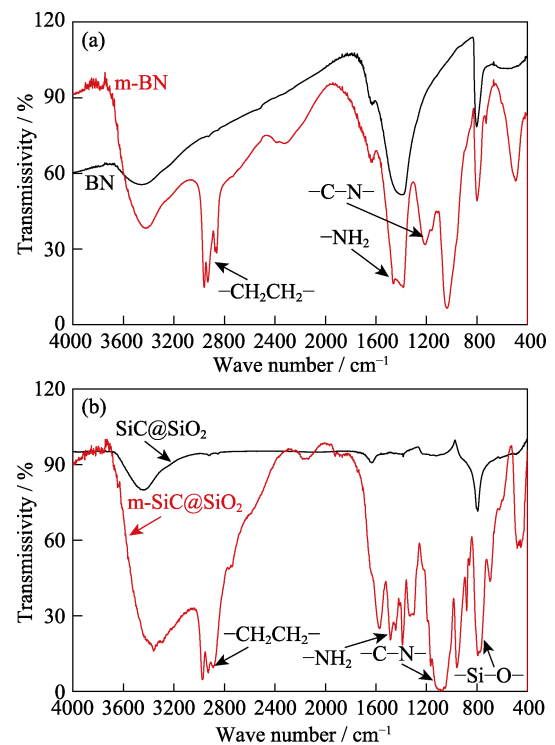


图 3 表面改性的 BN(a) 和 SiC@SiO<sub>2</sub>(b) 的 FT-IR 光谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of (a) BN and modified-BN; (b) SiC@SiO<sub>2</sub> and modified-SiC@SiO<sub>2</sub>

### 2.1.3 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料断口形貌分析

图 4 为总掺杂量均为 20wt% 时, 掺杂不同比例的 SiC@SiO<sub>2</sub> 和 BN 的聚酰亚胺复合材料断口形貌, 图中的绿色箭头所指为 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须, 白色箭头所指为 BN 颗粒。由 SEM 的分析结果可知, BN 颗粒和 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须随机分布在基体中, 两者相互构建形成互通网络。SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须与 BN 颗粒表面的有效改性, 改善了填料与基体间的结合界面, 但部分颗粒或晶须与聚酰亚胺基体间仍存在微小的间隙和裂纹。

### 2.2 复合填料 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 的导热性能

由图 5 可知, 复合材料的导热系数随着复合填料中 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须比例的增加呈现先增大后减小的趋势, 当 BN 颗粒与 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须两者质量比为 1:4 时, 复合材料的导热系数达到最大值 0.48 W/(m·K)。由 SEM 分析结果可知 BN 颗粒与 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须均匀分散在聚酰亚胺基体内, BN 颗粒填充于 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须间隙, 表明无机填料在聚酰亚胺基体内部形成导热网络通道, 填料间产生协同效应, 导热系数达到最大值。由于 SiC 的导热系数大于 BN, 导致 SiC@SiO<sub>2</sub>/PI 复合材料的导热系数大于 BN/PI 复合材料。

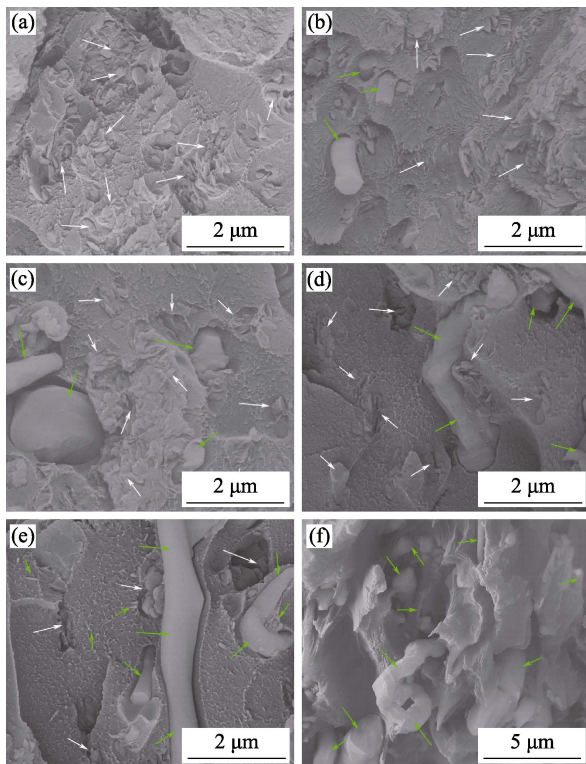


图 4 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料断口的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of fracture surfaces of SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites with 20wt% mixed fillers  
*m*(BN):*m*(SiC@SiO<sub>2</sub>) (a) 5:0; (b) 4:1; (c) 3:2; (d) 2:3; (e) 1:4; (f) 0:5

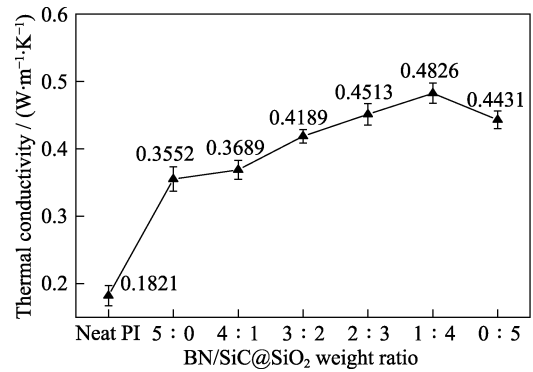


图 5 添加不同比例填料 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的导热系数

Fig. 5 Thermal conductivity of composites with different weight ratio of BN flakes to SiC@SiO<sub>2</sub> whiskers at filler content of 20wt%

固定复合填料质量比为 1:4 时, 继续增加复合填料的总填充量, 复合材料的导热性能如图 6 所示 (黑色曲线为实验值)。导热系数随着总填充量的增加而逐渐增大, 当填充量增加至 45wt% 时, SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的导热系数增大至 0.95 W/(m·K)。实验结果表明导热系数并非随填料总填充量的增加而线性增大。

为了进一步阐明晶须与颗粒之间的协同效应以及复合材料的导热机理, 引入 Nielsen 模型, 该模型基于材料自由电子运动和声子碰撞的导热机理<sup>[6,20]</sup>:

$$\frac{k_c}{k_p} = \frac{1 + ABV_f}{1 - B\psi V_f} \quad (1)$$

式中:  $B = \frac{k_f/k_p - 1}{k_f/k_p + A}$ ,  $\psi = 1 + \frac{V_f^2(1 - V_m)}{V_m^2}$ ;  $k_c$ , 复合材料的导热系数;  $k_p$ , 聚酰亚胺导热系数;  $k_f$ , 复合填料导热系数;  $A$ , 与复合填料微观形貌相关的参数;  $v_m$ , 复合填料的体积分数;  $v_f$ , 复合填料的体积分数。

根据质量分数与体积分数关系, 进行如下恒等变换:

$$v_f = \frac{\frac{m_f}{\rho_f}}{\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_p}{\rho_p}} = \frac{m_f \rho_p}{m_p \rho_f + m_f \rho_p} = \frac{\omega \cdot \rho_p}{(1 - \omega)\rho_f + \omega\rho_p} \quad (2)$$

式中:  $v_f$ , 复合填料的体积分数;  $\omega$ , 复合填料的质量分数;  $m_f$ , 复合填料的质量;  $m_p$ , 聚酰亚胺基体的质量;  $\rho_p$ , 聚酰亚胺密度;  $\rho_f$ , 复合填料的密度。

根据 Nielsen 模型和质量分数与体积分数的恒等变换, 得到 Nielsen 模型导热系数随填料含量的

变化趋势,如图 6 曲线 I 所示。Nielsen 模型与本实验中的实验值相差较大,但两者均出现导热系数随填充量的增加而非线性增加,且两者具有相似的增加趋势,主要原因为 BN 颗粒与 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须微观形貌被忽略;复合填料间的协同效应被忽略,即当复合填料质量比为 1:4 时,晶须与颗粒之间构建了有效的协同网络。为了进一步分析复合材料的导热机理,对 Nielsen 模型进行了优化。

Nielsen 模型的特点是需要考虑颗粒形态,填料粒子之间的相互作用,即分散相粒子在基体中的聚集状态和取向方式,公式(1)中的 A 是与填料微观形貌相关的参数; $v_m$  是填料的体积分数,是与复合填料形态和分布状态有关的参数。在 Nielsen 模型中给出的推荐值为:  $A=5$ ,  $v_m=0.5$ , 其中填料的微观形貌为均匀、统一的球形结构。本实验中采用片状结构和晶须结构复合,复合填料的微观形貌呈现更高的取向度,因此 A 值应适当增大。当 A 分别与最高填充量和最低填充量的 PI 复合材料的导热系数拟合进行计算时, A 分别为 13.5 和 9.5, 其拟合模型分别对应图 6 中曲线 II 和 III, 即形貌参数 A 值分别达到了与实验值拟合的上下限。经过优化计算,当 A 为 10.6,  $v_m$  为 0.5 时,优化的 Nielsen 模型与实验值相差较小,优化结果为曲线 IV。优化的 Nielsen 模型结果逼近实验值,两者仍保持相似的非线性增长趋势。

优化后的 Nielsen 模型进一步说明复合材料的导热性能不仅与组成复合材料的各相的导热系数及相对含量有关,还与填料颗粒形态和分布状态有关。优化后的 Nielsen 模型适用于微观形貌为晶须(长径比为 50~500)和片状颗粒的无机复合填料填充聚酰亚胺基体的导热复合材料的设计。

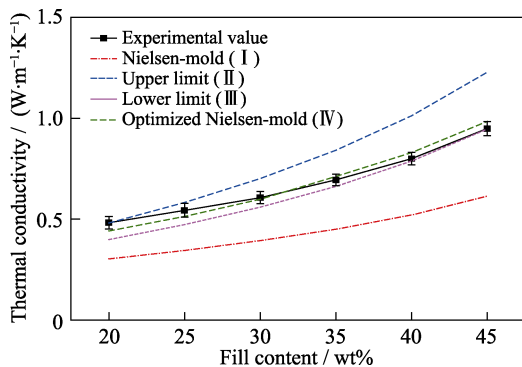


图 6 添加不同含量填料的 PI 复合材料的导热系数  
Fig. 6 Thermal conductivity of composites with different filler contents when the weight ratio of BN to SiC@SiO<sub>2</sub> is 1:4.

## 2.3 力学性能

如图 7(a)所示,与纯聚酰亚胺薄膜相比,引入填料导致复合材料断裂强度下降。当 BN 颗粒与 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须质量比为 4:1 时,复合材料的断裂强度降至 84.6 MPa,而随着 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须含量的增加,其断裂强度也逐渐增大,当复合填料中仅有 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须时,复合材料的断裂强度增大至 100.6 MPa。控制总填充量为 20wt%,适当增加 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须的含量有助于复合材料断裂强度的提高,这是由于 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须分担了部分复合材料的外部载荷。如图 7(b)所示,当固定复合填料的质量比时,材料的断裂强度随着复合填料含量的增加而下降。当填充量由 20wt%增加至 45wt%时,复合材料的断裂强度由 95.3 MPa 下降至 55.2 MPa。引入填料导致复合材料断裂强度下降的主要原因为:填料对分子链结构的破坏阻碍了分子链运动;填料与基体间的微裂纹及裂纹扩展;填料致使聚酰亚胺基体结晶性下降<sup>[21]</sup>。即使填料经过表面改性,但仍有少量随机分布的微裂纹,且微裂纹的数量随着填料含量的增加而增多。晶须对复合材料断裂强度的影响弱于由有机-无机界面不相容和微裂纹数量对基体造成的影响。

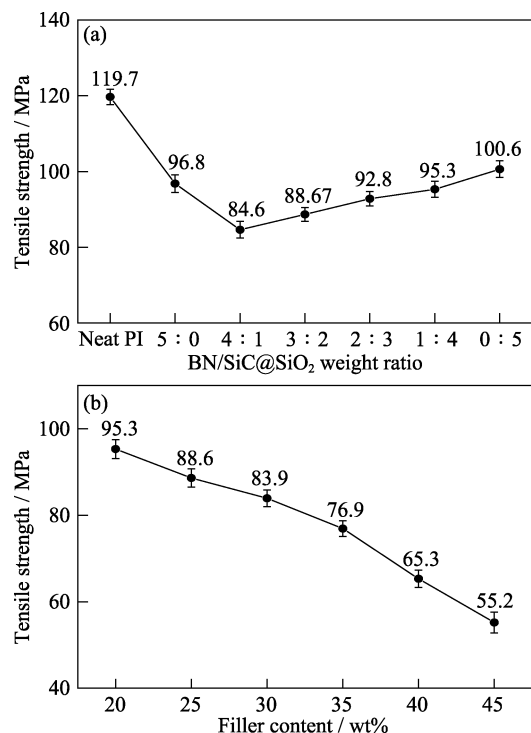


图 7 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的力学性能  
Fig. 7 Mechanical properties of SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites (a) Different weight ratios of BN to SiC@SiO<sub>2</sub> at filler content of 20wt%; (b) Different filler contents when the weight ratio of BN to SiC@SiO<sub>2</sub> is 1:4.

## 2.4 电性能

图 8(a)为总填充量为 20wt%, 含不同比例 SiC@SiO<sub>2</sub>和BN的复合材料的表面电阻率和体积电阻率, 从图中可以看出, 纯聚酰亚胺薄膜的表面电阻率为  $1.84 \times 10^{17} \Omega$ , 体积电阻率为  $1.3 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ , 随着填料含量的增加, 复合材料的表面电阻率和体积电阻率呈现下降的趋势, 随 SiC@SiO<sub>2</sub>晶须含量增加, 其下降趋势更为明显。造成这一现象的主要原因是 SiC 是半导体, 其内部存在较多的自由电子<sup>[22]</sup>。

图 8(b)为 BN 颗粒和 SiC@SiO<sub>2</sub>晶须的比例固定为 1:4 时, 复合材料的表面电阻率和体积电阻率随着复合填料含量的增加进一步下降。当填充量提升至 45wt%时, 其表面电阻率下降至  $2.5 \times 10^9 \Omega$ , 体积电阻率下降至  $1.21 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , 但电阻率数量级均等于或大于  $10^9$ , 仍然是电气绝缘材料。

根据 MUN 等<sup>[17]</sup>的研究结果, SiC@SiO<sub>2</sub>晶须表面的 SiO<sub>2</sub>氧化层可以有效阻断 SiC 晶须之间自由电子的移动与传递, 通过改变 SiO<sub>2</sub>氧化层的厚度, 可以实现提高复合材料导热系数的同时保持其良好的电气绝缘性能。

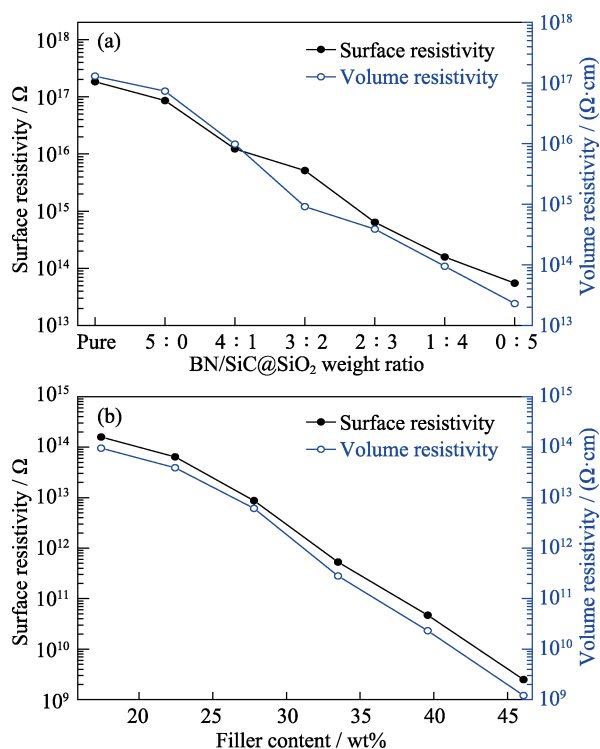


图 8 SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI 复合材料的表面电阻率和体积电阻率

Fig. 8 Surface resistivities and volume resistivities of the SiC@SiO<sub>2</sub>/BN/PI composites

(a) Different weight ratios of BN to SiC@SiO<sub>2</sub> at filler content of 20wt%; (b) Different filler contents when the weight ratio of BN to SiC@SiO<sub>2</sub> is 1:4.

## 3 结论

SiC 晶须在 750 °C 条件下氧化 60 min, 获得的 SiO<sub>2</sub> 氧化层厚度达到 18.78 nm, 并能完全包覆 SiC 晶须。表面改性的 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须和 BN 颗粒在聚酰亚胺基体内形成较为连续的导热网络通道, 有效地提高了复合材料的导热性能, 当晶须与颗粒的质量比为 4:1、总填充量为 45wt% 时, 其导热系数达到 0.95 W/(m·K)。优化后的 Nielsen 模型表明复合材料的导热系数与填料的颗粒形态和分布状态有关。当填料总填充量一定时, 增加 SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须含量可提升复合材料的力学性能。SiC@SiO<sub>2</sub> 晶须表面的 SiO<sub>2</sub> 氧化层在一定程度上削弱了自由电子的移动, 可以改善复合材料的电气绝缘性能。

## 参考文献:

- [1] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, *et al.* Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**(7): 907–974.
- [2] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 单体合成、聚合方法及材料制备. 北京: 科学出版社, 2011: 1–983.
- [3] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料, 2 版. 北京: 科学出版社, 2012: 1–913.
- [4] ZHANG Y, HEO Y J, SON Y R, *et al.* Recent advanced thermal interfacial materials: a review of conducting mechanisms and parameters of carbon materials. *Carbon*, 2019, **142**: 445–460.
- [5] GUO Y Q, LYU Z Y, YANG X T, *et al.* Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites. *Compos. B. Eng.*, 2019, **164**: 732–739.
- [6] WANG H T, DING D L, LIU Q, *et al.* Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites via the alignment of boron nitride platelets. *Compos. B. Eng.*, 2019, **158**: 311–318.
- [7] YANG Y, ZHANG X, LEI Y, *et al.* Corona Resistance Improvement of Polyimide Films by Non-Thermal Plasma Modification. 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application. 2018.
- [8] MA X, LIU L, HE H, *et al.* Effects of interface bonding on the corona resistance of the polyimide/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-layer composite films. *High Performance Polymers*, 2018, **30**(10): 1240–1246.
- [9] YU B, LI R, SU J, *et al.* Insulation improvement of an all-solid pulse forming line with film dielectric. *Review of Scientific Instruments*, 2019, **90**(10): 104705–1–8.
- [10] LI X, XU J L, JIANG Y D, *et al.* Toward agricultural ammonia volatilization monitoring: a flexible polyaniline/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> hybrid sensitive films based gas sensor. *Sens. Actuators B-Chem.*, 2020, **316**: 128144–1–11.
- [11] LI J W, DING Y Q, GAO Q, *et al.* Ultrathin and flexible biomass-derived C@CoFe nanocomposite films for efficient electromagnetic interference shielding. *Compos. B. Eng.*, 2020, **190**: 107935–1–9.
- [12] YUAN R, JU P, WU Y, *et al.* Silane-grafted graphene oxide improves wear and corrosion resistance of polyimide matrix: molecular dynamics simulation and experimental analysis. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(27): 11069–11083.

- [13] TIPTIPAKORN S, KUENGPOTPONG N, OKHAWILAI M, *et al.* Improvement of polyimide/polysulfone composites filled with conductive carbon black as positive temperature coefficient materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, **173(12)**: 48482–1–9.
- [14] WOZNIAK A I, IVANOV V S, KOSOVA O V, *et al.* Thermal properties of polyimide composites with nanostructured silicon carbide. *Orient. J. Chem.*, 2016, **32(6)**: 2967–2974.
- [15] LI L G, LOTFI S, VALLIN O, *et al.* Thermal Characterization of Polycrystalline SiC. *J. Electron. Mater.*, 2014, **43(4)**: 1150–1153.
- [16] CHENG Y L, WU X Q, WU F, *et al.* The influence of electric parameters, KF and SiC nano particles on the properties of the micro-arc oxidation films of ZK60 magnesium alloy. *Journal of Hunan University* 2012, **39(10)**: 60–66.
- [17] MUN S Y, CHO K Y, LEE D, *et al.* Thermal and electrical properties of SiO<sub>2</sub>/SiC-epoxy composite by surface oxidation of silicon carbide. *Thermochim Acta*, 2017, **654**: 70–73.
- [18] BOSE S, MUKHERJEE M, PAL K, *et al.* Development of core-shell structure aided by SiC-coated MWNT in ABS/LCP blend. *Polym. Adv. Technol.*, 2010, **21(4)**: 272–278.
- [19] CAO J P, ZHAO J, ZHAO X D, *et al.* Preparation and characterization of surface modified silicon carbide/polystyrene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130(1)**: 638–644.
- [20] LEWIS T B, NIELSEN L E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, **14(6)**: 1449–1471.
- [21] YANG Y, GAO J, LEI T, *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of polyimide composites with mixed fillers of BN flakes and SiC@SiO<sub>2</sub> whiskers. *Polym. Eng. Sci.*, 2020, **60(5)**: 1044–1053.
- [22] LEUNG S N. Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: processing-structure-property relationships. *Compos. B. Eng.*, 2018, **150**: 78–92.