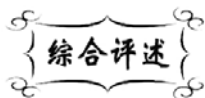


中图分类号: TB332
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 04-0256-13
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.04.004



六方氮化硼在绝缘导热聚合物复合材料中 应用研究进展

张振昊¹, 孙海滨², 杨荣坤³, 张玉军³

¹ 山东亚赛陶瓷科技有限公司, 山东 莱芜 271100

² 山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255000

³ 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061

摘要: 本文介绍了六方氮化硼作为高导热、高绝缘性无机填料在聚合物中应用研究进展, 探讨了氮化硼在绝缘导热复合材料应用中的发展方向。

关键词: 六方氮化硼; 绝缘; 导热; 聚合物; 复合材料

Research Progress of Hexagonal Boron Nitride in Insulating Thermal Conductive Polymer Composites

ZHANG Zhen-Hao¹, SUN Hai-Bin², YANG Rong-Kun³, ZHANG Yu-Jun³

¹ Shandong Yasai Ceramic Technology Co., Ltd., Laiwu 271100, China

² School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo 255000, China

³ School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China

Abstract: The research progress of the application of hexagonal boron nitride as inorganic fillers with high thermal conductivity and high insulation in polymers were introduced, and the development tendency of boron nitride applied in insulating and thermally conductive composite materials was discussed.

Key words: Hexagonal boron nitride; Insulation; Thermal conductivity; Polymer; Composite material

收稿日期: 2020-03-28

收到修改稿日期: 2020-05-16

基金项目: 山东省泰山产业领军人才项目; 赢牟产业领军人才项目; 莱芜产业领军人才项目。

第一作者: 张振昊 (1984-), 男, 山东济南人, 博士。E-mail: ysaitaoci@163.com。

通讯作者: 张玉军 (1956-), 男, 山东济南人, 教授。E-mail: yujunzhangcn@sdu.edu.cn。

随着微电子、电器绝缘、LED照明等技术的快速发展,对高导热、高绝缘性聚合物材料的需求不断增长^[1]。绝缘导热聚合物基复合材料是指在电绝缘情况下可以传递热量的物质,其在热交换工程、航空航天、电子电气工程等领域有着广泛的应用。绝缘导热聚合物基复合材料主要有绝缘导热塑料、绝缘导热橡胶、绝缘导热胶粘剂和绝缘导热涂层^[2]。

绝缘导热塑料主要是针对电子工业、照明行业等高集成化和多层化需求而开发的,同时具有良好电绝缘性和导热性的新型材料^[3]。目前用于绝缘导热塑料的基体聚合物材料主要有:尼龙、液晶聚合物、聚醚醚酮、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚甲醛等^[4,5]。绝缘导热橡胶是以硅橡胶、丁腈橡胶等为基体,具有良好的回弹性、抗张强度、低膨胀系数、高的介电性能、耐化学腐蚀性、耐高低温等性能的复合材料。目前常用的基体有:硅橡胶、聚氨酯树脂、丁腈胶、丁苯胶和其他热塑性弹性体等^[6,7]。绝缘导热胶粘剂在微包装中多层板的绝缘导热、整流器及热敏电阻器的绝缘导热以及化工热交换器的粘接等领域有着广泛的应用。绝缘导热胶粘剂可分导热胶和导热膏。导热胶是主要以有机硅烷类和环氧类为基体,通过添加绝缘导热填料制备的胶粘剂或者胶片。导热膏是在硅油或其他液态的高分子材料中添加高导热性的颗粒,具有一定流动性或呈粘稠状的膏状材料。绝缘导热涂层是以树脂为基体的复合薄层,主要应用于电机线圈等电子器件上。

表1列出了部分聚合物的热导率。从表中数据可以看出聚合物材料的热导性能普遍不好,即使导热性最好的高密度聚乙烯其热导率也只有 $0.44 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,因此研究开发具有高导热性能的绝缘树脂基复合材料具有迫切的实际意义。

表1 部分聚合物导热系数
Table 1 Thermal conductivity of some polymers

| Material | Thermal conductivity (25°C) / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ | Material | Thermal conductivity (25°C) / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ |
|-------------------------------------|--|---|--|
| Epoxy resin | 0.19 | Polyetheretherketone (PEEK) | 0.25 |
| Low density polyethylene (LDPE) | 0.30 | Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) | 0.33 |
| High density polyethylene (HDPE) | 0.44 | Polyethylene (PE) | 0.11 |
| Polypropylene (PP) | 0.11 | Polysulfone (PSU) | 0.22 |
| Polystyrene (PS) | 0.14 | Polyphenylsulfone (PPSU) | 0.35 |
| Polymethyl methacrylate (PMMA) | 0.21 | Polyvinyl chloride (PVC) | 0.19 |
| Nylon-6 (PA6) | 0.25 | Polyvinylidene difluoride (PVDF) | 0.19 |
| Nylon-66 (PA66) | 0.26 | Polytetrafluoroethylene (PTFE) | 0.27 |
| Poly (ethylene terephthalate) (PET) | 0.15 | Poly (ethylene vinylacetate) (EVA) | 0.34 |
| Poly (butylene terephthalate) (PBT) | 0.29 | Polyimide, Thermoplastic (PI) | 0.11 |
| Polycarbonate (PC) | 0.20 | Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) | 0.25 |
| Polyphenylene sulfide (PPS) | 0.30 | | |

表 2 一些用作聚合物填料陶瓷材料的性能
Table 2 Properties of some ceramic materials used as polymer fillers

| Material | BN | AlN | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | ZnO | Si ₃ N ₄ |
|---|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|
| Density / g·cm ⁻³ | 2.25 | 3.26 | 3.98 | 2.20 | 5.64 | 3.20 |
| Thermal conductivity / W·(m·k) ⁻¹ | > 300 | 260 | 30 | 1.4 | 54 | 155 |
| Specific heat capacity (25°C) / J·(kg·°C) ⁻¹ | 794 | 734 | 798 | 684 | 523 | 710 |
| Coefficient of thermal expansion / 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | <1 | 4.4 | 6.7 | 0.5 | 0.7 | 2.8 |
| Dielectric constant (1 MHz) | 3.9 | 8.8 | 9.7 | 3.8 | 9.8 | 8.0 |
| Volume resistivity / Ω·cm | 10 ¹⁵ | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ | 10 ⁷ | 10 ¹⁴ |
| Young's modulus / GPa | 40 | 400 | 340 | 72 | 12 | 46 |
| Knoop hardness / kg·mm ⁻² | 11 | 1200 | 1500 | 500 | 387 | 22 |
| Particle morphology | Flake | Granular | Flake and granular | Spherical | Flower-like | Long columnar |

提高聚合物材料导热性能目前主要有三种途径^[8]: 一是合成具有高热导率的聚合物或分子链中引入导热性能良好的官能团; 二是探索先进的高聚物加工工艺及其设备, 通过改变高聚物的链排列结构使聚合物具有完整结晶性, 通过声子导热机制导热; 三是加入高导热填充物。第一和第二方法因工艺复杂、对设备要求高等因素影响目前难以实现规模化生产。第三种方法即高导热填充物方法因简便快捷、易于控制而应用最为广泛。

用于绝缘导热聚合物的填料主要是陶瓷材料。表 2 列出了一些常用陶瓷材料的性能^[9]。

长期困扰导热聚合物研究的一个主要问题是: 随着导热粒子填充量的增加, 体系的击穿强度和绝缘电阻降低, 介电常数和介质损耗升高, 从而影响聚合物材料在高电压场合下的使用安全性, 降低器件的信号传递速率以及造成信号畸变。复合材料内部的电场畸变主要由无机填料与聚合物间的介电常数和电导率差异引起, 差异越大则电场畸变越强烈, 电场集中效应越明显, 击穿强度越低。如表 2 所示, 在这些常用的绝缘导热陶瓷材料中, BN 具有较低的介电常数、较高的体积电阻率和热导率。因此, BN 是目前制备高绝缘导热聚合物的理想填料, BN/聚合物复合材料也成为当前绝缘导热聚合物复合材料的研究热点。

1 六方氮化硼 (BN)

氮化硼 (BN) 是人工合成的非氧化物陶瓷材料, 它和 C₂ 是等电子体, 因此与碳单质具有相似的晶体结构。常见的 BN 有类似于石墨的六方晶型 (h-BN) 和类似于金刚石的立方晶型 (c-BN)。h-BN 为六方晶系, 晶格常数为 $a = 2.5040 \text{ \AA}$, $c = 6.662 \text{ \AA}$, 晶体结构如图 1 所示^[10]。h-BN 呈白色, 在微观上呈片状结构, 因此素有“白色石墨”之称。h-BN 在高压氮气中的熔点为 3000°C, 在常压下加热至 2500°C 时升华并部分

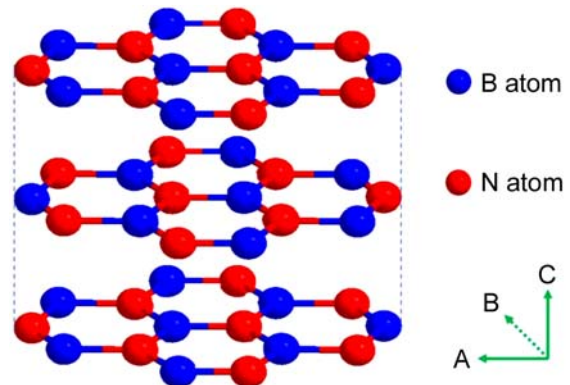


图 1 六方氮化硼的晶体结构示意图^[10]
Figure 1 Schematic diagram of the crystal structure of hexagonal boron nitride^[10]

分解, 理论密度为 2.27 g/cm^3 。h-BN 的特殊性质是高的热导率、低热膨胀、高耐热冲击性、高电阻率、低介电常数和介电损耗、微波透波、无毒、易于机加工、润滑、化学惰性, 并对大部分熔融金属不润湿。本文在无特殊说明的情况下所提及的 BN 均指的是 h-BN。

BN 在聚合物基复合材料中主要是以导热粒子的形式作为填料被应用的。

目前, 绝缘导热聚合物复合材料的基体材料主要包括环氧树脂 (EP)、酚醛树脂 (PF)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、氰酸酯树脂 (CE)、聚酰亚胺树脂 (PI)、聚苯硫醚 (PPS)、聚芳醚腈 (PEN)、聚酰胺 (PA)、氰酸酯树脂 (CE)、聚碳酸酯 (PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚四氟乙烯 (PTFE)、硅橡胶等。以下将分别介绍一些典型的 BN/聚合物复合材料。

2 BN/环氧树脂 (EP) 基导热复合材料

环氧树脂具有良好的机械、电气、粘接性、化学稳定性等性能, 其在粘合剂、电气绝缘材料等方面有着重要的应用。绝缘导热环氧树脂在电子元器件的灌封装材料、变压器的浇注体、线路板和覆铜板、集成电路的塑封材料等领域, 特别是高端电子行业中发挥着越来越重要的作用^[11]。

何兵兵等人^[12,13]研究了 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、BN、 SiO_2 和 AlN 填料的形态、粒径对环氧树脂灌封胶导热率的影响。用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂 (KH550) 对 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、BN、 SiO_2 和 AlN 填料进行表面改性后, 添加到液态环氧树脂中制备灌封胶, 比较研究了不同填料灌封胶的性能。结果表明: 层片状的 BN 添加到液态环氧树脂中后, 复合材料获得了较好的综合性能: 采用 $15 \mu\text{m}$ 的片状氮化硼, 在体积分数为总体系的 $35 \text{ vol}\%$ 时, 复合材料具有较高的热导率 [$2.12 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 为环氧树脂热导率的 10 倍]、较低的热膨胀系数 ($38.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和较低的介电常数 ($4.01, 1 \text{ MHz}$)。

牟其伍和任兵^[14]制备了超细氮化硼/环氧树脂复合材料, 当 BN 质量分数为 90% 时, EP/BN 复合材料的热导率达到 $1.2447 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 约为纯 EP 的 7 倍。但是, 作者并没有介绍所用超细氮化硼粉体的细度。

Teng 等人^[15]研究了氮化硼和多壁纳米碳管对环氧树脂复合材料导热性能的协同影响。他们纯氮气保护下采用 $1.0 \text{ wt}\%$ 锆酸酯偶联剂 FD-NZ97 在四氢呋喃中对氮化硼进行表面改性。添加 $30 \text{ vol}\%$ 改性 BN 和 $1 \text{ vol}\%$ 功能化多壁纳米碳管后, 复合材料的热导率提升 734% , 达到 $1.913 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 而纯环氧树脂仅为 $0.2267 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

高建等人^[16]研究了十八胺 (ODA) 改性的氮化硼纳米片对环氧树脂复合材料的断面形貌、玻璃化转变温度、热分解温度、热膨胀系数和导热系数的影响。结果表明: 与纯环氧树脂材料相比, 填充 BN-ODA 的环氧树脂复合材料玻璃化转变温度提高了 20°C 左右, 并且随着 BN-ODA 纳米片含量的增加, 玻璃化转变温度先升高后降低。当 BN-ODA 含量为 7% 时, 材料的玻璃化转变温度和热分解温度最高, 耐热性能也明显提高; BN-ODA/EP 复合材料的初始模量比纯 EP 材料的初始模量提高 900 MPa 。当 BN-ODA 含量为 10% 时, 材料热导率从纯 EP 的 $0.139 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 提高到 $0.23 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 增加了 65% , 同时热阻率从纯 EP 的 $17.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 下降到 $5.70 \times 10^{-3} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 。

Kim 等人^[17]分别用 3-环氧丙基三甲氧基硅烷 (KBM-403) 和 3-氯丙基三甲氧基硅烷 (KBM-703) 处理己经功能化的 BN 表面, 采用溶液浇注法制备了不同含量 ($50 \text{ wt}\%$ 、 $60 \text{ wt}\%$ 、 $70 \text{ wt}\%$) 和不同粒度 ($\sim 1 \mu\text{m}$ 、 $8 \mu\text{m}$ 、 $12 \mu\text{m}$) 氮化硼填料的端环氧基二甲氧基醚复合材料薄膜。所获得最好热导率结果是添加经过 KBM-403 处理的 $12 \mu\text{m}$ 、 $70 \text{ wt}\%$ BN 的环氧树脂复合材料, 达到 $4.11 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 比纯基体提高了 20.5 倍。根据界面热阻理论, 这一热导率的提高是因为大尺寸填料粒子之间导热网络最多, 界面热阻最小。同时硅烷预处理可以提高 BN 在树脂基体中的分散性和湿润性, 有利于界面热阻的降低和热导率的提高。导热填料越多, 复合材料的热导率就越高。

Donnay 等人^[18]研究了环氧树脂/氮化硼复合材料的热导率和介电性能, 研究采用三甲氧基甲硅烷作为偶联剂对氮化硼进行表面改性。结果表明, 添加 20 wt% 氮化硼可以使热导率提高 4 倍, 介电击穿强度提高 10%。

侯君等人^[19,20]介绍了氮化硼/环氧树脂导热复合材料的研究成果。该研究利用强酸弱化 B-N 键, 引入羟基, 然后接枝 3-氨丙基乙氧基硅烷 (APTES) 来对 BN 表面进行共价键修饰, 合成了硅烷化的 BN (APBN), 并采用溶液分散和浇注成型方法制备了 EP/APBN 复合材料。结果表明: APBN 在环氧树脂基体中具有良好的分散性和相容性。复合材料的导热率随着 BN 含量的增加而增加, 达到一定含量后增速变快。当 APBN 填充量为 30 wt% 时, 其导热率达到 $1.178 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 是纯环氧树脂的 6.14 倍, 而相同含量下 EP/BN 复合材料的导热率仅为 $1.037 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。复合材料的热稳定性、模量、玻璃化转变温度都随着 APBN 含量的增加而提高, 同时, 复合材料还具有良好的电绝缘性能。但是, 复合材料的拉伸强度有所下降。

马振宁等人^[21]制备了氮化硼/环氧树脂绝缘导热材料。当粒度为 $20 \mu\text{m}$ 的 BN 填充量为 30% 时, 复合材料的热导率在 25°C 时达到了 $0.92 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 抗拉强度为 15.5 MPa。随着 BN 填充量的增加, 复合材料的热导率逐渐增加, 但抗拉强度逐渐降低。随着添加 BN 粒径的增大, 复合材料的热导率会增大, 而抗拉强度却会减小。

3 BN/酚醛树脂 (PF) 复合材料

酚醛树脂复合材料具有力学强度高、耐热性好、电绝缘性优和尺寸稳定性良好, 优异的阻燃性、耐烧蚀性和低发烟率以及价格低廉等优点, 成为当今社会应用最广泛的热固性塑料材料。在电子工业领域主要用于集成电路芯片制造、平板显示器 (Flat Panel Display, FPD) 和印刷电路 (Printed Circuit Board, PCB) 等领域。

李春华等人^[22]在酚醛树脂的聚合反应过程中加入用硅烷偶联剂 KH550 进行表面处理的氮化硼, 制备了一种新型的有机/无机 BN 杂化环保型 PF 复合材料。研究表明: 杂化树脂的活化能和频率因子分别为 126.1 kJ/mol 和 $1.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (Kissinger 法), 反应级数为 0.929 (Crane 法); 经偶联剂处理的 BN 粒子在 PF 中的分散性较好, BN 杂化 PF 的耐热性略有提高; 采用玻璃纤维增强杂化树脂制备 BN 杂化 PF 复合材料, 力学强度和电性能明显提高, 拉伸强度由 476.6 MPa 提高到 610.5 MPa, 表面电阻率由 $2.88 \times 10^{12} \Omega$ 增加到 $1.92 \times 10^{15} \Omega$ 。

Li 等人^[23]研究了导热 BN/酚醛清漆树脂复合材料, 他们用硅烷偶联剂 KH550 对氮化硼表面进行了处理。处理过程为: 按照氮化硼量 10% 的比例加入 KH550 到 10 倍于氮化硼的 90% 乙醇溶液中混合, 在 60°C 以下搅拌 4 h, 用去离子水多次洗涤, 随后在 70°C 干燥 24 h。作者研究了 BN 加入量、颗粒尺寸以及两种尺寸粉体混合加入对复合材料性能的影响, 结果说明: 随着 BN 含量增加, 热导率升高; 在相同添加量的情况下, 添加大颗粒 BN 的复合材料显示出较高的热导率; $0.5 \mu\text{m}$ 粒径和 $15 \mu\text{m}$ 粒径的 BN 按照 2:1 比例结合获得了最高的热导率。

4 BN/聚乙烯 (PE) 复合材料

聚乙烯 (PE) 综合性能好、价格低廉, 是我国产量和用量最多, 应用最广的合成树脂。它的热导率在通用塑料中相对较高, 约为 $0.33 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 是一种理想的导热聚合物基体材料。近年来, 以低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 以及高密度聚乙烯 (HDPE) 等作为导热基材已得到了广泛的研究。

周文英等人^[24]用粉末混合法制备了氮化硼增强高密聚乙烯塑料,研究了材料内部填料分散状态、填料含量、基体粒径和温度对热导率的影响。结果表明,材料中填料粒子围绕在聚乙烯粒子周围,形成了特殊的网状导热通路;增大填料用量和基体粒径,热导率升高;填料体积用量为30%时,体系热导率达 $0.96 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,是基体热导率的3倍多。

Zhou 等人^[25]比较研究了熔融法和粉末热压法制备 HDPE/氮化硼复合材料的形貌与热导率,结果表明,粉末热压法制备的复合材料中氮化硼粒子环绕在 HDPE 周围,大部分相邻的氮化硼粒子能够互相接触形成导热通路;而熔融法制备的复合材料中,氮化硼粒子均匀分散在 HDPE 中,粒子几乎完全被 HDPE 所包覆。在相同 BN 含量下,HDPE 颗粒尺寸对热导率也有影响,复合材料采用较大的 HDPE 颗粒时热导率较高。BN 颗粒与氧化铝短纤维按照 5:1 比例结合比单独加入 BN 颗粒做填料的复合材料具有更高的热导率。

Kim 等人^[26]研究了用于太阳能电池背板的 AlN/BN/聚氟乙烯 (PVDF) 复合材料力学和热学性能。他们用硅烷偶联剂对氮化铝和氮化硼进行表面改性,添加 70 wt% AlN/BN (2:8) 的复合材料显示出最高为 $5.85 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 的热导率,是基体材料的 31 倍。储能模量几乎可以与提高 PVDF 硬度的聚对苯二甲酸乙二醇酯 [Polyethylene Terephthalate, PET] 相媲美,而且在水溶胀并干燥后力学和热学性能没有衰减。复合材料能够满足单层结构太阳能电池背板力学、热学和长期稳定性要求。

Ren 等人^[27]研究了压缩模塑技术对超高分子量聚乙烯/BN 和超高分子量聚乙烯/(BN+MWCNT) 复合材料热导率的影响。结果表明:通过冷压烧结后可以形成完整的热传导网络;不过这些网络可能在中高压或高温下被破坏。尽管通过高温或高压处理可以有效地提高超高分子量聚乙烯 (Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) 的结晶度和晶体尺寸,但是由于填料与聚合物间的界面取代了填料之间的界面,复合材料的热导率会急剧降低。1D-MWCNT 容易用 2D-BNs 缠绕,即使在高温或高压下也可形成 MWCNT-BN 网络,获得近乎恒定的热导率。添加 50% (BNs + MWCNT)混合填料后,复合材料的热导率达到 $1.794 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。另外,填料的分散对复合材料热稳定性也有很大影响。

Zhang 等人^[28]在自主设计的多级拉伸挤出设备中添加不同个数的分割叠加单元 (Multiplying Element, LME),制备出了 HDPE/BN 导热复合材料。结果表明,在 BN 填充质量分数为 30% 时,与未添加 LME 的对照组相比,添加 8 个 LME 制备得到的复合材料热导率从 $0.99 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 提高到 $1.22 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,同时力学性能也有一定程度提高。这是因为在分割叠加单元强的拉伸剪切作用下,BN 在基体中的分散更好且形成了更多的“填料-晶区-填料”导热通道。

Jung 等人^[29]制备了分散微纳米 BN 的 HDPE 复合材料。在与 HDPE 混合以前,纳米 BN 粉用球磨工艺进行加工。为了提高纳米 BN 的分散性,纳米颗粒用溶解在环己烷溶剂中的低密度聚乙烯 (LDPE) 进行处理。微米 BN 的平均尺寸约为 $10 \mu\text{m}$,LDPE 涂覆的纳米 BN 尺寸约为 100 nm 。含有 20 wt% 纳米 BN 的 HDPE 显示出最低的熔化焓和最高的热导率特性。这种聚合物纳米复合材料可用作要求轻质而且能经受极端外部环境的人造卫星中子屏蔽材料。

Shin 等人^[30]研究了用于辐射防护的含硼聚乙烯复合材料,比较了分别用 BN 和 B_4C 作填料的复合材料性能。他们用有机硅烷对 BN 进行表面改性,用传统的熔融挤出工艺制备了高密度聚乙烯复合材料。研究表明,BN 硅烷功能化极大地促进了聚合物与填料之间的界面结合。与 HDPE/BN 和 HDPE/ B_4C 复合材料比较,BN 表面改性的 HDPE/mBN 复合材料显示出较好的颗粒分散状态、高的拉伸模量和热导率以及中子屏蔽性质。

Irim 等人^[31]研究了 BN/ Gd_2O_3 /HDPE 纳米复合材料的物理、机械和中子屏蔽性能。随着填料含量的增加,尽管中子吸收曲线有波动,中子和伽玛流的吸收是增加的。BN 和 Gd_2O_3 纳米颗粒的添

加对三元屏蔽的中子和伽玛衰减特性 (Σ , cm^{-1} 和 μ/ρ , cm^{-2}/g) 有很大影响, 对中子和伽玛辐射的屏蔽功能上分别有 200%~280% 和 14%~52% 的增强。

5 BN/聚丙烯复合材料

聚丙烯 (PP) 是一种应用广泛的热塑性树脂, 但是热导率较低, 限制了其在电子封装、化工热交换设备等领域的应用。

Chen 等人^[32]研究了聚多巴胺功能化氮化硼为填料的聚丙烯复合材料导热性能。在添加多巴胺和三羟甲基氨基甲烷酸盐 (tris-HCl) 前, BN 在去离子水中超声分散 30 min, 用 NaOH 溶液调节 pH 到 8.5, 搅拌 6 h 后, 用其离子水洗涤 10 次, 40°C 真空干燥, 得到表面改性的 BN。将改性的 BN 添加到聚丙烯中制备的复合材料相对于未表面处理的 BN 在相同添加量的情况下, 热导率高得多。而含有部分顺丁烯二酸酐嫁接的聚丙烯则性能更好。这是因为聚多巴胺的邻苯二酚和氨基能够与顺丁烯二酸酐嫁接的聚丙烯形成化学键合, 极大地促进了填料与基体的相容性, 有利于开发较多的热通道。

Cheewawuttipong 等人^[33]研究了两种颗粒尺寸氮化硼作为填料、两种粘度 PP 作为基体的复合材料热性能。热导率、储能模量与损耗模量随着 BN 含量的增加而增加, 大颗粒尺寸的 BN 有利于提高导热性, 而 PP/BN 复合材料的熔融温度和结晶温度也高于纯 PP, 小颗粒 BN 对 PP 结晶的影响稍强于大颗粒的 BN。他们的研究发现: 大颗粒 BN 增强了 PP/BN 复合材料的热性能。

6 BN/有机硅树脂复合材料

导热硅橡胶主要用于电子、电器、仪表等行业的弹性粘接、散热、绝缘及密封等。作为绝缘和减震性能优异的硅橡胶基体而言, 其热导率仅为 $0.20 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 左右。但是, 在硅橡胶基体中加入高性能导热填料后, 其导热性能却可以得到 10 倍乃至几十倍的提高^[34]。

氮化硼/聚二甲基硅氧烷可用作嵌入式 LED 柔性高热界面散热材料, 氮化硼粒径对聚二甲基硅氧烷导热性能有较明显影响, 添加体积分数为 0.15% 的 $45 \mu\text{m}$ 粒径氮化硼的聚二甲基硅氧烷复合材料热导率最高值达 $0.518 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。粒子粒径过小, 与基体界面间的热阻大, 不利于提高体系热导率。因此, 较大粒径导热粒子有利于在基体中构建稠密而稳定的导热网络, 提高材料热导率^[35]。

涂春潮等人^[36]以甲基乙烯基硅橡胶 (MVQ) 为主体材料, 用氮化硼填充 MVQ 制备导热橡胶, 研究了氮化硼用量、粒径等对 MVQ 导热性能、物理性能和工艺性能的影响。结果表明, 随着氮化硼用量的增大, MVQ 热导率增大而工艺性能变差; 氮化硼最大适宜用量为 MVQ 的 1.5 倍。小粒径氮化硼填充 MVQ 物理性能较好, 工艺性能稍差。氮化硼用量小于 MVQ 的 0.7 倍时, 粒径为 $20 \mu\text{m}$ 的氮化硼填充 MVQ 导热性能较好; 氮化硼用量为 MVQ 的 0.7 倍~1.8 倍时, 粒径为 $6 \mu\text{m}$ 的氮化硼填充 MVQ 导热性能较好。不同粒径氮化硼按适当比例配合填充 MVQ 的导热性能优于单一粒径氮化硼填充 MVQ, 且物理性能改善。

Zhou 等人^[37]研究了氮化硼增强硅橡胶的导热性。研究指出: 硅橡胶的热导率在氮化硼添加量为 0 vol%~60 vol% 的范围内单调增加。但是, 在高添加量的情况下材料的机械性能和加工性衰减, 比较合适的添加量为 40 vol%。氮化硼的颗粒尺寸对热导率也有影响, 在相同添加量情况下, 添加大颗粒氮化硼的复合材料显示出高的热导率, 不过大颗粒氮化硼损害了机械性能。添加混合尺寸的氮化硼比单一尺寸的效果好。

Kim 等人^[38]制备了通过环氧树脂润湿方法表面改性氮化硼热传导复合材料。他们首先将 BN 颗粒悬浮在 120°C 的 5M NaOH 溶液中 24 h 以达到 BN 颗粒表面的羟基化。上述处理以后, 用去离子

水冲洗至中性, 随后在 80°C 干燥 5 h, 冷却备用。随后用三甲氧基甲硅烷固化处理, 其用量是 BN 重量的 3%~5%, 甲基三甲氧基硅烷加到去离子水中 50°C 搅拌 30 min, 达到水解。碱处理过的 BN 粉加入到上述溶液中 70°C 搅拌 1 h, 冲洗、过滤 3 次, 80°C 真空干燥 5 h 除去溶剂。涂层溶液的加入量为 BN 粉体重量的 0.05%~10%, 过少则包裹不充分、不均匀, 大于 10% 则可能有增强耐热性, 而降低热导率。对于氮化硼/环氧处理的二甲基硅氧烷复合材料, 环氧树脂的添加量为 30 wt% 时热导率最高。

Ahn 等人^[39]制备了表面处理 BN 的端环氧基聚二甲基硅氧烷 (ETDS) 复合材料, 所用粉状 BN 的粒径为 250 μm , 表面改性 BN/ETDS 复合材料的热导率由 $0.2 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 提高到了 $3.1 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

Kemaloglu 等人^[40]研究了微米和纳米氮化硼加入量对导热硅橡胶性质的影响, 复合材料的拉伸强度随 BN 添加量的增加而降低, 暗示着硅烷和 BN 之间的界面结合较差。纳米 BN 添加对模量、拉伸强度和热膨胀系数有显著影响, 但是对热导率的贡献不如预期。研究发现, 填料的纵横比对实现高热导率很关键, 添加纵横比为 20 的片状氮化硼可以获得最高的热导率。

7 BN/氰酸酯树脂复合材料

氰酸酯树脂 (CE) 是目前树脂基复合材料研究领域的重点和热点基体材料之一。CE 树脂单体的化学特性与固化树脂结构/性能关系的独特性赋予其优异的力学性能、耐化学性能、热稳定性及良好的介电性能, 在树脂基复合材料、胶黏剂、电子封装、绝缘功能材料等领域具有独特的应用潜力。

赵春宝等人^[41]采用硅烷偶联剂 KH550 对氮化硼粉末进行了表面改性, 制备了氰酸酯树脂/氮化硼导热复合材料。研究表明: 改性后的氮化硼对氰酸酯树脂固化反应具有一定促进作用。氮化硼的加入能有效改善氰酸酯复合材料的导热性能。当复合体系中氮化硼的体积分数达到 23.6% 时, 复合材料的导热系数为 $1.33 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 为纯树脂材料的 4.6 倍。随着复合体系中氮化硼含量的增加, 复合材料的体积电阻率呈下降趋势, 而介电常数则有所增大。但是, 当氮化硼的体积分数达到 23.6% 时, 复合材料仍能保持良好的电绝缘性能。

安群力^[42]以 EP 改性 CE 树脂为基体, 加入用 KH550 表面处理的 BN 粉体, 制备了 CE/玻璃布/BN 复合材料, 研究了 BN 粒子对 CE 体系反应性、力学性能及耐热性能的影响。结果说明: 经 KH550 处理的 BN 粒子使 CE/EP 体系反应活性略有提高, 可以明显提高复合材料的弯曲强度和层间剪切强度, 在其含量为 8% 时, 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度达到最大值。另外, 复合材料的起始热分解温度都较未填充体系有所提高, 耐热指数和热稳定性相应提高。

Zhang 等人^[43]采用枝接聚芳基酰胺表面功能化 BN 颗粒, 制备了 BN 为填料的氰酸酯树脂 (BN-HBP/CE) 复合材料。研究结果说明: 添加 32 wt% BN 的 BN-HBP/CE 复合材料显示出高的玻璃化温度 (283°C)、低的介电常数 (3.29, 1 MHz) 和较为理想的热导率 [$0.97 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$]。此外, 这些新材料在 5% 重量损失时对应着高的分解温度 (407°C) 和低的固化收缩 (0.64%)。添加量 38 wt% BN 的样品, BN-HBP/CE 复合材料热导率达到 $1.27 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

8 BN/聚酰亚胺(PI)复合材料

聚酰亚胺具有优异的热性能、电绝缘性、力学性能及较低的介电性, 被广泛应用于微电子包装和航空航天等领域。

杨娜等人^[44]对微米氮化硼表面和纳米金刚石 (Nano-Diamond, ND) 进行了表面改性, 分别接枝上聚芳酰胺和 4,4'-二氨基二苯醚, 制备了聚酰亚胺基复合材料 (PI/BN+ND)。BN+ND 混杂填料与单

一填料相比更利于改善聚酰亚胺的导热性能。当无机填料质量分数为 30%、且 BN 和 ND 质量比为 9:1 时, 复合材料的热导率为 $0.596 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 是纯 PI 的 3.5 倍, 且复合材料仍具有较好的热稳定性和电绝缘性, 满足使用要求。

He 等人^[45]介绍了用氧化石墨烯和六方氮化硼作为填料的、具有优异热学和电绝缘性聚酰亚胺复合材料薄膜。添加 1 wt% 石墨烯和 20 wt% BN 的复合材料薄膜最大热导率达到 $11.203 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 是纯 PI 薄膜的近 50 倍。PI 复合材料薄膜也显示出良好的热机械性能和热稳定性并保持良好的电绝缘性、介电常数和介电损耗。

Guo 等人^[46]通过 4,4-(六氟异丙基) 二苯酚 (6FDA)、1,3,4-三苯基二醚二矿 (APB) 和 1,3-双(3-氨基丙基) 四甲基二硅氧烷 (GAPD) 缩聚反应制备了含氟聚酰亚胺, 用 KH550 和氨基丙基异丁基多面体齐聚物硅氧烷 (NH_2 -POSS) 功能化处理氮化硼 (f-BN) 作为填料, 制备了具有低介电常数的 f-BN/PI 复合材料。 NH_2 -POSS 被成功地嫁接到了 BN 的表面。相对于 BN/PI, f-BN/PI 复合材料都显示出良好的热导率和介电性质。相同添加量 (30 wt%) 的情况下, f-BN/PI 复合材料的热导率、介电常数和介电损耗角正切分别为 $0.71 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 3.32 and 0.004, 而 BN/PI 复合材料则分别是 $0.69 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 3.77 和 0.007。进而, f-BN/PI 复合材料的热阻指数 (T_{HRI}) 和玻璃化转变温度 (T_g) 分别达到 280.2°C 和 251.7°C 。

9 BN/聚苯硫醚 (PPS) 复合材料

聚苯硫醚是高耐热、高刚性特种工程塑料, 具有耐高温、低热膨胀系数的特点, 特别能够满足电子元器件 ($25 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$) 的尺寸公差要求, 在电子电气等领域具有广阔的应用前景。近年来, 美国 Ticona 工程塑料公司、Cool 聚合物公司等均推出了系列导热聚苯硫醚。这些产品中加入高导热助剂, 导热效果是常规塑料制品的 10 倍 ~ 100 倍^[47]。

Gu 等^[48]采用机械球磨结合热压工艺制备了纳微米氮化硼 (mBN/nBN) 混合填料的聚苯硫醚高绝缘导热复合材料。随着纳微米氮化硼填料加入量的增加, 复合材料导热系数 k 、介电常数 ε 和介电损耗角正切 $\tan\delta$ 值以及热稳定性都得到了改善。填充 60 wt% mBN/nBN (质量分数 2:1) 复合材料的 k 值由 PPS 的 $0.286 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 提高到 $2.638 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。适量的 mBN/nBN 缓和填料对 PPS 基体起到了非均匀成核作用。Agari 模型拟合揭示了 mBN/nBN 混合填料能够比较容易形成导热通道或网络。响应的 ε 值和 $\tan\delta$ 值仍分别保持在 3.96 和 0.022 这样相对低的水平。热阻抗系数 (T_{HRI}) 不高于 277.8°C 。

Ryu 等人^[49]通过简单的溶胶-凝胶工艺将三乙基硅氧烷在羟基化处理的 BN 表面附着, 用双挤出机熔混工艺将改性的 BN 置于 PPS 基体中制备复合材料。添加 60 wt% Si 表面改性 BN 的 PPS 复合材料最大热导率值达到 $3.09 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。由于界面粘附性和 BN 与 PPS 之间相互作用的改善, 复合材料的蓄能模量也得到了提升。

10 其他 BN/聚合物基复合材料

聚砜 (PSF) 是一种特种工程塑料, 其特点是刚性大、强度高, 耐热耐寒性和耐老化性好, 可在 $-100^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ 长期使用。李明等人^[50]以聚砜为基体, 以具有二维结构的六方片状氮化硼和一维结构的碳化硅晶须二元复配填料为导热填料, 使用双辊开炼机在高温熔融共混, 模压成型制得绝缘导热复合材料。结果表明, 不同形状的导热填料均匀分散在聚合物基体中, 相互搭接形成导热网络, 合适配比的二元复配填料对复合材料热导率的提高具有协同效应。随着二元复配填料用量的增加,

复合材料热导率升高,表面电阻率和体积电阻率却有所下降。当BN与SiCw质量比为8/2,复配填料质量分数为50%时,BN/SiCw/聚矾复合材料的热导率达到 $2.728 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,表面电阻率和体积电阻率为 $5.21 \times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $7.86 \times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 。

聚四氟乙烯 (PTFE) 也是一种特殊的工程塑料,具有优良的物理和化学性能,能耐“王水”,俗称“塑料王”^[51]。Pan等人^[52]用硅偶联剂表面改性处理BN,制备了氮化硼/聚四氟乙烯复合材料。他们认为KH550作为硅烷偶联剂,不仅能与PTFE的分子链形成物理纠缠,而且KH550胺基能与PTFE基体中F原子形成弱氢键。通过表面处理后的BN颗粒显示出亲水性的减弱,降低面内取向度,并且促进了截面附着性。相对于未处理的BN,经过表面处理后BN-KH550/PTFE复合材料具有较高的热导率和较好的介电性能,30 vol% BN-KH550/PTFE复合材料的热导率为 $0.722 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,最初衰减温度为 527°C ,介电常数为2.72,介电损耗角正切在 10^6 Hz 时为0.0073,可用作高性能电子封装材料。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 兼具良好的强度与韧性,并具有易于加工成型和价格低的优点,在家电外壳、汽车零件的制造中得到广泛应用。李国华等人^[53]研究了ABS/六方氮化硼复合材料,结果表明,h-BN在ABS基体中发生了取向,当h-BN质量分数为20%时,复合材料的热导率由 $0.176 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 提高到 $0.404 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,增加了129.6%,拉伸强度由35.26 MPa提高到38.45 MPa。随着BN含量的增加,ABS/BN复合材料的模量、 T_g 值、热稳定性均有所提高,并且保持了优异的电绝缘性。

Zhan等人^[54]通过磁力取向和共改性提高了六方氮化硼/聚芳醚腈 (PEN) 复合材料的介电性能和热导率。将氧化铁附着在BN的表面以赋予其磁性功能,在复合材料制备过程中通过磁场实现BN的定向。通过多巴胺和第二功能性单体 (KH550) 进一步改性。研究发现:添加30 wt% 改性BN,复合材料的介电常数由3.2提高到16.4,增加了413%,仍保持低的介电损耗。热导率增强到 $0.662 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,提高140%。另外,添加30 wt% 纳米填料,BN/PEN复合材料保持很高的机械性能和热稳定性。因此,具有高机械强度和热稳定性的绝缘导热复合材料在储能装备中有很大的优点。

Madakbas等人^[55]制备并研究了聚丙烯腈/氮化硼 (PAN/BN) 复合材料的热性能。玻璃转化温度和残炭率 (Char Yields) 随着BN含量增加而增加,PAN复合材料的阻燃性和氧指数 (OI) 值分别达到了27%和18%。

李明辉等人^[56]分别采用 Al_2O_3 、AlN、BN和SiC填充聚酰胺 (PA),利用双螺杆挤出机制备出PA6基绝缘导热复合材料,研究填料种类及含量对复合材料导热性能、电绝缘性能、力学性能及热变形温度的影响。结果表明:填料含量相同时,导热性能无显著差异;填料含量较高时,AlN使复合材料的拉伸强度明显提高,而BN能够显著提高复合材料的热变形温度。刘涛等人^[57]采用熔融挤出法制备了PA66/BN导热复合材料,通过导热性能测试、力学性能测试、耐热性能测试和DSC等方法研究了BN含量对PA66/BN复合材料综合性能的影响。结果表明:在实验范围内,当BN体积分数达到24.8%时,PA66/BN复合材料热导率为 $0.751 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,约为纯PA66的2.2倍。随BN含量增加,PA66/BN复合材料刚性增加,其热形变温度大幅度提高。

11 结束语

国内外的研究成果说明,对于BN/聚合物复合材料,BN颗粒表面处理后会显著提高复合材料的绝缘导热性能。BN颗粒的表面处理是必不可少的工艺。超细BN粉体 (例如纳米粉体) 经过表面处理后也能够大大提高复合材料的绝缘导热性能。更多的研究表明,大颗粒BN粉体乃至混合尺寸的粉体更有利于复合材料热学和介电性能的提高。作为绝缘导热BN/聚合物基复合材料的BN粉体本

身, 应向着超细、大晶粒(晶须)和大颗粒的方向发展, 而 BN 颗粒表面处理工艺研究也是非常重要的。相信随着研究工作的深入, 适合于 5G 技术发展的高导热高绝缘性的 BN/聚合物基复合材料将会不断涌现。

参考文献

- [1] 寇雨佳, 周文英, 龚莹, 等. 高绝缘导热 BN/聚合物复合材料研究进展[J]. 绝缘材料, 2017, 50 (8): 41-45.
- [2] 李名英, 周曦亚, 王达, 等. 聚合物基绝缘导热复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27 (1): 80-83.
- [3] 周文英, 齐暑华, 武鹏, 等. 导热塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2004, 32 (12): 62-65.
- [4] 秦丽丽, 王占, 侯君, 等. 氮化硼填充绝缘导热复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29 (9): 175-178.
- [5] 蒋顶军, 熊武明. LED 用导热工程塑料进展[J]. 国外塑料, 2012, 30 (12): 34-37.
- [6] 康永, 罗红, 侯晓辉. 功能性导热聚合物的性能研究进展[J]. 化学工业, 2011, 29 (12): 42-45.
- [7] 王子君, 周文英, 睢雪珍, 等. 导热橡胶复合材料研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (8): 505-510.
- [8] 张宁. 导热塑料的研究现状[J]. 广东化工, 2015, 42 (21): 114-115.
- [9] RAMAN C, MENEGHETTI P. Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds [J]. *Plastics Additives & Compounding*, 2008, 10 (3): 26-31.
- [10] 柳凤琦, 冯坚, 姜勇刚, 等. 氮化硼气凝胶的制备及其应用进展[J]. 无机材料学报, 2020. DOI: 10.15541/jim20190628.
- [11] 胡慧慧, 李凡, 李立群. 环氧树脂基绝缘导热复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2011, 44 (5): 27-30.
- [12] 何兵兵, 傅仁利, 江利, 等. 无机填料粒子的几何特征对环氧树脂灌封胶导热性能的影响 [J]. 中国胶粘剂, 2010, 19 (7): 20-24.
- [13] 何兵兵, 傅仁利, 江利. 电子封装用液态环氧树脂中陶瓷填料的改性研究[J]. 塑料工业, 2011, 39 (5): 46-48.
- [14] 牟其伍, 任兵. 超细氮化硼/环氧树脂复合材料的制备和性能影响[J]. 化工新型材料, 2011, 39 (4): 131-133.
- [15] TENG CC, MA CCM, CHIOU KC, et al. Synergetic effect of hybrid boron nitride and multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126: 722-728.
- [16] 高建, 袁正凯, 虞锦洪, 等. 氮化硼纳米片/环氧树脂复合材料的制备与热性能研究[J]. 绝缘材料, 2014, 47 (2): 19-24.
- [17] KIM K, KIM M, HWANG Y, et al. Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (1): 2047-2056.
- [18] DONNAY M, TZAVALAS S, LOGAKIS E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 110: 152-158.
- [19] HOU J, LI GH, YANG N, et al. Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (83): 44282-44290.
- [20] 侯君. 氮化硼/环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 河北工业大学硕士学位论文, 2015.
- [21] 马振宁, 钟博, 王培侨, 等. 氮化硼/环氧树脂绝缘导热材料的制备及性能表征[J]. 材料导报, 2016, 30 (6): 65-69.
- [22] 李春华, 齐暑华, 莫军连. 氮化硼杂化环保型酚醛树脂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18 (7): 12-15.
- [23] LI SS, QI SH, LIU NL, et al. Study on thermal conductive BN/novolac resin composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 523 (1-2): 111-115.
- [24] 周文英, 齐暑华, 吴有明, 等. BN/HDPE 导热塑料的热导率[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (2): 83-85.

- [25] ZHOU WY, QI SH, AN QL, et al. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42 (10): 1863–1873.
- [26] KIM K, YOO M, AHN K, et al. Thermal and mechanical properties of AlN/BN-filled PVDF composite for solar cell backsheet application [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (1): 179–187.
- [27] REN PG, HOU SY, REN F, et al. The influence of compression molding techniques on thermal conductivity of UHMWPE/BN and UHMWPE/(BN + MWCNT) hybrid composites with segregated structure [J]. *Composites Part A*, 2016, 90: 13–21.
- [28] ZHANG XL, SHEN LY, WU H, et al. Enhanced thermally conductivity and mechanical properties of polyethylene (PE)/boron nitride (BN) composites through multistage stretching extrusion [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 89: 24–28.
- [29] JUNG J, KIM J, UHM YR, et al. Preparations and thermal properties of micro- and nano-BN dispersed HDPE composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 499 (1–2): 8–14.
- [30] SHIN JW, LEE JW, YU S, et al. Polyethylene/boron-containing composites for radiation shielding [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 585 (2): 5–9.
- [31] IRIM SG, WIS AA, KESKIN MA, et al. Physical, mechanical and neutron shielding properties of h-BN/Gd₂O₃/HDPE ternary nanocomposites [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144: 434–443.
- [32] CHEN L, XU HF, HE SJ, et al. Thermal conductivity performance of polypropylene composites filled with polydopamine-functionalized hexagonal boron nitride [J]. *Plos One*, 2017, 12 (1): 1–16.
- [33] CHEEWAWUTTIPONG W, FUOKA D, TANOUE S. Thermal and mechanical properties of polypropylene/boron nitride composites [C] // 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Thailand, Ubon Ratchathani: 2013, 34: 808 – 817.
- [34] 杜茂平, 魏伯荣. 导热硅橡胶的研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2007, 36 (1): 48–52.
- [35] YU JH., CENNINI G. Improving thermal conductivity of polymer composites in embedded LEDs systems [J]. *Microelectronics Journal*, 2014, 45 (12): 1829–1833.
- [36] 涂春潮, 齐暑华, 周文英, 等. 氮化硼填充 MVQ 制备导热橡胶的研究[J]. *橡胶工业*, 2007, 54 (2): 93–95.
- [37] ZHOU WY, QI SH, ZHAO HZ, et al. Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle [J]. *Polymer Composites*, 2007, 28 (1): 23–28.
- [38] 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.
- [39] AHN K, KIM K, KIM J. Fabrication of surface-treated BN/ETDS composites for enhanced thermal and mechanical properties [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (8): 9488–9495.
- [40] KEMALOGLU S, OZKOC G, AYTAC A. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 499 (1): 40–47.
- [41] 赵春宝, 苏磊, 徐随春, 等. KH550 改性氮化硼 / 氰酸酯树脂导热复合材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42 (2): 119–121.
- [42] 安群力. 氮化硼粒子增强氰酸酯树脂基复合材料的研究[J]. *中国塑料*, 2012, 26 (9): 43–46.
- [43] ZHANG XY, WANG F, ZHU YP, et al. Cyanate ester composites containing surface functionalized BN particles with grafted hyperpolyarylamide exhibiting desirable thermal conductivities and a low dielectric constant [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(62): 36424–36433.
- [44] 杨娜, 王农跃, 姚艳梅, 等. 氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33 (1): 153–157.
- [45] HE XH, WANG YC. Highly thermally conductive polyimide composite films with excellent thermal and electrical insulating properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (5): 1925–1933.
- [46] GUO YQ, LYU ZY, YANG XT, et al. Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites [J]. *Composites B*, 2019, 164: 732–739.
- [47] 左建, 刘运春, 叶华, 等. 绝缘导热热塑性树脂基复合材料的研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2008, 37 (4): 27–31.
- [48] GU JW, GUO YQ, YANG XT, et al. Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers [J]. *Composites A*, 2017, 95: 267–273.

- [49] RYU S, KIM K, Kim J. Silane surface modification of boron nitride for high thermal conductivity with polyphenylene sulfide via melt mixing method [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28 (11): 1489–1494.
- [50] 李明, 张凯, 杨文彬, 等. h-BN/SiCw/聚砜绝缘导热复合材料的协同导热效应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31 (1): 73–77.
- [51] 王亮亮, 陶国良. 高导热聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. *中国塑料*, 2004, 18 (4): 26–28.
- [52] PAN C, KOU KC, JIA Q, et al. Improved thermal conductivity and dielectric properties of hBN/PTFE composites via surface treatment by silane coupling agent [J]. *Composites Part B*, 2017, 111: 83–90.
- [53] 李国华, 邢荣芬, 耿佩佩, 等. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物/六方氮化硼复合材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32 (7): 131–135.
- [54] ZHAN YQ, LONG ZH, WAN XY, et al. Enhanced dielectric permittivity and thermal conductivity of hexagonal boron nitride/poly(arylene ether nitrile) composites through magnetic alignment and mussel inspired co-modification [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (15): 12109–12119.
- [55] MADAKBAS S, CAKMAKCI E, KAHRAMAN MV. Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 552: 1–4.
- [56] 李明辉, 高智芳, 罗红林, 等. 填充型尼龙 6 绝缘导热复合材料的性能及制备[J]. *塑料*, 2013, 40 (1): 1–3.
- [57] 刘涛, 余雪江, 芦艾, 等. BN/PA66 导热复合材料制备与研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40 (6): 145–147.

※ ※



张振昊, 汉族, 2012 年毕业于德国卡尔斯鲁厄理工学院, 获博士学位, 主要从事无机非金属材料及其在晶体硅和薄膜光伏领域的应用研究。现为山东省泰山产业领军人才、莱芜市赢牟产业领军人才。发表 SCI 收录论文 9 篇, 获得山东省科技进步三等奖 1 项、莱芜市科技进步一等奖 1 项。



张玉军, 汉族, 山东大学材料科学与工程学院教授, 主要从事碳化硼、碳化硅、氮化硼、硼化物等高技术陶瓷材料研究。现为享受国务院特殊津贴专家、山东省泰山产业领军人才、山东省有突出贡献的中年专家; 担任中国硅酸盐学会特陶分会理事、全国工业陶瓷标准化技术委员会委员等职务。发表 SCI 收录论文 100 余篇, 获国家技术发明二等奖 1 项、省部级科技进步奖 6 项, 获得国家授权发明专利 60 余项。