

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.011

热致型形状记忆聚芳醚酮基导热复合材料的制备及性能

王思桐^{1,2}, 李迎春^{1,2}, 杨帅^{1,2}, 刘佳颖^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 山西省聚酰胺材料技术创新中心, 太原 030051)

摘要: 聚芳醚酮(PAEK)作为特种工程塑料,易于改性和复合,是理想的高性能形状记忆基体。但PAEK的本征导热系数较低,难以同时满足可变形快速响应和散热一体化的要求。为了解决这一问题,需要对PAEK进行导热改性。选用六方氮化硼(h-BN)与羧基化碳纳米管(CNTs-COOH)制备导热复合填料,通过溶液共混法制备得到形状记忆性能良好的PAEK/BN-CNTs导热复合材料膜。结果表明,随着填料含量的增加,复合材料膜的平面热导率和形状固定率都呈现先升高后下降的趋势。在填料质量分数为15%时表现出最高的导热系数,平面热导率相比于PAEK基体提高了406%,形状固定率达到最高值99.7%。说明导热填料的添加有效改善了PAEK的导热性能和形状记忆性能。通过分步流延法将不同填料含量的复合材料膜组合在一起,实现了阶段性形状回复行为。随着填料含量的逐渐增加,复合材料膜的形状回复时间呈现先缩短后延长的趋势,与单一组分复合材料膜的形状回复过程一致。因此,可以通过组装不同填料含量的复合材料组分,实现阶段性形状回复行为的可操作性,具有阶段性响应和快速形状记忆行为的PAEK/BN-CNTs导热复合材料在智能设备中具有广泛的应用潜力。

关键词: 聚芳醚酮;导热复合材料;热致型形状记忆;氮化硼;羧基化碳纳米管

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0095-10

Preparation and performances of thermally-induced shape-memory poly (aryl ether ketone)-based thermally conductive composites

WANG Sitong^{1,2}, LI Yingchun^{1,2}, YANG Shuai^{1,2}, LIU Jiaying^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly (aryl ether ketone)(PAEK) is a special engineering plastic with favorable modification and compounding characteristics and is an ideal high-performance shape memory matrix. Nevertheless, PAEK possesses low intrinsic thermal conductivity, which fails to satisfy the integrated demands of rapid deformable response and heat dissipation. Thermal modification was conducted on PAEK to address this drawback. Hexagonal boron nitride (h-BN) and carboxylated carbon nanotubes (CNTs-COOH) were adopted to synthesize thermally conductive composite fillers. PAEK/BN-CNTs thermally conductive composite films with desirable shape memory performance were fabricated by the solution blending method. The results demonstrate that the in-plane thermal conductivity and shape fixation ratio of composite films rise first and then decline with the growing filler content. The maximum thermal conductivity is obtained when the mass fraction of the filler is 15%. The in-plane thermal conductivity increases by 406% in contrast with pure PAEK matrix, and the peak shape fixation ratio reaches 99.7%. Incorporation of thermal fillers effectively enhances the thermal conduction capacity and shape memory performance of PAEK. Composite films with varied filler contents were assembled via the step-by-step casting method, and staged shape recovery behavior is achieved. Shape recovery time of composite films decreases first and then lengthens subsequently as the filler content increases gradually. Such variation conforms to the shape recovery rule of single-component composite films. Accordingly, staged shape recovery can be controllably realized by assembling composite parts with different filler proportions. PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites with staged response and rapid shape memory capability hold great application prospects in intelligent devices.

Keywords: poly (aryl ether ketone); thermally conductive composites; thermally-induced shape-memory; boron nitride; carboxylated carbon nanotubes

通信作者: 李迎春, 博士, 教授, 主要从事塑料的功能化和高性能化研究

收稿日期: 2026-03-27

引用格式: 王思桐, 李迎春, 杨帅, 等. 热致型形状记忆聚芳醚酮基导热复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 95-104.

WANG Sitong, LI Yingchun, YANG Shuai, et al. Preparation and performances of thermally-induced shape-memory poly (aryl ether ketone)-based thermally conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 95-104.

热致型形状记忆聚合物(SMPs)是指聚合物需要在温度达到玻璃化转变温度(T_g)以上,在外部应力下被拉伸或弯曲而产生形变和回复的聚合物,因其相对简单的机制和成熟的生产方式而研究甚广^[1-3]。这些热致型SMPs具有可控变形温度、耐疲劳和易于制备等特性,被广泛应用于可变形散热基板、快速响应和散热一体化的智能管理器件、智能封装等领域^[4]。

然而,低热导率会直接影响热致型SMPs的热响应回复时间和启动速率。这种热导率的缺陷限制了SMPs的应用。因此,提高热致型SMPs的热导率是关键,最有效且最简单的方法是掺入一些高热导率的填料^[5],通过复合改性和结构调控制备兼具优异导热性能和形状记忆性能的复合材料,可以应用于复杂智能设备的执行场景。

聚芳醚酮(PAEK)的热稳定性好,通过分子链结构设计可在高温环境下仍保持其优异的形状记忆性能^[6]。其次,PAEK具有良好的力学性能,在反复形变过程中结构不易被破坏,形状固定性和回复性好^[7]。同时,PAEK作为特种工程塑料,易于改性和复合,是理想的高性能形状记忆基体。然而,其固有的低热导率,约 $0.25\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,严重制约了其在高效热管理场景下的应用潜力。因此对PAEK进行导热改性,在保持其综合优异性能的基础上,提升其热导率,已成为推动PAEK向高功率、高集成度、高可靠性应用领域升级的关键技术瓶颈和迫切需求。构建以PAEK为基体的填充型导热复合材料是提升其热导率的主要途径^[8]。目前对PAEK基导热复合材料的研究较少,并且集中在将基体材料与单一导热填料进行单纯的物理共混,未能考虑填料含量对基体材料性能的影响、填料与基体间的界面差异以及填料在基体中三维导热网络的构筑^[8-10],因此在低填料含量下提升PAEK基体材料的导热性能以及如何构筑三维导热通路网络,是本文主要研究方向。

填充型导热复合材料是当前研究和应用最为广泛的一类导热高分子材料。它是以低导热率的聚合物为连续相(基体),将具有高热导率的微纳米填料作为分散相引入其中,利用填料在基体内构建导热通路或三维导热网络,从而实现复合材料宏观热导率显著提升的一类多相体系^[11]。但是,传统填料与聚合物基体之间存在显著的界面差异,所以导

致填料在聚合物基体中分散不均匀,可能会出现填料的团聚,使界面热阻显著增加,严重制约复合材料导热性能的提升。为了突破这一瓶颈,导热填料的表面功能化改性技术成为当前研究的主流^[12-13]。为了实现低导热填料含量下制备高导热性能的复合材料,填料三维导热网络的构建成为了关键技术策略。通过精确构筑复合填料的三维导热网络可以为热能提供全方位的传输通道,从而显著提高复合材料的整体热传导效率^[14-17]。

一维结构的碳纳米管(CNTs)因其超高热导率,作为热管理复合材料的填料被大量研究。二维片层状的六方氮化硼(h-BN)因其卓越的热导率、相对较低的密度、化学稳定性和电绝缘性能常被用作导热填料。由于二者的形态特征,有利于构筑填料的三维导热网络,从而显著提高复合材料的整体热传导效率。利用CNTs与片层状氮化硼(BN)制备得到复合填料,一维的管状CNTs也可以连接二维BN的片层,使填料相互接触从而降低热阻,提高复合材料的热导率^[18-19]。本文采用自制的PAEK为基体,对h-BN进行表面氨基功能化处理,并将氨基化氮化硼($\text{NH}_2\text{-BN}$)与羧基化碳纳米管(CNTs-COOH)进行酰胺化反应,制备BN-CNTs导热复合填料,通过溶液共混法制备得到PAEK/BN-CNTs导热复合材料膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

h-BN:纯度99.9%, $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

CNTs-COOH:碳质量分数 $>98\%$,外径 $10\sim 20\text{ nm}$,长度 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$,中科时代纳米公司;

N-羟基琥珀酰亚胺(NHS):纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC):纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、异丙醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):纯度 $>99.5\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PAEK:自制;

4,4'-二羟基联苯:纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

4,4'-二氟二苯甲酮:纯度99%,上海阿拉丁生

化科技股份有限公司;

环丁砜、双酚 AF:纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水碳酸钾:纯度 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲苯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:纯度 97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

行星式球磨机:XGB04-4L,南京博蕴通仪器科技有限公司;

低温恒温反应浴:DFY-1400,京华仪器有限公司;

数显恒温油浴锅:HH-S-5L,上海精其仪器有限公司;

悬臂式电动搅拌器:LC-OE2-60,上海立辰邦西仪器科技有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;

傅里叶红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20,美国 Thermo Fischer 公司;

热重(TG)分析仪:STA200,日本 HITACHI 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国 Waters 公司;

液体核磁共振波谱仪:Bruker Avance 400,德国 Bruker 公司;

万能试验机:CMT 6104,美斯特工业系统有限公司;

红外热成像仪:PS400,日本索尼公司;

导热系数仪:TPS2500S,瑞典 Hot Disk 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Regulus 8230,日本 HITACHI 公司;

超声波清洗机:KQ-50B,昆山市超声仪器有限公司;

恒温加热台:ZB3530JRT,浙江华企正邦自动化科技有限公司。

1.3 试样制备

导热复合材料的制备主要分为三个步骤: $\text{NH}_2\text{-BN}$ 的制备、BN-CNTs 导热复合填料的制备以及 PAEK/BN-CNTs 导热复合材料膜的制备,制备过程如下。

1.3.1 $\text{NH}_2\text{-BN}$ 的制备

称取 160 g 尿素与 40 g h-BN,放入鼓风干燥箱中设置 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 3 h 以保证样品干燥。根据文献调研,选择尿素与 h-BN 的质量比为 4:1,加入行星式球磨机罐中,每个球磨罐中各加入 40 g 尿素、10 g h-BN 和 250 mL 异丙醇,充分搅拌使其混合均匀。选择球料比(即氧化锆球与药品的质量比)为 5:1,氧化锆大球与氧化锆小球的质量比为 2:1,每个球磨罐中氧化锆大球的质量为 167 g,小球的质量为 83 g。之后将球磨罐放入行星式球磨机中,设置球磨机转速为 300 r/min,设置反应时间为 48 h。在这个反应过程中,尿素分子嵌入 h-BN 的片层中间,在球磨机的高速旋转冲击的作用下将 h-BN 剥离。在此期间,尿素分子会分解出氨基,而游离的氨基就会在反应中接枝在 h-BN 的氮原子上,最终得到 $\text{NH}_2\text{-BN}$ 。

反应结束后,将球磨管中的反应物倒入烧杯静置一段时间,再将混合物倒入真空抽滤瓶中进行抽滤,选择 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的滤膜。抽滤完成后,用去离子水洗涤 5 次,最后将所得到的产物放入鼓风干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h,干燥结束后收集装袋, $\text{NH}_2\text{-BN}$ 制备完成。

1.3.2 BN-CNTs 导热复合填料的制备

称量 200 mL 去离子水倒入烧杯,按比例向其中加入 NHS、EDC 和 CNTs-COOH, CNTs-COOH、EDC、NHS 三者的质量比为 1:1.2:1,即 NHS 0.5 g, CNTs-COOH 0.5 g, EDC 0.6 g。将烧杯放入超声清洗机中超声处理 30 min,使反应物均匀分散。向烧杯中加入相应质量的 $\text{NH}_2\text{-BN}$,通过对酰胺化机理、共价导热网络、研究方法等进行调研,最终确定采用 $\text{NH}_2\text{-BN}$ 与 CNTs-COOH 的质量比为 10:1^[20-23],即 $\text{NH}_2\text{-BN}$ 2 g, CNTs-COOH 0.2 g。继续进行超声处理直至均匀分散。之后,将混合溶液放入低温恒温反应浴,控制反应温度为 $4\text{ }^\circ\text{C}$,磁力搅拌转速设置为 400 r/min,冰浴反应 24 h 使反应充分进行。

反应结束后,将混合物倒入真空抽滤瓶中进行抽滤,选择 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的滤膜。抽滤完成后,用去离子水洗涤 5 次,目的是除去残留的反应物和反应过程中的副产物。最后将得到的产物放入鼓风干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h,即得到 BN-CNTs 导热复合填料。

1.3.3 PAEK/BN-CNTs 导热复合材料膜的制备

PAEK 作为导热复合材料的基体材料,将 PAEK 溶解在 NMP 中,搅拌使 PAEK 充分溶解,之后按照

5%、10%、15%、20%和25%的质量分数分别加入不同质量的复合填料,通过磁力搅拌器搅拌2 h,使复合填料与铸膜液充分混合。之后将混合溶液倒入模具,用流延法将铸膜液均匀铺开在模具中。放入鼓风干燥箱中,设置温度为60℃烘干48 h使溶剂彻底挥发。将薄膜从模具上取下,即得到含有不同质量分数导热填料的复合材料薄膜,命名为PAEK-5wt%、PAEK-10wt%、PAEK-15wt%、PAEK-20wt%和PAEK-25wt%,装袋保存以备测试。

1.3.4 分级复合薄膜的制备

通过分步流延法制备复合材料的分级复合薄膜,在模具中倒入提前制备好的复合材料铸膜液,流延后进行烘干。并且在每一组分的复合材料薄膜完全烘干后再倒入下一组分的铸膜液,按照填料质量分数的顺序依次进行制备,最终得到分级复合薄膜。进行形状记忆性能研究,分步流延法制备分级复合薄膜流程如图1所示。

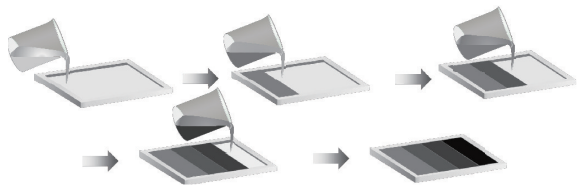


图1 分步流延法制备分级复合薄膜流程

Fig. 1 Process for preparing graded composite films using the stepwise casting method

1.4 测试与表征

FTIR测试:依据GB/T 21186-2007分析NH₂-BN、BN-CNTs导热复合材料以及PAEK/BN-CNTs导热复合材料的化学结构。扫描采用衰减全反射(ATR)模式,扫描的分辨率为4 cm⁻¹,波数范围为4 000~600 cm⁻¹,扫描次数32次。

DSC测试:参照依据GB/T 19466.3-2004,测试PAEK/BN-CNTs导热复合材料的T_g。升温速率为10℃/min,温度范围30~300℃,N₂氛围(50 mL/min流速)。起始平衡温度为30℃,以10℃/min的速率升温至300℃,再以10℃/min的速率降温至30℃,以消除热历史,最后再以10℃/min的速率升温至300℃。第二次升温获得PAEK的T_g。

TG测试:按照GB/T 33047.1-2016对PAEK/BN-CNTs导热复合材料的热稳定性进行测试。以10℃/min的升温速率、30~800℃的温度范围在N₂氛围(50 mL/min流速)下对PAEK/BN-CNTs的热稳定性进行测试。

导热性能测试:依据GB/T 22588-2008,在室温下对复合材料薄膜的平面热导率进行测试,薄膜样品尺寸为3 cm×3 cm×0.5 mm。

红外热成像测试:依照GB/T 45166-2024,对复合材料表面温度进行测定。将样品裁剪成一定尺寸放置在恒温加热台上,并进行一系列加热过程,用来判断导热复合材料实际的导热性能。

SEM测试:依据GB/T 16594-2008,采用SEM对复合材料薄膜的截面微观结构进行观察与分析。薄膜样品尺寸为20 mm×20 mm×0.5 mm,通过液氮脆断得到断面,进行喷金处理提高成像质量,对薄膜断面进行观察。

力学性能测试:依据GB/T 1040.3-2006,对PAEK/BN-CNTs导热复合材料进行拉伸性能测试。设定拉伸速率为5 mm/min,试样无缺口,样品尺寸为50 mm×10 mm×0.5 mm,初始标距设为25 mm,在环境温度下测定样品的力学性能。

形状记忆测试:普遍的测试方法是折叠-展开测试。测试按照GB/T 41420-2022完成对复合材料施加外力过程,在制备薄膜后,在室温下裁剪成长条形样条。在测试过程中,首先在聚合物的温度高于其形状记忆触发温度(T_i)时,将材料弯曲固定成“U”形,在维持固定外力作用下,将材料冷却至T_f以下。随后,移除外力并记录下回复角度θ_r,即形状回复角。最后,将材料加热回T_i以上,并测量形状固定角度θ_f。θ_r和θ_f示意图如图2所示。形状固定率(R_f)和形状回复率(R_r)分别用式(1)和式(2)进行计算得到。

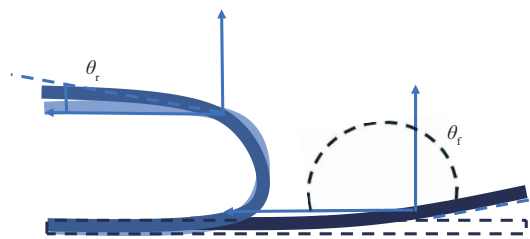


图2 形状固定角和形状回复角示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the shape fixed angle and recovery angle

$$R_r = \frac{\theta_r}{180^\circ} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_f = \frac{180^\circ - \theta_r}{180^\circ} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 NH₂-BN、BN-CNTs复合填料和导热复合材料的FTIR分析

通过FTIR仪对NH₂-BN、BN-CNTs和PAEK/

BN-CNTs导热复合材料分别进行表征。图3是h-BN和NH₂-BN的FTIR对比,从两条曲线的对比可以看出NH₂-BN在3 450 cm⁻¹和3 346 cm⁻¹处出现了明显的吸收峰,这通常被解释为N—H键的伸缩振动峰,标志着一NH₂官能团被成功引入。另外,NH₂-BN在1 500 cm⁻¹附近还存在弱峰,这通常被解释为N—H键的弯曲振动,这两组特征峰都可以证明氨基化反应的成功。

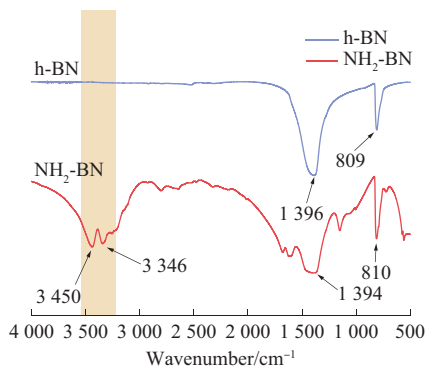


图3 氨基化反应前后BN的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of BN before and after the amination reaction

图4是对CNTs-COOH进行红外光谱分析,可以看出CNTs-COOH在3 439 cm⁻¹处出现了明显的吸收峰,这通常被解释为—COOH中O—H键的伸缩振动峰。另外,在1 638 cm⁻¹处出现了强吸收峰,这是羧基C=O键的特征峰。此外,在1 043 cm⁻¹处出现了一个明显的峰,这属于—COOH中的C—O单键伸缩振动。

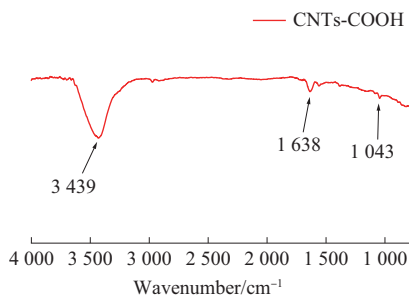


图4 CNTs-COOH的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of CNTs-COOH

图5是对BN-CNTs导热复合填料进行红外光谱分析,可以发现,在1 631 cm⁻¹处出现了一个特征峰,这是酰胺I带的特征峰,也就是C=O键的伸缩振动峰,是新形成的酰胺键的关键证据。这里C=O键的伸缩振动峰相比于CNTs-COOH的羧基—COOH的C=O键会发生向低波段的位移,是酰胺化反应发生的重要依据。

图6为PAEK/BN-CNTs复合材料的FTIR谱图。

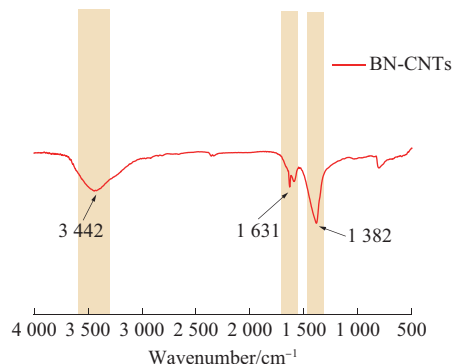


图5 BN-CNTs导热复合填料的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of BN-CNTs thermally conductive composite

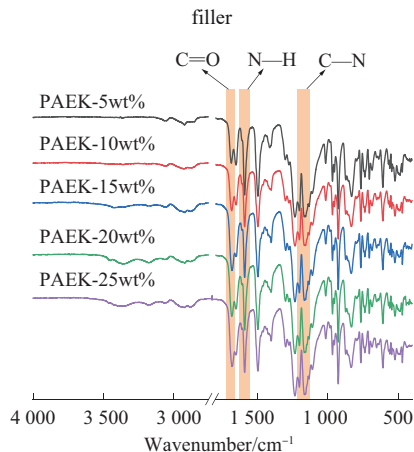


图6 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

可以看出,除了PAEK基体中各化学键的吸收峰以外,还存在着BN-CNTs复合填料各化学键的吸收峰,进一步证明了酰胺化反应的发生。

2.2 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的热性能

为了使制备得到的复合材料具有良好的形状记忆性能,形变回复响应温度(T_g)一般设定为 T_g 以上10℃。因此,为了得到PAEK/BN-CNTs复合材料的 T_g ,通过DSC进行测定,结果如图7所示。由图可知,随着BN-CNTs复合填料的质量分数从5%增加至25%,PAEK/BN-CNTs复合材料的 T_g 分别为158.1、142.0、143.7、140.6℃和140.6℃。因此在后续进行形状记忆行为研究时,PAEK/BN-CNTs复合材料的 T_i 分别为168.1、152.0、153.7、150.6℃和150.6℃。

通过TG分析对PAEK/BN-CNTs复合材料的热稳定性进行表征,如图8所示。PAEK-5wt%的初始分解温度,即5%质量损失温度($T_{d5\%}$)为489.83℃,而随着BN-CNTs填料含量的增加, $T_{d5\%}$ 逐渐升高至

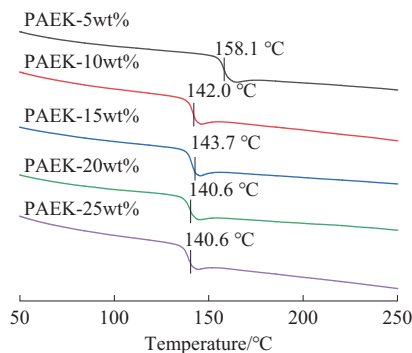


图7 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

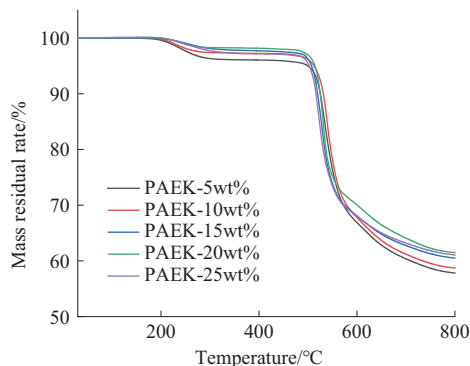


图8 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的TG曲线

Fig. 8 TG curves of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

512.33 °C。表明导热填料BN-CNTs的引入可以改善PAEK的热稳定性。此外,随着填料的引入,PAEK-5wt%至PAEK-25wt%在800 °C下的残炭率分别为57.83%、58.72%、60.52%、61.48%和61.07%。残炭率的上升与无机填料含量的增加有关。相比于PAEK-20wt%,PAEK-25wt%在800 °C下的残炭率略有减少,这是由于聚合物制备过程中存在未挥发溶剂使得PAEK-25wt%的第一段失重比PAEK-20wt%多。

图9的DTG曲线显示了PAEK/BN-CNTs复合材料的两个失重阶段。可以发现,第一阶段的失重主要是由于PAEK制备过程中未挥发溶剂的去除。第二阶段的失重集中在530 °C附近,归因于PAEK主链的断裂。

2.3 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的导热性能测试

为了研究PAEK/BN-CNTs复合材料的导热性能,采用TPS2500S型导热系数仪在室温下对复合材料薄膜的平面热导率进行测量,测试结果如图10所示。由图中可以看出,基体材料PAEK的平面热导率为0.104 W/(m·K),随着BN-CNTs复合填料含

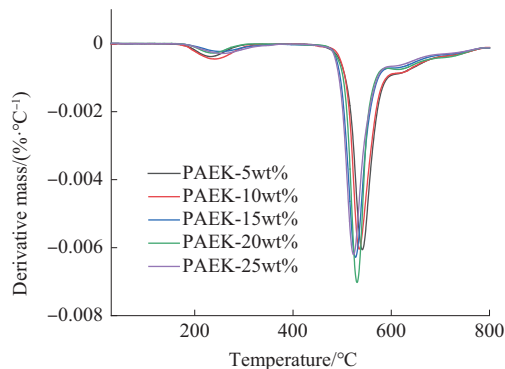


图9 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的DTG曲线

Fig. 9 DTG curves of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

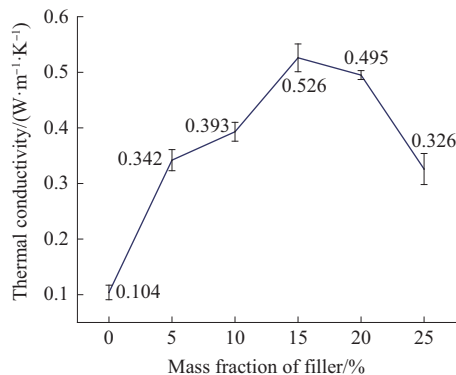


图10 PAEK/BN-CNTs复合材料的热导率

Fig. 10 Thermal conductivity of PAEK/BN-CNTs composites

量的增加,PAEK/BN-CNTs复合材料的平面热导率先逐渐增加,在填料质量分数为15%时达到最高值0.526 W/(m·K),之后随着复合填料的含量继续增加,平面热导率反而呈现出下降的趋势。这是由于在低填料质量分数($\leq 15\%$)的情况下,复合材料内部导热通路的建立依赖于导热填料之间的接触,并且复合填料BN-CNTs展现出了独特的三维网络结构,有利于建立高效的热传导路径,随着填料含量的增加,填料在基体中的接触增加了,因此使得热导率呈现出逐渐增大的趋势;而在高填料质量分数($> 15\%$)的情况下,导热填料在基体中发生了团聚,导致填料与基体周围出现大量空隙,从而使得热阻增大,因此平面热导率在填料含量大于15%时呈现了下降的趋势。总体来看,添加了BN-CNTs导热复合填料后,复合材料的热导率相较于基体材料提高了229%~406%。相比于PAEK,调整导热复合填料在基体中的添加含量,能够更加有效地提升复合材料的热导率,对于特定热管理材料的应用场景提供了思路。

2.4 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的红外热成像

为了模拟导热复合材料的实际应用场景,将样

品放置在恒温加热台上,并对其进行一系列加热过程,通过热红外成像相机对复合材料膜表面进行分析,结果如图11所示。从图中可以看出,将复合材料从20℃逐渐升高至50℃的过程中,在相同加热时间的情况下,复合材料膜的升温速率随着填料含量的增加呈现出先升高后下降的趋势,在填料质量分数为15%时复合材料的升温速率最快,这可能说明在填料质量分数为15%的情况下,填料在基体中的分散和导热路径的构筑达到了最佳状态。热红外成像的分析结果进一步证实了制备得到的复合材料的热导率明显高于纯聚合物基体材料,也证实了填料在聚合物基体中的有效分散和导热路径的构建,这与复合材料的热导率测试结果相吻合。

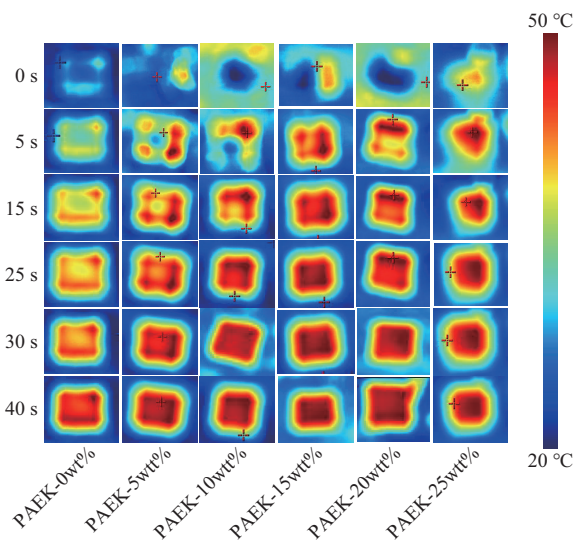


图11 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的红外热成像

Fig. 11 Infrared thermal imaging of PAEK/BN-CNTs thermal conductive composites

2.5 PAEK/BN-CNTs导热复合薄膜的微观形貌

为了探究添加BN-CNTs复合填料在PAEK基体中的分散情况,采用SEM对PAEK/BN-CNTs薄膜的断面进行观察和分析,如图12所示。图12a是添加了质量分数15% BN-CNTs导热复合填料的复合材料薄膜的断面,图12b是图12a中红色虚线区域的放大视图,由图12观察可见,一维管状的CNTs和二维片层状的h-BN相互连接,形成了桥接结构,有助于热量沿着这些连接部分高效传导。因此在复合材料薄膜中,一维CNTs和二维h-BN通过共价键连接实现了填料在基体中有序均匀地排列,有利于降低填料间和填料与基体之间的界面热阻,从而提高复合材料整体的热导率。

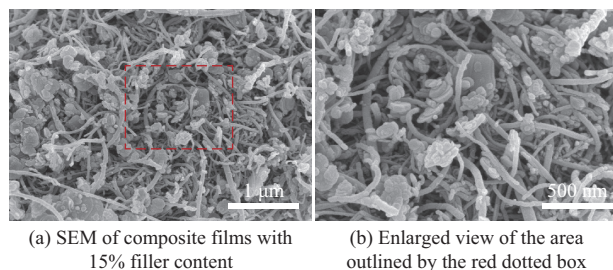


图12 15%填料含量的复合材料薄膜SEM图

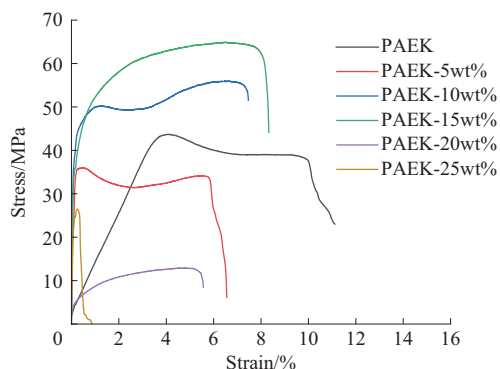
Fig. 12 SEM images of composite films with 15% filler content

2.6 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的力学性能

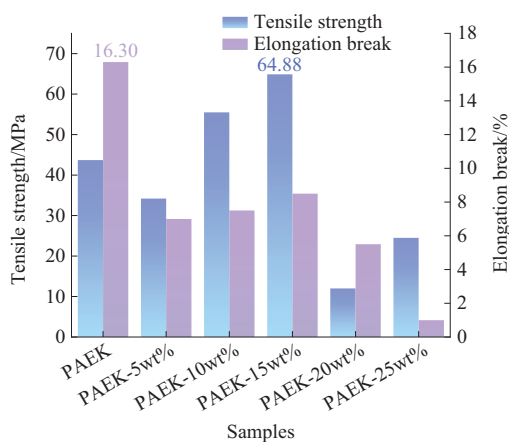
利用拉伸性能测试对PAEK/BN-CNTs导热复合材料的力学性能进行表征,结果如图13所示。各组分的应力-应变曲线如图13a所示,拉伸强度及断裂伸长率如图13b所示。从图中可以看出,在PAEK/BN-CNTs复合材料添加了导热填料以后,在低填料含量下拉伸强度出现了一定程度的增大,导热填料含量增加后,拉伸强度又开始下降,而断裂伸长率始终明显低于PAEK。这是由于低填料含量时,导热填料在PAEK中分散良好,填料与基体形成了良好的界面。当复合材料受到拉伸应力时,填料帮助基体有效地承载了一部分应力,延缓了聚合物基体本身的屈服和断裂,拉伸强度一定程度上得到提升。而在填料含量超过某一临界值后(质量分数大于15%),填料开始发生团聚,破坏了其在基体中的均匀分散,团聚体在基体内部逐渐成为应力集中点,承载应力的能力被削弱,因此拉伸强度开始下降。由于导热复合填料自身的脆性,填料含量越高,就越会影响复合材料的断裂伸长率,导致断裂伸长率一直下降。因此,虽然导热填料在一定程度上减轻了复合材料受到的部分应力,但也影响到了材料的整体力学性能。

2.7 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的形状记忆性能研究

研究PAEK/BN-CNTs导热复合材料的热触发形状记忆行为,在触发温度 T_f 下对复合材料薄膜进行形状记忆性能研究,以PAEK-15wt%为例,导热复合材料膜的形状回复过程如图14所示。首先获得薄膜在室温下的原始形态,随后将五个组分的复合材料膜分别加热至168.1、152.0、153.7、150.6℃和150.6℃,促使薄膜达到 T_f 并通过外力将薄膜弯曲成“U”型,在室温下维持此形态直至完全冷却,以确保形态固定。随后撤去外力后记录形状回复角(θ_f)。将薄膜放置于恒温加热台上,观察其回复过程,直



(a) Stress-Strain curves of PAEK/BN-CNTs



(b) Tensile properties of PAEK/BN-CNTs

图13 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的力学性能

Fig. 13 Mechanical properties of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

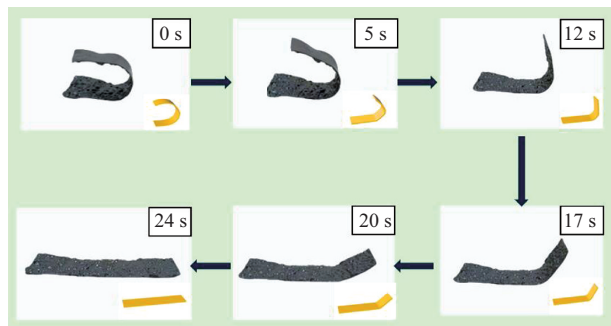


图14 导热复合材料薄膜的形状回复过程

Fig. 14 Shape recovery process of thermally conductive composite films

到薄膜完成回复过程,记录形状固定角(θ_f)。通过计算公式,得到不同填料含量的复合材料薄膜的形状固定率(R_f)与形状回复率(R_r)。

表1和图15展示了5个组分复合材料薄膜在形状记忆特性上的直接对比。由表1和图15的数据可以看出,制备得到的导热复合材料薄膜均表现出优异的形状回复能力,形状回复率均大于96.8%。这是由于添加了导热填料后,填料在基体中分散均

匀,提高了材料的导热性能,有利于热量的均匀扩散,促进了复合材料的热触发,从而提高了形状回复能力。BN-CNTs填料含量的质量分数从5%增加到20%时,复合材料薄膜仍保持优异的形状固定率,但当填料含量质量分数提升至25%时,BN-CNTs复合填料的团聚体在基体中严重堆叠,割裂了聚合物连续基体,同时过量填料-基体界面缺陷增多,刚性填料网络储存的内应力集中释放,导致冷却后材料回弹角显著增大,形状固定率骤降至88.8%。

表1 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的形状固定率和形状回复率

Tab. 1 Shape fixation ratio and shape recovery ratio of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

Samples	$\theta_f/^\circ$	$\theta_r/^\circ$	$R_f/\%$	$R_r/\%$
PAEK-5wt%	178.8	6.6	99.3	96.3
PAEK-10wt%	177.2	2.8	98.4	98.4
PAEK-15wt%	174.2	0.6	96.8	99.7
PAEK-20wt%	176.9	7.7	98.3	95.6
PAEK-25wt%	175.5	20.0	97.5	88.8

Notes: θ_f is shape fixation angle; θ_r is shape recovery angle; R_f is shape fixation ratio; R_r is Shape recovery ratio.

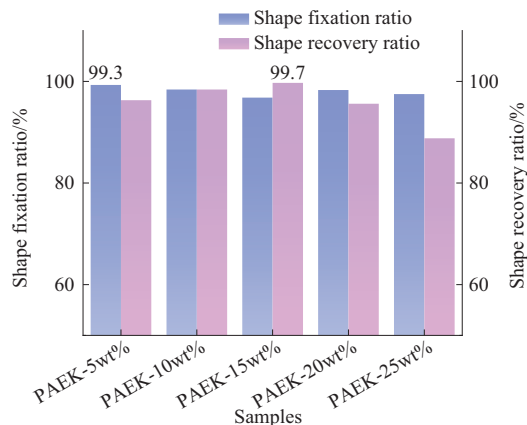


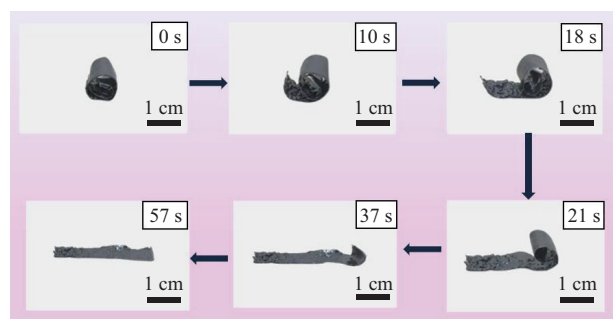
图15 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的形状记忆性能对比

Fig. 15 Comparison of shape memory properties of PAEK/BN-CNTs thermally conductive composites

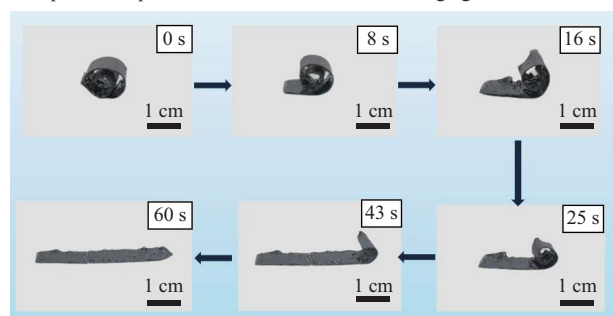
2.8 PAEK/BN-CNTs导热复合材料的阶段性形状记忆性能研究

在以上研究中发现,不同含量导热填料的添加会导致不同的导热性能,也会产生不同的形状回复能力,因此尝试将不同填料含量的五组导热复合材料通过分步流延法制备得到阶段性复合材料薄膜,进行形状记忆性能研究,研究多组分复合材料的阶段性形状回复过程,形状回复过程如图16所示。

图16a和图16b表示了分级PAEK/BN-CNTs复合材料膜的形状记忆行为,薄膜包含五个不同BN-



(a) Shape recovery was performed sequentially for composite components with filler mass fractions ranging from 5% to 25%



(b) Shape recovery was performed sequentially for composite components with filler mass fractions ranging from 25% to 5%

图 16 复合材料薄膜阶段性形状记忆行为

Fig. 16 Phased shape memory behavior of composite films

CNTs 填料含量的组分。首先将制备得到的分级复合薄膜整体加热到 T_i 以上, 将其弯曲成图 16a 中 0 s 所示的形状, 冷却至室温保持此形状, 开始进行阶段性形状记忆性能测试实验过程。

以图 16a 为例, 薄膜下方放置已经升温至 T_i 的加热台。首先填料质量分数为 5% 的复合材料膜先接触加热台, 温度达到 T_i 时开始进行形状回复。当 5% 填料质量分数的复合材料组分形状回复结束时, 10% 填料质量分数的复合材料组分开始接触下方的加热台, 此时 10% 填料质量分数的复合材料组分开始进行形状回复。按照填料含量从低到高的顺序, 之后 15%、20%、25% 填料质量分数的复合材料膜逐步进行形状回复, 直至 25% 填料含量的复合材料膜形状回复完成。

可以发现, 随着 BN-CNTs 含量的增加, 形状回复速度先加快后减慢。与单一组分复合材料薄膜形状记忆性能的测试结果相吻合。并且, 5% 填料质量分数的复合材料膜形状回复在 10 s 内完成, 10% 填料含量的复合材料膜的形状回复过程在 8 s 内完成, 15% 填料含量的复合材料膜形状回复在 3 s 内完成, 20% 填料含量的复合材料膜形状回复在 16 s 内完成, 25% 填料含量的复合材料膜形状回复在 20 s 内完成。与单一组分复合材料薄膜相比, 每个组分

形状回复时间短的原因是制备的分级复合膜的每个组分薄膜长度相比于单一组分复合材料薄膜短, 热量在薄膜内部扩散的时间短, 因此形状回复时间也会缩短。

图 16b 表示了由 25% 填料质量分数的复合材料膜开始, 按照填料含量从高到低的顺序依次进行形状回复, 直至 5% 填料含量的复合材料膜形状回复完成。每一级的回复时间与图 16a 基本一致, 形状回复速度也是呈现先加快后减慢的趋势。

3 结论

(1) 以尿素、h-BN 为原料, 成功制备 $\text{NH}_2\text{-BN}$, 与 CNTs-COOH 进行酰胺化反应得到了具有共价键连接的 BN-CNTs 导热复合填料。通过 $\text{NH}_2\text{-BN}$ 和复合填料的 FTIR 分析, 证明了复合填料的成功合成。

(2) 制备了 PAEK/BN-CNTs 导热复合材料, 由于导热填料的添加, 有效提高了材料的导热性能。相比于基体 PAEK, 填料质量分数为 15% 的 PAEK/BN-CNTs 复合材料的热导率最高, 提高了 406%。

(3) PAEK/BN-CNTs 导热复合材料还表现出优秀的形状记忆性能, 在导热填料质量分数为 15% 时, 形状固定率达到 99.7%, 同时制备得到的 PAEK-BN/CNTs 复合材料的形状回复率均在 96.8% 以上。

(4) 结合了不同 BN-CNTs 填料含量的 PAEK/BN-CNTs 复合材料组分实现了阶段性形状回复行为。当从 5% 填料质量分数的复合材料膜逐步回复到 25% 填料含量的复合材料膜时, 回复时间先缩短后延长, 与单一组分的形状回复行为相一致。因此, 可以通过组装不同填料含量的复合材料组分, 实现阶段性形状回复行为的可操作性, 具有阶段性响应和快速形状记忆行为的 PAEK/BN-CNTs 智能复合材料在智能设备中具有广泛的应用潜力。

参考文献

- [1] YIN C X, ZENG H, GU J P, et al. Modeling the thermomechanical behaviors of particle reinforced shape memory polymer composites [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(6). DOI: 10.1007/s00339-019-2672-z.
- [2] ZARE M, PRABHAKARAN M P, PARVIN N, et al. Thermally-induced two-way shape memory polymers: Mechanisms, structures, and applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 706–720.
- [3] ZHANG S L, LIU L Z, GUO Y L, et al. Preparation of stable spherical micelles with rigid backbones based on polyaryletherketone copolymers containing lateral pyridyl groups [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 140(2/3): 583–587.

- [4] SHI H H, RUAN H X, CHEN Z J, et al. Shape memory, thermal conductivity, and mechanical property of polylactic acid and natural rubber composites reinforced by an inorganic thermal conductive network[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(30). DOI:10.1002/app.52668.
- [5] RYBAK A, MALINOWSKI L, ADAMUS-WLODARCZYK A, et al. Thermally conductive shape memory polymer composites filled with boron nitride for heat management in electrical insulation[J]. *Polymers*, 2021, 13(13). DOI:10.3390/polym13132191.
- [6] JIAO Q Z, LI N, ZHANG P, et al. Synthesis of Novel Fluorinated Poly(aryl ether ketone)s and Their Properties[J]. *Polymer Science, Series B*, 2021, 63(4):333–340.
- [7] ZHAO Z, GU Y Y, CHAO D M, et al. Synthesis and properties of shape memory poly(aryl ether ketone)s[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 116:336–341.
- [8] YANG S, HE Y, SONG Z J, et al. Shape memory poly(aryl ether ketone) composites with smart thermal management and graded heat dissipation performances[J]. *Polymer Composites*, 2025, 46(10):9 190–9 201.
- [9] WANG Y Z, QU M J, WANG Z C, et al. Improving thermal conductivity of poly(aryl ether nitrile ketone) composites by incorporating functionalized boron nitride and silicon carbide via electrospinning-hot press method[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(2). DOI:10.1007/s10965-023-03454-7.
- [10] TU L, XIAO Q, WEI R B, et al. Fabrication and enhanced thermal conductivity of boron nitride and polyarylene ether nitrile hybrids [J]. *Polymers*, 2019, 11(8). DOI:10.3390/polym11081340.
- [11] YOON H, MATTEINI P, HWANG B. Review on three-dimensional ceramic filler networking composites for thermal conductive applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 576. DOI:10.1016/j.jnoncrsol.2021.121272.
- [12] 刘佩东, 胡晓丹, 宋诗慧, 等. 聚合物基电子封装材料的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(7):160–167.
LIU Peidong, HU Xiaodan, SONG Shihui, et al. Research progress of polymer-based electronic packaging materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):160–167.
- [13] GHAFARI-MOSANENZADEH S, AGHABABAEI TAFRESHI O, DAMMEN-BROWER E, et al. A review on high thermally conductive polymeric composites[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(2):692–711.
- [14] XUE Y, LI X F, WANG H S, et al. Thermal conductivity improvement in electrically insulating silicone rubber composites by the construction of hybrid three-dimensional filler networks with boron nitride and carbon nanotubes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(2). DOI:10.1002/app.46929.
- [15] QI X D, WANG W Y, XIAO Y J, et al. Tailoring the hybrid network structure of boron nitride/carbon nanotube to achieve thermally conductive poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Composites Communications*, 2019, 13:30–36.
- [16] YU C P, ZHANG F, ZHAO H B, et al. Boron nitride welded and encapsulated single-wall carbon nanotube films with enhanced thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 238:146–154.
- [17] 姚正高, 曹政, 张磊, 等. 三维导热高分子复合材料制备方法研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(5):159–164.
YAO Zhenggao, CAO Zheng, ZHANG Lei, et al. Research progress on preparation methods of three dimensional thermal conductive polymer composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(5):159–164.
- [18] KIM K, OH H, KIM J. Fabrication of covalently linked exfoliated boron nitride nanosheet/multi-walled carbon nanotube hybrid particles for thermal conductive composite materials[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(58):33 506–33 515.
- [19] RUAN Y, LI N, LIU C, et al. Increasing heat transfer performance of thermoplastic polyurethane by constructing thermal conduction channels of ultra-thin boron nitride nanosheets and carbon nanotubes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(43):18 823–18 830.
- [20] ZHANG D L, LIU S N, CAI H W, et al. Enhanced thermal conductivity and dielectric properties in electrostatic self-assembly 3D pBN@nCNTs fillers loaded in epoxy resin composites[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(4):751–759.
- [21] TENG C C, MA C M, CHIOU K C, 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(3):722–728.
- [22] WANG S Z, HE H, LI Q Y, et al. Improving thermal conductivity of ethylene-vinyl acetate composites by covalent bond-connected carbon nanotubes@boron nitride hybrids[J]. *Composites Communications*, 2022, 29. DOI:10.1016/j.coco.2021.100986.
- [23] FAN D H, ZHAO M Y, YIN S, et al. Covalently interconnected BN/CNTs hybrid networks enhance the thermal conductivity and electrical insulation of phase change composites for advanced thermal management[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(34). DOI:10.1002/adfm.202531090.