

BT 树脂/氮化硼导热复合材料的制备与性能研究

赵春宝 徐随春 赵 玮 张 君

(南京信息职业技术学院环境信息学院, 南京 210046)

摘 要 采用十六烷基三甲基溴化铵改性的氮化硼微粒(BN-CTAB)填充双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT 树脂)制备了 BT/BN-CTAB 导热绝缘复合材料。研究了改性氮化硼对 BT 树脂复合材料导热性能、热稳定性和电绝缘性能的影响。结果表明,随着改性氮化硼的加入,复合材料热导率随之逐渐上升,体积电阻率略有下降,当加入 15% 改性氮化硼时,复合材料的热导率达到 $0.63 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比 BT 树脂的热导率提高了 186%,而该复合材料仍能保持优异的绝缘性能。改性氮化硼的加入有助于提高 BT 树脂复合材料的热稳定性,当氮化硼的含量为 15% 时,复合材料的热分解温度(失重 5% 时)较纯 BT 树脂材料提高了 55.1°C 。

关键词 BT 树脂,十六烷基三甲基溴化铵,氮化硼,热导率,热稳定性

Preparation and property of thermally conductive BT/boron nitride composite

Zhao Chunbao Xu Suichun Zhao Wei Zhang Jun

(School of Microelectric Engineering, Nanjing Vocational College of Information Technology, Nanjing 210046)

Abstract Thermally conductive and electric-insulating bismalimides-triazine (BT) resin composites filled with boron nitride (BN) modified by hexadecyltrimethylammonium bromide were prepared. The effects of modified BN on the thermal conductivity, thermal stability and electric-insulating properties of composites were investigated. The results indicated that the thermal conductivity of BT composites increased gradually with addition of modified BN, while the volume resistivity decreased slightly. With 15% modified BN loading, the thermal conductivity enhanced to $0.63 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, which was 186% higher than that of the neat BT resin. Meanwhile, the composite retained excellent electric-insulating property. The addition of modified boron nitride was propitious to improve thermal stability of BT composites. When BN content was 15%, the thermal decomposition temperature of composite (5% loss weight) was 55.1°C which was higher than that of pure BT resin.

Key words bismalimides-triazine resin, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), boron nitride (BN), thermal conductivity, thermal stability

双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT 树脂)是基于氰酸酯和双马来酰亚胺等组分制备而得的一种高性能树脂基体,具有优异的热稳定性、较低的吸湿性和介电常数等特性,已广泛地应用于飞行器、电路板以及半导体封装等领域^[1-3]。但是,随着电子产品日趋小型化,电子器件封装密度越来越高,由此产生的热量散失已成为延长电子产品寿命的重要因素^[4]。然而,BT 树脂较低的热导率已难以满足当前高密度封装电子产品的需要,对其进行改性以提高导热性能是进一步拓展 BT 树脂应用范围的关键。近年来,研究表明,通过在高聚物基体中填充无机导热填料可

以有效提高高聚物的导热性能,常见的导热填料种类有 AlN ^[5-7]、 Al_2O_3 ^[8-9]、 SiC ^[10-11]、 BN ^[12-13] 等,涉及的聚合物基体主要有环氧树脂^[5,7-9]、氰酸酯树脂^[6]、尼龙^[12]、聚丙烯^[13]等。

目前,有关 BT 树脂导热复合材料的研究报道较少^[14],导热填料对树脂基体热导率影响机制还缺乏深入研究。本研究采用十六烷基三甲基溴化铵改性的六方氮化硼(BN-CTAB)填充 BT 树脂制备了 BT/BN-CTAB 导热绝缘复合材料,研究了 BN-CTAB 的加入量对树脂体系的固化反应及其复合材料的导热、热稳定性以及绝缘性能的影响。

基金项目:江苏省高校自然科学研究项目(16KJB430034);江苏省“333 工程”科研项目(BRA2017344);软化学与功能材料教育部重点实验室开放基金(30916014103)

作者简介:赵春宝(1973-),男,博士,教授,主要从事聚合物基复合材料的研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氰酸酯树脂(CE, CY-1 型), 扬州江都吴桥树脂厂; 二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI, 工业级), 湖北峰光化工厂; 二烯丙基双酚 A(DBA, 纯度 99.7%), 南京康满林化工有限公司; 六方氮化硼(h-BN, 纯度 98%), 山东淄博晶亿陶瓷科技有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯), 上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 BN 粉末的表面改性

首先, 将 BN 粉末置于 1000℃ 箱式炉中处理 2h, 冷却备用。然后, 将热处理后的 BN 粉末加入到浓度为 15mmol/L 的 CTAB 水溶液中, 磁力搅拌 1h, 超声 30min, 再在 80℃ 水浴中保温 5h, 蒸馏水离心洗涤 3 次, 70℃ 真空干燥, 获得 CTAB 处理的 BN (BN-CTAB)。

1.3 复合材料的制备

按照质量比 12:4:3 称取相应质量的 CE、BMI、DBA, 110℃ 下加热熔化至透明状态, 并持续搅拌 30min 得到 BT 树脂的预聚体。按树脂预聚体质量的 2.5%、5%、10% 和 15% 称取改性 BN, 加入到适量丙酮溶液中, 搅拌 30min, 超声 1h, 然后将 BN 的丙酮分散液与上述树脂预聚体混合, 超声分散 30min, 并于 110℃ 条件下搅拌 1h, 再升温至 140℃ 继续搅拌一段时间, 当混合树脂达到一定黏度时, 将其注入到 120℃ 预热的模具中, 真空排气 45min, 按 160℃/1h + 180℃/1h + 200℃/2h + 220℃/2h + 240℃/2h 的升温程序固化, 自然冷却脱模, 分别得到相应的 BT/BN-CTAB 复合材料。

1.4 性能测试与表征

红外光谱分析采用德国布鲁克公司的傅里叶红外光谱仪(TENSOR27 型), 通过 ATR 附件进行测试; 复合材料断面形貌通过日本 JEOL 场发射扫描电子显微镜(JSM-7600F)进行观测, 实验前材料的脆断面经喷金处理; 热稳定性分析采用德国耐驰公司热失重分析仪(TG-209F3 型)进行测试, 实验气氛为 N₂, 升温速率为 20℃/min; 热导率测试采用湖南湘潭仪器有限公司热导率测试仪(DRL-Ⅲ型); 材料的体积电阻率利用扬州市苏博电气有限公司 SBZC-90E 型高绝缘电阻测量仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 改性 BN 红外光谱分析

图 1 是经 CTAB 处理前后的 BN 粉末红外光谱

图。由图可以看出, 在未经表面改性的 BN 红外谱图中, 1294、762cm⁻¹处分别出现了 B—N 键的伸缩振动和弯曲振动特征峰; 在 BN-CTAB 谱图中, 于 2921、2851cm⁻¹处出现了烷基 C—H 伸缩振动特征峰。表明 CTAB 阳离子与 BN 片层表面负电荷产生了静电作用而成功连接于 BN 片层表面。

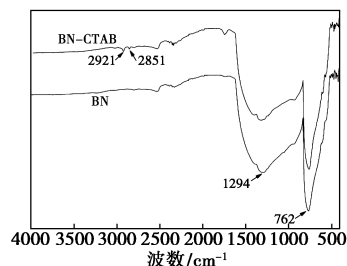


图 1 BN 和 BN-CTAB 的红外光谱图

2.2 BT/BN-CTAB 复合材料的导热性能

BT/BN-CTAB 复合材料热导率随 BN-CTAB 加入量的变化如图 2 所示。由图可见, 复合材料的热导率随 BN-CTAB 含量的增加而不断上升。当 BN-CTAB 加入量为树脂基体质量的 15% 时, 复合材料的热导率可达到 0.63 W/(m·K)。与纯 BT 树脂材料相比, 复合材料热导率提高了 186%, 说明改性 BN 的加入有助于提高 BT 树脂的导热性能。出现这一变化的主要原因是: 一方面, h-BN 本身具有较好的导热性能; 另一方面, CTAB 的改性促进了 BN 片层的剥离, 使得较多的 BN 片层能以纳米尺度分散于树脂基体中, 且与树脂间有较好的相容性, 降低了二者间的界面热阻, 进一步促进了树脂基体中导热网络的形成。

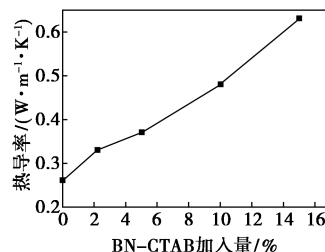


图 2 BN-CTAB 含量对 BT/BN-CTAB 复合材料热导率的影响

2.3 BT/BN-CTAB 复合材料的热性能

图 3 是纯 BT 树脂和 BT/BN-CTAB 复合材料的 TGA 曲线, 相关数据列于表 1。从 TGA 曲线可以看出, BT 树脂及其复合材料均在 250℃ 左右开始分解, 主要分解反应集中在 400~500℃ 之间。随着 BN-CTAB 的加入, 复合材料的热分解温度和高温阶段的残余率均呈上升趋势。当 BN-CTAB 的加入

量为 15% 时,复合材料的 5% 和 10% 失重时热分解温度分别为 392.4℃ 和 429.9℃,较纯 BT 树脂分别提高了 55.1℃ 和 39.7℃。BT/BN-CTAB 复合材料的热稳定性受多种因素的影响:一方面,在 BT 树脂中加入片状 BN 会降低树脂固化的交联密度,导致复合材料的热稳定性降低;另一方面,BN 片层的存在又会阻碍热量的散失和降解小分子的逸出,从而提高复合材料热稳定性^[14]。当后者的作用处于主导地位时,复合材料的热稳定性则呈现上升趋势。

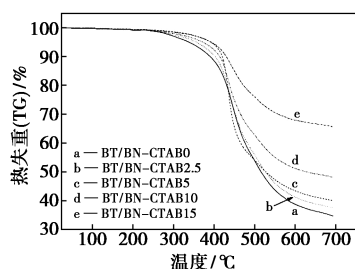


图 3 纯 BT 树脂和 BT/BN-CTAB 复合材料的 TGA 曲线

表 1 BT/BN-CTAB 复合材料的热分解温度

热分解 温度	BN-CTAB 含量/%				
	0	2.5	5	10	15
$T_5/^\circ\text{C}$	337.3	354.7	391.2	370.8	392.4
$T_{10}/^\circ\text{C}$	390.2	402.2	420.5	414.0	429.9

注: T_5 是指 5% 失重时材料的分解温度; T_{10} 是指 10% 失重时材料的分解温度。

2.4 BT/BN-CTAB 复合材料的绝缘性能

图 4 是 BT/BN-CTAB 复合材料体积电阻率与 BN-CTAB 加入量的关系曲线。从图中可以看出,复合材料的体积电阻率随着改性 BN 含量的增加而减小,但下降幅度不大。当加入 15% BN-CTAB 时,复合材料的体积电阻率为 $0.96 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ (纯 BT 树脂材料体积电阻率为 $1.88 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$),仍保持了 BT 树脂优异的电绝缘性能,这主要源于加入的 BN 粉末本身也具有优异的绝缘性能。

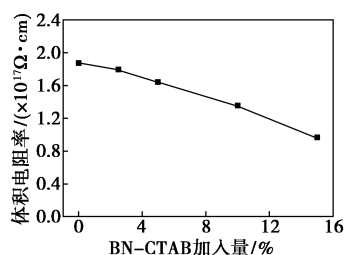


图 4 BN-CTAB 含量对 BT/BN-CTAB 复合材料体积电阻率的影响

2.5 BT/BN-CTAB 复合材料微观形貌

图 5 是纯 BT 树脂材料和不同 BN-CTAB 含量的 BT/BN-CTAB 复合材料脆断面的扫描电镜图。从图 5(a)中可以看出,纯 BT 树脂材料的断面比较光滑,呈现河流状撕裂纹。图 5(b)——图 5(f)是不同 BN-CTAB 含量的 BT 树脂复合材料的 SEM 照片,其中 5(f)是 5(e)的局部放大图。从图中可以发现,当 BN-CTAB 含量为 2.5% 时,BN 片层大多被树脂包裹,离散于树脂基体中,难以形成完整的导热通路。当 BN-CTAB 含量逐渐增大到 15% 时,较多的 BN 片层间相互搭接、支起,复合材料断面呈现出更加粗糙、更多皱褶的特征,BN 片层形成的导热网络更加密集,导热微粒间的热阻明显降低,热流可以通过的路径数目大大增加,此时树脂基体对复合材料热导率的影响减弱。

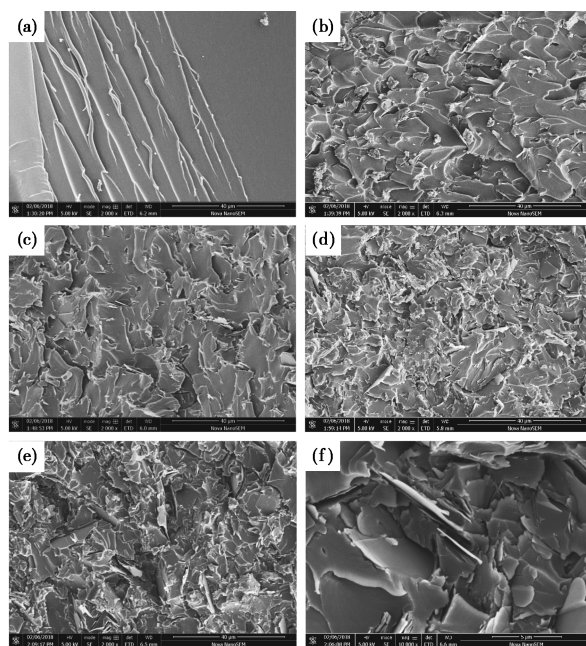


图 5 纯 BT 树脂和 BT/BN-CTAB 复合材料断面的 SEM 图

[(a)BT;(b)BT/BN-CTAB 2.5%;(c)BT/BN-CTAB 5%;
(d)BT/BN-CTAB 10%;(e)BT/BN-CTAB 15%;
(f)BT/BN-CTAB 15% 局部放大图]

3 结论

(1)用 BN-CTAB 填充 BT 树脂制备了导热绝缘复合材料。SEM 测试结果表明,改性 BN 能够均匀分散于 BT 树脂基体中。

(2)BN-CTAB 微粒加入 BT 树脂体系能有效地改善树脂基体的导热性能,且复合材料仍保持良好的电绝缘性能。随着 BN-CTAB 含量的增加,复

合材料的热导率随之逐渐提高。当 BN-CTAB 含量为 15% 时,复合材料的热导率达到 $0.63 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与纯 BT 树脂材料相比,提高了 186%。

(3)与纯 BT 树脂相比,不同 BN-CTAB 含量的 BT 树脂复合材料热分解温度(5% 和 10% 失重时)均有一定提高。当 BN-CTAB 含量为 15% 时,复合材料的热分解温度较纯 BT 树脂分别提高了 55.1°C 和 39.7°C ,复合材料的热稳定性有了明显提高。

参考文献

- [1] Xia J, Li J, Zhang G, et al. Highly mechanical strength and thermally conductive bismaleimide-triazine composites reinforced by Al_2O_3 @polyimide hybrid fiber[J]. *Composites Part A*, 2016, 80: 21-27.
- [2] Hu J T, Gu A, Liang G, et al. Preparation and properties of high-performance polysilsesquioxanes/bismaleimide-triazine hybrids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(1): 360-367.
- [3] Zeng X, Yu S, Sun R. Effect of functionalized multiwall carbon nanotubes on the curing kinetics and reaction mechanism of bismaleimide-triazine[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 114(1): 387-395.
- [4] Bai L, Yan H, Yuan L, et al. Synthesis of functionalized GO for improving the dielectric properties of bismaleimide-triazine resin[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(8): 169.
- [5] Lee E S, Lee S M, Shanefield D J, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(4): 1169-1174.
- [6] Zhang M, Gu A, Liang G, et al. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2012, 23(11): 1503-1510.
- [7] Yung K C, Zhu B L, Yue T M, et al. Development of epoxy-matrix composite with both high thermal conductivity and low-dielectric constant via hybrid filler systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1): 518-527.
- [8] 雷定锋, 马文石, 郑梓聪, 等. Al_2O_3 的表面改性及其在环氧树脂导热涂料中的应用[J]. *功能材料*, 2016, 47(7): 225-228.
- [9] Im H, Kim J. The effect of Al_2O_3 doped multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of Al_2O_3 /epoxy terminated poly(dimethylsiloxane) composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(11): 3503-3511.
- [10] Zhou W, Chen Q, Sui X, et al. Enhanced thermal conductivity and dielectric properties of $\text{Al}/\beta\text{-SiCw}/\text{PVDF}$ composites[J]. *Composites Part A*, 2012, 43(4): 658-664.
- [11] Hwang Y, Kim M, Kim J. Effect of Al_2O_3 coverage on SiC particles for electrically insulated polymer composites with high thermal conductivity[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(33): 17015-17021.
- [12] 吴兴德, 刘春林, 吴爱平, 等. 尼龙基导热复合材料制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2): 78-80.
- [13] Muratov D S, Kuznetsov D V, Il'Inykh I A, et al. Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN[J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 111: 40-43.
- [14] Zeng X, Yu S, Sun R. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(3): 1353-1359.
- [15] 彭淑静, 梁银峥. PVDF/ SiO_2 复合纤维膜的制备及电化学性能[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(6): 13-17.
- [16] Padmaraj O, Rao B N, Jena P, et al. Electrochemical studies of electrospun organic/inorganic hybrid nanocomposite fibrous polymer electrolyte for lithium battery[J]. *Polymer*, 2014, 55(5): 1136-1142.
- [17] Prasanth R, Aravindan V, Srinivasan M. Novel polymer electrolyte based on Cob-web electrospun multi component polymer blend of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate)/polystyrene for lithium ion batteries-preparation and electrochemical characterization[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 299-307.
- [18] Yvonne T, Zhang C, Zhang C, et al. Properties of electrospun PVDF/PMMA/CA membrane as lithium based battery separator[J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2811-2818.
- [19] Zhai Y, Xiao K, Yu J, et al. Thermostable and nonflammable silica-polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators for high power lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10551-10558.
- [20] 彭淑静, 梁银峥. PVDF/ SiO_2 复合纤维膜的制备及电化学性能[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(6): 13-17.
- [21] Padmaraj O, Rao B N, Jena P, et al. Electrochemical studies of electrospun organic/inorganic hybrid nanocomposite fibrous polymer electrolyte for lithium battery[J]. *Polymer*, 2014, 55(5): 1136-1142.
- [22] Chen W, Liu Y, Ma Y, et al. Improved performance of lithium ion battery separator enabled by Co-electrospinning polyimide/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and the incorporation of TiO_2 -(2-hydroxyethyl methacrylate)[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 1127-1135.
- [23] Li W, Xing Y, Wu Y, et al. Study the effect of ion-complex on the properties of composite gel polymer electrolyte based on electrospun PVDF nanofibrous membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 289-296.
- [24] Costa C M, Silva M M, Lanceros-Mendez S. Battery separators based on vinylidene fluoride(VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications[J]. *RSC Adv*, 2013, DOI: 10.1039/C3RA40732B.
- [25] Costa C M, Ribelles J L G, Lanceros-Méndez S, et al. Poly(vinylidene fluoride)-based, co-polymer separator electrolyte membranes for lithium-ion battery systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245(1): 779-786.
- [26] Seol W H, Lee Y M, Park J K. Preparation and characterization of new microporous stretched membrane for lithium rechargeable battery[J]. *J Power Sources*, 2006, 163: 247.

收稿日期: 2018-05-29

收稿日期: 2017-07-05

(上接第 89 页)