

AlN-CNTs/聚酰亚胺复合材料的制备与性能

王晓龙 王李波* 连维维 戴亚辉 曹新鑫

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003)

摘要 为了研究氮化铝(AlN)和碳纳米管(CNTs)对聚酰亚胺(PI)的导热、热学、力学性能的协同效应,采用湿法球磨和热压成型法制备了 AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对复合材料进行了物相分析和断面形貌表征,分别考察了 AlN 及其与 CNTs 协同对 PI 复合材料的导热、热学、力学性能的影响。结果表明,AlN 和 CNTs 在 PI 基体中分散均匀且接触界面良好,AlN 的加入可以显著地提高复合材料的导热性能,且对复合材料的热稳定性和力学性能有一定的提高;固定 AlN 的含量为 10%,加入少量的 CNTs 可以提高复合材料的导热性能,但对复合材料的力学性能有一定的负面影响。

关键词 氮化铝,碳纳米管,聚酰亚胺,导热,协同效应

Preparation and property of CNTs-AlN/PI composite material

Wang Xiaolong Wang Libo Lian Weiwei Dai Yahui Cao Xinxin

(School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003)

Abstract In order to study the synergistic effect of aluminum nitride (AlN) and carbon nanotubes (CNTs) on thermal conduction, thermal and mechanical properties of polyimide (PI), AlN/PI and CNTs-AlN/PI composite materials were prepared by wet milling and hot pressing. The composites were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and their microstructures were characterized by field emission scanning electron microscope. The effects of AlN and AlN/CNTs on the thermal conductivity, thermal and mechanical properties of PI composites were investigated, respectively. The results shown that AlN and CNTs were dispersed uniformly in PI matrix with good contact interface, the addition of AlN can significantly improve the thermal conductivity of the composites. The thermal stability and mechanical properties of the composites had a certain improvement. The thermal conductivity of the composites can be improved by fixing 10% AlN and adding a small amount of CNTs, while the mechanical properties of the composites were negatively affected.

Key words aluminum nitride, carbon nanotube, polyimide, thermal conduction, synergistic effect

聚酰亚胺(PI)因具有良好的力学和热学性能而广泛应用于微电子器件、电子封装、精密仪器等制造领域^[1]。但由于传统的 PI 导热性能较差,极大地限制了其发展与应用,因此改善 PI 的导热性能成为研究的热点。通常可以添加高导热填料如氮化铝(AlN)^[2]、氮化硼^[3]、碳纳米管(CNTs)^[4]、石墨烯^[5]、金刚石^[6]等来提高 PI 的导热率。添加一种高导热填料虽然可以提高 PI 的导热性能,但由于无机填料在 PI 基体中分散不均匀或界面结合不良,反而会导致 PI 原本优异的力学或热学性能下降。因此,采用二种或两种以上不同类型、不同粒径的导热填料混杂填充,通过协同作用来改善其导热性能成为

了研究的新方向^[7-8]。杨娜等^[9]采用二维六方氮化硼和纳米金刚石为导热填料填充到 PI 基体中,当填料质量分数为 30%,改性氮化硼和纳米金刚石质量比为 9:1 时,复合材料的热导率是纯 PI 的 3.5 倍,同时复合材料仍具有较好的热稳定性和电绝缘性。

AlN/PI 复合材料结合了 AlN 和 PI 各自的优点,具有高导热、低膨胀、低介电、电绝缘、耐高温等优异的性能^[10]。王家俊^[11]采用原位聚合法制备了 AlN/PI 复合材料,研究结果表明,导热系数随 AlN 含量的增加而显著增加,复合材料的介电常数小、介电损耗小,并且具有优异的电绝缘性。王丹丹^[12]采用原位聚合法将功能化的多壁 CNTs 与 PI 复合,研

基金项目:国家自然科学基金(51772077);河南省自然科学基金(182300410228);河南省科技攻关项目(172102210284)

作者简介:王晓龙(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物纳米复合材料。

联系人:王李波(1979-),男,副教授,主要研究方向为纳米复合材料。

究了不同 CNTs 加入量对 PI 复合材料性能的影响,结果表明,CNTs 的加入对复合材料的热性能影响并不明显,少量的多壁 CNTs 的加入对复合材料有增强、增韧的作用,当多壁 CNTs 加入量超过 1% (wt,质量分数)时,会使复合材料力学性能下降。基于此,本研究采用微米 AlN 和 CNTs 混杂填充到 PI 中来制备复合材料:首先制备不同质量分数的 AlN/PI 复合材料,再固定 AlN 的含量,加入不同质量分数的 CNTs 制备 CNTs-AlN/PI 复合材料,研究二元复配填料对 PI 复合材料导热性能、热稳定性、力学性能产生的协同效应。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

AlN 粉末(微米级),青州迈特科创材料有限公司;CNTs(表面羟基化,10~30 μm),南京先丰纳米材料科技公司;PI,焦作天益科技有限公司;硅烷偶联剂(KH550,分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(化学纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,Rigaku Smart-Lab 型),日本理学株式会社;场发射扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 250 FEG 型),德国布鲁克公司;热常数分析仪(TPS 2500 型),瑞典 Hot Disk 公司;综合热分析仪(TG-DSC,Evolution 2400 型),法国 Setaram 公司;动态热机械分析仪(DMA,Q800 型),美国 TA 公司;数码悬臂梁冲击试验机(JHY-XBL-55D 型),厦门金河源科技有限公司;电子万能试验机(WDW-20 型),济南恒瑞金试验机有限公司;显微维氏硬度计(401MVD 型),沃伯特测量仪器(上海)有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 AlN 的表面改性

在 100g AlN 中加入质量分数为 2% 的硅烷偶联剂,再加入 450mL 无水乙醇和 50mL 去离子水;在保持恒温 60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,用多用分散砂磨机搅拌 4h;然后将所得的混合液进行抽滤,抽滤后所得固体即为表面改性 AlN,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中烘干备用。

1.2.2 CNTs-AlN/PI 复合材料的制备

将不同质量上述制得的 AlN 粉末和 150g PI 加入到球磨罐中,再加入 90mL 无水乙醇,在室温下以 300r/min 的速度球磨 4h;然后在室温下将无水乙醇去除,得到不同质量分数 AlN 掺杂的 AlN/PI 粉

末;再将不同质量的 CNTs 粉末及上述制得的 AlN 粉末和 150g PI 加入到球磨罐中,再加入 90mL 无水乙醇,在室温下以 300r/min 的速度球磨 4h;然后在室温下将无水乙醇去除,得到不同质量分数 AlN 和 CNTs 掺杂的 CNTs-AlN/PI 粉末;将制得的 AlN/PI 粉末移至尺寸为 160mm $\times$ 160mm $\times$ 4mm 的钢模中,在 220 $^{\circ}\text{C}$ 和 12MPa 的条件下保温保压 4h 得到 AlN 质量分数分别为 10%、20%、30% 和 40% 的 AlN/PI 复合材料,分别记为 10% AlN/PI、20% AlN/PI、30% AlN/PI 和 40% AlN/PI;同样,将 CNTs-AlN/PI 粉末移至尺寸为 160mm $\times$ 160mm $\times$ 4mm 的钢模中,在 220 $^{\circ}\text{C}$ 和 12MPa 的条件下保温保压 4h,得到不同 AlN 和 CNTs 质量分数的 CNTs-AlN/PI 复合材料,分别记为 0.05% CNTs-10% AlN/PI、0.1% CNTs-10% AlN/PI、0.5% CNTs-10% AlN/PI 和 1% CNTs-10% AlN/PI;最后将以上制备的复合材料板在万能制样机上切割成所需的尺寸,待用。

1.3 样品的表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪对所制备的 AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料进行物相分析,仪器参数:波长 1.5405 $\text{\AA}$,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描速度 10 $^{\circ}/\text{min}$,扫描范围 5~90 $^{\circ}$,加速电压 40kV,电流 200mA;采用场发射环境扫描电镜(加速电压 10kV)对样品的微观形貌结构进行表征,复合材料脆断后喷金 60s;复合材料的导热系数采用热常数分析仪进行测试,参考标准为 ISO 22007-2;复合材料的热学性能采用综合热分析仪进行测试,保护气体采用 20mL/min 的氩气,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 700 $^{\circ}\text{C}$;复合材料的玻璃化转变温度采用动态热机械分析仪进行测试,采用单悬臂梁 DMA Multi-Frequency-Strain 模型,试样以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 得到阻尼曲线;复合材料的蠕变性能同样采用 DMA 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 10MPa 的条件下蠕变 20min 回复 20min 得到蠕变曲线;在复合材料的力学性能测试中,冲击强度试样的尺寸为 60mm $\times$ 10mm $\times$ 4mm,采用数码悬臂梁冲击试验机进行测试,测量 5 次取平均值得到样品的冲击强度;采用电子万能试验机以 1mm/min 的速度进行弯曲测试,试样的尺寸为 60mm $\times$ 10mm $\times$ 4mm,测试的跨距为 40mm,测量 5 次求平均值得到复合材料的弯曲强度;复合材料的硬度采用显微维氏硬度计进行测试,不同试样选取相距不小于 6mm 的 5 个点取平均值得到样品的硬度值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相和形貌结构分析

图 1 为 CNTs、AlN、PI、AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料的 XRD 谱图,从图中可以看出,纯 PI 在 18° 左右有一个宽的衍射峰,这表明 PI 的聚合物分子聚集成有序的结构。在 AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料中,AlN 的吸收峰基本稳定,没有发生明显的位移,这表明 AlN 粒子的晶形结构在复合材料中是稳定的,没有发生变化。比较复合材料和纯 PI 的 XRD 谱图发现,复合材料的吸收峰发生了显著的变化,这说明复合材料因加入无机粒子破坏了 PI 有序排列的分子结构,降低了 PI 分子链的排列密度^[13]。在 CNTs-AlN/PI 复合材料中未观察到 CNTs 的特征峰,一方面是由于加入的 CNTs 的量比较少,另一方面可能是因为 CNTs 在聚合物基体中没有形成足够大的团簇。

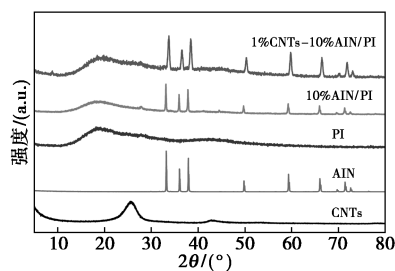


图 1 CNTs、AlN、PI、AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料的 XRD 谱图

图 2 为不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料试样脆断后断面的 SEM 图。图 2(a) 为纯 PI 的断面形貌,图 2(b)~(e) 为 AlN 含量逐渐增加的 AlN/PI 复合材料的断面形貌,图 2(f) 为 AlN (含量为 30%) 与 PI 基体结合界面的高倍数 SEM 图。从图中可以看出,AlN 在聚合物基体中分散均匀,无机填料与 PI 基体有良好的结合界面,无明显团聚现象,说明经过硅烷偶联剂改性后 AlN 与 PI 有很好的相容性;随着 AlN 添加量的增加,复合材料的表面粗糙程度均匀增加,表面的颗粒明显增多,由于添加量较大,与断面光滑的纯 PI 相比形貌相差较大。图 2(g)~(j) 为固定 AlN 的添加量为 10%,CNTs 含量逐渐增加的复合材料的断面形貌,与图 2(b) 未加 CNTs 的照片相比,形貌相差不大,说明表面羟基化的 CNTs 与 PI 基体也有很好的相容性,CNTs 的加入并未影响到 AlN 的分散性。图 2(k)、(l) 为 CNTs (含量为 0.1%) 与 PI 基体结合界面的 SEM 照片,从图中可以看出,CNTs 在 PI 基体中呈单根

分散状态,说明 CNTs 在 PI 基体中分散均匀,未发生团聚现象,有利于在 PI 基体中形成导热通道。

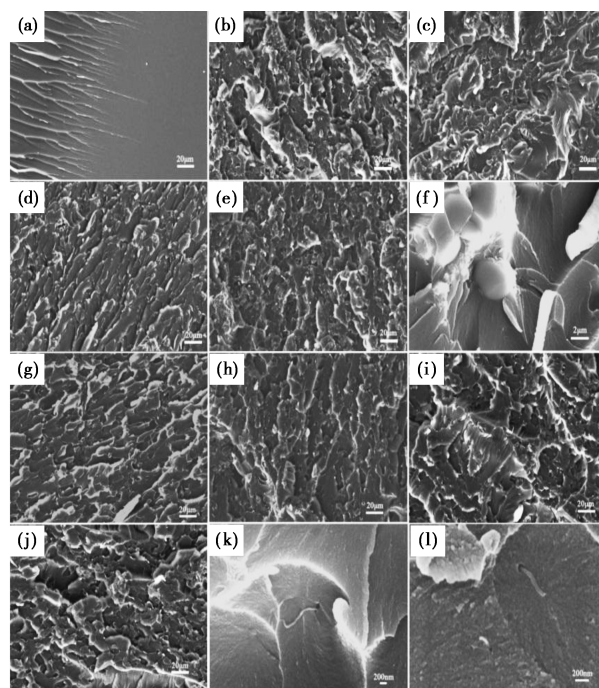


图 2 不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料脆断面 SEM 图

[(a) 纯 PI; (b) 10% AlN; (c) 20% AlN; (d) 30% AlN; (e) 40% AlN; (f) $\times 5000$, AlN 与 PI 结合界面; (g) 10% AlN-0.05% CNTs; (h) 10% AlN-0.1% CNTs; (i) 10% AlN-0.5% CNTs; (j) 10% AlN-1% CNTs; (k) $\times 20000$, CNTs 与 PI 基体结合面; (l) $\times 40000$, CNTs 与 PI 基体结合面]

2.2 复合材料的导热性能研究

图 3 为不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料的导热系数变化图,从图中可以明显看出,随着 AlN 添加量的增加,复合材料的导热系数呈增大趋势;当 AlN 的添加量为 40% 时,与纯 PI 的导热系数相比,复合材料的导热系数提高了 75%。当固定 AlN 的含量为 10%,逐渐增加 CNTs 的含量时,复合材料的导热系数逐渐增加,当 CNTs 的添加量为 1% 时,复合材料的导热系数比未添加 CNTs 时提高了 9%,比纯 PI 的导热系数提高了 26%。研究表明,当 CNTs 的添加量超过 1% 时,复合材料的力学性能会下降^[12],故未继续增加 CNTs 的含量。无机填料的填充量是影响复合材料导热性能的主要因素之一,当填料的含量较低时,填料粒子在基体中分散均匀,彼此之间处于隔离的状态,无法相互接触形成有效的导热通路,因此导热系数较低;随着无机填料含量的增加,填料在基体中密度增大,填料粒子之间会相互接触,形成导热网络,从而使复合材料的导热

系数明显增加^[14]。除填充量外,无机粒子在基体中的分散和结合界面也是影响材料导热性能的因素,无机粒子经过表面改性可以提高在聚合物基体中的相容性和分散性,进而减少界面热阻,提高复合材料的导热性能^[9]。从图 2(f)中可以看出,AlN 颗粒与 PI 基体界面结合良好,且分散均匀,无团聚现象,从而有效地提高了复合材料的导热性能。从图 2(k)、(l)可以看出,CNTs 在 PI 基体中分散均匀,且呈单根分散状态,在 AlN 含量较低时,CNTs 的加入可以有效地起到连接分散的 AlN 颗粒的作用,使分散的 AlN 颗粒之间形成更多的导热通路,进而形成三维导热网络,提高复合材料的导热性能。但导热性提高不是很大,这可能是由于该制备方法无法使得 CNTs 在 AlN 之间形成完整的导热网络,或者 CNTs 的填充量不足。

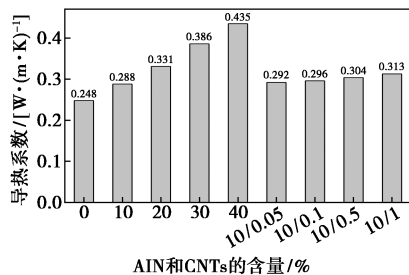


图3 不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料的导热系数

2.3 复合材料的热学性能研究

图 4 为复合材料的热重分析(TGA)曲线,由图可见,纯 PI 的 20%失重温度(T_{20})为 434.5℃;随着 AlN 含量的增加,AlN/PI 复合材料的 T_{20} 逐渐增加;当 AlN 的含量达到 40%时,复合材料的 T_{20} 达到 457.1℃,与纯 PI 相比提高了 22.6℃。当固定 AlN 的含量为 10%,加入不同量 CNTs 时,AlN-CNTs/PI 复合材料的 T_{20} 低于未加 CNTs 时 AlN/PI 复合材料的 T_{20} ,但略高于纯 PI 的 T_{20} 。说明

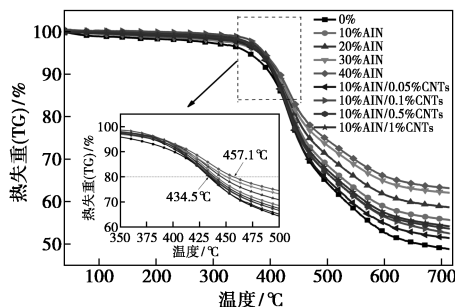


图4 不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料的 TGA 曲线(插图为虚线部分的放大图)

AlN 的加入能提高复合材料的热稳定性,CNTs 对复合材料的热稳定性有不利影响。这是由于 AlN 本身具有很高的导热值和热容值,可作为耐热层和质量转移屏障,延缓材料的热降解过程;而 CNTs 具有较高的表面能,会使复合材料的内能增加,降低了材料热降解所需要的能量,导致复合材料的热稳定性降低。

图 5 为复合材料的玻璃化转变温度(T_g)分析曲线,由图可见,纯 PI 的 T_g 为 249.8℃,当 AlN 的添加量逐渐增加时,AlN/PI 复合材料的 T_g 先增加后降低;当 AlN 含量为 30%时,AlN/PI 复合材料的 T_g 达到最高的 263.5℃,与纯 PI 相比提高了 14℃。当固定 AlN 的含量为 10%,加入不同量 CNTs 后,AlN-CNTs/PI 复合材料的 T_g 略微提高,当 CNTs 含量为 0.05%时达到最高的 264.6℃,比纯 PI 提高了 15℃。复合材料 T_g 的提高可能是由于 AlN 与 PI 之间形成了良好的结合界面,当温度达到玻璃化转变温区时,由于两相之间很强的结合界面,刚性的 AlN 颗粒阻碍了 PI 分子链的振动,致使发生弛豫时间的延长而导致 T_g 向高温区偏移;当加入 CNTs 后,CNTs 会使 AlN 和 PI 之间形成交互作用的网络结构,使交联密度增加,导致 T_g 有所提高。

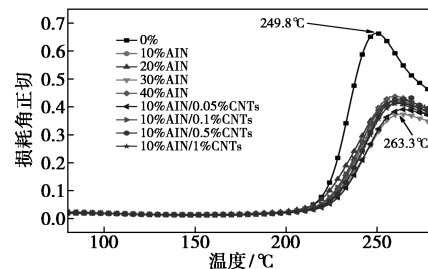


图5 不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料的玻璃化转变温度曲线

2.4 复合材料的蠕变和力学性能研究

图 6(a)为不同 AlN 和 CNTs 含量的 AlN/PI 和 AlN-CNTs/PI 复合材料在 40℃、10MPa 下的蠕变形变曲线,由图可见,随着 AlN 含量的增加,复合材料的形变率先增大后减小;当撤去外力后,普通形变和高弹形变及时恢复,但随着 AlN 含量的不同,永久变形量也随着 AlN 含量的增加先增加后减小。当固定 AlN 的含量为 10%逐渐加入不同量 CNTs 时,复合材料呈现出同样的变形规律,即随着 CNTs 含量的增加复合材料形变率和永久变形量都是先增加后减小。这说明 AlN 和 CNTs 的添加对复合材料的抗蠕变性能有一定的负面作用。主要可能是因

为 AlN 和 CNTs 分散在 PI 基体中,导致化学交联密度降低,使得形变率增加。

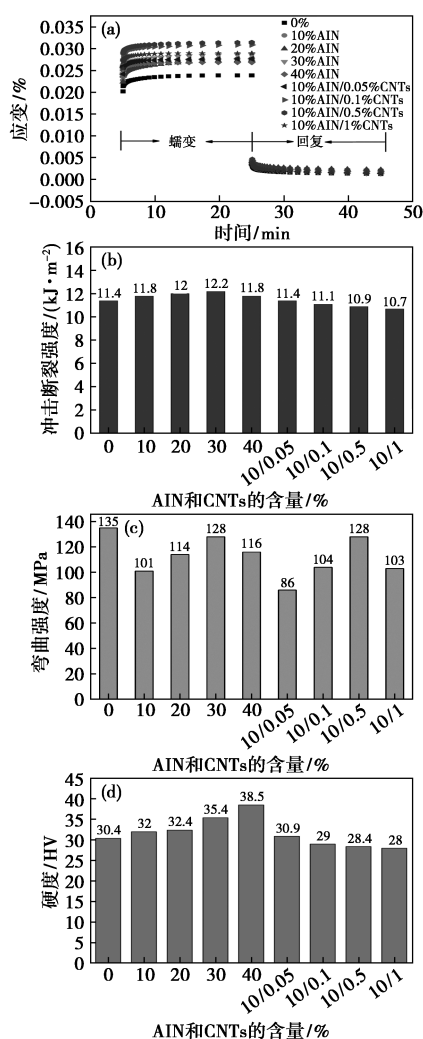


图 6 不同 AlN 和 CNTs 含量的 PI 复合材料的蠕变性能和力学性能变化图

[(a)蠕变性能;(b)冲击断裂强度;(c)弯曲强度;
(d)维氏显微硬度]

图 6(b)和(c)为 AlN/PI 和 AlN-CNTs/PI 复合材料的冲击断裂强度和弯曲强度的变化图。从图 6(b)中可以看出,纯 PI 的冲击强度为 11.4 kJ/m^2 ,随着 AlN 添加量的增加,AlN/PI 复合材料的冲击断裂强度先增加后减小;当 AlN 添加量为 30% 时,AlN/PI 复合材料断裂冲击强度达到 12.2 kJ/m^2 ,比纯 PI 提高了 7%。当固定 AlN 的含量为 10%,逐渐增加 CNTs 的含量时,AlN-CNTs/PI 复合材料的冲击强度呈下降趋势。从图 6(c)可以看出,纯 PI 的弯曲强度为 135MPa,加入 AlN 和 CNTs 后,复合材料的弯曲强度均比纯 PI 的弯曲强度低,但随着 AlN 含量的增加,AlN/PI 复合材料的弯曲强度呈现先增加后减小的趋势;当固定 AlN 的含量为

10%,逐渐增加 CNTs 的含量时,AlN-CNTs/PI 复合材料的弯曲强度亦呈现先增加后减小的趋势。30% AlN/PI 和 10% AlN-0.5% CNTs/PI 复合材料的弯曲强度达到最高,均为 128MPa,这与复合材料的蠕变变形和永久变形的变化规律相一致。

图 6(d)为 AlN/PI 和 AlN-CNTs/PI 复合材料的显微硬度变化图,由图可见,随着 AlN 添加量的增加,AlN/PI 复合材料的硬度呈现增大趋势,这种变化趋势可能与 AlN 和 PI 基体良好的结合界面有关,AlN 的加入使 PI 分子链在应力作用下运动更加困难,AlN 在 PI 基体中起到支撑载荷和抵抗外界应力变形的作用,使得表面硬度有增大的趋势。但固定 AlN 的含量为 10%,逐渐增加 CNTs 的含量时,AlN-CNTs/PI 复合材料的硬度逐渐降低。这是因为当加入 CNTs 后,PI 分子链在受到外界应力时会沿着 CNTs 方向运动,使 PI 基体中自由体积增大,分子链运动性增强,从而使复合材料的硬度降低。

3 结论

(1) AlN 经硅烷偶联剂改性后与 PI 基体相容性提高,结合界面良好,表面羟基化的 CTNs 能均匀地单根分散在 PI 基体中;采用湿法球磨和热压成型的方法成功地制备出 AlN/PI 和 CNTs-AlN/PI 复合材料。

(2) AlN 的加入可以显著地提高 AlN/PI 复合材料的导热性能,且复合材料的热稳定性、玻璃化转变温度、冲击强度、硬度都随 AlN 含量的增加而提高。固定 AlN 的含量为 10%,加入 CNTs 可以提高复合材料的导热性能,但对复合材料的力学性能有负面影响。

参考文献

- [1] Li T L, Hsu S L. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6825-6829.
- [2] Kume S, Yamada I, Watari K, et al. High-thermal-conductivity AlN filler for polymer/ceramics composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 92(s1): S153-S156.
- [3] Wattanakul K, Manuspiya H, Yanumet N, et al. Effective surface treatments for enhancing the thermal conductivity of BN-filled epoxy composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(6): 3234-3243.
- [4] Han Z. Fina A thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites; a review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7): 914-944.

(下转第 74 页)