

MPOSS/DGEBA Nanocomposites and Its Thermal Conductivity and Bulk Resistivity

Ji-fang Fu^{1,2}, Li-yi Shi¹, Li-ya Chen¹, Qing-dong Zhong^{1,2}, Yi Chen¹

Nano Center of Science & Technology, School of Material Science and Technology, Shanghai University, Shanghai(200444), China)

Email: fjfshu@hotmail.com; shiliyi@shu.edu.cn

Abstract: Mercaptopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (MPOSS) was used to modify diglycidyl ether of bisphenol (DGEBA) 3-Methyl-tetrahydrophthalic anhydride (MeTHPA) networks. The thermal conductivity and bulk resistivity of MPOSS/DGEBA nanocomposites were investigated. The results showed that the thermal conductivity increased with increasing MPOSS content, the thermal conductivity was 0.29 W/m·K at 10wt% loading content, which increased 90% than the neat epoxy. Bulk resistivity of nanocomposites improved to some extent than the neat ones and the optimum value is five times of the neat epoxy at 20wt%.

Keywords: POSS; nanohybrids; thermal conductivity; bulk resistivity; epoxy

MPOSS/DGEBA 纳米复合材料的导热性及其电绝缘性能研究

付继芳^{1,2}, 施利毅¹, 陈立亚¹, 钟庆东^{1,2}, 陈怡¹

1, 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海市上大路 99#;

2, 上海大学材料学院, 上海市延长路 149#;

Email: fjfshu@hotmail.com; shiliyi@shu.edu.cn

摘要: 利用自制的含巯基倍半硅氧烷MPOSS改性缩水甘油醚双酚A环氧树脂(DGEBA)-甲基四氢酞酸酐(MeTHPA)体系制备了MPOSS/DGEBA纳米杂化材料, 考察了纳米杂化材料的导热率和电阻率, 对导热性和电绝缘性进行了分析, 研究表明MPOSS/DGEBA纳米复合材料导热率和电阻率均有所提高, 随着MPOSS量的增加, 导热率呈上升趋势, 当MPOSS填充量为10wt%时, 导热率为0.29W/m·K, 提高约45%, 进一步提高填充量, 导热率增加幅度减缓, 填充40wt%时, 导热率提高90%; 杂化材料的电绝缘性能与未改性的环氧固化物相比都有不同程度的提高, 并且存在一个最佳值, 当填充量为20wt%时, 电阻率是未改性环氧树脂的5.4倍左右。

关键词: 倍半硅氧烷; 纳米杂化材料; 导热率; 电阻率; 环氧树脂

1. 前言

有机无机纳米杂化材料引起了高分子界的广泛关注, 这类有机无机杂化材料兼具有机高分子材料和无机材料的综合性能, 为聚合物复合材料的结构纳米可控和性能优化提供了具有特色的有效途径^[1-3]。

近年来, 一种新型的基于倍半硅氧烷的纳米复合材料取得了一定的进展, 并成为无机有机杂化材料的新领域^[4-8]。倍半硅氧烷(POSS)作为一

种有机无机纳米结构材料, 是指通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n \geq 4$, $\text{R} = \text{H}$ 、烷基、芳基或有机官能团)的一类多面体化合物, 因其形状似笼而被称为笼形倍半硅氧烷。当 $n=8$ 时, 笼形倍半硅氧烷的结构为一正立方体, Si 原子位于立方体 8 个顶角, 每两个相邻的 Si 原子由一个 O 原子连接(简称 T_8)。POSS (T_8) 由 Si_8O_{12} 核和与核相连的七个有碳氢链和一个官能团或者更多的官能团组成, 这些官能团可以通过分子设计进行聚合、接枝、交联^[9-12]。POSS 的这些特征为制备分子级分散的纳米有机无机杂化材料提供了契机。相比于粘土和

资助信息: 上海市教委第五期重点学科 J50102; 教育部重点项目 208182; 上海市教委创新团队项目 07XD14014

普通的无机填料, POSS 具有如下优点: 对称结构的单分散性分子, 低密度、高温热稳定性、不含金属元素、粒子与聚合物间的相匹配的界面相互作用。而且, 当与聚合物复合时, 工艺操作简单, 所制得的有机无机杂化材料具有优异的综合性能, 如高的机械性能、热稳定性、耐阻燃性等优异性能从而满足各种高性能工程应用^[13-15]。因此, 用功能化的 POSS 衍生物与传统塑料和树脂可以设计纳米复合材料。单官能团或者多官能团的 POSS 改性环氧树脂从而改善环氧树脂的性能如热力学性质和阻燃性等^[25-34]已有大量报道。但是关于研究 POSS 改性环氧树脂的导热性和电阻性报道甚少。

本工作制备了一种新型的含巯基配半硅氧烷改性环氧树脂纳米复合材料 MPOSS/DGEBA 纳米杂化材料, 对其导热率和电阻率进行了考察分析。

2 实验部分

2.1 原料

DGEBA 环氧树脂, E44(工业纯), 环氧当量 213-214g/equivalent, 上海树脂厂; 三甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA)(化学纯), 国药化学试剂有限公司。氯仿(分析纯), 国药化学试剂有限公司。带巯基丙基倍半硅氧烷 (MPOSS) 自制^[16], 其结构式如图 1^[16]。

2.2 MPOSS/DGEBA 纳米复合材料的制备

MPOSS/DGEBA 纳米复合材料的制备采用溶液共混法, MPOSS 和 DGEBA 按不同比例 (MPOSS/DGEBA: 5/100, 10/100, 20/100, 30/100, 40/100 即 5-40wt%) 溶解于少量氯仿磁力搅拌直到透明, 然后加入计量比的 MeTHPA, 磁力搅拌半小时后超声半小时直到体系透明均一。然后倒入置于真空烘

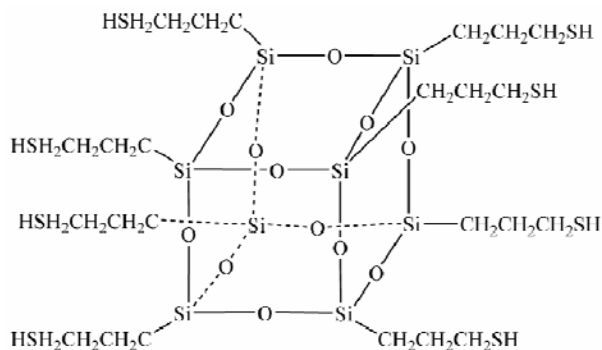


图.1 MPOSS 结构示意图

Fig. 1 the structure of the MPOSS

箱(300-350 mmHg)的模具中, 抽真空脱除溶剂和气泡, 程序升温固化: 100°C 2h+150°C 5h+180°C 2h。MPOSS/DGEBA 有机无机纳米杂化材料在固化前后的各个阶段都保持透明均一。

2.3 测试和表征

(1) 用 SDC-2D 数显智能温控导热率测定仪 (南京航空航天大学) 测定固化胶片的导热率。

(2) 根据国标 GB 1410-78 用 ZC36 型高阻计测试体积电阻率和表面电阻率。

3. 结果与讨论

3.1 MPOSS/DGEBA 纳米复合材料导热率

Fig. 2 为 MPOSS/DGEBA 杂化材料导热率随 MPOSS 填充量变化趋势图, 从图可以看出, 随着 MPOSS 量的增加, 导热率呈上升趋势, 当 MPOSS 填充量为 10wt% 时, 导热率为 0.29W/m·K, 提高约 45%, 填充量 20wt%、30wt%、40wt% 时导热率依次为 0.33、0.35、0.38W/m·K, 增加幅度减缓, 填充 40wt% 时, 导热率提高 90%, MPOSS 的加入会提高杂化材料的导热率这可能是因为, MPOSS 参入交联网络的形成, 在环氧树脂网络中存在的 Si-O-Si 链无机相有助于导热网络的形成, 相比环氧树脂高分子链而言, 更易于传热。另外其特殊的笼状结构会抑制易挥发物质的扩散有助于提高杂化材料的耐热性, 对热性能也是一种贡献。

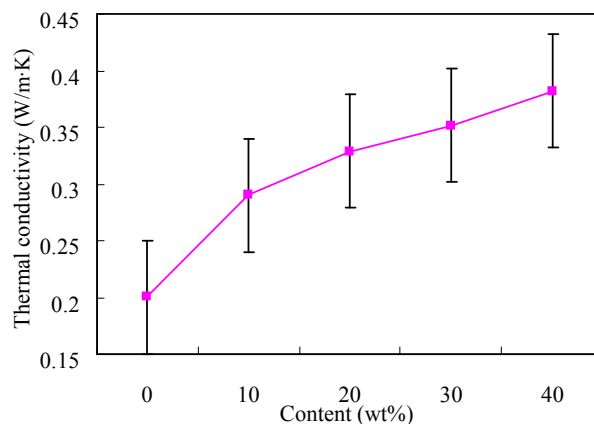


图.2 MPOSS/DGEBA 纳米复合材料导热率随 MPOSS 含量关系曲线图

Fig. 2 The thermal conductivity vs. content of MPOSS for MPOSS/DGEBA hybrid nanocomposites

3.2 MPOSS/DGEBA 纳米复合材料体积电阻率

Fig. 3 为 MPOSS 不同含量的 MPOSS/DGEBA 杂化材料的体积电阻率变化趋势图。聚合物基复合材料的体积电阻率主要受介质电导率和杂质粒子电导的影响^[17]，由于介质电导率的大小是由载流子的数目、迁移速率和所带电荷决定的。EP 的导电载流子主要来源是杂质离子电导。

由图.3 可知，杂化材料的电学性能与未改性的环氧固化物相比都有不同程度的提高，并且出现一个最佳值，当填充量为 20wt%时，电阻率是未改性环氧树脂的 5.4 倍左右。其原因可能是 MPOSS 上的硫丙基与环氧基团反应，增加了无机相和环氧树脂基体相彼此间的界面粘接和相互作用，另外还有 MPOSS 的笼状结构，限制了环氧分子链的运动，使链段活性降低，环氧树脂分子间作用力增大，自由体积减小，因而降低了离子载流子的迁移率，使导电性减小，体积电阻率增加。MPOSS 与 MeTHPA 都会与环氧基团反应，两者之间会竞争，当 MPOSS 量超过最佳值时，就有过量的 MPOSS 没有参与环氧基团交联，过剩 MPOSS 会团聚而成为杂质导致材料电导率升高。

还有一种原因可能是，纳米结构的 MPOSS 同样具有纳米粒子的特殊表面效应，纳米倍半硅氧烷 MPOSS 粒子表面有很高的表面能，能与环氧树脂分子链紧密联接，形成紧密结构的“交联”网络，使得杂化材料结构更加紧密，限制载流子的迁移。此外纳米粒子的高的界面电阻会使得体积电阻随着纳米粒子的

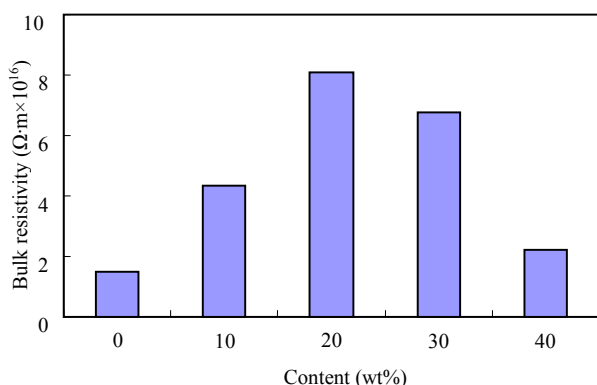


图.3 MPOSS/DGEBA 纳米复合材料电阻率随 MPOSS 含量关系曲线图

Fig. 3 The bulk resistivity vs. content of MPOSS for MPOSS/DGEBA hybrid nanocomposites

用量增加而增加^[18]。另一方面，纳米 MPOSS 粒子有大的比表面积和高的表面能使颗粒表面容易吸附更多的杂质分子和水分子，从而降低材料的电导率。由于纳米粒子团聚的趋势较大，当纳米 MPOSS 添加量较大时，在复合材料中起到交联作用的有效粒子减少，会导致材料电导率的升高。

4. 结论

MPOSS/DGEBA 纳米复合材料导热率和电阻率均有所提高：

(1) 随着 MPOSS 量的增加，导热率呈上升趋势，当 MPOSS 填充量为 10wt% 时，导热率为 0.29W/m·K，提高约 45%，进一步提高填充量，导热率增加幅度减缓，填充 40wt% 时，导热率提高 90%。

(2) 杂化材料的电绝缘性能与未改性的环氧固化物相比都有不同程度的提高，并且存在一个最佳值，当填充量为 20wt% 时，电阻率是未改性环氧树脂的 5.4 倍左右。

References (参考文献)

- [1] Jose N.M., Prado L. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications [J]. *Quimica Nova*. 2005, 28(2):281-288.
- [2] Sanchez C., Soler-Illia G., and Ribot F., et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks [J]. *Chemistry of Materials*. 2001, 13(10):3061-3083.
- [3] Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., and Rahimi A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*. 2005, 53(4):286-291.
- [4] Baker E.S., Gidden J., and Anderson S.E., et al. Isomeric structural characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with styryl and epoxy phenyl capping agents [J]. *Nano Letters*. 2004, 4(5):779-785.
- [5] Cardoen G., Coughlin E.B. Hemi-telechelic polystyrene-POSS copolymers as model systems for the study of well-defined inorganic/organic hybrid materials [J]. *Macromolecules*. 2004, 37(13):5123-5126.
- [6] Chen Q., Xu R.W., and Zhang J., et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoscale reinforcement of thermosetting resin from benzoxazine and bisoxazoline [J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26(23):1878-1882.
- [7] Jeon H.S., Rameshwaram J.K. Effects of POSS nanoparticles on structure within thin epoxy/POSS films: A neutron reflectivity study [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 2003, 226:U528-U528.
- [8] Joshi M., Butola B.S. Polymeric nanocomposites - Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as hybrid nanofiller [J]. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*. 2004, C44 (4):389-410.
- [9] Constantopoulos K., Clarke D.J., and Markovic E., et al. New family of POSS monomers suitable for forming urethane polymerizable nanocomposite coatings [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 2004, 227:U441-U441.
- [10] Lee J., Cho H.J., and Jung B.J., et al. Stabilized blue luminescent polyfluorenes: Introducing polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Macromolecules*. 2004, 37(23):8523-8529.
- [11] Zheng L., Farris R.J., and Coughlin E.B. Synthesis of polyethyl-

ene hybrid copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane prepared with ring-opening metathesis copolymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 2001, 39(17):2920-2928.

- [12] Shockey E.G., Bolf A.G., and Jones P.F., et al. Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) macromers: New graftable POSS hydride, POSS alpha-olefin, POSS epoxy, and POSS chlorosilane macromers and POSS-siloxane triblocks [J]. *Applied Organometallic Chemistry*. 1999, 13(4):311-327.
- [13] Zhang Y.D., Lee S.H., and Yoonessi M., et al. Phenolic resin/octa (aminophenyl)-T-8-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid nanocomposites: Synthesis, morphology, thermal and mechanical properties [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007, 17(1):159-171.
- [14] Lee Y.J., Huang J.M., and Kuo S.W., et al. Polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric applications [J]. *Polymer*. 2005, 46(1):173-181.
- [15] Zeng J., Kumar S., and Iyer S., et al. Reinforcement of poly (ethylene terephthalate) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) [J]. *High Performance Polymers*. 2005, 17(3):403-424.
- [16] Fu J.F., Shi L.Y., and Chen Y. et al. Epoxy Nanocomposites containing mercaptopropyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (MPOSS): Morphology, Thermal Properties and Toughening mechanism [J]. *Journal of applied polymer science*. 109,340-349.
- [17] Li H., Zhang Z., and Ma X., et al. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO₂ and γ -glycidoxypolytrimethoxy silane [J]. *Surface & coatings technology*. 2007, 201:5269-5272.
- [18] Fan L., Su B., and Qu J., et al. Effects of nano-sized particles on electrical and thermal conductivities of polymer composites [M]. *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, Proceedings. 9th International Symposium on 2004*. 2004, 193-199.