

Preparing and Study on Thermal-Conductive Epoxy Resin/M Composites

Hui-xia Feng, Guo-hong Zhang, Jing-chen Liu, He-ming Luo

College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Email: fenghx@lut.cn

Abstract: In this paper, an efficient method for the surface modification of the metal-powder with high thermal conductivity using silicane coupling agent(KH570), stearic acid(SA) as surface modification agents was developed. A new type of composite material with good thermal conductivity was prepared when we added the modified metal powder into the curing agent of Epoxy resin(EP) system. The experimental results were showed that the thermal conductivity of the EP/KH570-M will increase with the padding dosage increasing. In addition, EP/KH570-Ag is of the largest thermal conductivity. The mechanical properties of the composites were strengthened after the modification. The composites have the greatest tensile strength when the amount of filler was 20%.

Keywords: thermal-conductive; Epoxy resin; composites; metal-powder; surface modification

导热性 EP/M 复合材料的制备及其表征

冯辉霞, 张国宏, 刘静晨, 雒和明

兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃兰州 中国 730050

Email: fenghx@lut.cn¹

摘要: 本文以硅烷偶联剂(KH570)、硬脂酸(SA)为表面修饰剂,对具有高导热系数金属粉末(铜粉、镍粉、银粉)进行了表面修饰改性。将改性后的金属粉体添加环氧树脂(EP)胶固化体系中,制备出具有导热性的复合材料。实验结果表明,随着填料用量的增大,EP/KH570-M的导热系数呈递增的趋势,其中EP/KH570-Ag具有最大的导热系数值。这些复合材料的力学性能均有增强,当填料量为20%时,复合材料的抗拉强度最大。

关键词: 导热性; 环氧树脂; 复合材料; 金属粉末; 改性

1 引言

环氧树脂(EP)是一种热固性树脂,具有优异的粘接性、机械强度、电绝缘性等特性,因而广泛应用于电子材料的浇注、封装等方面。由于纯环氧树脂具有高的交联结构,因而存在质脆、易疲劳、耐热性不够好、抗冲击韧性差等缺点。为了保证封装器件的可靠性、良好的热耗散能力和优异的电性能,有必要对环氧树脂的增韧、导热、耐热、阻燃和降低内应力等方面进行改性^[1,2]。

目前,导热高分子材料主要采用向聚合物中填充导热组分,通用的导热填料为高导热的无机物。此方

法得到的材料具有较好的导热率,价格低廉,易于工业化生产,是目前高导热高分子复合材料研究的主要方向^[3]。

普通聚合物是热的不良导体,导热系数只有约0.2W/(m·K),只有通过填充高导热性的填料增加材料的热导率。填料自身的导热性能及其在聚合物基体中的分布形式决定了整体材料的导热性能^[4,5]。高导热高分子复合材料的导热系数取决于高分子和导热填料的协同作用。当加入的填料量较少时,填料在聚合物基体中的分布近似以孤岛形式出现,聚合物为连续相,填料为分散相,填料被聚合物基体所包覆,类似于聚合物共混体系中的“海-岛两相体系”结构。当填料的添加量达到某一临界值以上时,部分填料或填料聚集体会相互接触,在复合材料中形成局部的导热链或导热网;若再增加填料量,导热链或导热网会相互联结和贯穿,在聚合物基体中形成贯穿整个材料的导热

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51063003),甘肃省科技重大专项计划 2008 年第一批(0801GKDD069),甘肃省自然科学基金资助项目(ZS021-A25-028-C,3ZS-042-B25-008,0809DJZA011),兰州理工大学博士基金。

网络, 这样填料聚集导热网络与聚合物基体会形成相互贯穿的网络结构, 使填充复合材料的导热性能显著提高。Giuseppe 等人^[6]研究了 AlN 的填充量对复合材料 AlN/PS 导热性能的影响, AlN 填料的含量只有在高于 12% 时, 填料才能在 AlN/PS 材料中形成贯穿的网络结构, 使复合材料的导热性能提高。

金属填料的导热高分子复合绝缘材料仅适用于对绝缘性能要求不是很高的场合。日本专利报道^[7], 将环氧树脂、固化剂和直径 40 μm 的铝粉以 100:8:34 的质量比混合, 浇铸成型, 可制得导热系数为 4.60W/(m·K), 具有优良尺寸稳定性的产品。

在高聚物复合材料领域中, 无机粉体填料占有很重要的地位。粉体不加修饰直接掺杂到高分子材料中, 由于其粒径较小, 表面能大, 易发生团聚形成二次粒子微团, 在聚合物中不易均匀分散, 从而影响到材料的性能。填充粉体粒子既降低了产品成本, 同时能够改善和提高材料的耐磨性、刚度和机械性能。热量在复合材料中的传导实质上就是对晶格振动的传递。导热高分子复合材料是由导热填料和高分子基体复合而成的多相体系, 在传递晶格振动时, 不可避免地要经过许多高分子/填料界面, 增加界面结合强度, 能提高复合材料的导热性能。根据填料/高分子界面的结合情况, 界面结合强度通常按照“润湿不良 - 润湿良好 - 有效建合”3 种状态逐步加强^[8]。

本文研制了一种以改性金属粉末为导热组分的环氧树脂基复合材料, 这种复合材料在常温下为半固状, 具有极好的塑性和对金属良好的粘接性。当加热到 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可转化为坚硬的固体, 并具有良好的导热性和机械性能。本文利用硅烷偶联剂 (KH570)、硬脂酸 (SA) 对具有高导热系数金属粉末 (铜粉、镍粉、银粉) 进行表面修饰改性。将改性后的金属粉体和 EP/CTAB-M-MMT 掺杂, 制备出具有导热性的纳米复合材料。

2 实验部分

2.1 药品

镍粉, 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心; 铜粉, 分析纯, 天津巴斯夫化工有限公司; 银粉, 分析纯, 天津巴斯夫化工有限公司; 硅烷偶联剂 (KH570) 工业级, 南京裕德恒偶联剂厂; 硬脂酸, 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司。

2.2 导热性 EP/M 复合材料的制备方法

2.2.1 传导性填料的表面修饰方法

取适量粉体、无水乙醇及表面修饰剂一同加入 250ml 三口瓶中进行超声波分散。之后将三口瓶置于恒温水浴中, 装上回流冷凝装置, 搅拌反应。反应完成后, 将物料冷却至室温, 抽滤, 滤饼用乙醇洗涤 3-5 次, 真空干燥, 然后粉碎、标记, 置于干燥器中保存待用。

根据不同的粉体种类 (银粉、铜粉、镍粉), 不同的改性剂种类 (改性剂种类的选择 KH570、硬脂酸) 作对比实验。

2.2.2 导热性 EP/M 的制备

称取一定量环氧树脂和有机改性粉体于烧杯中, 放入恒温水浴中预热后取出搅拌均匀。加入适量固化剂和无水乙醇后迅速搅拌均匀, 立即放入真空干燥箱中抽真空。待烧杯中的混合物无气泡后去处, 将液体缓缓倒入模具中, 一定温度下固化后即得到环氧树脂复合材料。

2.3 性能测试与结构表征方法

2.3.1 力学性能测试

力学性能主要考察它的拉伸强度, 拉伸强度测试方法是用 WDW-100D 微机控制电子式万能力学试验机测试其拉伸强度, 标距为 50mm, 拉伸速率为 2.0cm/s。

试样形状如图1所示: 成型样品制成直径约为 0.1m、长为80mm的圆柱状样品, 在100D型电子拉力试验机上进行拉伸实验。拉伸速率5mm/min, 实验温度室温, 抗拉负荷在线读取, 据(1)式计算拉伸强度 σ 。

$$\sigma = F_{\max}/A \quad (1)$$

σ 拉伸强度; $F_{\max}$ 拉伸断裂前的最大拉力 N;
 A 试样断面横截面积 m^2

2.3.2 导热系数测定

采用无锡荣华公司的 RTC-C 型导热系数测定仪, 使用平板加热器对样品加热测定其导热系数。

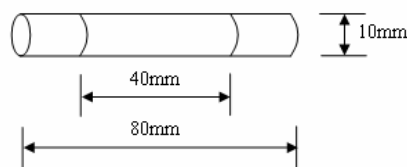


图 1, 样品的外形和尺寸

Figure 1, Shape and Measurement of the Specimens

2.3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

采用岛津-XRD6000 型衍射仪上进行 X-射线衍射 (XRD) 测试。CuK α 辐射, 管电压 40KV, 管电流 30Ma, 连续记谱扫描 (扫描速度 4° /min, 扫描范围 2-20° 狭缝宽度 Ds:1deg。

3 结果与讨论

3.1 不同填料的 EP/M 复合材料性能研究

取 15% (相对环氧树脂基体, 质量分数, 下同) 的事先修饰好的金属粉末, 制备 EP/M 复合材料, 测试其力学性能和导热系数, 结果见表 1。

从拉伸强度的数据中可以看出, 在环氧树脂基体中加入金属粉末后, 力学性能有所增强。其中, EP/KH570-Cu 复合材料具有最大的拉伸强度。从导热系数数据可知, 当在环氧树脂中入金属粉末后, 复合材料的导热性能增大, 其中 EP/KH570-Ag 复合材料, 具有最大的导热系数值, 可达到 2.06 W·(m·K)⁻¹, 另外, 比较两种改性剂, KH570 改性后形成的复合材料在拉伸强度和导热系数上均比 SA 改性的复合材料要高。考虑到拉伸性能和经济成本, 本文以 EP/KH570-Cu 为研究对象。

3.2 不同铜粉量的 EP/Cu 复合材料性能分析

以 KH570-Cu 作为环氧树脂的导热填料, 考察不同铜粉量的 EP/KH570-Cu 性能, 结果如表 2。

由表 2 可知, 当填料用量为环氧树脂基体的 20% 时, 复合材料的拉伸强度出现最大值。导热系数随着填料用量的增大呈递增的趋势, 即导热填料用量越大, 复合材料的导热性增强。当填料用量超过 20%后, 复合材料的力学性能显著降低(由 13.75 MPa 突降到 4.58 MPa), 综合两方面的性能, 填料用量应选择在环氧树脂基体的 20% 为宜。

3.3 EP/M 复合材料的 X 射线衍射(XRD)分析

X 射线衍射的位置和相对强度可以反映物质本身

表 1, 不同 EP/M 的性能参数

Table 1, Performance of different EP/M

复合材料	抗拉强度/MPa	导热系数/W·(m·K) ⁻¹
EP	7.0	0.21
EP/KH570-Cu	9.58	1.70
EP/ KH570-Ni	7.21	1.60
EP/ KH570-Ag	8.66	2.06
EP/SA-Cu	9.45	1.65
EP/ SA -Ni	7.02	1.50
EP/ SA -Ag	8.55	2.00

表 2, 不同铜粉量 EP/Cu 的性能参数

Table 2, Performance of EP/Cu with different dosage

KH570-Cu 用量/%	抗拉强度/MPa	导热系数/W·(m·K) ⁻¹
5	7.69	0.38
10	8.45	0.80
15	9.58	1.70
20	13.75	2.70
30	4.58	4.00

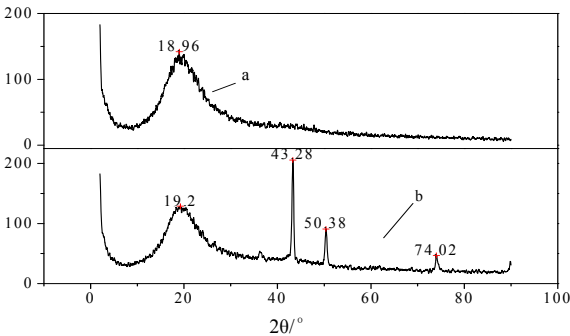


图 2, EP(a)与 EP/Cu(b)的 XRD 衍射图谱
Figure 2, XRD patterns of the (a) EP and (b) EP/Cu

晶体的形状、大小、种类和排列方式等。本文考察了 EP 与 EP/Cu 的 XRD 衍射图谱, 结果如图 2。

对比以上 EP 与 EP/M 的 XRD 衍射图谱可知, 在 2 θ 角为 19° 左右时的大峰可以看作是环氧树脂的特征峰。当以环氧树脂为基体加入金属粉末后, 衍射峰除了特征峰外, 多出三个尖峰为金属铜粉的特征峰。

4 结论

本文考察了以金属粉末为导热填料, 加入到环氧树脂中制得的复合材料的导热性和力学性能, 结果表明 EP/KH570-M 具有导热性, 并且, 随着填料用量的增大, EP/KH570-M 的导热系数呈递增的趋势, 其中 EP/KH570-Ag 具有最大的导热系数值。这些复合材料的力学性能均有增强, 当填料量为 20%时, 复合材料的抗拉强度最大。

References(参考文献)

[1] Yuyun Long. New Trend to Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 1998, (1): 45-48(Ch).
龙御云. 环氧树脂最近的发展动向[J]. 热固性树脂, 1998, (1): 45-48.
[2] Zhifang Zhang. High Pure Epoxy and Novolak Resins Used in Microelectronic Field[J]. Thermosetting Resin, 1998, (1): 59-60 (Ch).
张知方. 微电子用高纯度环氧树脂和酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 1998, (1): 59-60.
[3] Liqun Zhang, Haiping Geng, Hong Zhu, et al. Advances in Study of Thermal-Conductive Polymers[J]. China Synthetic Rubber

- Industry, 1998, 21(1): 57-62
张立群,耿海萍,朱虹,等.导热高分子材料的研究和开发进展[J].合成橡胶工业, 1998, 21(1): 57-62;
- [4] Tongfei Shi, Shuzhong Li, Wanxi Zhang, et al. Heat-Conducting Plastics Filled With Particles[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1993, 5(3): 8-13 (Ch).
石彤非, 李树忠,张万喜,等. 填充型导热塑料[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 5(3): 8-13.
- [5] Y Agari, A Ueda, S Nagai, et al. Thermal Conductivity of Polymer Composites[J]. J. App. Polym. Sci., 1993, 49(9):1625-1634.
- [6] Pezzotti Giuseppe, Kamada Ikuko, Miki Sadao. Thermal Conductivity of AlN/ polystyrene Interpenetrating Networks[J]. J Eur. Ceramic Soc, 2000, 20(8):1197-1203.
- [7] Sugimoto Toshio, Kawaguchi Sadahiko. Castable Epoxy Compositions and Their Cured Products: J P, 06157718[P].1994.7.6.
- [8] Bin Li, Zhuang Li, Bin Zheng, et al. Properties and Interfacial Treatment Effect on Thermal Conductivity and Electrical Insulativity of the Polymer Composites[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2008, 34(2): 219-224 (Ch).
李宾,李壮,郑彬,等.聚合物基导热绝缘复合材料的性能及界面效应[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34(2): 219-224.