

无规氧化铝/环氧复合材料导热绝缘性能的研究

吴银财^{1,2}

(1. 厦门稀土材料研究所, 福建 厦门 361028; 2. 湖南工业大学, 湖南 株洲 412007)

摘要: 环氧树脂作为电子器件、电机绝缘封装的主要材料, 迫切需要提高其导热性能, 以满足更苛刻的使用需求。通过采用无规形貌氧化铝($i\text{-Al}_2\text{O}_3$)填充共混改性环氧树脂, 研究不同体积分数 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对环氧树脂导热系数及其他性能的影响。结果表明: 随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加, 环氧共混物的黏度逐渐增加, 拉伸强度先上升后下降, 热稳定性逐渐提高, 导热性能逐渐增强。当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积分数为45%时, 环氧复合材料的综合性能良好, 其导热系数达到了 $1.44\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 较纯环氧树脂的 $0.21\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高了585.7%, 并且体积电阻率保持在 $10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

关键词: 环氧树脂; 氧化铝; 导热系数; 体积电阻; 绝缘封装

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.06.003

Research of thermal conductivity and insulating properties of irregular alumina/epoxy composites

WU Yincai^{1,2}

(1. Xiamen Institute of Rare Earth Materials, Xiamen 361028, China;

2. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Epoxy resin is used as the main material for insulated packaging of electronic device and motors, it is urgent to improve its thermal conductivity to meet more demanding use requirements. In this research, epoxy resin was modified by filling irregular alumina ($i\text{-Al}_2\text{O}_3$), and the effects of irregular $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different volume fraction on the thermal conductivity and other properties of EP were studied. The results show that with the increase of the mass fraction of $i\text{-Al}_2\text{O}_3$, the viscosity of the composite mixing system gradually increases, the tensile strength increases at first and then decreases, the thermal stability and thermal conductivity gradually increase. When the volume fraction of $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ is 45%, the epoxy composite material shows good the overall performance, its thermal conductivity coefficient reaches to $1.44\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, which is 585.7% higher than that of pure epoxy resin with the thermal conductivity of $0.21\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, at the same time, the volume resistance of the composite remains at the $10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ quantitative level.

Key words: epoxy resin; alumina; thermal conductivity; volume resistance; insulated packaging

0 引言

环氧树脂具有许多优良的特性, 如附着力好、电绝缘性好、化学热稳定性好、吸水率低、易于加工等, 是电子器件、电机绝缘封装的主要材料^[1-5]。随着电子器件、电机等向着小型化和高功率化方向发展, 对绝缘封装材料的导热性能提出了更高的要求, 而环氧树脂的导热系数低, 已经远远满足不了实际应用需求。因此, 通过有效实用的改性手段来提高环氧树脂的导热性能具有重要的研究意义。

改善环氧树脂导热性能最简单有效的方法是添加高导热填料。传统的高导热填料如氮化硼、石墨烯、碳纳米管、氧化锌晶须、氧化镁、氮化硅、碳化

硅、氧化铝等都是改善环氧树脂导热性能的有效填料。侯君^[6]通过在环氧树脂中添加改性后的氮化硼, 发现环氧复合材料的导热系数随着氮化硼含量的增加而增大, 当氮化硼质量分数为30%时, 复合材料的导热系数达到 $1.17\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯环氧树脂的6.14倍。张晓星等^[7]采用纳米氮化硼来填充改善环氧树脂的导热性能, 并研究了环氧复合材料的介电性能和电气绝缘性能, 研究结果表明, 纳米氮化硼能够有效改善环氧树脂的导热性能, 当其体积分数为25%时, 环氧复合材料的导热系数相对于纯环氧树脂提升了528%, 随着纳米氮化硼体积分数的增加, 环氧复合材料的相对介电常数和介质损耗因数均逐渐增大。张闯等^[8]通过微米和纳米氮化硼的组合来改性制备高导热环氧复合材料, 结果表明纳

米氮化硼颗粒的加入主要有助于提高环氧复合材料的工频电气强度,但会使环氧复合材料的导热系数下降。杨坤好等^[9]采用真空行星搅拌的方法将石墨烯纳米片分散到环氧树脂中,研究了石墨烯对环氧树脂导热性能和力学性能的影响,结果表明,环氧复合材料的导热系数随着石墨烯添加量的增加而增大,当石墨烯质量分数为6.94%时,环氧复合材料的导热系数达到了1.24 W/(m·K)。周二振等^[10]采用碳纳米管阵列与环氧树脂共混,保持碳纳米管阵列整齐排列,从而提高环氧复合材料沿轴方向的导热系数。周柳等^[11]采用氧化锌晶须来改善环氧树脂的导热绝缘性能,研究表明,当氧化锌晶须质量分数为10%时,环氧复合材料的导热性能相比纯环氧树脂提高了3倍。郭茹^[12]以环氧树脂为基体,以氧化镁作为主要导热填料,并采用纤维材料进行增强,制备了综合性能优异的高导热纤维增强环氧复合材料。吴逸涵等^[13]采用硅烷偶联剂KH-560改性的微米氮化硅/纳米碳化硅晶须 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 作为主要导热填料,制备了高导热 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ /环氧纳米复合材料,研究表明,环氧复合材料的导热系数和介电常数随 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 添加量的增加而增大,而力学性能则呈现先升高后降低的趋势。氧化铝具有较高的导热系数、优异的化学稳定性、优异的电绝缘性和极低的成本,被广泛用作环氧树脂的导热填料,但目前的研究主要是以球形氧化铝为对象,而对于机械法制得的无规形貌氧化铝鲜有研究^[14-17]。填料的粒径、形貌等对于构建导热通路具有不同的方案,因此也会对环氧复合材料的导热系数产生不同的影响。如微米氮化硼和纳米氮化硼对环氧树脂的导热性能具有不一样的影响^[6-8]。韦衍乐等^[18]采用氧化铝粉体作为填料制备了环氧复合材料,研究了粉体形貌和粒径对其导热系数的影响,结果表明,填料的不同形貌和粒径对环氧复合材料的导热系数具有不同的影响。

本研究以无规形貌氧化铝($\text{i-Al}_2\text{O}_3$)作为主要填料来改善环氧树脂的导热性能,研究不同体积分数 $\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 对环氧树脂导热系数及其他性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

环氧树脂(EP,牌号为CY5832),固化剂(牌号为HY5832),亨斯迈化工贸易(上海)有限公司;无规形貌氧化铝($\text{i-Al}_2\text{O}_3$),中值粒径 D_{50} 为12~21 μm , Al_2O_3 质量分数 $\geq 99.5\%$,导热系数为39.00 W/(m·K),中国铝业股份有限公司山东分公司;硅烷偶联剂,KH560,江苏晨光偶联剂有限公司。

1.2 设备与仪器

Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪, Apreo S型扫描电镜,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;NDJ-8S型旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司;Instron 2365型材料拉伸试验机,ITW集团英斯特朗公司;Hot Disk TPS 2200型导热测试仪,瑞典Hot Disk AB公司;Mettler-Toledo TGA/DSC 1型差示扫描量热-热重联用仪,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;ZC-36型兆欧表,上海精密仪器仪表有限公司。

1.3 环氧复合材料的制备

按表1配方准备EP、固化剂、 $\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 、KH560,其中KH560的添加量为 $\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 质量分数的2%,并按以下步骤制备复合材料:①将EP和KH560置于烧杯中以1 000 r/min的转速搅拌;②将 $\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 缓慢加入EP中,持续搅拌30 min;③加入固化剂,继续搅拌30 min;④将混合好的环氧共混物置于真空箱中,抽真空去泡;⑤将该共混物填充到PTFE模具中;⑥将装有环氧共混物的PTFE模具再次放入真空箱中抽真空;⑦将PTFE模具置于真空烘箱中,先在80℃下固化4 h,然后升温到140℃继续固化4 h后脱膜即得到环氧复合材料。

表1 环氧复合材料的配方

Tab.1 Formula of epoxy resin composites

原料	样品					
	V0	V35	V40	V45	V50	V55
EP	58	38	35	32	29	26
固化剂	42	27	25	23	21	19
$\text{i-Al}_2\text{O}_3$	0	35	40	45	50	55

注:表格中数值指的是体积分数。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测试无规氧化铝表面经KH560处理前后的变化;采用旋转黏度计测试固化前环氧共混物的黏度;采用材料拉伸试验机测试环氧复合材料的力学性能;采用扫描电镜观察纯环氧树脂和环氧复合材料断裂截面的形貌;采用导热测试仪根据ISO 22007-2:2015测试环氧复合材料的导热系数;采用差示扫描量热-热重联用仪测试环氧复合材料的热稳定性;采用兆欧表根据GB/T 31838.2—2019测试环氧复合材料的体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 表面处理前后对比

$\text{i-Al}_2\text{O}_3$ 经KH560处理前后的红外光谱对比如图1所示。从图1可以看出,经KH560处理后的

$i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 3669.16 、 2987.54 、 2898.89 、 1066.78 cm^{-1} 处出现新的官能团, 1066.78 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 反伸缩振动峰, 2987.54 cm^{-1} 和 2898.89 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 证明 KH560 成功包覆在 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面。

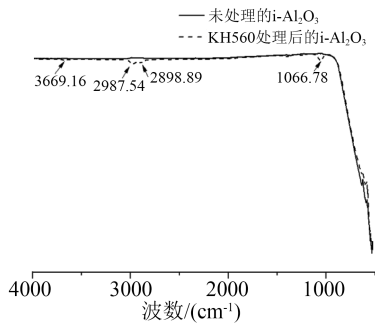


图1 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经 KH560 处理前后的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ before and after KH560 treatment

2.2 环氧共混物的黏度

添加不同体积分数 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的环氧共混物的黏度如图 2 所示。从图 2 可以看出, 环氧共混物的黏度随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加逐渐增大, 因此, 可通过调整 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数来调控共混物黏度, 使之符合实际施工要求。当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数超过 45% 时, 体系黏度太大, 不利于实际施工应用, 因此 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数控制在 45% 或以下较为合适。

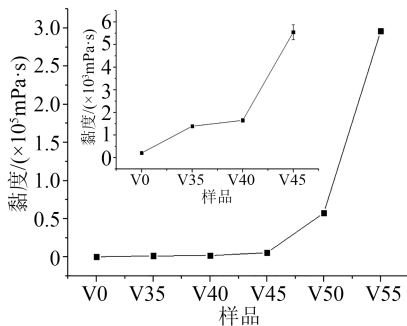


图2 环氧共混物的黏度
Fig.2 The viscosity of epoxy blends

2.3 环氧复合材料的力学性能

不同 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的环氧复合材料的拉伸强度如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加, 环氧复合材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。当体积分数为 40% 时, 环氧复合材料的力学性能达到最大值 52.30 MPa , 较纯环氧树脂 (35.52 MPa) 提高了 47.2%; 当体积分数为 45% 时, 环氧复合材料的力学性能为 45.39 MPa , 较纯环氧树脂提高了 27.8%。

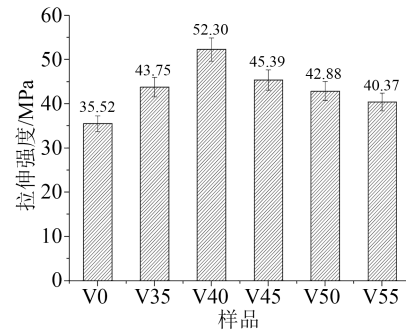


图3 环氧复合材料的拉伸强度
Fig.3 The tensile strength of epoxy composites

2.4 表面形貌分析

图 4 为 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面形貌。从图 4 可以看出, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒呈现不规则形貌, 且大小不一, 选用这种形貌的氧化铝, 有利于在环氧树脂基体中构建导热通路, 从而能够有效提高环氧树脂的导热性能。

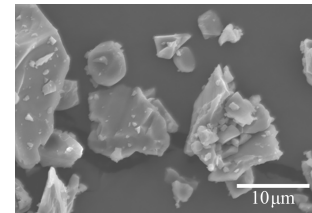


图4 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of $i\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 5 为环氧复合材料的拉伸断裂截面形貌。从图 5 可以看出, 纯环氧树脂的断面较光滑, 且呈现为褶皱拉丝状, 表明纯环氧树脂具有一定的韧性, 而随 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加, 环氧复合材料的表面明显变得粗糙, 且能清晰看到 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与环氧树脂两相的界面, 总体来看 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能够较均匀地分布在环氧树脂中。从图 5(d) 可以看出, 当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数为 45% 时, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在环氧树脂中彼此间距较近, 有利于热量传导, 从图 5(e)~(f) 可以看出, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数进一步增大, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒彼此更靠近, 有部分甚至直接接触在一起, 因此导热效果更好。

2.5 环氧复合材料的 TGA/DSC 分析

图 6 和图 7 分别是环氧复合材料的 DSC 曲线和热重分析曲线。由图 6 可见, 在环氧树脂中添加 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 环氧复合材料整体的释放热值有很明显的降低, 而且都有不同程度的提前释放, 这可能是由于添加 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 热量持续输入环氧复合材料中, 由于氧化铝导热性能较好, 吸收热量较快, 所以环氧复合材料会提前达到环氧树脂的分解温度临界点。从图 7 可以看出, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入提高了环氧树脂的初始热稳定性, 这是因为环氧树脂中添加

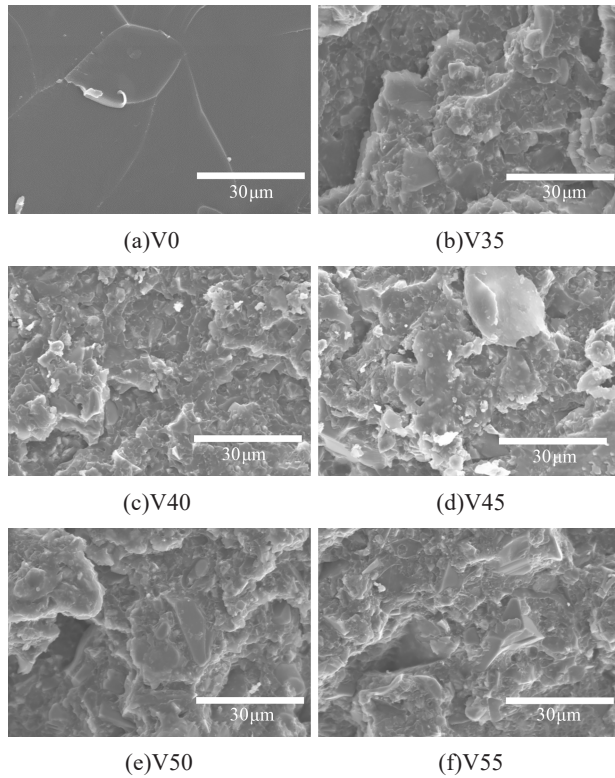


图5 环氧复合材料的截面SEM图

Fig.5 SEM images of epoxy composites cross section

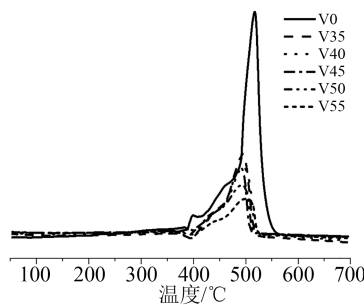


图6 环氧复合材料的差示扫描量热图

Fig.6 Differential scanning calorimetry diagram of epoxy composites

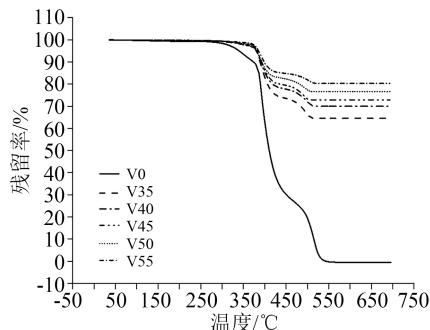


图7 环氧复合材料的热重分析曲线

Fig.7 Thermogravimetric diagram of epoxy composites

$i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 导热填料后,热量更容易从环氧树脂内部向外部传导,从而减少热量在环氧树脂中的停留时间,所以表现为环氧复合材料的初始热稳定更好。

从图7还可以看出, $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加的体积分数越高环氧复合材料的热稳定性越好。

2.6 环氧复合材料的体积电阻率和导热系数

图8为添加不同体积分数 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的环氧复合材料的体积电阻率和导热系数变化趋势图。从图8可以看出,随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加,环氧复合材料的导热系数逐渐增大,而体积电阻率逐渐下降,但总体还是维持在 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的水平。这是由于 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 本身也属于绝缘材料,不会对环氧树脂的绝缘性能产生明显影响,但是因为 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和环氧树脂的绝缘水平不一致,所以复合材料的体积电阻率会有略微的变化。当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的体积分数为45%时,环氧复合材料的导热系数为 $1.44 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,较纯环氧树脂的 $0.21 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高了585.7%,这是因为 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的导热系数比环氧树脂高,当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在环氧树脂中的填充量逐渐提高,彼此之间在一定范围内构建了导热通路,有助于热量及时导出,所以 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加可明显提高环氧树脂的导热系数。

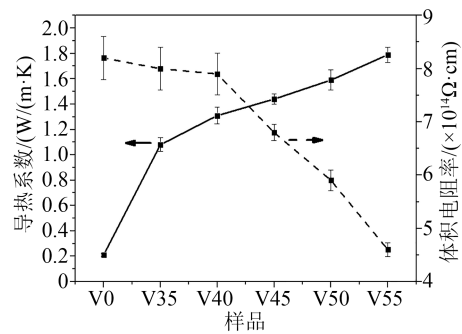


图8 环氧复合材料的体积电阻率和导热系数

Fig.8 Volume resistivity and thermal conductivity of epoxy composites

3 结论

(1)采用 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为环氧树脂的导热填料,研究结果表明 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在环氧树脂中通过构建导热通路从而实现热量快速向外传导。随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加,环氧复合材料的导热系数呈现递增的趋势。

(2)采用 KH560 对 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行表面处理,红外分析表明在 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面形成了新的官能团;随着 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数的增加,环氧复合材料的拉伸强度呈现先增加后降低的趋势,当 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积分数为40%时,拉伸强度达到 52.3 MPa ; $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加对环氧复合材料的绝缘性能影响不大。

(3)TGA/DSC 分析分析结果表明,添加 $i\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有利于提高环氧树脂的热稳定性。

参考文献:

- [1] 张天栋,石壮壮,吴加雪,等.填充型高导热环氧树脂复合材料的研究进展[J].绝缘材料,2022,55(3):10-22.
- [2] 王海花,冯佳,赵敏.氮化硼纳米片的制备及其增强环氧树脂复合材料导热性能的研究进展[J].复合材料学报,2022,39(3):956-968.
- [3] 王好盛,张冬海,薛杨,等.高导热环氧树脂介电复合材料研究进展[J].化工新型材料,2014,42(8):21-25.
- [4] 田溪鹤,魏松,张瑶,等.填充型环氧树脂基导热绝缘复合材料研究进展[J].绝缘材料,2018,51(7):9-14.
- [5] 赵亚林,周正荣,马俊丽,等.环氧树脂基导热复合材料研究进展[J].高分子通报,2020(12):18-23.
- [6] 侯君.氮化硼/环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[D].天津:河北工业大学,2015.
- [7] 张晓星,胡国雄,伍云健,等.氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J].高电压技术,2021,47(2):645-651.
- [8] 张闯,程卓林,王诗航,等.微纳掺杂对环氧/氮化硼复合绝缘热导率和击穿特性的影响[J].绝缘材料,2021,54(6):38-43.
- [9] 杨坤好,姚盼,肖海刚,等.石墨烯纳米片/环氧树脂的导热性能研究[J].热固性树脂,2019,34(4):40-44.
- [10] 周二振,应济.碳纳米管阵列/环氧树脂的导热导电性能[J].浙江大学学报(工学版),2016,50(9):1671-1676.
- [11] 周柳,熊传溪,董丽杰.氧化锌晶须/环氧树脂导热绝缘复合材料的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(5):165-167.
- [12] 郭茹.导热环氧树脂复合材料的制备[D].广州:华南理工大学,2013.
- [13] 吴逸涵,范宗良. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ /环氧树脂纳米导热复合材料的制备[J].塑料工业,2015,43(12):110-113.
- [14] 王旗.微/纳米氧化铝对环氧树脂导热和电气性能的影响研究[D].上海:上海交通大学,2013.
- [15] 李攀敏,钟朝位,童启铭,等.环氧树脂/氧化铝复合材料的制备及导热模型[J].电子元件与材料,2011,30(11):26-29.
- [16] 周浩然,袁镇,刘晨. $\text{AlN@Al}_2\text{O}_3$ /环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[J].绝缘材料,2020,53(8):32-37.
- [17] 周宏霞,王明明. $\text{BN/Al}_2\text{O}_3$ /环氧树脂导热复合材料的制备与性能[J].粘接,2012,33(11):52-55.
- [18] 韦衍乐,饶保林,曾柏顺,等.粉体形貌和粒径对环氧树脂复合物导热性能的影响[J].绝缘材料,2013,46(2):42-44.

收稿日期:2022-06-23 修回日期:2022-08-25

作者简介:吴银财(1987-),男(汉族),福建漳州人,工程师,主要从事功能高分子复合材料的研究。