

# 不同尺度片状氮化硼改性环氧树脂复合材料性能研究\*

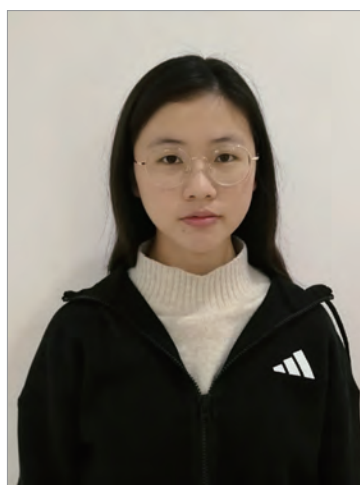
郑襄丹, 魏毅, 刘卫平, 刘万双

(东华大学民用航空复合材料协同创新中心, 上海 201620)

[摘要] 对比研究了3种不同片径微米级和一种纳米级片状氮化硼对环氧树脂流变和导热性能的影响。结果表明:加入大片径微米级氮化硼更有利于提高环氧树脂的导热性能,并使改性后环氧树脂具有较低的黏度。当加入质量分数为30%的微米级氮化硼PT110和PT120时,环氧树脂的导热系数可由 $0.18\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高到 $1.01\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.94\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。相对微米级氮化硼,纳米级氮化硼对环氧树脂导热性能的提高并没有优势,且显著增加改性树脂的黏度。利用多种理论模型对不同氮化硼改性环氧树脂的导热系数进行模拟,其中,几何平均模型对改性环氧树脂导热系数的预测值与试验值较为吻合。优化后的微米级氮化硼改性环氧树脂与未改性树脂相比,具有几乎相同的固化反应温度和玻璃化转变温度,弯曲模量显著提高,但弯曲强度明显下降。

关键词: 环氧树脂; 复合材料; 氮化硼; 高导热; 力学性能

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2020.18.065



郑襄丹

硕士研究生,研究方向为聚合物基导热复合材料。

热管理对电子设备的性能、寿命和可靠性至关重要。随着电子产品不断向小型化、微型化、高集成度、高功率的方向发展,以及三维芯片结构、柔性电子器件和发光二极管等新应用的出现,散热成为一个具有挑战性的问题。因此迫切需要开发新的高导热材料来解决这一问题。环氧树脂由于具有优良的粘结性能、力学性能、尺寸稳定性、耐热性、耐化学腐蚀等特点,被广泛应用于电子器件封装材料。但是传统环氧树脂材料的导热系数较低,在 $0.17\sim 0.21\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的范围内,不能满足高导热性能的需求。通常采用两种途径用来提高环氧树脂的导热系数:首先是直接合成具有高取向性和高结晶度的本征型导热环氧树脂材料,但这种方法成本

高,合成制备路线复杂,并且得到的环氧树脂通常为高熔点固体,其工艺性能较差;另一种简单有效的方法是制备填充型导热高分子材料,即将金属类、碳类或陶瓷类填料填充到环氧树脂基体中。金属类填料和大部分碳类填料如碳纳米管、石墨烯不能满足在电气绝缘领域的应用需求,所以常使用绝缘无机导热填料,如氧化铝、氮化硼、氮化铝、氮化硅等<sup>[1-2]</sup>。其中氮化硼具有许多优异的性能,如导热系数高、介电常数低、化学性质稳定等优点而被广泛使用。影响填充型导热复合材料的因素很多,包括填料的本征导热系数、填料的质量分数、颗粒形状、颗粒尺寸、填料与基体间的界面和相互作用等<sup>[3-5]</sup>。

Yu等<sup>[6]</sup>通过真空过滤的方法制备了密集填充和垂直取向的氮化硼改性环氧树脂复合材料。当氮化

\* 基金项目: 上海自然科学基金(18ZR1400700)。

硼体积含量为 44% 时,复合材料的导热系数高达  $9\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Moradi 等<sup>[7]</sup>以环氧树脂作为基体、硫醇作为固化剂改善了基体-粒子的界面相互作用,比较了平均粒径分别为  $2\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$  和  $180\mu\text{m}$  的片状氮化硼粒子对环氧树脂导热性能的影响,结果表明,随着氮化硼粒径的增加,氮化硼改性环氧树脂的导热系数增加。Han 等<sup>[8]</sup>利用独特的双向冻结技术,在环氧树脂基体内建立了一个模拟 nacre 的三维导热网络,制备了一种高导热的氮化硼纳米片/环氧树脂复合材料,所制备的复合材料在氮化硼纳米片体积含量为 15% 时表现出优异的导热性 ( $6.07\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、绝缘性和热稳定性,使其对电子封装应用具有巨大潜力。目前关于氮化硼填充改性环氧树脂已有大量的文献报道<sup>[5-9]</sup>,但是关于不同尺度氮化硼,特别是微、纳米级氮化硼对环氧树脂导热改性的对比研究,不同导热模型的适用性,以及氮化硼改性对环氧树脂流变、固化、热学和力学性能的影响,还鲜有进行系统研究。本研究采用 3 种不同片径微米级和一种纳米级氮化硼填充改性环氧树脂,研究了不同粒径及含量的氮化硼对环氧树脂导热性能、流变性能等的影响,运用了多种导热模型对氮化硼改性环氧树脂的导热系数进行模拟预测,最后对优化后改性环氧树脂的固化行为、热机械性能及弯曲性能进行了分析表征。

## 试验及方法

### 1 试验材料

双酚 F 环氧树脂,环氧当量 165,深圳佳迪达新材料科技有限公司;固化剂:甲基六氢邻苯二甲酸酐(98%),北京百灵威科技有限公司;促进剂为 2-乙基-4-甲基咪唑,北京百灵威科技有限公司;触变剂为气相二氧化硅,福斯曼科技(北京)有限公司;微米级片状六方氮化

硼 PT110、PT120、PT180,迈图高新材料集团;纳米级片状六方氮化硼(Nano BN),上海铭煦新材料有限公司。

### 2 复合材料的制备

试样的制备:在一烧杯中称取一定量的环氧树脂、甲基六氢邻苯二甲酸酐、气相  $\text{SiO}_2$  和 2-乙基-4-甲基咪唑,其质量比为 165 : 168 : 1.6 : 1.6。手动搅拌均匀后,加入相应质量分数的氮化硼填料,经公转自转搅拌脱泡机(深圳中毅)进行 3 次搅拌和脱泡处理。将得到的树脂混合物倒入涂有脱模剂的钢模具中,随后在烘箱中  $120\text{ }^\circ\text{C}$  预固化 1h,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  固化 2h,  $160\text{ }^\circ\text{C}$  后固化 1h。固化完全后自然冷却到室温,脱模后得到复合材料试样。不同尺寸的微米 BN 和纳米 BN 制备的复合材料分别命名为 EP/PT110、EP/PT120、EP/PT180、EP/Nano BN,其中氮化硼填料的质量分数为 10%~40%。

### 3 测试与表征

场发射扫描电子显微镜, SU8100 型,日本日立公司;红外光谱仪(FTIR), Nicolet 6700,美国尼高力仪器公司,全反射模式;X 射线衍射仪(XRD), d/max 2550 vb/pc 型,日本理学公司。导热系数测试仪, TC3100 型,西安夏溪电子科技有限公司;流变仪, DHR-2 型,美国 TA 公司,测试夹具为 40mm 平行板,测试温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,剪切速率范围  $0.1\sim 1000\text{ s}^{-1}$ ;差示扫描量热仪, DSC 204 型,德国耐驰科学仪器商贸有限公司,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度测试范围  $20\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ;动态力学分析仪, DMA Q800,美国 TA 公司,双悬臂梁模式,升温速率  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度测试范围  $20\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ;电子万能试验机, 203B-TS 型,深圳万测试验设备有限公司,复合材料的弯曲性能测试按照 ASTM D790-03 标准进行。

### 4 导热模型

采用简单模型(串联模型、并联模

型和几何平均模型)、Maxwell-Eucken 模型、Bruggeman 模型、Cheng-Vachon 模型、Hatta 模型对片状氮化硼改性环氧树脂复合材料的导热系数进行模拟。

#### 4.1 简单模型

简单导热模型包括 3 种:串联模型<sup>[10-11]</sup>、并联模型、几何平均模型<sup>[12]</sup>。其中串联模型和并联模型通常用于预测复合材料导热系数的下限值和上限值,其表达式如下:

$$\text{串联模型: } \lambda = \left[ \frac{V_f}{\lambda_f} + \frac{1-V_f}{\lambda_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

$$\text{并联模型: } \lambda = (1-V_f)\lambda_p + V_f\lambda_f \quad (2)$$

$$\text{几何平均模型: } \lambda = \lambda_p^{1-V_f} \lambda_f^{V_f} \quad (3)$$

式中,  $\lambda$  表示复合材料的导热系数,  $\lambda_p$  表示聚合物基体的导热系数,  $\lambda_f$  表示导热填料的导热系数,  $V_f$  表示填料的体积分数,以下均同。

#### 4.2 Maxwell-Eucken 模型

Maxwell-Eucken 模型<sup>[13]</sup>在导热填料含量较低时,能较好预测球形粒子/聚合物复合材料的导热系数,然而当填料含量较高时,粒子之间彼此接触,形成导热网链,此时该模型会低估复合材料的导热系数,表达式如下:

$$\lambda = \frac{2\lambda_p + \lambda_f + 2V_f(\lambda_f - \lambda_p)}{2\lambda_p + \lambda_f - 2V_f(\lambda_f - \lambda_p)} \lambda_p \quad (4)$$

#### 4.3 Bruggeman 模型

Bruggeman 模型<sup>[14]</sup>适用于导热填料含量相对较高时,导热粒子相互堆积时,预测复合材料的导热系数。表达式如下:

$$1 - V_f = \left( \frac{\lambda_p}{\lambda} \right)^{1/3} \frac{\lambda - \lambda_f}{\lambda_p - \lambda_f} \quad (5)$$

#### 4.4 Cheng-Vachon 模型

Cheng-Vachon 模型<sup>[15]</sup>是在 Tsao 概率模型的基础上,假定分散相服从抛物线分布,分布常数是基体相体积分数的函数,通过分布函数预测复合材料的导热系数。该模型能够较好

地预测分散相导热系数远大于连续相导热系数的复合材料,其表达式为:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-B}{\lambda_p} + \frac{1}{\left\{C(\lambda_f - \lambda_p) \left[ \lambda_p + B(\lambda_f - \lambda_p) \right] \right\}^{1/2}} \ln \frac{2 \left[ \lambda_p + B(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{1/2} + B \left[ C(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{1/2}}{2 \left[ \lambda_p + B(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{1/2} - B \left[ C(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{1/2}} \quad (6)$$

式中,  $B=(3V_f/2)^{1/2}$ ,  $C=1/B$ , 当  $\lambda_f \geq \lambda_p$  时, 只要  $V_f < 0.667$ , 则该方程可以简化为  $\lambda = \lambda_p / (1-B)$ 。

#### 4.5 Hatta 模型

Hatta 模型<sup>[16]</sup>是目前唯一预测复合材料中填充片状填料的导热模型,其表达式为:

$$\frac{\lambda}{\lambda_p} = 1 + \frac{V_f}{S(1-V_f) + \lambda_p / (\lambda_f - \lambda_p)} \quad (7)$$

式中,  $S$  取决于导热系数的测量方向, 当沿平面方向测量复合材料的导热系数时  $S = \pi L / 4X$ , 当沿厚度方向测量复合材料的导热系数时  $S = 1 - \pi L / 2X$ ;  $L$  是片状填料的有效直径/粒径,  $\mu\text{m}$ ;  $X$  是片状填料的厚度,  $\text{nm}$ 。本试验复合材料的导热系数沿垂直方向测量。

由于试验中都是按质量分数计算, 故需要通过公式将质量分数转换成体积分数, 其表达式如下:

$$V_f = \frac{W_f}{W_f + (1 - W_f) \rho_f / \rho_p} \quad (8)$$

式中,  $V_f$  是氮化硼的体积分数;  $W_f$  是氮化硼的质量分数;  $\rho_f$  是导热填料的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho_p$  是聚合物基体的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

## 结果与讨论

### 1 形貌与结构表征

表1为本文所用到的几种片状氮化硼的产品性能参数, 3种微米级的片状氮化硼 PT110、PT120 和 PT180 具有明显不同的片径、厚度和比表面积。纳米级氮化硼 Nano BN 具有较

小的片径, 厚度为 1~9nm, 并具有最大的比表面积。通过扫描电镜对 4 种片状氮化硼进行了观察, 由图 1 可以看到, 4 种氮化硼为片状, 且其片径与表 1 中数据基本一致。可见上述 4 种片状氮化硼在形貌特征上具有显著差异。

通过红外光谱和 XRD 光谱对 4 种片状氮化硼的结构进行表征, 图 2 (a) 为 4 种氮化硼的红外谱, 可见 4 种氮化硼均在  $1377\text{cm}^{-1}$  和  $808\text{cm}^{-1}$  出现强的 BN 红外特征峰, 分别对应 B-N 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。纳米级氮化硼 Nano BN 还在  $2927\text{cm}^{-1}$  和  $2852\text{cm}^{-1}$  处出

现了微弱的脂肪族 C-H 伸缩振动峰, 说明可能存在极少量的有机杂质。图 2 (b) 为 4 种氮化硼 XRD 谱图, 与六方氮化硼的标准谱图 (JCPDS No. 34-0421) 比较吻合, 其衍射峰分别对应六方氮化硼的 (002)、(100)、(101)、(102)、(004)、(104) 和 (110) 晶面。上述表征结果表明 4 种片状氮化硼具有相同的结构, 且具有较高的纯度。

### 2 复合材料导热性能

对不同尺度及不同含量片状氮化硼改性环氧树脂复合材料的导热性能进行了测试, 结果如图 3 所示。当填料含量一定时, 随着氮化硼片径

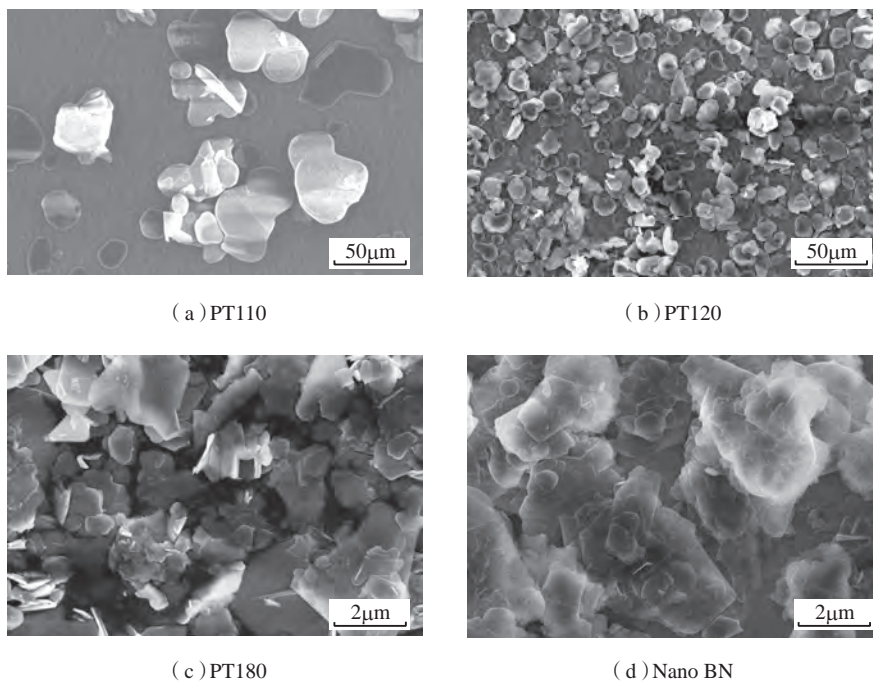


图1 4种片状氮化硼的扫描电子显微镜图像

Fig.1 SEM images of four BN sheets

表1 4种片状氮化硼的性能参数

Table 1 Specifications of four boron nitride (BN) sheets

类别	PT110	PT120	PT180	Nano BN
片径范围/ $\mu\text{m}$	35~60	8~14	5~11	0.5~1.5
厚度/ $\mu\text{m}$	2~5	~1	~0.1	$(1\sim9) \times 10^{-3}$
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	0.1~1	0.5~5	15~21	200~300
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.25			
导热系数 $K / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	180			

的增加,复合材料的导热系数逐渐增加,加入相同含量的纳米级氮化硼时,得到的复合材料导热系数最低。原因小片径、比表面积大的片状氮化硼更易被环氧树脂包裹,而不易形成导热网络。当氮化硼片径增大时,其比表面积减小,与树脂间形成的界面层的面积减小,界面层的声子散射减弱,导热系数提高<sup>[17]</sup>。此外,如图3所示,随着氮化硼含量的增加,复合材料导热系数随之提高,特别是当氮化硼质量分数由20%提高到30%时,导热系数发生较大幅度提高。这是因为当填料添加量较少时,氮化硼容易被环氧树脂包裹而处于隔离状态,形成类似于海岛状的结构。但是随着氮化硼含量的增加,氮化硼之间可以相互接触,形成导热通路,因此复合材料的导热系数显著提高<sup>[18]</sup>。当大片径微米级氮化硼PT110质量分数增加到40%时,复合材料的导热系数达到最大值 $1.27\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,约为纯环氧树脂的7.1倍。在环氧树脂中填充小片径、高比表面积的PT180和纳米级氮化硼时,当填充量超过30%时,环氧树脂黏度急剧增加,加工困难,因此本文未研究Nano BN、PT180填充量超过30%的情况。由上述结果可知,本文所使用的纳米级氮化硼在改性环氧树脂导热性能

方面,未能充分发挥出纳米材料的优势,这可能是由于本文中采用的分散方法未能实现纳米级氮化硼的充分分散。而对于微米级氮化硼,加入大片径的氮化硼更有利于提高环氧树脂的导热系数。

### 3 导热模型

由于填料的形状、粒径、在基体中的分散情况等不同,复合材料导热性能具有较大差异。目前,已经有多种导热模型被用来预测填充型树脂基复合材料的导热系数,常用的理论模型有:简单模型(并联模型、串联模型和几何平均模型)、Maxwell-Eucken模型、Bruggeman模型、Cheng-Vachon模型、Hatta模型等。根据7种导热模型计算出不同氮化硼改性环氧树脂复合材料的导热系数,结果如表2所示。可见,并联模型、串联模型、Hatta模型预测的导热系数值范围明显与试验数值不符,因此不适用于片状氮化硼改性环氧树脂体系。Maxwell-Eucken模型、Bruggeman模型、Cheng-Vachon模型预测导热系数值与试验值相比偏低,几何平均模型计算而得的预测值与试验值最为接近。上述结果表明,几何平均模型更适用于模拟不同尺度片状氮化硼改性环氧树脂的导热性能。此外,可以看到当不同类型

氮化硼质量分数为30%时,其改性环氧树脂的导热系数的试验值均与预测值相差较大,这可能是由于30%的填料含量接近于改性环氧树脂导热系数发生大幅提高的渗透阈值。

### 4 复合材料的流变行为

除了导热性能,流变性能对于氮化硼改性环氧树脂同样至关重要,因为它决定着材料的工艺性能。由图3可知,随着氮化硼填料含量的增加,改性环氧树脂复合材料的导热系数逐渐增加,为了使复合材料获得较高的导热系数,需要尽可能增加氮化硼填料的含量,但这不可避免地增加了改性环氧树脂的黏度。为了研究不同片状氮化硼对环氧树脂流变性能的影响,通过流变仪对4种氮化硼改性环氧树脂在不同剪切速率下的黏度进行了测试,结果如图4所示。所有的氮化硼改性环氧树脂均表现出非牛顿流体特性,随着剪切速率的增加,其黏度随之降低,这是典型的剪切变稀现象,是由于填料的重新分布及其取向造成的<sup>[19]</sup>。对于同一粒径的填料,随着氮化硼含量的增加,改性环氧树脂的黏度增加。而在相同的填充量下,对于3种微米级片状氮化硼,改性树脂的黏度随着氮化硼片径的减小而增大。这主要是因为相同填充量时,片径越小的氮化硼

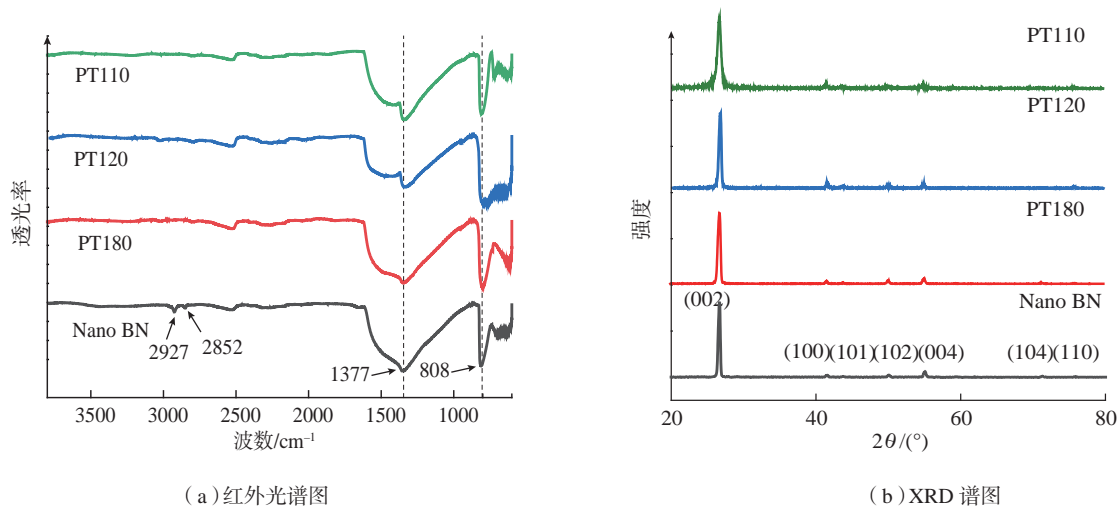


图2 4种片状氮化硼的红外谱图和XRD谱图  
Fig.2 FT-IR spectra and XRD spectra of four BN sheets

其比表面积越大,与环氧树脂的接触面积和相互作用力越大,使得聚合物分子链运动困难,因此可导致黏度显著增加<sup>[20]</sup>。同理,相比微米级氮化硼,比表面积最大的纳米级氮化硼对改性环氧树脂的黏度影响更大。对于片径较小的PT180和Nano BN,由于当其质量分数为40%的时候,改性树脂黏度过高,呈现泥状,因而未进行测试。

图5比较了在剪切速率为 $1s^{-1}$ 时,不同片状氮化硼及其不同含量改性环氧树脂的黏度数据。氮化硼PT180和Nano BN填充量由20%增加至30%时,会显著增加改性树脂的黏度,尤其是纳米级氮化硼,其改性树脂黏度可达 $790.1Pa \cdot s$ 。而片径较大的氮化硼PT110和PT120在质量分数为30%时仍然保持较低的黏度值,分别为 $4.9Pa \cdot s$ 和 $8.3Pa \cdot s$ 。当

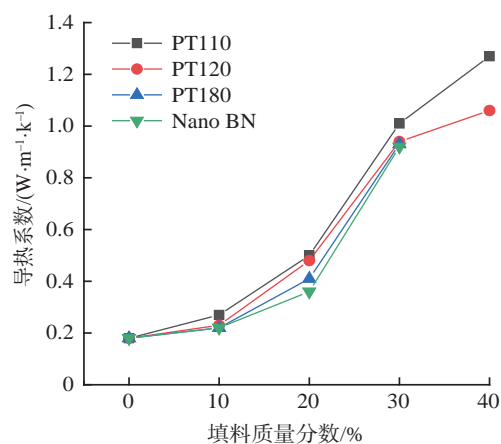


图3 4种不同片状氮化硼对环氧树脂复合材料导热系数的影响

Fig.3 Effect of four BN sheets on the thermal conductivity of epoxy composites

PT110和PT120质量分数增加到40%的时候,改性树脂的黏度发生显著增加。根据导热性能和工艺性能测试结果,采用PT110和PT120为填料,质量分数为30%时,改性环氧树脂具有较好的综合性能。下面将对优化后的两种改性氮化硼环氧树脂的性能进行进一步探究。

## 5 复合材料断面形貌分析

通过扫描电镜,对两种优化后的氮化硼改性环氧树脂中片状氮化硼的分散状态进行观察,如图6所示。两种改性环氧树脂断面形貌呈现不规则的凹凸起伏,可以清晰地看到片状的氮化硼暴露在断面处或者与断面成一定角度地镶嵌在基体中。许多氮化硼的表面光滑平整,没有环氧树脂黏附在上面,这说明氮化硼与环氧基体的界面结合相对较差。这种相对较差的界面作用是声子传输的障碍,这也是改性后环氧树脂的导热系数与氮化硼本体导热系数相差较大的主要原因之一。目前已有多种方法被用来改善氮化硼改性环氧

表2 不同导热模型计算的导热系数预测值

Table 2 Predicted thermal conductivity values calculated by different thermal conductivity models

$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

样品质量分数	试验值	并联模型	串联模型	几何平均模型	Maxwell-Eucken 模型	Bruggeman 模型	Cheng-Vachon 模型	Hatta 模型
10%-PT110	0.27	10.08	0.19	0.26	0.22	0.21	0.25	0.19
20%-PT110	0.5	21.02	0.2	0.4	0.29	0.26	0.31	0.2
30%-PT110	1.01	33.18	0.22	0.64	0.39	0.33	0.38	0.22
40%-PT110	1.27	46.76	0.24	1.08	0.56	0.44	0.48	0.24
10%-PT120	0.23	10.08	0.19	0.26	0.22	0.21	0.25	0.19
20%-PT120	0.48	21.02	0.2	0.4	0.29	0.26	0.31	0.2
30%-PT120	0.94	33.18	0.22	0.64	0.39	0.33	0.38	0.22
40%-PT120	1.06	46.76	0.24	1.08	0.56	0.44	0.48	0.24
10%-PT180	0.22	10.08	0.19	0.26	0.22	0.21	0.25	0.19
20%-PT180	0.41	21.02	0.2	0.4	0.29	0.26	0.31	0.21
30%-PT180	0.93	33.18	0.22	0.64	0.39	0.33	0.38	0.23
10%-Nano BN	0.22	10.08	0.19	0.26	0.22	0.21	0.25	0.2
20%-Nano BN	0.36	21.02	0.2	0.4	0.29	0.26	0.31	0.21
30%-Nano BN	0.92	33.18	0.22	0.64	0.39	0.33	0.38	0.24

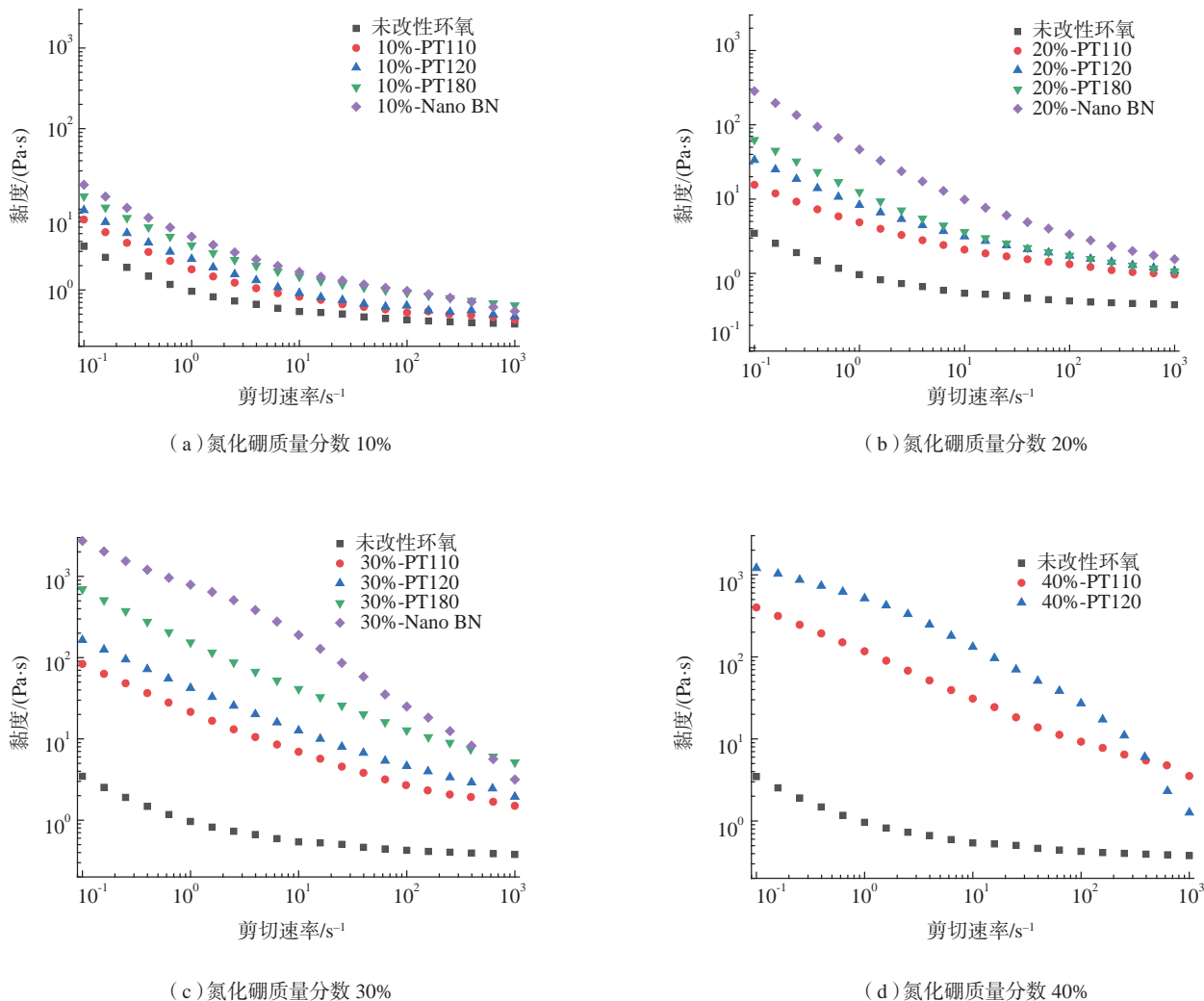


图4 添加不同粒径氮化硼改性环氧树脂黏度随剪切速率的变化  
Fig.4 Viscosity versus shear rate of epoxy composites modified with different BN sheets

树脂的导热性能,如填料表面化学改性、添加偶联剂或在材料制备过程中使用高压等<sup>[7]</sup>。

## 6 固化行为和热机械性能

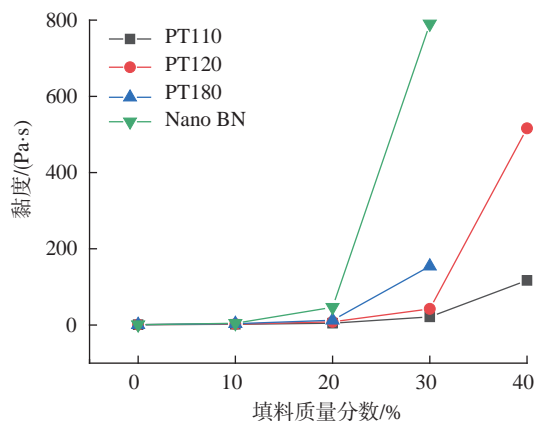
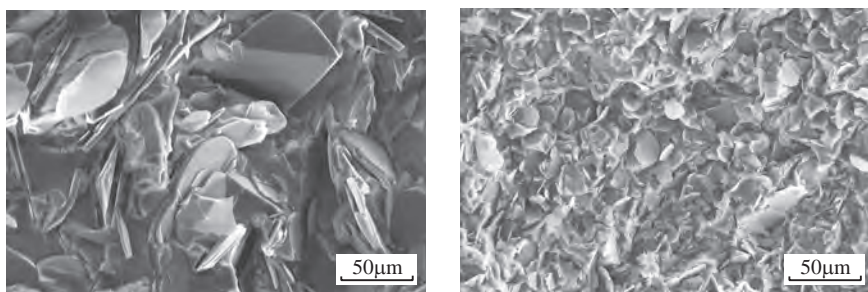
为了探究氮化硼对环氧树脂固化行为的影响,对未改性和两种优化后氮化硼改性环氧树脂进行了DSC测试,得到的DSC曲线如图7所示,表3为DSC数据。可以看到,加入30%的PT110和PT120对环氧树脂固化反应起始温度、峰值温度和终止温度几乎没有影响。改性后的环氧树脂可以采用和未改性树脂相同的方式进行固化。固化反应热( $\Delta H$ )是环氧树脂固化行为的另一个重要

参数,它与环氧树脂固化反应转化率成正比,同时也可以反映环氧树脂体系的使用安全性,通常当固化反应热大于300J/g时,该树脂体系存在发生热爆聚的风险。当加入PT110和PT120后,固化反应热由原来的372J/g下降到265J/g。固化反应热下降主要是由于氮化硼占有30%的含量,但却不参与固化反应。从反应热来看,两种氮化硼改性后的环氧树脂相比未改性树脂具有更好的使用安全性。

## 7 复合材料的动态力学性能

通过动态力学分析(DMA)测试对未改性和两种优化后氮化硼

改性环氧树脂的热机械性能进行表征。图8(a)为3种材料的储能模量随温度变化曲线,可见加入片状氮化硼后可以显著提高环氧树脂的储能模量。未改性环氧树脂在室温下的储能模量为2550MPa,而加入30%的PT110和PT120后,改性环氧树脂在室温下的储能模量分别提高到4872MPa和4824MPa,提升了近90%。因为片状氮化硼与树脂基体间存在巨大的界面接触,施加的外力从树脂基体转移到氮化硼粒子上,而氮化硼本身的模量很高,所以加入氮化硼后,环氧树脂的储能模量显著增加。损耗角正切值(损耗因子)是

图5 剪切速率为 $1\text{s}^{-1}$ 时氮化硼改性环氧树脂黏度随填料含量变化曲线Fig.5 Viscosity versus filler loading curves of BN modified epoxy resins at shear rate of  $1\text{s}^{-1}$ 

(a) 30%-PT110

(b) 30%-PT120

图6 两种微米级片状氮化硼改性环氧树脂断裂面扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of fracture surfaces of two epoxy composites modified by micro-scale BN sheets

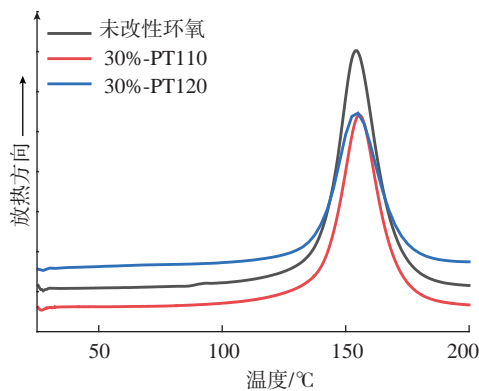


图7 未改性和氮化硼改性环氧树脂的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of unmodified and BN modified epoxy resins

表3 BN/EP复合材料的DSC数据  
Table 3 DSC data of BN/EP composites

试样	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
未改性环氧	141	154	167	372
30%-PT110	136	155	172	267
30%-PT120	139	154	172	266

注:  $T_i$ 为反应起始温度;  $T_p$ 为反应峰值温度;  $T_f$ 为反应终止温度;  $\Delta H$ 表示热焓值。

储能模量与损耗模量的比值,其峰值温度常作为高分子材料的玻璃化转变温度( $T_g$ ),如图8(b)所示,加入30%的PT110和PT120后,环氧树脂的 $T_g$ 由未改性时的 $161^\circ\text{C}$ 略微下降至 $159^\circ\text{C}$ 和 $155^\circ\text{C}$ ,可见加入两种氮化硼改性,对环氧树脂的耐热性几乎没有影响。

## 8 复合材料的弯曲性能

通过3点弯曲测试对未改性和两种优化后氮化硼改性环氧树脂的力学性能进行表征,结果如图9所示。未改性环氧树脂的弯曲强度为 $127\text{MPa}$ ,加入30%的PT110和PT120后环氧树脂的弯曲性能分别下降至 $45\text{MPa}$ 和 $66\text{MPa}$ 。可见加热氮化硼显著降低环氧树脂的弯曲强度,这是由于高含量的刚性片状氮化硼在环氧树脂中易形成应力集中点,引发材料破坏;另一方面,加入片状氮化硼可显著提高环氧树脂的弯曲模量,加入30%的PT110和PT120后,环氧树脂的弯曲模量由未改性时的 $2.8\text{GPa}$ ,提高到了 $4.6\text{GPa}$ 和 $5.6\text{GPa}$ 。由上述结果可知,加入片径相对较小的氮化硼,改性后的环氧树脂弯曲性能较好。这是由于小片径的氮化硼比表面积较大,与环氧树脂的接触面积大,更有利于载荷的传递。此外,大片径的氮化硼更易引起应力集中,降低材料的弯曲强度。

## 结论

(1) 4种片状氮化硼改性环氧树脂复合材料,当填充量质量分数由20%提高到30%的时候,导热系数发生大幅度提高。在相同的氮化硼含量时,大片径的微米级氮化硼改性环氧树脂具有最高的导热系数。纳米级片状氮化硼在提高环氧树脂导热性能上相比微米级片状氮化硼没有优势。

(2) 运用并联模型、串联模型、几何平均模型、Maxwell-Eucken模型、Bruggeman模型、Cheng-Vachon

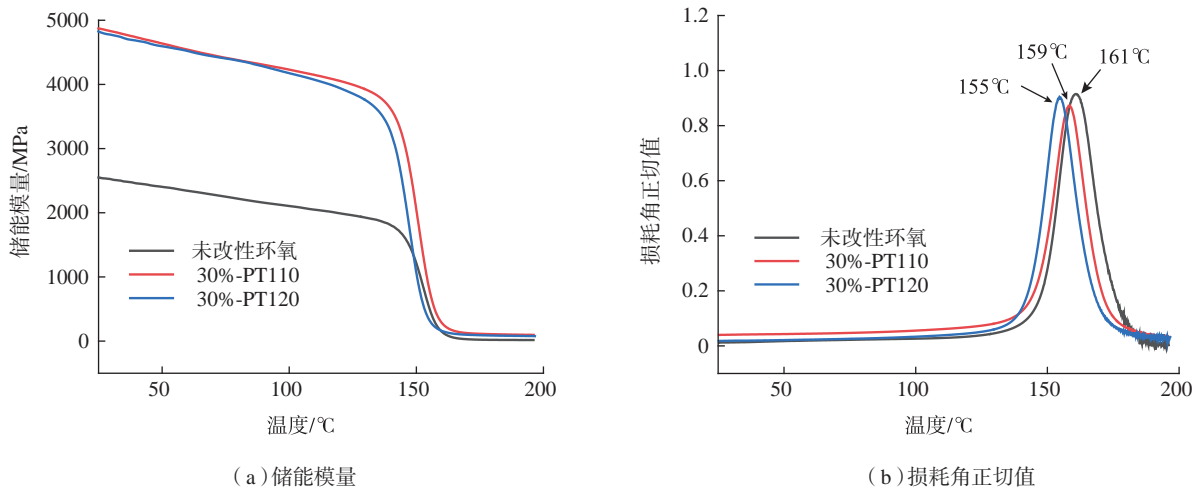


图8 未改性和氮化硼改性环氧树脂的DMA测试结果  
Fig.8 DMA results of unmodified and BN modified epoxy resins

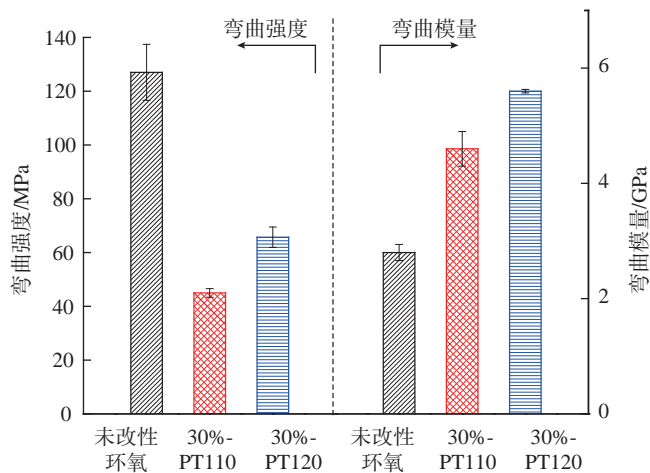


图9 未改性和氮化硼改性环氧树脂的弯曲性能  
Fig.9 Flexural properties of unmodified and BN modified epoxy resins

模型、Hatta 模型对 4 种片状氮化硼改性环氧树脂复合材料导热系数进行模拟预测,其中几何平均模型的计算值与试验值更加吻合。

(3) 片状氮化硼改性环氧树脂的黏度随氮化硼用量的增加而增加。在氮化硼含量相同时,填充大片径微米级氮化硼的环氧树脂黏度最低,而添加纳米级氮化硼的环氧树脂黏度最高。

(4) 分别添加质量分数 30% 的微米级片状氮化硼 PT110 和 PT120 得到的改性环氧树脂兼具优良的导

热性能和工艺性能。添加两种氮化硼对环氧树脂的固化温度和玻璃化转变温度没有明显影响,改性后环氧树脂储能模量和弯曲模量得到大幅度提高,但弯曲强度显著下降。其中填充较小片径氮化硼 PT120 的改性环氧树脂表现出更好的弯曲性能。

### 参考文献

[1] ZOU D X, HUANG X Y, ZHU Y K, et al. Boron nitride nanosheets endow the traditional dielectric polymer composites with

advanced thermal management capability[J]. Composites Science and Technology, 2019, 177: 88–95.

[2] PLESA I, NOTINGER P V, SCHLOGL S, et al. Properties of polymer composites used in high-voltage applications[J]. Polymers, 2016, 8(5): 173.

[3] CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41–85.

[4] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 1–28.

[5] DONNAY M, TZAVALAS S, LOGAKIS E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength[J]. Composites Science and Technology, 2015, 110: 152–158.

[6] YU C P, ZHANG J, LI Z, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites[J]. Composites Part A-applied Science and Manufacturing, 2017, 98: 25–31.

[7] MORADI S, CALVENTUS Y, ROMAN F, et al. Achieving high thermal conductivity in epoxy composites: Effect of boron nitride particle size and matrix-filler interface[J]. Polymers, 2019, 11(7): 1156.

- [8] HAN J K, DU G L, GAO W W, et al. An anisotropically high thermal conductive boron nitride/epoxy composite based on nacre-mimetic 3D network[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(13): 1900412.
- [9] JIANG Y L, SHI X J, FENG Y Z, et al. Enhanced thermal conductivity and ideal dielectric properties of epoxy composites containing polymer modified hexagonal boron nitride[J]. *Composites Part A-applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 657–664.
- [10] 潘能升, 李宾, 戴干策. 石墨填充 PP 的导热模型检验与改进 [J]. *塑料工业*, 2006, 34(2): 45–47.
- PAN Nengsheng, LI Bin, DAI Gance. Verification and improvement of thermal conduction model for PP composites filled with graphite[J]. *China Plastics Industry*, 2006, 34(2): 45–47.
- [11] AGARI Y, UNO T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32(7): 5705–5712.
- [12] WOODSIDE W, MESSMER J H. Thermal conductivity of porous media. II. consolidated rocks[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(9): 1699–1706.
- [13] AGARI Y, UNO T. Thermal conductivity of polymer filled with carbon materials: Effect of conductive particle chains on thermal conductivity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(5): 2225–2235.
- [14] SHEN M X, CUI Y X, HE J, et al. Thermal conductivity model of filled polymer composites[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2011, 18(5): 623.
- [15] CHENG S, VACHON R. A technique for predicting the thermal conductivity of suspensions, emulsions and porous materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1970, 13(3): 537–546.
- [16] HATTA H, TAYA M, KULACKI F, et al. Thermal diffusivities of composites with various types of filler[J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(5): 612–625.
- [17] 王志晓. 环氧树脂/氮化硼高导热复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2019.
- WANG Zhixiao. Investigation on the preparation and properties of epoxy resin/boron nitride composites with high-thermal conductivity[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019.
- [18] 石倩. 氮化硼/环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- SHI Qian. Preparation and properties of boron nitride/epoxy resin thermal conductive composites[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [19] MAI V D, LEE D I, PARK J H, et al. Rheological properties and thermal conductivity of epoxy resins filled with a mixture of alumina and boron nitride[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 597.
- [20] RUEDA M M, AUSCHER M, FULCHIRON R, et al. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 66: 22–53.

通讯作者: 刘万双, 副教授、博士, 研究方向为环氧树脂及其复合材料, E-mail: wslu@dhu.edu.cn.

## Properties of Epoxy Composites Modified by Boron Nitride Sheets With Different Sizes

ZHENG Xiangdan, WEI Yi, LIU Weiping, LIU Wanshuang

(Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**[ABSTRACT]** In this study, the effects of three micro-scale and one nano-scale boron nitride sheets on the rheological properties and thermal conductivity of epoxy resins were investigated. The results show that the addition of large micro-scale boron nitride sheets is more beneficial to improve the thermal conductivity of resulting epoxy composites, and has relatively less influence on the viscosity. When 30% micro-scale boron nitride sheets PT110 and PT120 are added, the thermal conductivity values of modified epoxy resins increase from  $0.18\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  to  $1.01\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  and  $0.94\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , respectively. Compared with micro-scale boron nitride sheets, the nano-scale boron nitride sheets do not exhibit superiority to improve the thermal conductivity of epoxy resins, but can cause a significant increase in viscosity. The thermal conductivity of epoxy composites modified by different boron nitride were simulated by various theoretical models. Among them, the thermal conductivity values of modified epoxy resins predicted by the geometrical mean model are close to the experimental values. Compared with the unmodified epoxy resins, the epoxy composites modified by optimized boron nitride sheets shows almost the same curing temperatures and glass transition temperature, significantly increased flexural modulus but dramatically decreased flexural strength.

**Keywords:** Epoxy resins; Composites; Boron nitride; High thermal conductivity; Mechanical properties

(责编 大漠)