

氮化铝改性含硅芳炔树脂的导热性能

王玉巧, 袁莽龙, 黄发荣

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 将不同粒径氮化铝 (AlN) 颗粒与高耐热含硅芳炔树脂 (PSA) 混合制备了 AlN/PSA 复合树脂, 同时用铝酸酯偶联剂对 AlN 颗粒进行表面改性, 并与 PSA 树脂混合制备了改性 AlN/PSA 复合树脂, 随后将树脂进行固化, 并探究固化树脂导热性能的影响因素, 同时研究了固化树脂的电性能。通过差示扫描量热分析 (DSC) 探究树脂的固化工艺, 利用红外光谱分析 (FT-IR) 表征铝酸酯偶联剂的改性效果, 通过热失重分析 (TG)、动态热机械分析 (DMA) 研究固化树脂的热性能, 并通过扫描电镜分析 (SEM)、X 射线能谱分析 (EDS) 观察固化树脂的断面形貌。结果表明, 当 AlN 粒径为 45 μm , 偶联剂的质量分数为 3%, AlN 添加的体积分数为 24% 时, AlN/PSA 复合树脂固化物的导热系数高达 2.36 W/(m·K), 同时树脂耐热性能得到提升, 介电和绝缘性能良好, 在 10 Hz~1 MHz 树脂的介电常数低于 3.8, 电阻率高于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词: 含硅芳炔树脂; 氮化铝颗粒; 导热系数; 介电性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Thermal Conducting Properties of the Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified by AlN Particles

WANG Yu-qiao, YUAN Qiao-long, HUANG Fa-rong

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Due to its excellent heat resistance, the silicon-containing aryacetylene (PSA) resin showed highly potential application in the aerospace field. However, the low thermal conductivity of PSA resin has limited its further development and application. In view of this, the paper aims to improve the thermal conductivity of PSA resin, so selected aluminum nitride particles (AlN) as filler to modify PSA resin. The AlN/PSA composite resins were prepared by mixing AlN particles with different particle sizes and highly heat-resistant PSA resin. The aluminate coupling agent was used to modify the surfaces of AlN particles. The modified AlN particles were mixed with PSA resin to prepare the modified AlN/PSA composite resin. The effects of AlN content, particle size, and surface modification on the thermal conductivity of cured resin were investigated. The electrical properties of

收稿日期: 2018-05-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(222201817001)

作者简介: 王玉巧 (1991-), 女, 河南驻马店人, 硕士生, 研究方向为耐高温树脂。E-mail: 963438601@qq.com

通信联系人: 袁莽龙, E-mail: qlyuan@ecust.edu.cn

cured resin were also studied. The curing process of the resin was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), and the modification effect of the coupling agent was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR). The thermal properties of cured AlN/PSA composite resins were investigated by thermogravimetric analysis (TG) and dynamic thermo-mechanical analysis (DMA). Scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the cross-sectional morphology of cured resin. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis was used to observe the elemental distribution of the fracture surface. Results show that when AlN particle size, mass fraction of coupling agent and volume fraction of AlN are 45 μm , 3%, and 24%, respectively, the thermal conductivity of the cured AlN/PSA composite resin achieved 2.36 W/($\text{m}\cdot\text{K}$). At the same time, the heat resistance of the cured composite resin is improved. The cured composite resin has good dielectric and insulating properties, in which the dielectric constant is lower than 3.8 and the electrical resistivity is higher than $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ in the range of 10 Hz to 1 MHz.

Keywords: silicon-containing arylacetylene resin; AlN particles; thermal conductivity; dielectric property

进入二十一世纪以后, 电子科技快速发展, 人工智能助力工业智造。芯片高速运算、电路高度集成和电子产品的轻、薄和微小化发展, 将导致微电子系统的高密度、高功率和高处理速度与频率^[1-3]。电子设备与器件的封装可保证系统的运行稳定性和可靠性, 但微处理器、集成电路等复杂电子元器件通常只在一定的温度范围内有效运行。若器件运行中产生的大量热不能及时散发, 不仅降低组件自己性能, 还会降低系统运行寿命和整个系统的可靠性, 甚至会直接导致系统故障无法运行^[4-5]。同时, 由于电子系统的高度集成, 封装材料若没有好的绝缘性能, 可能会导致不同电子器件因相互接触而引发漏电和短路现象。对于一些特殊的场合, 如航空航天领域, 要求材料有好的耐热性能。所以研究和开发具有高散热能力、高绝缘性能以及耐热的封装材料具有重要的意义^[6]。

近些年, 填充型导热复合材料因具有导热性好、可加工设计度高、耐腐蚀以及价格低廉等优点而在散热材料领域得到了广泛的应用^[7]。AGRAWAL A 等^[8]用 AlN 填充改性环氧树脂 (EP) 制备导热复合材料, 研究发现当 AlN 的体积分数为 25% 时, AlN/EP 的导热系数达 1.98 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。HU Y 等^[9]成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ 导热复合材料, Al_2O_3 的填充体积高达 70%。KIM K 等^[10]制备了磁性对齐的 AlN, 并用其改性环氧树脂的导热性能, 当填充体积分数为 20% 时使得树脂导热系数达到 1.75 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。研究表明, 材料导热系数的提高与导热填料的加入量、形状、尺寸及其与聚合物界面作用等有关^[11]。氮化铝因有较高的导热系数、与 Si 和 GaAs 相匹配的热膨胀系数、各种优良的电性能等^[12], 使其成为理想的导热填料。Wu Sheng-Yen^[13]等制备了 AlN/PEI 复合材料, 当 AlN 的体积分数为 57.4% 时, 复合材料的导热系数达到 1.76 W/($\text{m}\cdot\text{K}$)。为了改善界面相容性, 常选择偶联剂对 AlN 进行表面改性。Wei Ling 等^[14]用 KH560 对 AlN 进行表面改性, 并制备了 AlN (KH560) /CE 导热复合材料, 研究表明偶联剂的加入对导热系数的提高起积极作用。

含硅芳炔树脂是一种新型的分子主链结构中含 Si 元素的芳基多炔类热固性有机-无机杂化树脂, 由于

有良好的加工工艺性、卓越的耐高温性以及优良的介电性能等优点在航空航天领域有很大的应用前景^[15-16]。自上世纪九十年代以来已发展了日本的含有硅氢活性基团的硅芳炔树脂 (MSP 树脂)、法国的苯乙炔封端的硅芳炔树脂 (BLJ 树脂) 和中国的含硅芳炔树脂三类含硅芳炔树脂。国内对不同组成和结构的含硅芳炔树脂 PSA 进行了系列研究, 并将碳硼烷和聚倍半硅氧烷 (POSS) 等笼形结构引入 PSA 主链中, 或将聚醚酰亚胺结构及芳醚结构引入 PSA 中, 得到了高性能的 PSA 树脂^[17-21]。但 PSA 树脂也与其他有机聚合物一样, 其导热系数低, 限制了其在电子电器和航空航天等领域中的应用。

为了拓展 PSA 在航空航天领域的应用, 并对研究和开发具有高散热能力、高绝缘性能以及耐热的封装材料做出有益的探究。本文选用高导热系数的 AlN 颗粒, 与耐热的 PSA 树脂混合制备 AlN/PSA 复合树脂体系, 用铝酸酯偶联剂对 AlN 颗粒的表面进行改性, 并与 PSA 树脂混合制备了改性 AlN/PSA 复合树脂体系, 最后对复合树脂体系的导热性能、热性能以及电性能等开展了深入研究。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丙酮、四氢呋喃 (THF): 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 冰醋酸: 分析纯, 摩贝生物科技有限公司; 正己烷: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 铝酸酯偶联剂 (型号 dl411): 东莞市鼎海塑胶化工有限公司, 铝酸酯偶联剂分子的空间结构如图 1 所示, 其化学分子式为: $(RO)_x-Al-(D_n)-(OCOR')_m$ (式中, 中心原子为铝原子, D_n 代表配位基团, 如 N、O 等, $-OR$, $-OCOR'$ 是活性基团, 与 PSA 树脂有相容性); $0.5\ \mu\text{m}$ AlN: 北京华威锐科化工有限公司; $5\ \mu\text{m}$ AlN: 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; $45\ \mu\text{m}$ AlN: 上海江格化工有限公司 ($\rho: 3.26\text{g}/\text{cm}^3$); 含硅芳炔树脂: 参照文献^[16]自制, $M_n=1\ 610$, $PDI=1.75$, PSA 的分子结构式如图 2 所示。

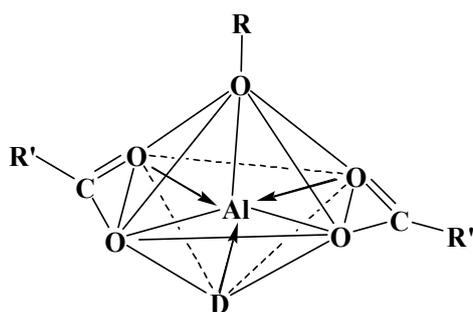


图1 铝酸酯偶联剂分子的空间结构示意图

Fig.1 Spatial structure diagram of aluminate coupling agent molecule

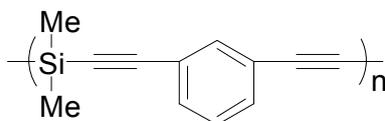


图2 含硅芳炔树脂的分子结构式

Fig.2 Molecular structure formula of PSA resin

1.2 测试与表征

树脂密度采用阿基米德法在密度天平 (MH-124S) 上直接测量, 与混合模型规则^[22]所计算的理论密度进行对比, 混合模型公式如式 (1) 所示。

$$\rho_c = \Phi_f \rho_f + (1 - \Phi_f) \rho_m \quad (1)$$

其中 ρ 、 Φ 分别代表密度、体积分数, 后缀 c , f 和 m 分别代表复合材料, 填料和基体。

差示扫描量热分析 (DSC): 美国 TA 公司 Q2000 型差示扫描量热仪, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 40~400 °C, 氮气流量 50 mL/min; 红外光谱分析 (FT-IR): 美国 Nicolet 公司 AVATAR 360 红外光谱仪, KBr 压片制样, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 扫描 32 次; 热失重分析 (TG): 瑞士 Mettler Toledo 公司 TG/DAC I 型热失重分析仪, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 40~1000 °C, 氮气流量 60 mL/min; 动态热机械分析 (DMA): 瑞士 Mettler Toledo 公司 DMA I 型动态热机械分析仪, 3 点弯曲实验法, 升温速率 3 °C/min, 振动频率 1 Hz; 扫描电镜分析 (SEM): 日本日立 S-3400VB/PC 型场发射扫描电子显微镜; X 射线能谱分析 (EDS): 德国布鲁克 AXS 有限公司 QUANTAXA 400-30; 导热系数: 采用德国耐驰的氙灯 LFA447 型导热仪测试, 试样平面需光滑均匀; 介电常数和电阻率: 德国 NOVOCONTROL 公司的 Concept 40 型宽频介电阻抗谱仪上测试, 频率范围为 30 μHz ~10 MHz, 温度范围为 -160~400 °C, 阻抗范围为 0.1 Ω ~100 T Ω 。

1.3 实验步骤

1.3.1 AIN/PSA 复合树脂的制备及固化

称取体积分数为 3% 的 AIN 颗粒 2.00g, 和 18.00g 的 PSA 树脂于 250 mL 四口烧瓶中, 倒入 100 mL 的 THF, 边高速机械搅拌边超声 1 h, 待体系混合均匀, 撤去超声, 换上油浴加热, 待升至 50 °C 稳定后, 减压蒸馏 30 min, 脱除溶剂 THF, 得到黏稠状 AIN 改性 PSA 树脂复合体系 (AIN/PSA)。粒径为 45 μm AIN 在复合树脂中的体积分数分别为 3%、8%、12%、18%、24% 和 32% 时, 分别记作 AIN/PSA-3%, AIN/PSA-8%, AIN/PSA-12%, AIN/PSA-18%, AIN/PSA-24% 和 AIN/PSA-32%。

把上述 AIN/PSA 复合树脂体系在一定温度下熔化, 之后将流动态树脂注满模具, 再将树脂在 130 °C 下真空脱泡 3~5 h 后在烘箱中进行固化, 固化工艺由 DSC 分析确定。固化结束后脱模得到固化物, 经打磨后进行 DMA、导热以及介电测试。DMA 测试试样尺寸: 45 mm×8 mm×2.7 mm; 导热测试试样尺寸: 直径 12.5 mm, 厚 2 mm; 介电测试试样尺寸: 直径 30 mm, 厚 2 mm。

1.3.2 AIN 的表面处理

在带有机械搅拌和冷凝管的四口烧瓶中倒入 100 mL 的丙酮和 0.93g 铝酸酯偶联剂, 搅拌混合均匀; 加入少量醋酸使溶液呈弱酸性, 常温下搅拌 30 min, 随后称取 30.00g 的 45 μm AIN 颗粒加入上述溶液中, 于 60 °C 搅拌 2 h 后冷却, 抽滤分离后, 用丙酮洗涤, 把改性好的 AIN 颗粒放到烘箱里烘干, 并放在干燥器中保存待用。将铝酸酯偶联剂表面处理的 AIN 颗粒标记为 AIN-dl411。

对于 AIN 体积分数为 24%、铝酸酯质量分数为 3%, 经铝酸酯表面改性的 AIN 颗粒与 PSA 形成的复

合树脂记为 AlN-dl411/PSA, 其复合树脂的制备及固化方法同 1.3.1。

2 结果与讨论

2.1 AlN/PSA 复合树脂的固化行为

图 3 是 AlN/PSA 复合树脂的 DSC 分析曲线, 表 1 是其 DSC 的相关数据。由结果对比看出, AlN/PSA 复合树脂的起始放热温度 (T_i) 和放热峰值温度 (T_p) 与纯 PSA 树脂的相差不大, 但是 AlN/PSA 的放热量较纯 PSA 的放热量 (ΔH) 有所降低, 且固化反应放热量随着复合树脂中 AlN 颗粒加入量的增多而减少。这是由于自身惰性的无机 AlN 颗粒不影响 PSA 树脂的固化反应, AlN 的加入会使复合树脂单位质量下的 PSA 树脂含量减少, 从而使复合树脂体系的放热量下降。放热量的减少使 AlN/PSA 复合树脂体系的热固化平稳。AlN/PSA 复合树脂的固化工艺和 PSA 树脂的固化是相近的, 确定固化工艺为 $170\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}\rightarrow 210\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}\rightarrow 250\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 。

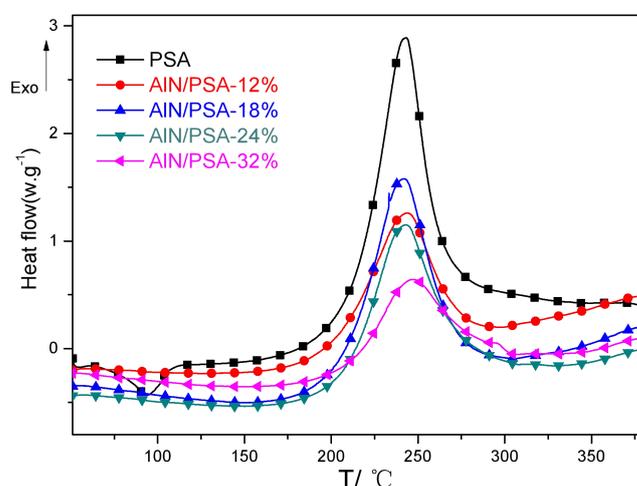


图 3 AlN/PSA 复合树脂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of AlN/PSA composite resin

表 1 AlN/PSA 复合树脂的 DSC 分析结果

Table 1 DSC analysis results of AlN/PSA composite resin

Sample	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
PSA	212	241	444
AlN/PSA-12%	202	241	247
AlN/PSA-18%	213	245	241
AlN/PSA-24%	201	241	205
AlN/PSA-32%	210	245	182

2.2 AlN/PSA 复合树脂固化物的导热性能影响因素

2.2.1 AlN 的含量与粒径大小

图 4 是不同粒径与体积分数的 AlN 颗粒与 PSA 复合树脂所形成的复合体系固化物的导热系数对比图, 相应的数据见表 2。可以看出, 同样体积分数的 AlN 颗粒, 其粒径对复合树脂固化物的导热系数影响显著,

增大粒径,可明显提升复合树脂固化物的导热系数。加入 $0.5\ \mu\text{m}$ 小粒径的 AlN 颗粒,复合树脂固化物的导热系数上升缓慢,加入 24%以上体积分数的 $5\ \mu\text{m}$ AlN 颗粒,复合树脂固化物的导热系数才明显上升;而加入 12%体积分数的 $45\ \mu\text{m}$ AlN 颗粒,就可使复合树脂固化物的导热系数增加至 $1.2\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上。且加入 $45\ \mu\text{m}$ 粒径 AlN 的复合树脂固化物的导热系数随加入的 AlN 体积分数增加呈近似 45° 角线性升高,当 AlN 体积分数达到 24%时,复合树脂固化物的导热系数提升就趋缓了。当 $45\ \mu\text{m}$ 粒径的 AlN 体积分数增加到 32%时,复合树脂固化物的导热系数比纯 PSA 树脂提高了 10.75 倍。说明增大无机填料颗粒易于达到复合树脂的临界渗透阈值而在复合树脂基体中形成导热路径。从表 2 还可以看出,AlN/PSA 复合树脂的理论密度与实际密度相差不大,这说明 AlN 颗粒在 PSA 树脂中实现了密实有效地填充,这对导热性能的提升是有益的。无机导热填料在聚合物基体中紧密堆积时可使导热网链最大化而获得高的导热系数^[23]。

综合复合树脂的临界渗透阈值、加工成型工艺、成本及其导热性能等因素,当 AlN 粒径为 $45\ \mu\text{m}$ 、添加的体积分数为 24%时,AlN/PSA 复合树脂固化物导热性能最佳。

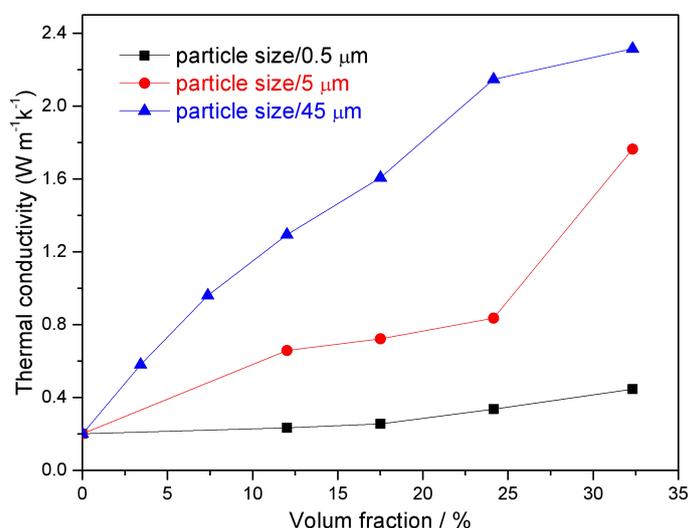


图 4 AlN/PSA 复合树脂固化物的导热系数

Fig.4 Thermal conductivity of cured AlN/PSA composite resin

表 2 AlN/PSA 复合树脂固化物的导热系数和密度

Table 2 Thermal conductivity and density of cured AlN/PSA composite resin

Sample	Density/ (g/cm^3)		Thermal Conductivity/ ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)		
	Experimental	Theoretical	$0.5\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m}$	$45\ \mu\text{m}$
PSA	1.03	/	0.20	0.20	0.20
AlN/PSA-3%	1.11	1.13	/	/	0.58
AlN/PSA-8%	1.19	1.21	/	/	0.96
AlN/PSA-12%	1.30	1.33	0.23	0.66	1.29
AlN/PSA-18%	1.42	1.45	0.26	0.72	1.61
AlN/PSA-24%	1.56	1.58	0.34	0.84	2.15
AlN/PSA-32%	1.66	1.74	0.45	1.76	2.31

2.2.2 不同粒径 AlN 的复配

在 2.2.1 节研究基础上选择将大粒径 AlN (45 μm) 与小粒径 AlN (5 μm) 混合填充至 PSA 基体中, 不同粒径复配的 AlN 颗粒的体积分数为 24%, 45 μm AlN 占大小粒径 AlN 总体积的百分比 ($V_{\text{大}}/V_{\text{总}}$) 分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 1.0。图 5 是 45 μm 和 5 μm 用两种粒径 AlN 以不同比例进行复配, 所得 AlN/PSA 复合树脂固化物的导热系数的变化。由结果可知, 随着大粒径 AlN (45 μm) 的增多, AlN/PSA 复合树脂固化物的导热系数逐渐变大。这说明小粒径导热填料的加入, 并未起到很好的桥接作用达到连通导热通路的目的, 且颗粒粒径减小易于团聚, 对导热性能的提高不利。且不同粒径复配的 AlN 颗粒改性 PSA 树脂体系的导热系数仍小于添加相同体积分数大粒径 AlN (45 μm) 改性 PSA 的导热系数。因此, 在大小粒径的无机填料复配中, 大粒径占主导地位的复配填料体系能获得更高的热导性能。

综合上面的分析, 后续关于复合树脂性能的研究选取添加单一粒径为 45 μm 的 AlN, 将添加体积分数为 24% 的 AlN 改性 PSA 树脂所得复合树脂作为主要研究对象。

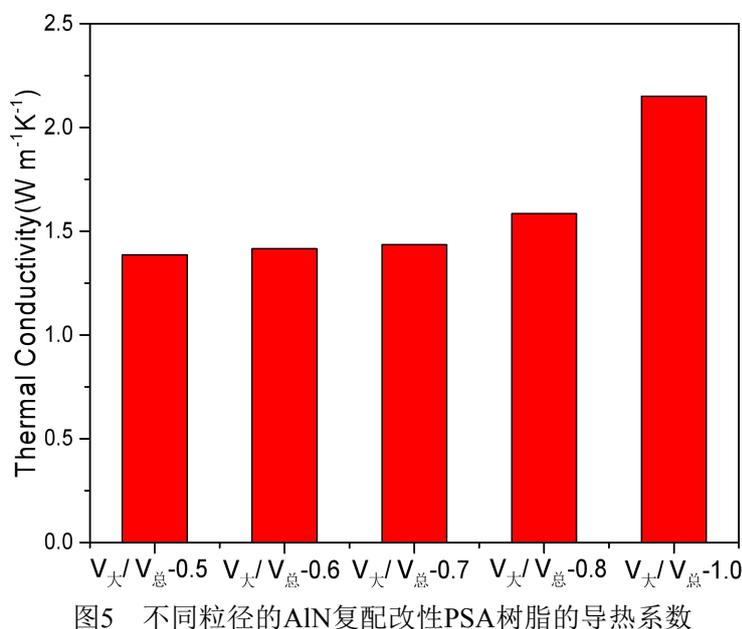


图5 不同粒径的AlN复配改性PSA树脂的导热系数

Fig.5 Thermal conductivity of PSA blended with different partilces size of AlN

2.2.3 偶联剂的影响

铝酸酯偶联剂通过吸附或接枝等方式对AlN颗粒表面进行改性, 在氮化铝颗粒的表面形成一层与有机高分子具有亲和性的偶联剂包覆层, 用红外光谱可以证明包覆层是否存在。图6为偶联剂改性AlN前后的红外光谱图, 改性AlN颗粒中铝酸酯的质量分数为3%。由图示可以看出, 图6曲线中 832 cm^{-1} 处为AlN的特征吸收峰, 代表Al-N键的振动。表面改性后的AlN颗粒在2920 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 处有两个较弱的吸收峰, 这两个峰分别属于 $-\text{CH}_2-$ 中C-H的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 这表明铝酸酯偶联剂已经成功包覆在AlN颗粒的表面。

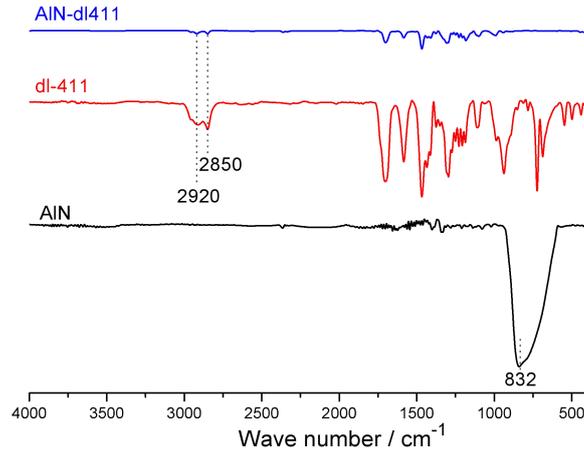


图 6 偶联剂改性 AlN 前后红外谱图

Fig. 6 FTIR spectra of AlN before and after modified by coupling agent

当 AlN 颗粒在 PSA 中添加的体积分数为 24% 时, 采用不同的铝酸酯偶联剂用量改性 AlN 颗粒表面后, 其对 AlN/PSA 复合树脂固化物导热系数的影响见图 7。可以看出, 随偶联剂质量分数的增多, AlN/PSA-24 复合树脂体系导热系数先增加, 质量分数达到 3% 以后基本保持不变。综合考虑经济成本与改性效果, 选取铝酸酯的质量分数为 3%。

图 8 为表面处理过的 AlN 颗粒和未处理 AlN 颗粒以不同体积分数填充 PSA 得到的复合树脂固化物的导热系数对比图。可以看出, AlN 颗粒表面经过铝酸酯改性后, AlN/PSA 复合树脂的导热系数增大。说明铝酸酯处理过的 AlN 粉体, 增强了无机 AlN 粉体与 PSA 树脂的界面相容性, 降低了有机-无机界面的热阻即降低了导热载体声子在界面上的散射, 使复合体系的导热性能提高。

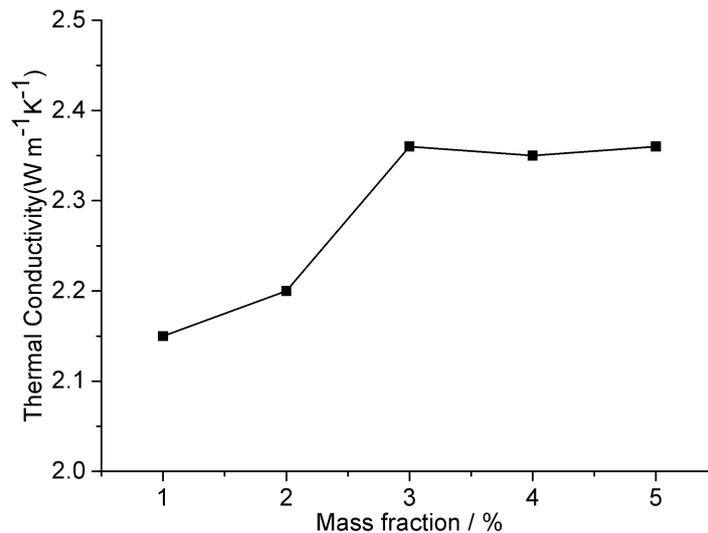


图 7 偶联剂用量对 AlN-dl411/PSA 复合树脂固化物导热性能的影响

Fig. 7 Effect of aluminate coupling agent content on the thermal conductivity of cured AlN-dl411/PSA composite resin

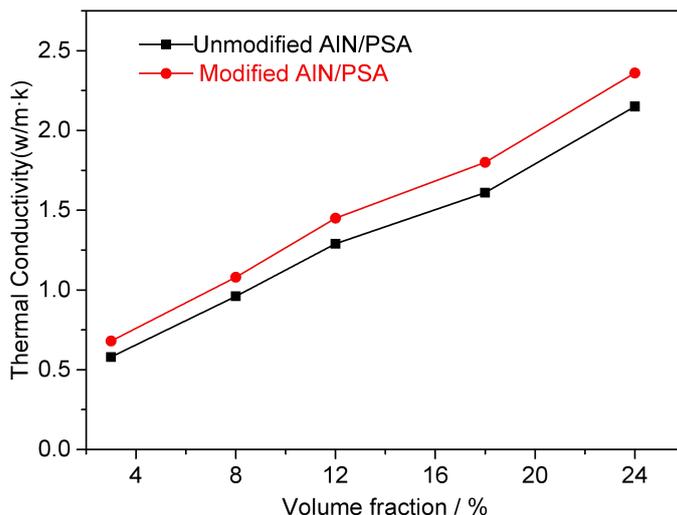


图8 表面处理过的AlN和未处理AlN以不同体积分数填充PSA所得复合树脂固化物的导热系数

Fig.8 Thermal conductivity of cured PSA resin blended with different volume fractions' modified AlN and unmodified AlN

2.3 AlN/PSA复合树脂固化物的热性能

图9为AlN/PSA复合树脂固化物的TG曲线, 其分析结果列于表3。可以看出, AlN/PSA树脂固化物在氮气中热稳定性均高于PSA树脂固化物的, 且随着AlN填料粒子含量的增加耐热性越来越好。当AlN粒子添加的体积分数大于24%时, AlN/PSA复合树脂固化物在氮气中800 °C时的残留率 (Y_{800°C}) 高于95%。这是由于陶瓷AlN填料粒子有卓越的耐高温性, 填料的加入未影响PSA树脂的耐热性能。AlN表面改性后带入了铝酸酯中的有机基团, AlN-dl411/PSA复合树脂固化物的热稳定性比未表面改性的AlN/PSA-24%复合树脂略低。

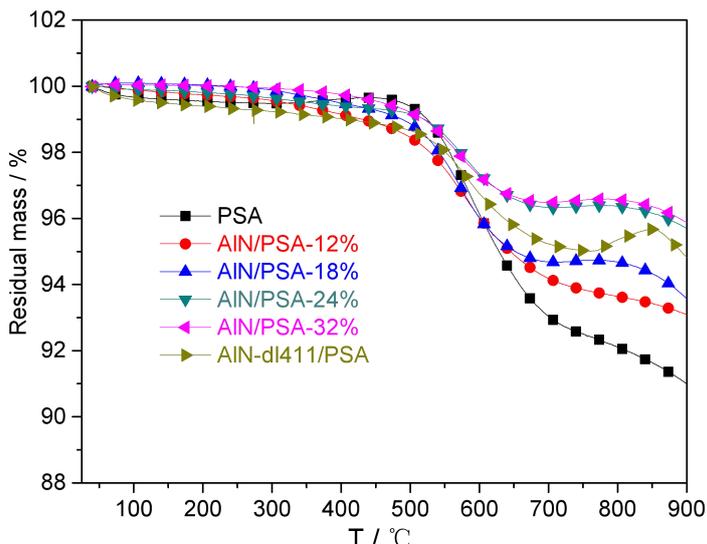


图9 不同 AlN/PSA 复合树脂固化物的 TG 曲线

Fig.9 TG curves of different cured AlN/PSA composite resin

表 3 不同 AlN/PSA 复合树脂固化物的 TG 分析结果

Table 3 TG analysis results of different cured AlN/PSA composite resin

Sample	T _{d5} /°C	Y _{800°C} /%
PSA	628.3	92.1
AlN/PSA-3	644.8	93.6
AlN/PSA-4	652.0	94.6
AlN/PSA-5	>900	96.4
AlN/PSA-6	>900	96.6
AlN-dl411/PSA-5	>900	95.4

Note: T_{d5}: temperature at 5% mass loss, Y_{800°C}: residue yield at 800 °C

图10为PSA树脂及AlN/PSA复合树脂固化物的DMA曲线。PSA、AlN/PSA-24%及AlN-dl411/PSA固化物在50 °C时储能模量的对数值分别为3.43 MPa、4.47 MPa和5.18 MPa，PSA树脂中加入刚性的AlN颗粒可提高复合树脂的储能模量，且AlN表面改性后可进一步提升复合树脂的模量。由于填料对PSA树脂固化交联度的影响，温度升高，会使得复合树脂的模量下降，继续升高温度至280 °C后，PSA的炔基（尤其是内炔）随链段活动能力的增加而继续发生热交联反应，使复合树脂的交联度增加，其模量也就随温度升高而又上升了。固化后PSA树脂的模量随温度的升高变化不大，也因内炔在高温下的固化交联反应而使得树脂的模量上升，但上升变化幅度较小。PSA树脂和AlN改性PSA树脂固化物在500 °C前未出现损耗因子随温度变化明显的损耗峰，与损耗峰峰值温度对应的玻璃化转变温度（T_g）没有出现，表明复合树脂依然保持了优异的耐热性能。

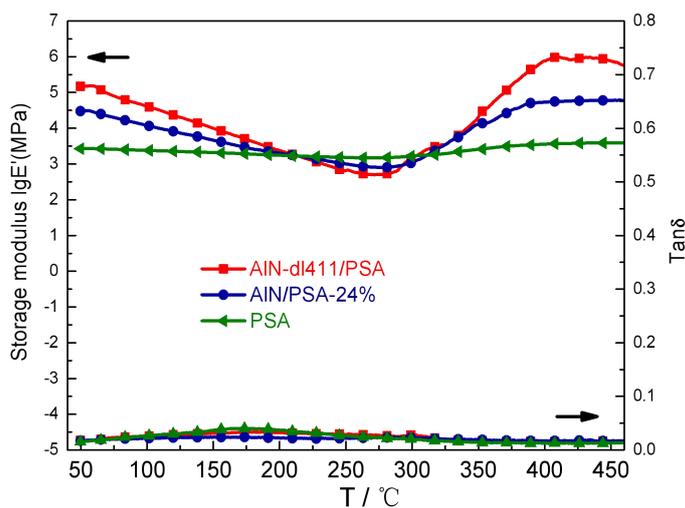


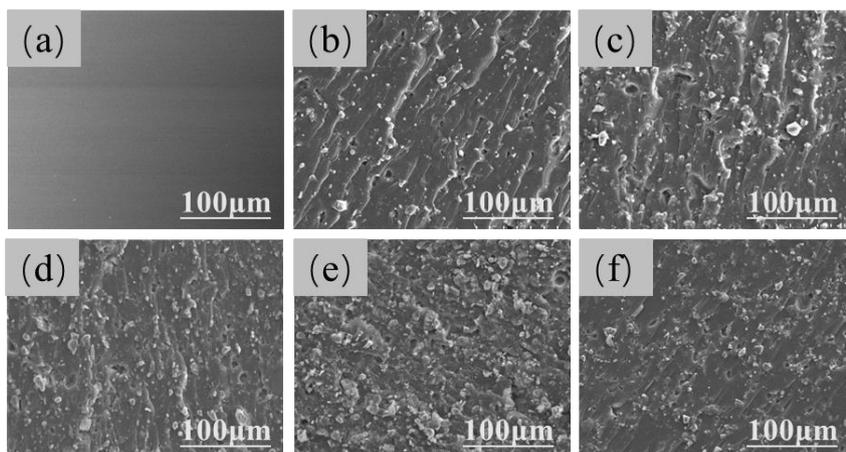
图 10 PSA 及 AlN/PSA 复合树脂的 DMA 曲线

Fig.10 DMA curves of the cured PSA resin and AlN/PSA composite resin

2.4 AlN/PSA 复合树脂固化物的形貌

图 11 是各种树脂固化物断面的 SEM 图，图中 (a) 为纯 PSA 断面微观形貌，比较平整光滑的，这是

热固性 PSA 树脂固化物典型的脆性断裂。当添加 AIN 粒子之后, 复合树脂固化物微观表面变得粗糙, 整体是比较均匀的, 且有大量的断裂纹路和韧窝出现。这是由于加入的 AIN 可吸收和传递一定外力的能量, 从而提高了复合树脂体系的韧性。对比图中 (d) 和 (f), 可以看出加入表面改性的 AIN 颗粒后复合树脂固化物的断面呈现的断裂纹路和韧窝更规则, 说明 AIN 在 PSA 中有较好的分散。



(a) PSA; (b) 12%; (c) 18%; (d) 24% and

(e) 32% of volume fractions of unmodified AIN particles and (f) 24% volume fraction of modified AIN particles

图 11 不同含量未处理和表面 AIN 颗粒改性 PSA 所得复合树脂固化物断面 SEM 图

Fig. 11 SEM images of the cross-sections of cured composites with different volume fractions of unmodified AIN and modified AIN particles

图 12 分别是经表面处理 (a) 和未经表面处理 (b) 的 AIN 颗粒与 PSA 形成的 AIN/PSA-24% 复合树脂固化物断面的 EDS 图像, 其中红色代表 N 元素, 绿色代表 Al 元素。由图 12 可以看出, 复合树脂浇铸体断面上的 N 元素和 Al 元素的分布都较均匀, 也有少许密集处。说明未经表面处理的 AIN 和经表面处理的 AIN 在 PSA 树脂基体中都可分散均匀, 有很少量团聚。

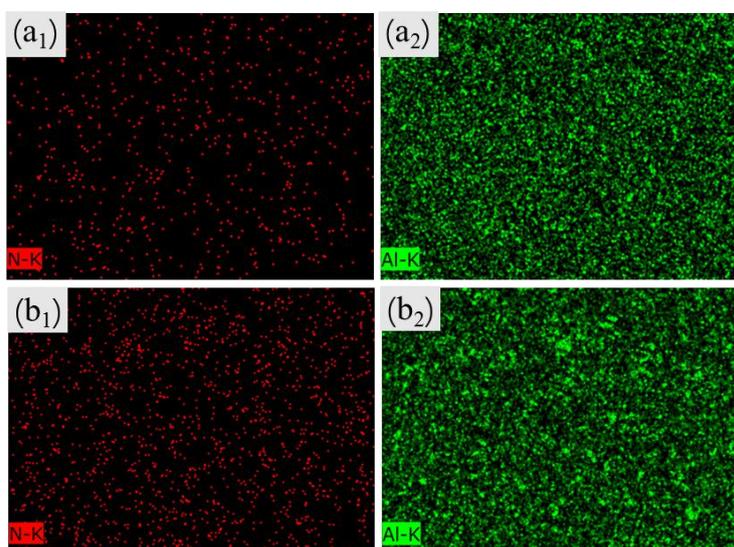


图 12 表面处理 (a) 与未表面处理 (b) AIN 改性 PSA 树脂所得复合树脂固化物断面的 EDS 图像

Fig.12 EDS images of the cross-section of cured composite resin by modified (a) and unmodified (b) AlN modified PSA

2.5 AlN/PSA 复合树脂固化物的电性能

图 13 为 PSA、AlN/PSA-24% 及 AlN-dl411/PSA 三种树脂固化物的介电常数频谱图。图中 PSA 和 AlN-dl411/PSA 固化树脂的介电常数在 10 Hz~1 MHz 内基本稳定，AlN/PSA-24% 固化树脂的介电常数则随着频率的变大而逐渐减小。由于 AlN 粒子表面会有少许的吸附水，加入 PSA 树脂中会引起复合树脂的介电常数升高。而 AlN 颗粒表面经铝酸酯处理后，颗粒表面疏水性提高，加入 PSA 树脂中会降低复合树脂固化物的介电常数，但铝酸酯中有机酯基的带入还会使得 PSA 树脂固化物的介电常数高于纯 PSA 树脂固化物的。

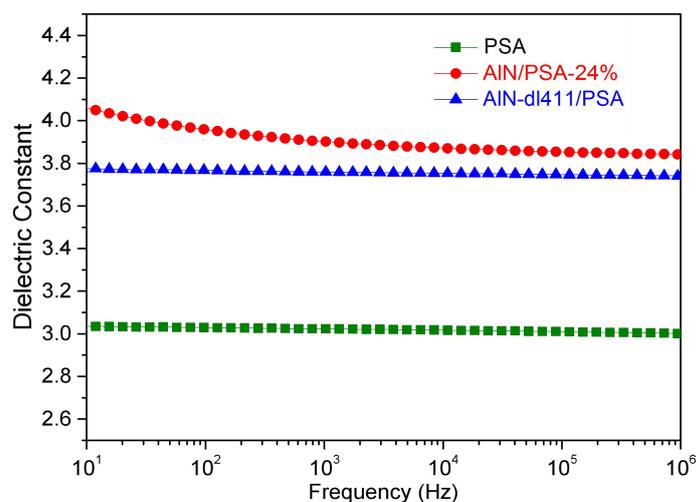


图 13 PSA、AlN/PSA 以及 AlN-dl411/PSA 树脂固化物的介电常数频谱

Fig.13 Dielectric constant frequency spectra of cured PSA resin, AlN/PSA and AlN-dl411/PSA composite resins

图 14 为 PSA、AlN/PSA-24% 和 AlN-dl411/PSA 三种树脂固化物电阻率的频谱图。PSA 树脂中加入表面未处理的 AlN 颗粒会使得复合树脂固化物的电阻率有所下降，即树脂的电绝缘性因 AlN 颗粒表面的少许吸附水而有所下降，但在 10 Hz~1 MHz 内仍高于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，仍可满足一般材料电绝缘的要求。但 AlN 颗粒表面经铝酸酯改性后防水性提升，加入 PSA 树脂中形成的复合树脂固化物的电绝缘性与 PSA 树脂固化物的相近，仍保持了优良的电绝缘性能。

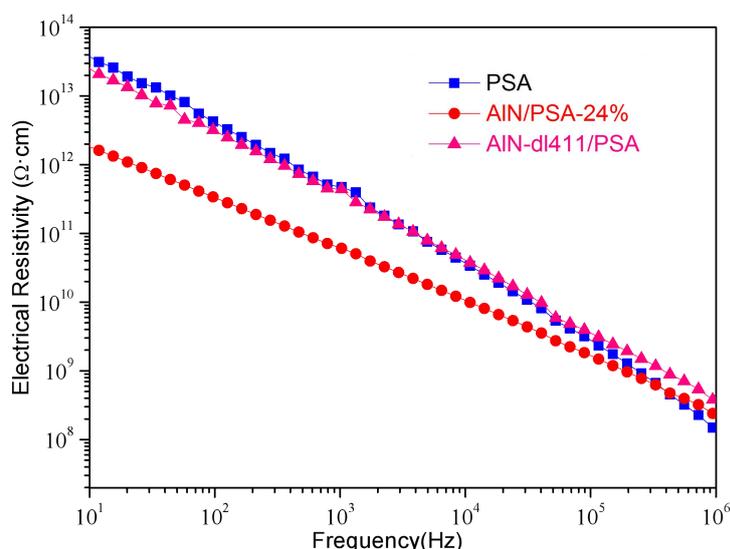


图 14 PSA、AlN/PSA 以及 AlN-dl411/PSA 树脂固化物的电阻率频谱

Fig.14 Electrical resistivity frequency spectra of cured PSA resin, AlN/PSA and AlN-dl411/PSA composite resins

3 结论

(1) 用 AlN 作填料, PSA 作基体制备了 AlN/PSA 复合树脂, 通过 DSC 确定 AlN/PSA 复合树脂的固化工艺为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} \rightarrow 210\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} \rightarrow 250\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ 。

(2) 探究了不同粒径 AlN、不同含量 AlN 和偶联剂接枝 AlN 改性 PSA 树脂的导热性能, 结果表明 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的 AlN 颗粒在加入体积分数为 24% 时制备的 AlN/PSA 复合树脂固化物的导热性较好, 且当粒径为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的 AlN 颗粒经过铝酸酯偶联剂表面改性后, 制备的复合树脂固化物的导热系数达到 $2.36\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 较纯 PSA 树脂固化物的导热系数提高了 10 倍。

(3) AlN 颗粒加入 PSA 树脂, 提高了树脂的耐热性, 且依然保持好的电绝缘性能, 其中经偶联剂改性, 添加粒径为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 、体积分数为 24% 的复合树脂固化物在 $10\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 的介电常数低于 3.8, 复合树脂固化物的电阻率高于 $10^8\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 。

参考文献

- [1] AGRAWAL A, SATAPATHY A. Effects of aluminum nitride inclusions on thermal and electrical properties of epoxy and polypropylene: An experimental investigation[J]. Composites: Part A, 2014, 63:51-58.
- [2] YU H, LI L L, GUO F, et al. Thermal and insulating properties of epoxy/aluminum nitride composites used for thermal interface material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 124(1):669-677.
- [3] YANG C K, TSAI H Y, WANG S F, et al. Dielectric and thermal studies of inorganic microfillers on polymer microwave substrates-metalocene cyclic olefin copolymers (COC)[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(5):655-661.

- [4] SATO K, HORIBE H, SHIRAI T, et al. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(14):2749-2752.
- [5] IM H, KIM J. Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite[J]. *Carbon*, 2012, 50(15):5429-5440.
- [6] ZHOU S T, Yu L, SONG X, et al. Preparation of highly thermally conducting polyamide 6/graphite composites via low-temperature in situ expansion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 131(1):1-15.
- [7] Ohkita T, LEE S H. Crystallization behavior of poly(butylene succinate)/corn starch biodegradable composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(3):1107-1114.
- [8] AGRAWAL A, SATAPATHY A. Epoxy composites filled with micro-Sized AlN particles for Microelectronic Applications[J]. *Particulate Science and Technology*, 2015, 33(1):2-7.
- [9] HU Y, DU G P, CHEN N. A novel approach for Al₂O₃/epoxy composites with high strength and thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 124:36-43.
- [10] KIM K, KIM J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content[J]. *Composites Part B Engineering*, 2016, 93:67-74.
- [11] PROGELHOF R C, THRONE J L, RUETSCH R R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1976, 16: 615-625.
- [12] 秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 氮化铝陶瓷研究和进展. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(1):8~12
- [13] WU S Y, HUANG Y L, Ma C, et al. Mechanical, thermal and electrical properties of aluminum nitride/polyetherimide composites[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2011, 42(11):1573-1583.
- [14] WANG F, ZHANG J, HUANG J X, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(1):19-26.
- [15] ITOH M, MITSUZUKA M, IWATA k, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)ethynylene-1,3-phenyleneethynylene][J]. *Macromolecules*, 2002, 27(26): 7917-7919.
- [16] WANG F, ZHANG J, HUANG J X, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(1):19-26.

- [17] JIANG Z Y, ZHOU Y, HUANG F R, et al. Characterization of a modified silicon-containing arylacetylene resin with POSS functionality[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(6): 726-731.
- [18] WANG C F, HUANG F R, JIANG Y, et al. Oxidation behavior of carbon materials derived from a carborane- and silicon-incorporated polymer [J]. Ceramics International, 2012, 38 (4): 3081-3088.
- [19] BU X J, ZHOU Y, HUANG F R. The strengthening and toughening effects of a novel octa(propargyl propyl sulfide) POSS (OPPSP) on silicon-containing arylacetylene (PSA) resin[J]. Materials Letters, 2016, 174:21-23.
- [20] 周晓辉, 黄发荣, 唐均坤,等. 耐高温端乙炔基聚醚酰亚胺改性含硅芳炔树脂[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(3):296-305.
- [21] CHEN H G, XIN H, LU J R, et al. Synthesis and properties of poly(dimethyl silylene-ethynylene-phenoxyphenoxyphenylene-ethynylene)[J]. High Performance Polymers 2017, 29(5):595-601.
- [22] RAMAJO L, REBOREDO M, CASTRO M. Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO particles[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2005, 36(9):1267-1274.
- [23] SANADA K, TADA Y and SHINDO Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers. Composites A: Applied Science Manufacture, 2009,40(6-7):724-730.