

# 氮化硼纳米片 / 银纳米杂化颗粒填充的环氧树脂 复合材料的制备及其性能研究

任琳琳<sup>1</sup> 王芳芳<sup>1</sup> 曾小亮<sup>1</sup> 孙 蓉<sup>1</sup> 许建斌<sup>2</sup> 汪正平<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(香港中文大学电子工程系 香港 999077)

**摘 要** 填充型高导热聚合物复合材料是目前解决电子器件散热问题的重要材料。基于此, 该文通过液相剥离和化学还原法制备了氮化硼纳米片/银纳米粒子(BNNSs/AgNPs)杂化粒子, 并以此为填料制备了 BNNSs/AgNPs/环氧树脂复合材料。前期研究工作证实通过 BNNSs/AgNPs 杂化粒子的填充, 复合材料的导热性能得到了有效提高。然而, 复合材料其他方面的综合性能也相当重要。因此, 通过热失重、动态热机械性能以及介电性能测试对 BNNSs/AgNPs/环氧树脂复合体系的电学和力学性能进行考察和分析。结果表明, 杂化粒子的填充对复合材料热分解温度有所提高, 复合物的介电常数随着填料含量的增加而增加, BNNSs/AgNPs/环氧树脂的介电常数相对于 BNNSs/环氧树脂有进一步的提高。复合材料的储能模量和玻璃化转变温度随着填料含量的增加而升高。相对于 BNNSs, BNNSs/AgNPs 杂化粒子使得环氧树脂复合物的玻璃化转变温度进一步提高。BNNSs/AgNPs/环氧树脂复合材料良好的热学、力学和电学性能, 能进一步满足聚合物基复合材料在现代电子器件和设备封装领域的要求。

**关键词** 氮化硼纳米片; 银纳米颗粒; 环氧树脂复合材料; 介电性能; 储能模量

**中图分类号** TG 156 **文献标志码** A **doi**: 10.12146/j.issn.2095-3135.20180913001

## Preparation and Property of Silver Nanoparticles-Deposited Boron Nitride Nanosheets/Epoxy Resin Composites

REN Linlin<sup>1</sup> WANG Fangfang<sup>1</sup> ZENG Xiaoliang<sup>1</sup> SUN Rong<sup>1</sup> XU Jianbin<sup>2</sup> WONG Chingping<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(Department of Electronics Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

**Abstract** Filled high thermally conductive polymer composites will be vital materials to resolve heat dissipation problem in electronics. Herein, boron nitride nanosheet/silver nanoparticles (BNNSs/AgNPs) hybrids were prepared through liquid exfoliation and chemical reduction method, and then were added into epoxy resin (EP) to prepare BNNSs/AgNPs/EP composites. Previous study has proved that the thermal conductivities of the composites were enhanced with the addition of the BNNSs/AgNPs hybrids. Further,

收稿日期: 2018-09-13 修回日期: 2018-10-29

基金项目: 科技部重点研究专项项目——高性能热界面材料基础研究(2017YFB0406000)

作者简介: 任琳琳, 博士, 研究方向为高性能热界面材料; 王芳芳, 硕士, 研究方向为导热复合材料; 曾小亮, 博士, 副研究员, 研究方向为聚合物导热复合材料; 孙蓉(通讯作者), 博士, 博士生导师, 研究方向为聚合物基电子封装材料, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 许建斌, 博士, 教授, 研究方向为电子器件热管理材料与技术; 汪正平, 中国工程院外籍院士, 教授, 研究方向为电子封装材料与技术。

the over-all properties are also important to evaluate the performance of the polymer composites. In this paper, electrical and mechanical properties of the BNNSs/AgNPs/EP composites were investigated by thermogravimetric analysis, dynamic thermomechanical analysis and dielectric strength measurement. The result shows that the decomposed temperature is increased with the addition of BNNSs/AgNPs hybrids, the dielectric constant is increased with the increase of the filler content, and the dielectric constant of BNNSs/AgNPs/EP is higher than that of BNNSs/EP. Energy storage modulus and glass transition temperature are both increased with increasing the filler content. Compared with BNNSs, impregnation of BNNSs/AgNPs hybrids to the EP makes the composite with higher glass transition temperature. The results indicate that the obtained BNNSs/AgNPs/EP composites, possessing good thermal, electrical and mechanical properties, will meet the requirement in modern electronics packaging field.

**Keywords** boron nitride nanosheets; silver nanoparticles; epoxy resin composites; dielectric property; energy storage modulus

## 1 引 言

随着我国经济步入新阶段，以集成技术为主的信息产业正在快速发展。电子产品逐渐向小型化、轻薄化、高密度化和多功能化的方向发展。为保证这些电子设备的正常使用，高速、复杂、精密运转产生的热量需要及时有效地散发出去。在高社会需求的驱动下，具有优异性能的电子封装关键材料成为科学研究和工业生产的关注热点。其中，基板材料具有承载和保护元器件的作用，是电子封装系统中极其重要的组成部分。为保证移动产品的可靠性，除了要求基板材料具有耐腐蚀、高稳定性、低热膨胀系数和高电阻率的性能外，较高的导热性能也逐渐成为一个重要的性能指标。

目前使用较多的聚合物主要有环氧树脂 (Epoxy Resin, EP)、聚乙烯醇、有机玻璃、工程塑料尼龙，及比较具有环保性质的纤维素大分子等。这些聚合物具有较低的介电常数、易于操作加工、较低的热膨胀系数、成本低廉和来源广泛等优点。但是，它们的散热能力却不尽如人意，其导热系数仅为  $0.1 \sim 0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [1]。因此，

研究人员开始寻找具有较高导热性能的导热填料进行填充，以提高聚合物基体的导热系数和其他在力学、电学等方面的总体性能。目前的导热填料有很多种类，按材质大致可以分为：金属类、碳材料和陶瓷类材料 [2]。其中，金属和碳材料虽然具有较低的渗流阈值以及较高的导热系数，但由于其导电性往往较高，也限制了以此制备的聚合物复合材料在某些对绝缘性能要求较高领域的应用。陶瓷材料具有良好的绝缘性能、耐腐蚀性、化学稳定性高、导热性能强，因此成为一种最为广泛用于研究、制备导热绝缘聚合物复合材料的导热填料。该类材料主要有氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [3-6]、氮化铝 (AlN) [7]、碳化硅 (SiC) [8]、氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [9] 和氮化硼 (Boron Nitride, BN) [10-12] 等。其中，BN 由于其较高的导热系数 ( $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )、高的抗击穿强度和抗氧化防腐等性能，成为国内外研究人员和工业界关注的热点。目前 BN/聚合物导热复合材料的研究主要集中在以下几个方面：

(1) 对 BN 表面功能化，提高填料和基体的相容性 [13-14]。Yu 等 [15] 发现，在相同含量 (5 wt%) 情况下，强界面相互作用功能化氮化硼纳米片 (Boron Nitride Nanosheets, BNNSs) 制备的聚合

物复合材料的导热系数比原始 BNNSs/聚合物复合材料高 27%。Yu 等<sup>[15]</sup>做了 3 组平行实验, 分别以 BNNSs、非共价键功能化的 BNNSs、共价键功能化的 BNNSs 为导热填料和环氧树脂制作成复合材料。结果显示, 三种复合材料的导热系数在常温时差别不大; 在 100 °C 时, 三种材料的导热系数分别为  $0.27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $0.31 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $0.33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 导热性能虽然有所提高, 但幅度不明显。

(2) 通过 BN 有序取向, 提高聚合物复合材料特定方向导热系数。由于 BN 具有各向异性的导热系数(BN 面内导热系数为  $390 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、面外导热系数仅为  $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 已有科学家通过外力场(电场、磁场和力场等)实现 BN 的定向排列, 有效利用其面内方向的导热系数, 在特定方向构筑有效的导热通道, 提高聚合物复合材料特定方向的导热系数<sup>[16-18]</sup>。Lin 等<sup>[17]</sup>在 BNNSs 上沉积氧化铁粒子, 利用外磁场作用, 制备了 BNNSs 在磁场方向有序排布的环氧树脂复合材料。结果显示, 当 BNNSs 含量为 40 wt% 时, 其磁场方向导热系数达到  $1.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Zeng 等<sup>[19]</sup>通过冰模板自组装的方法, 制备出了三维有序的 BNNSs/EP 复合材料。结果显示, 当 BNNSs 体积分数为 9.29 vol% 时, 聚合物复合材料的面外导热系数达  $2.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(3) 利用杂化填料间的协同作用来提高复合材料的导热性能<sup>[20-22]</sup>。Li 等<sup>[23]</sup>利用 BN 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂化填料制备了聚合物复合材料, 得到的复合材料导热系数比单一添加 BN 时高 31%, 比单一添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时高 196%; 当 BN :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  重量比为 43 : 7 时, 复合材料导热系数达到最大值  $1.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Su 等<sup>[24]</sup>将吡啶酸功能化的氮化硼纳米片和氮化硼纳米管结合起来作为导热填料添加到环氧基体中, 当填料的质量分数为 2% 时, 复合物导热系数为  $0.47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 体积电阻率为  $9.3 \times 10^{16} \Omega\cdot\text{cm}$ 。

由上述可以看出, 虽然科研人员对 BN/聚合物导热复合材料进行了大量研究, 但总体进展却还不如人意, 如该复合材料的面内导热系数鲜有超过  $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 面外导热系数鲜有超过  $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这其中有一个主要的原因是因为填料间较高的接触热阻。虽然对 BN 进行表面功能化, 可以适当改善 BN 和聚合物界面以及 BN 填料之间的相容性, 并抑制声子在界面处的散射, 从而提高聚合物复合材料的导热系数。但是, 采用表面改性的方法对导热系数的提高非常有限。基于以上的情况, 本研究提出了以 BNNSs 为基础填料, 以金属银纳米粒子(AgNPs)为连接桥梁, 在环氧树脂等聚合物基体中构建三维的导热网络, 旨在制备出导热性能优异的复合材料。与简单的物理共混不同, 本文首先在二维材料 BNNSs 的表面沉积 AgNPs, 此时 BNNSs 和 AgNPs 以化学键合的方式连接; 然后, 利用 AgNPs 的低熔点热性, 通过环氧高温固化过程, AgNPs 以“焊点”的方式与 BNNSs 连接在一起, 最终形成导热通道, 降低界面热阻, 提高复合物的散热能力。本研究前期工作已经证实通过 BNNSs/AgNPs 杂化颗粒的填充使得复合材料的导热性能得到了有效提高<sup>[25]</sup>, 但复合材料其他方面的综合性能仍有待进一步研究。因此, 本文主要对复合材料的电学和力学性能进行考察和分析, 以期制备的复合材料具有较好的热学、电学和力学性能, 能满足聚合物基复合材料在现代电子器件和设备封装领域的要求。

## 2 实验

### 2.1 原材料

六方氮化硼(*h*-BN)粉末的粒径为 2  $\mu\text{m}$ , 购买于日本 Denka 公司; 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ , 纯度 99.8%)购买于上海凌峰化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮, 分子量为 58 000, 购买于上海阿

拉丁生化科技股份有限公司; N', N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度为 99.5%), 购买于上海凌峰化学试剂有限公司; 环氧树脂 4, 4'-双(4-羟基苯甲氧基)-3, 3', 5, 5'-四甲基联苯二缩水甘油醚购买于甘肃省化工研究院; 固化剂 4, 4'-二氨基二苯砜(DDS), 购买于国药集团化学试剂有限公司; 催化剂(三苯基膦), 购买于国药集团化学试剂有限公司。

## 2.2 BNNs/AgNPs 杂化粒子的制备

取 100 mL 由超声工艺和离心后的 BNNs/DMF 溶液, 经真空泵抽滤后依次用酒精和蒸馏水洗涤, 放入真空干燥箱干燥并用天平称量其质量, 确定 BNNs/DMF 溶液的浓度为 1.05 mg/mL。另取 100 mL 同样的 BNNs/DMF 溶液于烧杯中, 首先加入分散剂和保护剂聚乙烯吡咯烷酮 105.0 mg, 超声 0.5 h 使其溶解。然后, 将溶液转移到 500 mL 三口烧瓶中, 并将三口烧瓶放到磁力加热搅拌器的水浴装置中(温度为 60 °C, 搅拌速率为 500 rpm/min), 接着采用筒形刻度分液漏斗滴入 10 mL 浓度为 16.5 mg/mL 的  $\text{AgNO}_3$  溶液, 控制滴入的速率为每秒一滴。待加热搅拌 1 h 后, 关闭加热设置, 此时, 溶液颜色变为黄色。继续搅拌 2 h 后, 关闭搅拌设置并静置

24 h, 此时溶液变为棕色。最后, 采用真空抽滤泵抽滤后依次用乙醇和去离子水洗涤, 并置于烘箱里干燥, 即可获得 BNNs/AgNPs 复合粒子。

## 2.3 BNNs/AgNPs/环氧树脂复合材料的制备

图 1 为 BNNs/AgNPs/环氧树脂复合膜材料的制备过程示意图。固化过程是指向环氧树脂中加入某种化学物质, 经过缩合、加成、催化等化学反应, 使环氧树脂发生不可逆的过程。在固化过程中, 环氧树脂线型逐渐变成网状的结构。具体步骤为: 首先, 采用天平称取 13.0 g 的环氧树脂固体物质和 7.0 g 的 DDS 粉末(二者的质量比例为 13:7), 并加入 0.1 g 的催化剂三苯基膦; 然后, 将混合物放到磁力加热搅拌器上的油浴加热装置 18 °C 加热 30 min, 此时混合物呈液体状, 迅速将其倒到一张干净的锡纸上, 冷却后备用; 最后, 称取 1.0 g 上述已预固化好的环氧树脂, 加入适量丁酮, 在超声清洗机里超声 6 h 后分别加入 5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt% 的 BNNs 和 BNNs/AgNPs 分散均匀后, 使用涂膜机在铜箔上涂膜并放入程序控温箱固化, 其中程序设置为 150 °C、180 °C、220 °C 各 2 h, 以此获得不同填料含量的 BNNs/AgNPs/环氧树脂和 BNNs/环氧树脂薄膜材料。

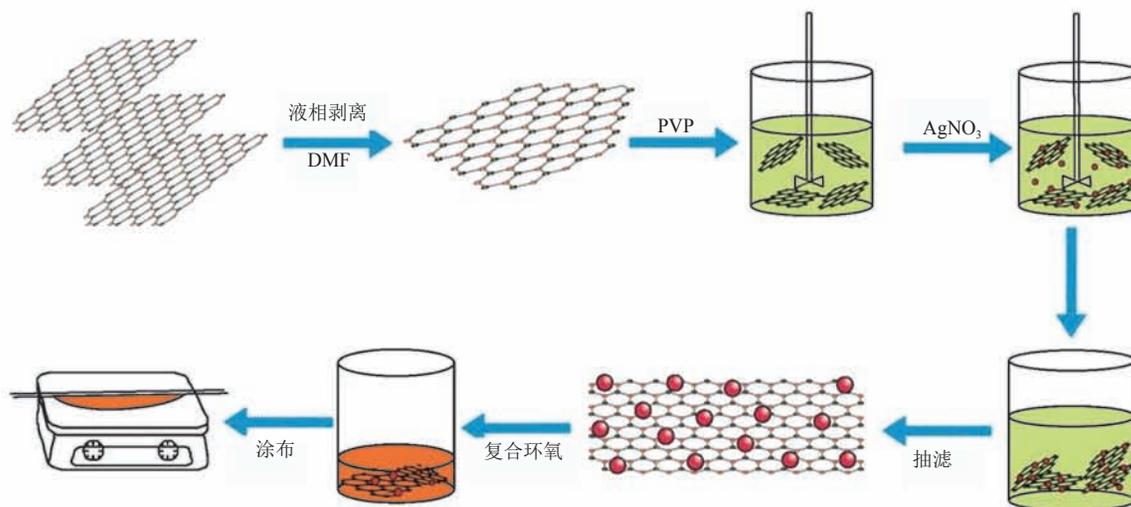


图 1 BNNs/AgNPs/环氧树脂复合物的制备过程

Fig. 1 Flow chart of the preparation of BNNs/AgNPs/EP composites

## 2.4 表征

### 2.4.1 微观形貌和化学结构

采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 和能量色散光谱仪 (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) 对 BNNSs/AgNPs 杂化粒子进行微观形貌观察和成分分析。采用 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD) 对杂化粒子晶型结构进行检测。其中, 扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ , 扫描范围为  $5^\circ\sim 90^\circ$ ,  $\text{Cu-K}\alpha$  为入射线。采用拉曼光谱仪 (Raman Spectroscopy) 对杂化粒子的分子结构进行分析, 所用型号为 HORIBA Jobin Y von, 入射光波长为 514 nm。

### 2.4.2 热失重分析

采用 TA Instruments Q600 对环氧树脂、BNNSs/环氧树脂和 BNNSs/AgNPs/环氧树脂三种复合膜材料进行热失重分析。因为 BNNSs 的热稳定性很高, 故热失重运行的程序温度设为  $20\sim 1\ 000^\circ\text{C}$ 。实验过程中, 对测试样品进行称重, 质量为  $5.0\sim 10.0\text{ mg}$ 。

### 2.4.3 动态力学分析

采用 TA Instrument DMA Q800 对环氧树脂、BNNSs/环氧树脂和 BNNSs/AgNPs/环氧树脂三种复合膜材料的动态力学性能进行测试。其中, 将两种膜材料制成长度为 3 cm、宽度为 0.5 cm 尺寸的测试样品。

### 2.4.4 介电性能测试

采用介电频谱测量仪 (美国安捷伦的 4294A 型号) 对环氧树脂、BNNSs/环氧树脂和 BNNSs/AgNPs/环氧树脂三种复合膜材料的介电性能进行测量。其中, 测试温度为常温。

## 3 结果与讨论

### 3.1 BNNSs/AgNPs 杂化粒子的表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱仪 (EDX) 联用的方法对 BNNSs/AgNPs

杂化粒子形貌和成分进行表征, 结果如图 2 所示。其中, 图 2(a) 和 2(b) 分别为剥离的 BNNSs 和 BNNSs/AgNPs 杂化粒子的透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 图片。从图中可以看出, AgNPs 在 BNNSs 片层上分散均匀, 没有明显的团聚现象出现, 粒径尺寸均匀, 大小为  $10\sim 20\text{ nm}$ 。图 2(c) 为 BNNSs/AgNPs 杂化颗粒的 EDX 能谱图谱。从图谱上可以看出, 除了硼 (B) 和氮 (N) 元素外, 还出现了银 (Ag) 元素对应的图谱峰。根据元素成分分析可以得到, B 元素的含量为 38.14 wt%, N 元素的含量为 52.95 wt%, 而 Ag 元素的含量为 8.91 wt%。结果表明, 通过液相剥离和化学还原法成功地制备了 BNNSs/AgNPs 杂化粒子。

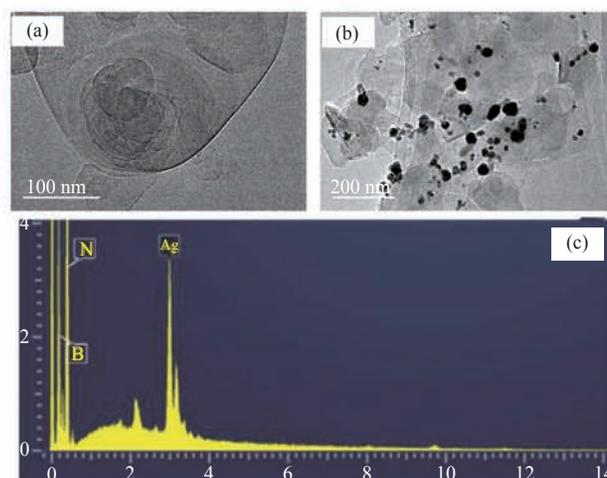


图 2 (a) 剥离的 BNNSs 和 (b) BNNSs/AgNPs 杂化粒子的 TEM 形貌图以及 (c) BNNSs/AgNPs 杂化粒子 EDX 图谱

Fig. 2 (a, b) TEM image of BNNSs and BNNS/AgNPs hybrids, (c) EDX scanning of BNNS/AgNPs hybrids

图 3(a) 和 3(b) 分别为 BNNSs 和 BNNSs/AgNPs 的 X 射线衍射 (XRD) 和拉曼 (Raman) 图谱分析结果。从图 3(a) 的 XRD 结果可以看出, 与剥离的 BNNSs 相比, BNNSs/AgNPs 杂化粒子的 XRD 图谱出现了  $2\theta$  为  $38.16^\circ$ 、 $64.43^\circ$  和  $77.42^\circ$  的衍射峰, 分别对应的是 AgNPs 晶体的 (111)、(220) 和 (311) 面<sup>[26-28]</sup>。此表征结果进一步证明了 Ag 元素的存在。从图 3(b) 的 Raman

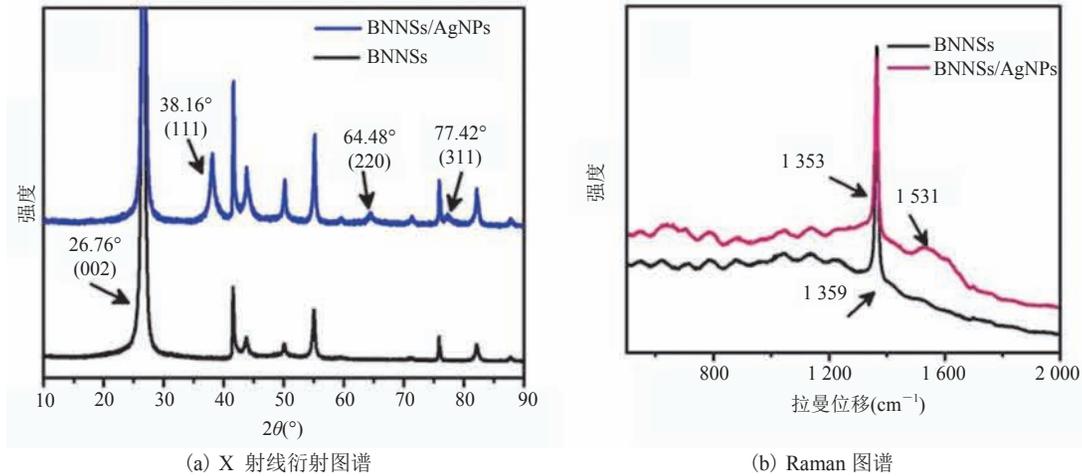


图3 BNNs 和 BNNs/AgNPs 的 (a) X 射线衍射图谱和 (b) Raman 图谱

Fig. 3 (a) X-ray diffractometer patterns and (b) Raman patterns of BNNs and BNNs/AgNPs hybrids

图谱可以看出, BNNs 的光谱峰在  $1359\text{ cm}^{-1}$  处, 这主要是由于 B—N 键的振动和 BN 分子的转动<sup>[29-32]</sup>产生的。而在 BNNs/AgNPs 物质的光谱图中, BNNs 的光谱带位于  $1353\text{ cm}^{-1}$ , 除有少许的蓝移外, 在  $1531\text{ cm}^{-1}$  的位置出现了一个宽而钝的光谱带。我们推测是 BNNs 和 AgNPs 相互作用引起的, 它们之间的连接方式不是简单的物理作用, 两者之间可能存在静电吸附或其他化学键的作用。

### 3.2 热稳定性

热稳定性是聚合物一个非常重要的性质, 导热填料的引入有可能改变复合材料的热学性质。图 4 为纯环氧树脂、BNNs/环氧树脂和 BNNs/AgNPs/环氧树脂复合材料的热重分析曲线。其中, 纵坐标为液晶环氧树脂复合物在某温度下的剩余质量百分比, 横坐标为在氮气氛围下的温度变化。本文定义 T50% 为环氧树脂复合物剩余质量分数为 50% 时对应的温度。对比图 4 (a)、(c) 和 (b)、(d) 可以得出结论: 两种填料的加入并没有改变环氧树脂的热分解机理, 不同复合物的热分解曲线都有着相似的变化趋势。对于纯环氧树脂来说, 其 T50% 为  $413.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 而加入 40 wt% 的 BNNs 和 BNNs/AgNPs 时, 复合物的 T50%

相差无几, 均升高到  $527.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。相比于纯环氧树脂, 加入两种导热填料后的复合物的热分解温度 T50% 高低顺序为: 纯环氧树脂 < BNNs/环氧树脂  $\approx$  BNNs/AgNPs/环氧树脂。通过查阅文献和资料<sup>[15,33]</sup>, 分析填料促使复合物热分解温度提高的原因主要有以下 3 点: 一是导热填料 BNNs 的加入, 能够在复合物表面和内部之间形成阻碍层, 阻碍质量的传送; 二是导热填料 BNNs 的加入限制了环氧分子链的热运动, 使环氧树脂的热学稳定性得到提高; 三是导热填料 BNNs 和 BNNs/AgNPs 的散热能力比纯环氧树脂的散热能力高得多, 两种导热填料的加入使得复合物内部热量快速散发出去, 没有在基体中形成积累, 从而提高其热稳定性。

### 3.3 介电性能

在集成电路和电容器设计时会涉及应用材料的介电常数。其中, 介电常数是一个衡量材料电荷存储水平高低的主要参数, 也用以表征材料绝缘性能的强弱。对于外加电压为  $U$  的平行板电极, 产生的电荷为  $Q_0$ , 由真空电容的定义可知:

$$C_0 = Q_0 / U = \epsilon_0 S / d \quad (1)$$

其中,  $C_0$  为真空电容器的电容, 与  $U$  的大小无关, 只决定于电容的大小比例(极板的面积  $S$  和

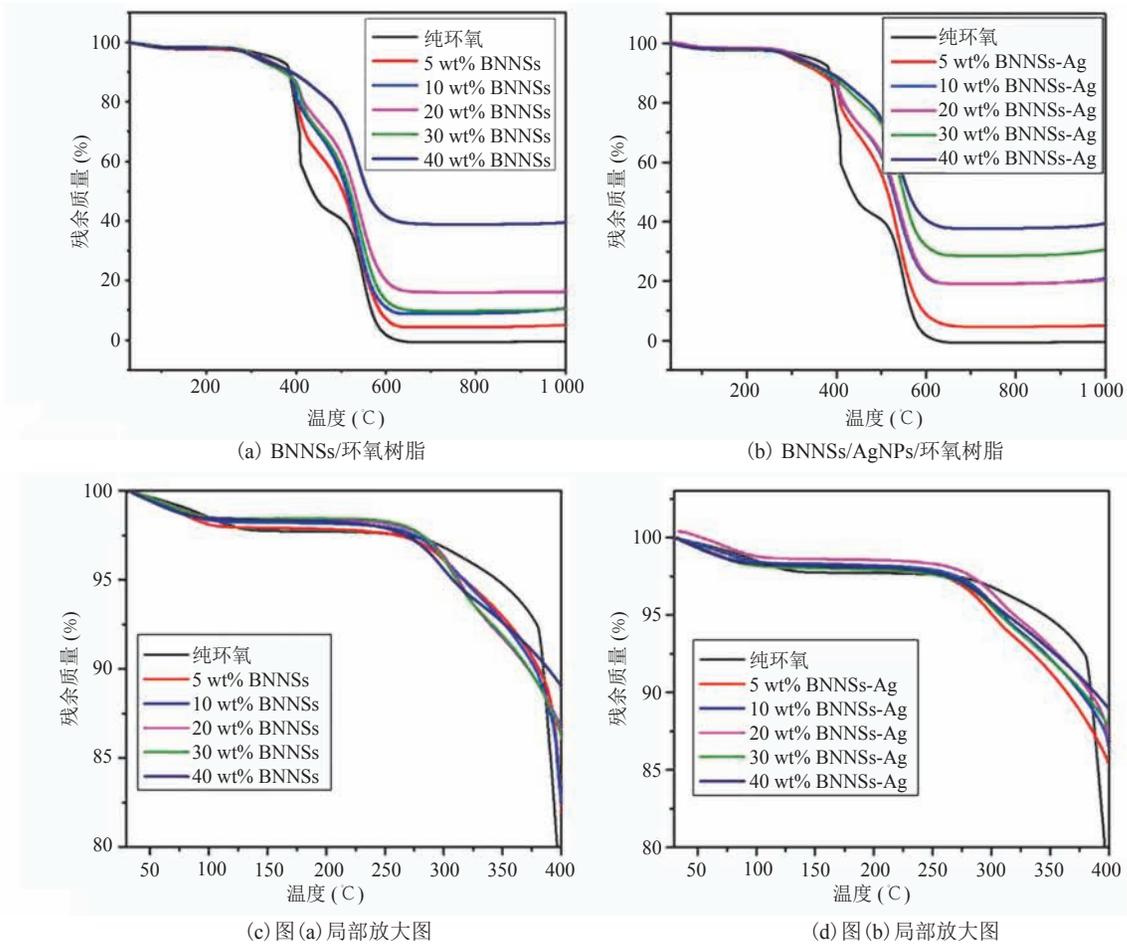


图 4 不同聚合物复合材料的热失重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis curves for different composites

板间的距离  $d$ );  $\epsilon_0$  为真空介电常数。如果将  $Q_0$  增加到  $Q$ , 该电容器的电容为:

$$C_0 = Q/U = \epsilon C_0 = \epsilon \epsilon_0 S/d \quad (2)$$

其中,  $\epsilon$  为某种电介质的介电常数, 介电常数的数值越大, 则代表电容器的电容越大。本文测量的环氧树脂及其复合物的介电常数随交变电场频率的变化关系如图 5 (a)、(b) 所示。由聚合物的介电极化和介电松弛过程, 得出:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

其中,  $\epsilon_s$  为介质在静电场中的静电介电常数;  $\epsilon_\infty$  为频率为  $10^{-14}$  的交变电场中的介电常数;  $\omega$  为频率;  $\tau$  为松弛时间。从公式 (3) 和图 5 (a)、(b) 可以很明显地看出, 电介质的介电常数随着频率

的增加而相应地减小。随着导热填料 (BNNSSs 和 BNNSSs/AgNPs) 的含量从 0 增加到 40 wt%, 复合物的介电常数逐渐增加。当导热填料 BNNSSs 的含量为 40 wt% 时, 在 1 kHz 的电场下, BNNSSs/环氧树脂复合物的介电常数为 5.7, BNNSSs/AgNPs/环氧树脂复合物的介电常数为 6.6, 均比纯环氧树脂的介电常数 3.2 大。这说明导热填料和基体之间有较强的作用, 使得复合物的介电常数增大, 而沉积 BNNSSs 上的 AgNPs 使这种界面作用增强, BNNSSs/AgNPs/环氧树脂的介电常数进一步提高。

对介质施加一个交变电场时, 电导和极化的过程使部分电能转化为热能及其他形式的能量, 也就是介电损耗。在实际应用中, 通常用损耗角

正切值  $\tan\delta$  来表示介电损耗的大小:

$$\tan\delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty} \quad (4)$$

其中,  $\varepsilon_s$  为介质在静电场中的静电介电常数;  $\varepsilon_\infty$  为频率为  $10^{-14}$  的交变电场中的介电常数;  $\omega$  为频率;  $\tau$  为松弛时间。电介质的能量损耗主要来源于两部分<sup>[34]</sup>: 一是电介质中具有导电能力的载流子在电场作用下运动时因为摩擦而造成的能量损耗; 二是由介电松弛引起的松弛损耗。从公式(4)也能看到, 当交变电场的频率较低时, 偶极的取向和电场的变化步调一致, 能量损耗低; 当交变电场的频率太高时, 取向极化停止, 能量

损耗较低。影响环氧树脂聚合物的介电损耗高低的因素除了环氧树脂分子的极性强弱和极性基团的多少外, 还有极性基团的可动性。由于环氧树脂的绝缘性能高, 可以导电的载流子少, 因而损耗小。本文测得的环氧树脂及其复合物的介电损耗随交变电场频率的变化关系如图 5 (c) 和 (d) 所示。从图 5 (c) 和 (d) 可以看出, 环氧树脂和不同复合物的介电损耗都随着频率的增大而降低, 导热填料的加入使得复合材料的介电损耗稍微有所增加, 而 AgNPs 的沉积对复合物的介电损耗有一定的抑制作用。总的来说, 环氧树脂复合物的介电损耗都较低, 为 0.01~0.05, 可在电容器制

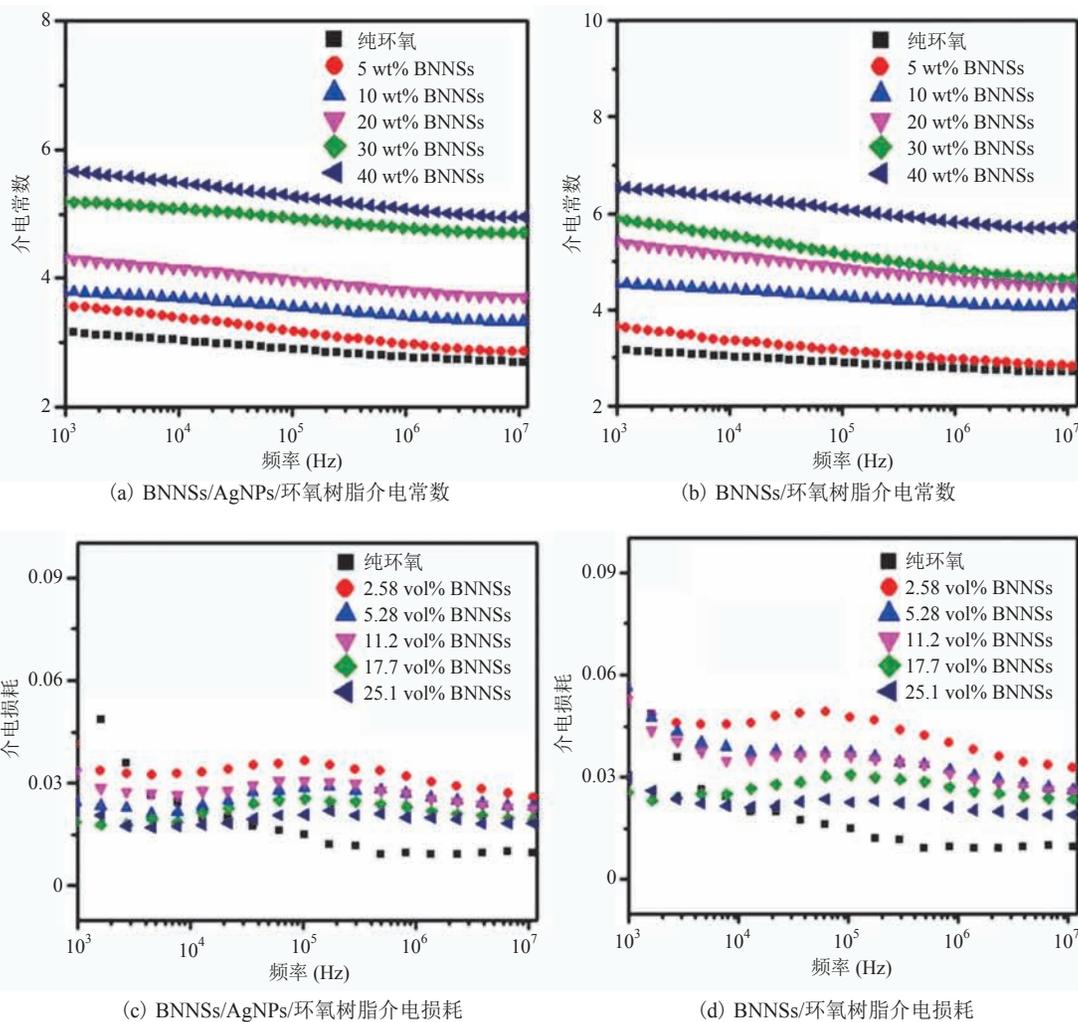


图 5 两种不同复合物的介电常数和介电损耗随交变电场频率变化的关系

Fig. 5 Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss for two different composites

造材料上具有较好的应用前景。

### 3.4 动态热机械分析

动态热机械分析是用来分析材料在温度、时间和频率变化情况下的力学性能, 如储能模量和损耗模量。其中, 储能模量是粘弹性材料在发生形变后而储蓄的能量; 有粘性模量之称的损耗模量是指材料在发生形变后由于不可逆而损失的能量。储能模量表征的是材料的弹性性能, 与能量的转换无关; 而损耗模量表征的是材料的粘性性能, 是材料的机械能转化为热能的技术指标。图 6 (a) 和 (c) 为填充不同含量和不同种类的环氧树脂复合物的储能模量随温度变化的关系图。我们可以看到, 随着两种填料 (BNNSs、BNNSs/AgNPs) 含量的增加, 环氧树脂复合物的储能模

量也随之升高。这主要是因为 BNNSs 的比表面积大, 和环氧树脂基体之间的相互作用强, 环氧树脂链状分子运动受到限制, 其储能模量增加。随着温度的升高, 其储能模量随之下落, 特别是在接近 170 °C 左右, 储能模量的下降幅度骤然增大。在 50 °C 时, 纯环氧树脂的储能模量为 2 130 MPa; 当 BNNSs 的含量增加到 40 wt% 时, 环氧树脂复合物的储能模量值达到 3 250 MPa; 在 BNNSs 上沉积 AgNPs 后, 环氧树脂复合物储能模量为 3 128 MPa。与纯环氧树脂的储能模量相比, 分别增加了 52.6% 和 46.9%。图 6 (b) 和 (d) 为填充不同含量和不同种类的环氧树脂复合物的损耗模量随温度变化的关系。非晶态的高分子聚合物具有玻璃化转变的性质, 这种性质是高

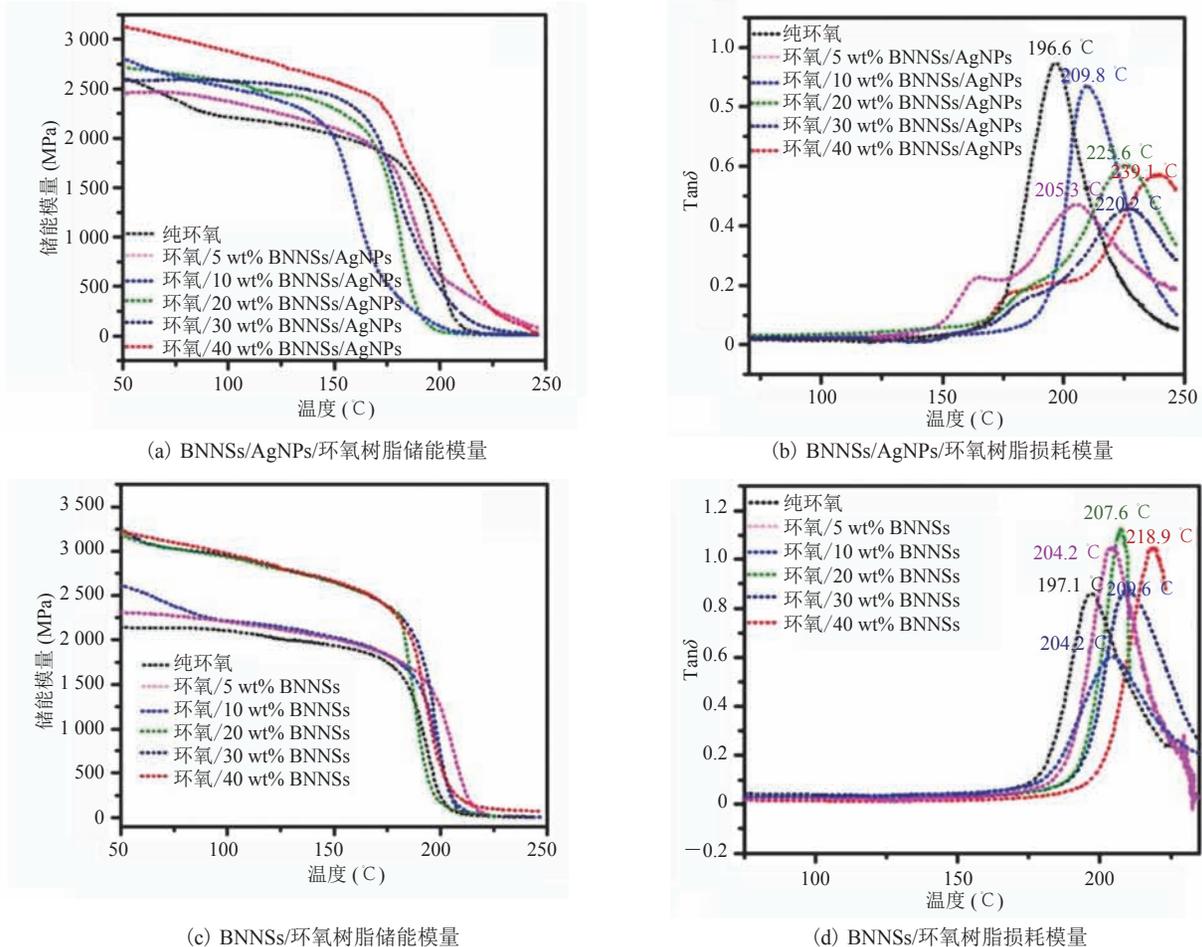


图 6 两种不同复合物的储能模量和损耗模量随温度变化的关系

Fig. 6 Temperature dependence of storage modulus and loss modulus for two different composites

分子运动形式的一种体现。在某一温度区域内, 高分子聚合物在玻璃态和高弹态之间转变, 该温度被称为玻璃化转变温度。在低于玻璃化转变温度时, 环氧树脂分子链处于玻璃态, 运动受到限制。而高于该玻璃化转变温度后, 环氧树脂分子链处于高弹态, 链段开始运动, 具有高弹性能。玻璃化转变温度是材料的一个重要的性能指标和工艺指标。由动力学分析可知, 纯环氧树脂的玻璃化转变温度为  $196.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随着两种导热填料含量的增加, 复合物的玻璃化转变温度和损耗能量随之增加。当填充量为  $40\text{ wt}\%$  时, BNNsS/环氧树脂的玻璃化转变温度为  $218.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , BNNsS/AgNPs/环氧树脂的玻璃化转变温度为  $239.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。AgNPs 的沉积使得环氧树脂复合物的玻璃化转变温度升高, 可能的原因是经高温固化后 AgNPs 将 BNNsS 片层连接起来, 改变了 BNNsS 的表面化学和物理环境, 使其和环氧树脂基体的作用增强, 分子链段在更高温度才能发生松弛, 因而玻璃化转变温度向高温方向移动。

#### 4 与国内外相似研究对比分析

由于 BN 具有较高的导热性能和良好的绝缘性能, 因此常常被用来制备高导热聚合物复合材料。目前在此方面已有很多的研究成果。Yu 等<sup>[15]</sup>通过超声剥离法制备了 BNNsS, 并对其进行表面功能化处理, 最后复合到环氧树脂中制备 BNNsS/EP 复合材料。结果发现, 在 BNNsS 添加量为  $50\text{ vol}\%$  时, 面内导热系数达到最佳值  $9.81\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 在添加量为  $2.7\text{ vol}\%$  时, 介电强度达到最大值  $34.8\text{ kV/mm}$ 。Fang 等<sup>[35]</sup>通过以  $h\text{-BN}$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  杂化粒子为填料制备了 BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EP 复合材料, 并对其导热性能和介电性能进行了研究发现, 当填料添加量为  $26.5\text{ vol}\%$  时, 导热系数达到最佳值  $0.808\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 当添加量为  $4.4\text{ vol}\%$  时, 击穿强度达到最大值

$40.55\text{ kV/mm}$ 。本文所制备的 BNNsS/AgNPs/EP 复合材料, 在 BNNsS 的含量为  $40\text{ wt}\%$  时, 面内导热系数达到  $12.55\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 突破了很多研究环氧树脂复合物的导热系数低于  $10\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的瓶颈, 且其介电常数达到  $6.6$ 。当导热填料含量较高形成导热通路时, 填料间的界面热阻已经成为抑制复合材料导热能力提高的主要因素。与现有研究相比, 本文从如何降低填料界面热阻出发, 利用纳米银粒子的低熔点特性, 以“焊点”的方式将 BNNsS 层连接起来, 在基体中形成三维导热网络, 以此降低填料间的界面热阻, 提高复合材料的导热能力。

#### 5 结 论

本文通过液相剥离和化学还原的方法制备了 BNNsS/AgNPs 杂化粒子, 并以此为填料制备了 BNNsS/AgNPs/环氧树脂复合材料。扫描电子显微镜 (SEM) 形貌图表明 AgNPs 粒子在 BNNsS 上均匀分散, 并且粒径在  $10\sim 20\text{ nm}$ 。X 射线衍射仪 (XRD) 和能量色散光谱仪 (EDX) 结果证实了表面沉积的 AgNPs 为金属 Ag 单质。通过 Raman 图谱证实了表面沉积的 AgNPs 粒子并不是以物理接触的方式与 BNNsS 连接, 两者之间可能存在静电吸附或其他化学键的作用。两种填料的加入并没有改变环氧树脂的热分解机理, 相比于纯环氧树脂, 填入两种导热填料后的复合物的热分解温度  $T_{50\%}$  高低顺序大致为: 纯环氧树脂 ( $413.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) < BNNsS/环氧树脂  $\approx$  BNNsS/AgNPs/环氧树脂 ( $527.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。随着导热填料含量的增加, 复合物的介电常数逐渐增加, BNNsS/AgNPs/环氧树脂的介电常数相对于 BNNsS/环氧树脂有进一步的提高, 达到  $6.6$ 。随着两种填料 (BNNsS、BNNsS/AgNPs) 含量的增加, 环氧树脂复合物的储能模量也随之升高; 而随着温度的升高, 其储能模量随之下降。随着两种导热填料

含量的增加, 复合物的玻璃化转变温度和损耗能量随之增加。相对于 BNNSs, BNNSs/AgNPs 杂化粒子使得环氧树脂复合物的玻璃化转变温度进一步提高, 为 239.1 °C。BNNSs/AgNPs/环氧树脂复合材料良好的热学、力学以及电学性能, 能进一步满足聚合物基复合材料在现代电子器件和设备封装领域的应用要求。

### 参 考 文 献

- [1] Chae HG, Kumar S. Making strong fibers [J]. *Science*, 2008, 319(5865): 908-909.
- [2] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
- [3] Wu XF, Wang Y, Xie LY, et al. Thermal and electrical properties of epoxy composites at high alumina loadings and various temperatures [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(1): 61-73.
- [4] Tang DH, Su JQ, Yang Q, et al. Preparation of alumina-coated graphite for thermally conductive and electrically insulating epoxy composites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(68): 55170-55178.
- [5] Sato K, Ijuin A, Hotta Y. Thermal conductivity enhancement of alumina/polyamide composites via interfacial modification [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 10314-10318.
- [6] Liu MD, Jia K, Liu XB. Effective thermal conductivity and thermal properties of phthalonitrile-terminated poly(arylene ether nitriles) composites with hybrid functionalized alumina [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(10): 41595-41602.
- [7] Shi ZQ, Radwan M, Kirihara S, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with three-dimensional brushlike AlN nanowhiskers [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 282-289.
- [8] Cao JP, Zhao XD, Zhao J, et al. Improved thermal conductivity and flame retardancy in polystyrene/poly(vinylidene fluoride) blends by controlling selective localization and surface modification of SiC nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6915-6924.
- [9] Kusunose T, Yagi T, Firoz SH, et al. Fabrication of epoxy/silicon nitride nanowire composites and evaluation of their thermal conductivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(10): 3440-3445.
- [10] Wu YP, Xue Y, Qin S, et al. BN nanosheet/polymer films with highly anisotropic thermal conductivity for thermal management applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 43163-43170.
- [11] Yao YM, Sun JJ, Zeng XL, et al. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity [J]. *Small*, 2018, 14(13): e1704044.
- [12] Zhang J, Wang XN, Yu CP, et al. A facile method to prepare flexible boron nitride/poly(vinyl alcohol) composites with enhanced thermal conductivity [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 149: 41-47.
- [13] Li GH, Xing RF, Geng PP, et al. Surface modification of boron nitride via poly(dopamine) coating and preparation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(1): 337-346.
- [14] Dai XJ, Chen Y, Chen ZQ, et al. Controlled surface modification of boron nitride nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 245301.
- [15] Yu JH, Huang XY, Wu C, et al. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties [J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 471-480.
- [16] Terao T, Zhi CY, Bando Y, et al. Alignment of boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(10): 4340-4344.
- [17] Lin ZY, Liu Y, Raghavan S, et al. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7633-7640.
- [18] Lin ZY, Liu Y, Moon KS, et al. Enhanced thermal transport of hexagonal boron nitride filled polymer

- composite by magnetic field-assisted alignment [C] // 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2013: 1692-1696.
- [19] Zeng XL, Yao YM, Gong ZY, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement [J]. *Small*, 2015, 11(46): 6205-6213.
- [20] Huang T, Zeng XL, Yao YM, et al. A novel *h*-BN-RGO hybrids for epoxy resin composites achieving enhanced high thermal conductivity and energy density [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(38): 23355-23362.
- [21] Huang T, Zeng XL, Yao YM, et al. Boron nitride@graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35847-35854.
- [22] Gao Y, Zhu PL, Li G, et al. The preparation of SiO<sub>2</sub>@BN/epoxy composites with high thermal conductivity and excellent thermo-mechanical property [C] // 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2017: 1300-1303.
- [23] Li ZL, Ju DD, Han LJ, et al. Formation of more efficient thermally conductive pathways due to the synergistic effect of boron nitride and alumina in poly(3-hydroxybutyrate) [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 652: 9-16.
- [24] Su JL, Xiao Y, Ren M. Enhanced thermal conductivity in epoxy nanocomposites with hybrid boron nitride nanotubes and nanosheets [J]. *Physica Status Solidi A*, 2013, 210(12): 2699-2705.
- [25] Wang FF, Yao YM, Zeng XL, et al. Highly thermally conductive polymer nanocomposites based on boron nitride nanosheets decorated with silver nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(47): 41630-41636.
- [26] Liu KH, Liu L, Luo YF, et al. One-step synthesis of metal nanoparticle decorated graphene by liquid phase exfoliation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20342-20352.
- [27] Liu KH, Chen SL, Luo YF, et al. Noncovalently functionalized pristine graphene/metal nanoparticle hybrid for conductive composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 94: 1-7.
- [28] Shen JF, Shi M, Li N, et al. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite [J]. *Nano Research*, 2010, 3(5): 339-349.
- [29] Solin SA, Nemanich RJ, Martin RM. Light-scattering and X-ray-scattering studies of boron-nitride micro-crystals [J]. *Bulletin of the American Physical Society*, 1981, 26(3): 485-485.
- [30] Nemanich RJ, Solin SA, Martin RM. Light-scattering study of boron-nitride micro-crystals [J]. *Physical Review B*, 1981, 23(12): 6348-6356.
- [31] Hoffman DM, Doll GL, Eklund PC. Optical-properties of pyrolytic boron-nitride in the energy-range 0.05-10 eV [J]. *Physical Review B*, 1984, 30(10): 6051-6056.
- [32] Que RH, Huang YC, Li QL, et al. Generating electric current based on the solvent-dependent charging effects of defective boron nitride nanosheets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19752-19757.
- [33] Hou J, Li GH, Yang N, et al. Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(83): 44282-44290.
- [34] Brosseau C. Generalized effective medium theory and dielectric relaxation in particle-filled polymeric resins [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(5): 3197-3204.
- [35] Fang LJ, Wu C, Qian R, et al. Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(40): 21010-21017.