

氮化碳填料的加入对环氧树脂 E-44 导热性能的影响

于智鸿, 韩悦*

(沈阳科技学院 化学工程系, 辽宁 沈阳 110167)

摘要:以三聚氰胺为原料,通过直接热聚合法制备石墨相氮化碳($g-C_3N_4$),再通过强酸剥离法和高速离心法制备二维 $g-C_3N_4$ 纳米片(CNNns),以制备的 $g-C_3N_4$ 和CNNns为导热填料,环氧树脂E-44(EP)为基体树脂,分别制备 $g-C_3N_4/EP$ 复合材料和CNNns/EP复合材料。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)等表征手段对氮化碳导热填料的官能团和表面形貌进行了表征,通过热重分析和热导率测定研究氮化碳填料的加入对环氧树脂E-44热稳定性和导热性能的影响。结果表明:氮化碳填料的加入提高了环氧树脂E-44的热稳定性和导热性能,CNNns/EP复合材料的热稳定性和导热性能明显优于 $g-C_3N_4/EP$ 复合材料,填充比为26.8%(质量分数)时其热导率最高达到了 $0.4420\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词: $g-C_3N_4/EP$; CNNns/EP; 环氧树脂; 复合材料; 热稳定性

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)03-0036-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.03.008

随着信息化时代的到来,现代的电子和信息技术迅速发展,给人类的生活方式发生了巨大的改变。而在民用通信、电力工程、航空航天等行业中,随着信息技术的发展,各种电子产品也在发生着更新,其发展趋向是大功率、轻量化和便携化^[1]。尽管集成的微电子产品可以大幅度提高工作的效能,但是由于高功耗引起的局部发热,会给电子产品的使用寿命和运行状况带来严重的负面效应,并存在着潜在的安全性问题。在半导体器件中,热扩散差已经严重制约了器件产品的尺寸,从而使传统的电子产品和介面导电技术面临着严峻的考验。导热材料已经被应用到了各行各业,包括通讯、电子、航天等各个行业^[2]。大型精密仪表的良好运行状况和安全性是其关键技术参数。国内的热传导行业发展的规模远远不能与国际接轨,缺乏尖端技术支撑,在对电子、航空、航空等行业的高要求方面,目前还处在规模不大、高端品种缺乏的状况。高分子导电体以其优良的低温稳定性、耐腐蚀、机械、绝缘、工艺灵活、成本低而成为目前应用最广泛的传热体之一^[3]。在电子器件中,工作线路为热源,而隔热层与包装材料则是热交换的主体,而现有的高分子导热材料,其导热系数远远无法适应现代电子产品的需求,因而,研制具有高导热性能、耐热稳定、绿色安全的导热材料是其发展的长远发展方向。

本文以石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)和二维 $g-C_3N_4$ 纳米片(CNNns)为导热填料,以环氧树脂E-44(EP)为基体树脂,分别制备了 $g-C_3N_4/EP$ 和CNNns/EP两种氮化碳/EP复合材料,并对复合材料的热稳定性和导热性能进行了研究,这对环氧树脂基导热复合材料的开发具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验药品

三聚氰胺,盐酸,无水乙醇,硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;双酚A型环氧树脂(E-44),工业级,德源环氧科技有限公司;JA-1型固化剂,工业级,四川奥派环氧助剂科技有限公司;BGE活性稀释剂,工业级,济宁佰一化工有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 样品制备

1.2.1 $g-C_3N_4$ 的制备

采用了高温固相热缩聚法制得 $g-C_3N_4$ 。具体流程如下:将一定量的三聚氰胺加入到氧化铝坩埚中,

作者简介:于智鸿(2001-),男,本科,主要从事新材料的开发方面的研究学习。

收稿日期:2022-07-20

将坩埚放入马弗炉中,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,隔热保温 2 h ,冷却至室温,制得浅黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,倒入研钵中研成粉末备用。

1.2.2 CNNNs 的制备

采用强酸质子化剥离法制备 CNNNs。具体流程如下:以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 做为原料,将 15.0 mL 硫酸倒入盛有 1.00 g 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的烧杯中,以 600 r/min 的速率用磁力搅拌器搅拌 8 h ,然后倒入 35.0 mL 的去离子水,超声分散 1 h ,以 $4\text{ }000\text{ r/min}$ 的分离速率分离得到 CNNNs 悬浮液,在高速离心机中以 $8\text{ }000\text{ r/min}$ 的速率用去离子水和酒精清洗至中性,在恒温干燥箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h ,制得白色的 CNNNs。

1.2.3 环氧树脂基复合材料的制备

称量一定量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 倒入烧杯中,加入 15.0 mL 无水乙醇,超声分散使其与填料充分混和,后在烧杯里添加 BGE 活性稀释剂与 E-44,将保温板升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,以单向恒定速率用玻璃棒缓慢搅拌 10 min 后静止除气,并反复 3 次以除去绝大多数乙醇;脱气后,把搅拌均匀的复合物降温至室温,慢慢添加 JA-1 固化剂,匀速搅拌 10 min ,移入马弗炉里 20 min 去除气泡以及残留的酒精,倒入硅胶模具中,在烘干箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预固化 2 h ,随后将温度升高到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 6 h ,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ 复合材料,按照同样方法制备 CNNNs/EP 复合材料。

1.3 表征与测试

1.3.1 FT-IR 分析

采用日本分光 JASCO 公司 FT/IR-6000 型傅里叶红外光谱仪对样本的官能团进行表征,所有样本制成粉末与 KBr 混合进行压片测试。

1.3.2 SEM 表征

采用捷克泰思肯公司 S8000 FE-SEM 型扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察。

1.3.3 TGA 分析

采用奥地利 Hiden 公司 TGA-MS 型用热重分析仪对样品的热稳定性进行分析,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, N_2 气氛,流速 20 mL/min ,温度范围为 $25\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.4 热导率测试

采用瑞典 Hot Disk AB 公司 Hot Disk 型热导率分析仪对样品的热导率进行测定,试样为 $\Phi 60\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 且表面光滑的树脂片,探头采用 15 mm 大小的双螺旋探头。

2 结果与讨论

2.1 导热填料的 FT-IR 分析

图 1 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及其分离制备的 CNNNs 的红外光谱图。由图 1 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CNNNs 的峰形基本相符合,化学结构基本没有变化,表明成功制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料。 810 cm^{-1} 、 $1\text{ }573\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应了 s-三嗪环的伸缩振动吸收峰, $1\text{ }032\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应了 C=N 键的伸缩振动峰, $1\text{ }637\text{ cm}^{-1}$ 对应了 N-H 弯曲振动峰^[4],这说明成功制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。CNNNs 在 $3\text{ }200\sim 3\text{ }600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰比之 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更弱,而 $900\sim 1\text{ }800\text{ cm}^{-1}$ 处 C-N-C 或 CN-(H)-C 吸收峰变窄,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分离成 CNNNs 之后,更多的三嗪环单元显现了出来,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 被成功分离。

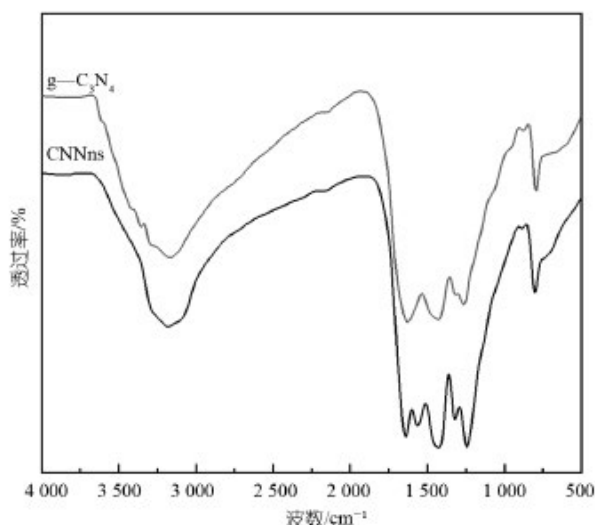


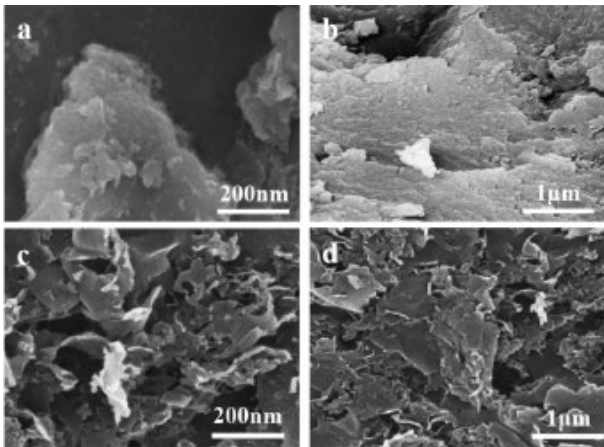
图 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 CNNNs 的傅里叶红外光谱图

2.2 导热填料的微观形貌

图 2 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 CNNNs 的 SEM 图片。由图 2(a) 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 呈均匀分散的块状,由图 2(b) 可以看出,可以明显地观察到层状堆叠的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,但是在未被分离的情况下, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 大多都堆叠成了大尺寸的块体。由图 2(c) 和图 2(d) 可以看出,可以明显地观察到 CNNNs 是自块体边缘开始被分离而成的卷曲的结构。并且有大部分薄层纳米片因卷曲而出现孔洞,得到材料的尺寸上比分离前的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 要小很多。

2.3 复合材料的热稳定性分析

图 3 为不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加量下 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ 复合材料的热重曲线,图 4 为不同填料下氮化碳/EP 复合材料的热重曲线。由图 3 可以看出,在 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,无填料的环氧树脂失重主要是因



(a, b) 为 $g-C_3N_4$ 的图像 (c, d) 为 CNNNs 的图像
图 2 $g-C_3N_4$ 和 CNNNs 的 SEM 图片

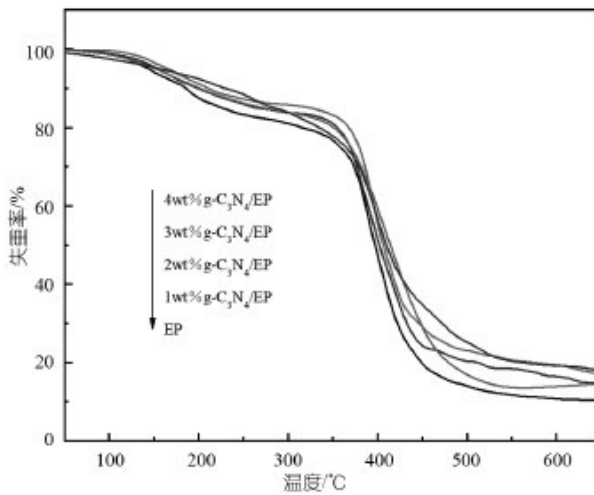


图 3 不同 $g-C_3N_4$ 添加量下 $g-C_3N_4/EP$ 复合材料的热重曲线

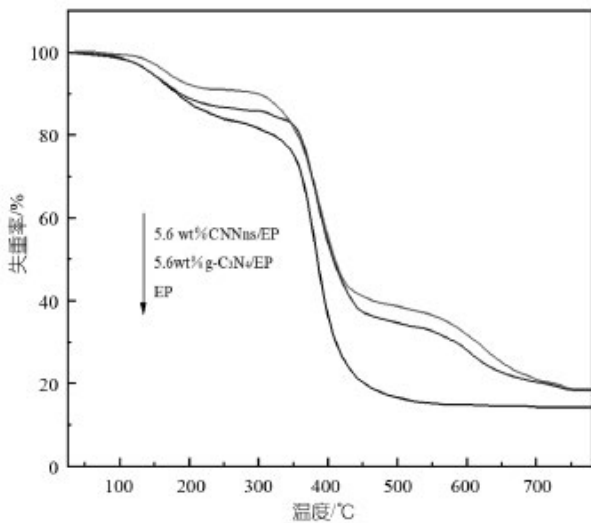


图 4 不同填料下氮化碳 /EP 复合材料的热重曲线

为复合体系中的活性稀释剂对复合材料的热稳定性有一定的影响^[5]。添加导热填充物后,其失重特性与纯环氧树脂相近。由图 4 可以看出,有填料存在的环氧树脂的热稳定性有明显的提升。分解终止温度随填充量增多而逐渐升高,且复合材料分解起始温度基本上没有升高,说明 $g-C_3N_4$ 对环氧树脂的受热分解起到了延缓的作用。

2.4 复合材料的导热性能分析

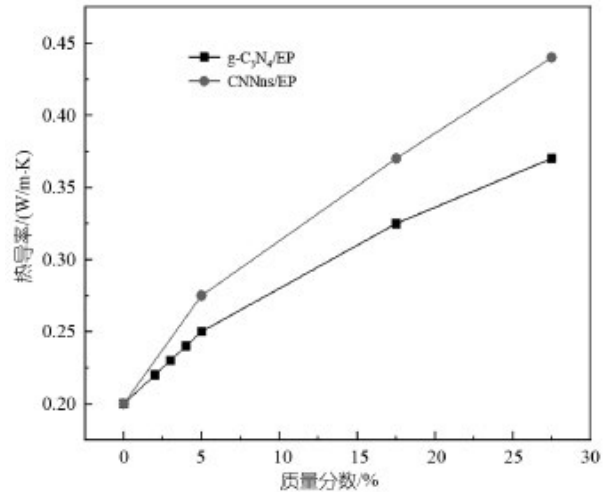


图 5 不同质量分数 $g-C_3N_4/EP$ 和 CNNNs/EP 复合材料的热导率

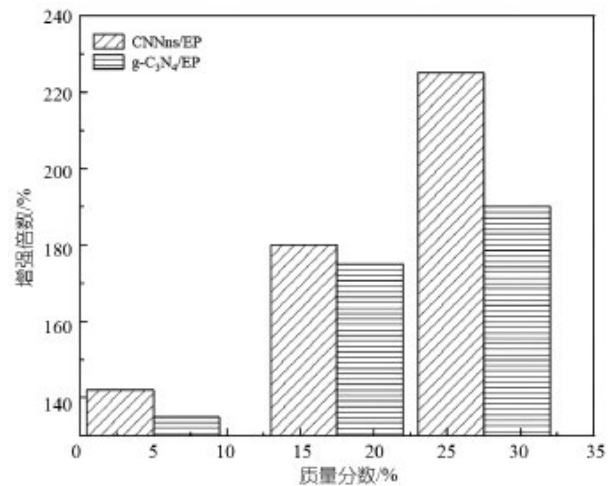


图 6 不同质量

图 5 为不同质量分数 $g-C_3N_4/EP$ 和 CNNNs/EP 复合材料的热导率,图 6 为不同质量分数 $g-C_3N_4/EP$ 和 CNNNs/EP 复合材料的增强倍数。由图 5 可以看出, E-44 环氧树脂的导热系数为 $0.208 W/(m \cdot K)$ 。当填充比低于 5.6%(质量分数)时, $g-C_3N_4/EP$ 的导热系数随着填料颗粒的增加呈现出一个逐渐变小的梯度,当填充比为 5.6%~26.8%(质量分数)时, $g-C_3N_4/$

EP 的导热系数由 $0.2755 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 上升至 $0.3755 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由图 6 可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 CNNns 导热填料对 E-44 环氧树脂具有显著热传导强化效果, CNNns 的强化效果更加显著。

分数 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ 和 CNNns/EP 复合材料的增强倍数

3 结论

将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用强酸质子化剥离法和高速离心法分离制备具有纳米片状结构的 CNNns, 以 E-44 环氧树脂为基体树脂, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 CNNns 作为导热填充材料, 分别制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ 与 CNNns/EP 复合材料, 制备的复合材料具有良好的热稳定性, 随着导热填料质量分数的增加, 复合材料的热稳定性逐渐增强, 以 CNNns 作为导热填料制备的复合材料的热稳定性明显优于

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为导热填料制备的复合材料。CNNns/EP 复合材料的热导率最高达到了 $0.4420 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 此时填充比为 26.8% (质量分数)。

参考文献:

- [1] 杨斌, 孙蓉. 热界面材料产业现状与研究进展 [J]. 中国基础科学, 2020,22(02):56-62.
- [2] 郑冬芳, 刘均庆, 梁文斌. 导热绝缘复合材料研究 [J]. 炭素技术, 2022,41(01):37-40.
- [3] 刘少刚, 王李波, 王晓龙, 等. 高导热网络聚合物基复合材料的研究进展 [J]. 中国塑料, 2019, 33(08):127-135.
- [4] 段贤扬, 徐继红, 何梦奇, 等. 二维石墨相氮化碳纳米片的制备及其光催化性能 [J]. 精细化工, 2021, 38(01):83-90.
- [5] 曹聪, 陈昊哲, 刘晓航, 等. 正丁基缩水甘油醚改性环氧树脂的性能及固化动力学 [J]. 热固性树脂, 2017, 32(05):19-22.

Effect of adding nitrogen carbon filler on the thermal conductivity of epoxy resin E-44

Yu Zhihong, Han Yue*

(Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110167, Liaoning, China)

Abstract: This article uses melamine as raw material to prepare graphite phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) through direct thermal polymerization, and then prepares two-dimensional $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets (CNNns) through strong acid exfoliation and high-speed centrifugation methods. Using $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and CNNns as thermal conductive fillers and epoxy resin E-44 (EP) as matrix resin, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ composite materials and CNNns/EP composite materials were prepared, respectively. The functional groups and surface morphology of carbon nitride thermal conductive fillers were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and other characterization methods. The influence of the addition of carbon nitride fillers on the thermal stability and thermal conductivity of epoxy resin E-44 was studied through thermogravimetric analysis and thermal conductivity. The results showed that the addition of carbon nitride fillers improved the thermal stability and thermal conductivity of epoxy resin E-44; The thermal stability and thermal conductivity of CNNns/EP composite materials are significantly better than those of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$ composite materials; When the filling ratio is 26.8% (mass fraction), its thermal conductivity is the highest, reaching $0.4420 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Key words: $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{EP}$; CNNns/EP; epoxy resin; composite materials; thermal stability

(R-03)

