

# 各向异性堆叠结构环氧树脂复合材料的热防护性能\*

李佳蓬<sup>1</sup>, 夏岚松<sup>2</sup>, 张平<sup>2,3</sup>, 刘东<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 土木工程与建筑学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;  
3. 西南科技大学 材料环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010)

**摘 要:** 基于导热-隔热原理, 通过在环氧树脂(Epon)中添加质量分数为 5%、15%、25% 的六方氮化硼(h-BN)作为填料制备环氧基散热层, 质量分数为 1% 的膨胀蛭石(E-ver)作为填料制备环氧基隔热层, 设计了宏观交替堆叠的环氧复合材料, 并进行了热防护性能的研究。研究结果表明: 具有各向异性结构的复合材料, 顶部中心温度较传统材料的温度下降 13~16 °C, 热延迟时间大大提升, 并随着 h-BN 含量的增加, 热性能得到明显改善。理论分析了该堆叠结构下复合材料“横向散热、纵向抑热”的机理。

**关键词:** 环氧树脂; 各向异性; 热防护性能; 六方氮化硼; 膨胀蛭石

中图分类号: TQ320

文献标志码: A

doi: 10.11884/hplpb202032.190342

## Anisotropic stacked epoxy composites with excellent thermal properties

Li Jiapeng<sup>1</sup>, Xia Lansong<sup>2</sup>, Zhang Ping<sup>2,3</sup>, Liu Dong<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. State key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** With the rapid development of high-power lasers and electronic technology, higher requirements have been proposed for the structure and material of the heat sink device. Based on the principle of conduction-insulation heat, alternating stack epoxy resin composites with excellent thermal protection were prepared, the hexagonal boron nitride (h-BN: 5%, 15%, 25%) and expanded vermiculite (E-ver: 1%) are used as fillers for heat dissipation layer and thermal insulation layer, respectively. The thermal protection performance experiment was completed. The result shows that the temperature of the top center is 13–16 °C lower than that of the traditional materials, and the thermal delay time is greatly improved. An increase in the h-BN content causes an increase in the thermal protection properties of the composites. The thermal mechanism of the anisotropic stacked composites was explained.

**Key words:** epoxy resin; anisotropy; thermal protection performance; hexagonal boron nitride; expanded vermiculite

随着激光器及电子设备工艺的发展, 设备热流密度日趋增加, 过高的温升必将严重影响其工作可靠性。由高温导致的电子器件热失效问题在整个电子设备问题中所占比例越来越大, 严重影响电子设备的正常使用, 如何使电子器件快速散热且避免局部高温成为一个关键性问题<sup>[1]</sup>。环氧树脂作为应用最广泛的热固性树脂之一, 被广泛用于包括电子器件等领域<sup>[2]</sup>, 但环氧树脂存在导热性能差、散热慢等一系列的问题, 使得相关的热学性能研究一直是该领域的研究热点<sup>[3]</sup>。

目前, 国内外对环氧树脂基复合材料热学性能的研究主要集中在填料方面, 通过纳米结构取向、纳米片剥离、表面功能化、多维结构杂化设计等提升热性能<sup>[4-5]</sup>。其中六方氮化硼因其高导热、高绝缘性被广泛应用于环氧树脂体系, 而膨胀蛭石作为一种良好的建筑隔热材料也在其中得到广泛应用<sup>[6-7]</sup>。但较高填充量的环氧树脂复合材料导致了其力学、粘结性能的下降, 阻碍其进一步的研究<sup>[8]</sup>。从材料结构出发, 利用各向异性的多层堆叠结构制备复合材料并提高其热学性能的方法受到了研究者的重视, 这表现在使用热压共挤技术处理加工热塑性复合材料。杨舒

\* 收稿日期: 2019-09-07; 修订日期: 2019-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51306156); 西南科技大学龙山人才计划项目(17LZX647, 18LZX509); 西南科技大学研究生创新基金项目(19ycx0089)

作者简介: 李佳蓬(1995—), 男, 硕士, 从事仪器设备热防护研究, 13699621216@qq.com。

通信作者: 刘东(1984—), 男, 副教授, 博士, 从事电子设备热设计方面的研究, dtld123@126.com。

雅等<sup>[9]</sup>制备了聚乙烯/氮化硼多层高导热复合材料,添加体积分数 5.97% 的氮化硼时,导热系数增强 180%。郑国强<sup>[10]</sup>等研究发现聚丙烯/多壁碳纳米管的多层结构具备极好的定向散热能力。基于各向异性结构制备热固性复合材料并将其应用在热管理方面的研究较少,为此本文基于“横向散热、纵向抑热”的机理特性制备了堆叠结构的环氧树脂复合材料,并测试了不同工况下的热性能。

## 1 实 验

### 1.1 主要试剂

六方氮化硼 (1  $\mu\text{m}$ , 粉末)、正丁基缩水甘油醚,上海益恩化学科技有限公司生产;膨胀蛭石 (10  $\mu\text{m}$ ),河北硕隆矿业生产;环氧树脂 (Epon 828),上海兆昌国际贸易有限公司生产;甲基纳迪克酸酐、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (DMP-30),上海晶纯生化科技股份有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

德国 Carl Zeiss AG Ultra 场发射扫描电子显微镜,日本 Olympus Corporation BX51-P 型多功能显微镜,中国睿鸿 RH-SM-10A 数字显微镜,美国 Agilent 34970A 数据采集仪。

### 1.3 堆叠复合材料制备

如图 1 所示,取 5 g 的环氧树脂加入 50 ml 的烧杯中,分别将 0.25, 0.75, 1.25 g 氮化硼和 0.05 g 膨胀蛭石加入环氧树脂中,按环氧树脂质量加入 30% 甲基纳迪克酸酐固化剂,1.5% 的 DMP-30 催化剂和适量正丁基缩水甘油醚稀释剂,在 60  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 30 min,即可制备质量分数为 5%, 15%, 25% 氮化硼环氧混合溶液和质量分数为 1% 的膨胀蛭石环氧混合液。

取混合均匀的 1 mL 氮化硼环氧溶液倒入聚四氟乙烯模具 (直径: 5 cm),在 60  $^{\circ}\text{C}$  抽真空 20 min 以保证无气泡产生,升温至 120  $^{\circ}\text{C}$  保持 30 min,使氮化硼环氧溶液处于半固化交联状态;取均匀混合的 1 mL 蛭石环氧溶液均匀涂覆在半固化的氮化硼环氧溶液上层,在 60  $^{\circ}\text{C}$  真空状态下 20 min,升温至 120  $^{\circ}\text{C}$  保持 30 min。接着涂覆氮化硼环氧溶液,重复上述加热处理,再涂覆蛭石环氧溶液,重复上述操作。最后可得到 10 层以氮化硼环氧和蛭石环氧相互交替堆叠的复合材料,在 120  $^{\circ}\text{C}$  下保持 2 h,升温至 160  $^{\circ}\text{C}$  保持 2 h,再升温至 180  $^{\circ}\text{C}$  保持 2 h 使该复合材料完全固化。

### 1.4 实验平台

为了能够开展复合材料受各向异性结构影响的热性能研究,搭建了如图 2 所示的实验平台。该测试平台以加热管/片为热源,并以恒压器调节电压在复合材料底部提供连续且稳定的温度,通过温度数据采集仪记录堆叠复合材料不同位置的温度曲线变化。

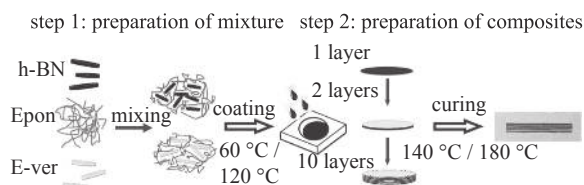


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of the multilayered composites

图 1 堆叠复合材料制备原理图

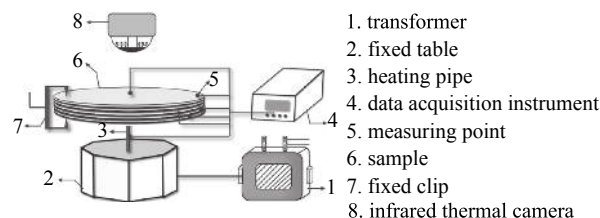


Fig. 2 Experimental device for thermal performance testing

图 2 热性能测试平台

## 2 结果与讨论

### 2.1 堆叠复合材料的形貌分析

图 3(b) 为多层结构复合材料在光学显微镜下的截面形态图,可以看出, h-BN 环氧微层和膨胀蛭石环氧微层沿 Z 方向交替堆叠,每个微层厚度保持一致。图 3(c), (d) 是各微层界面的微观形貌 SEM 图,可以看出,填料在环氧树脂均匀分散,其中高填充的 h-BN 纳米片在环氧树脂中密集分布,形成了良好的导热网络通路,能有效增强散热层的传热性能<sup>[11]</sup>。

### 2.2 堆叠复合材料隔热性能分析

以 80  $^{\circ}\text{C}$  面热源为例,图 4(a) 为不同含量 h-BN 的堆叠复合材料(图中按 h-BN 质量分数记作 stacked-X,同时隔

热层膨胀蛭石质量分数始终为1%)与纯环氧树脂、1%膨胀蛭石填充环氧树脂的顶部温度随时间变化图像。可以看出,堆叠结构复合材料的温度时间延后,且顶部中心温度降低13~16℃,说明堆叠结构复合材料有着“避免局部高温热点”的能力。随着h-BN含量的增加,堆叠结构环氧树脂的顶部温度逐渐降低,这是由于h-BN所在散热层的导热能力提升,在散热微层能实现快速横向传递热量。

图4(b)为实时温度侧边变化情况,取点均为相同高度的散热层。可以看出,堆叠结构环氧树脂的散热层侧边温度随着h-BN含量的增加而升高,这表明散热层边缘能向四周环境传递更多的热量,来保证顶部的隔热效果。由此我们可以推断如下:如图5(a)所示,当大量热流到达堆叠复合材料底部时,利用h-BN散热微层高导热性,热量可以快速向边缘转移,从而使到达下一微层的热流量相对减少;其次,填充蛭石微层低导热作用可以阻挡热流,从而促进散热层边缘的散热,在多层循环作用下,到达顶部的热量大大减少,有效处理了高温热点的问题。

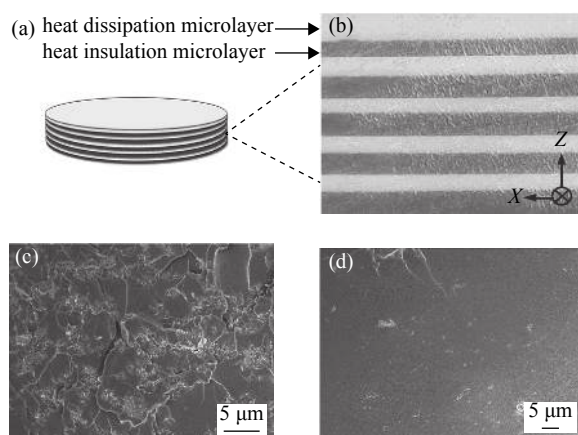


Fig. 3 (a) The sample model of stacked composites; (b) The optical microscope image of interfacial morphology; (c) The SEM image of h-BN(25%质量分数) filled epoxy resin composites; (d) The SEM image of E-ver (1%质量分数) filled epoxy resin composites.

图3 (a)堆叠结构样品模型;(b)复合材料横截面的光学显微镜图 (c)h-BN(25%质量分数)散热微层的扫描电镜图;(d)膨胀蛭石(1%质量分数)隔热微层的扫描电镜图

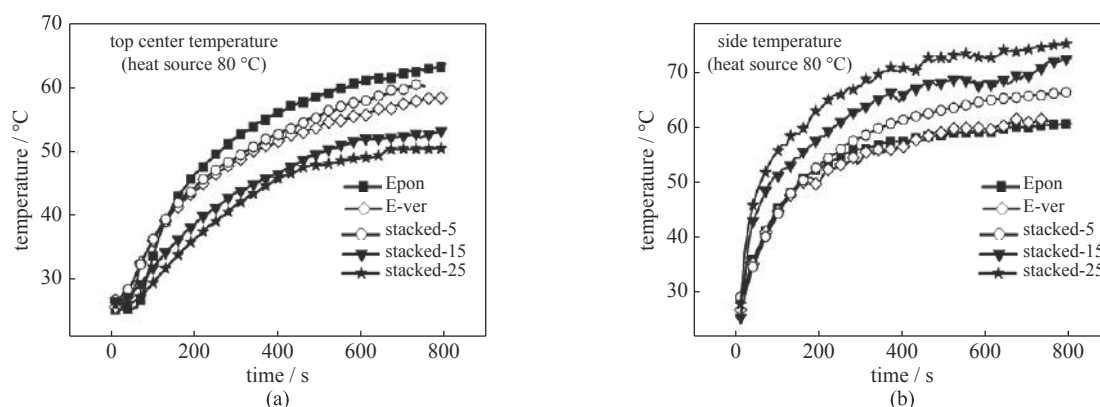


Fig. 4 (a) Top center temperature curves of composites; (b) side-pointing temperature curves (the bottom is 80 °C)

图4 (a)样品顶部温度随时间变化曲线;(b)样品侧边温度随时间变化曲线(底部为80℃面热源)

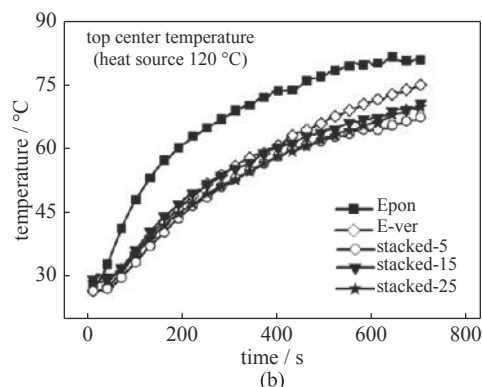
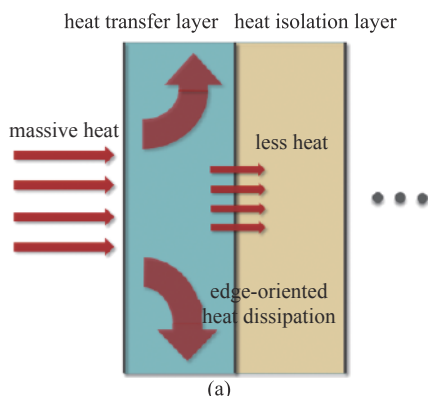


Fig. 5 (a)Heat transfer mechanism of multilayered composites; (b)Top center temperature curves of composites (bottom is 120 °C)

图5 (a)各向异性堆叠复合材料热防护机理图;(b)样品顶部温度随时间变化曲线(底部为120℃面热源)

如图5(b)所示,在120℃面热源下,堆叠结构环氧复合材料同样具有良好的隔热性能,顶部温度降低10~13℃。在较高温度下,热传导机制变得相对复杂,热辐射的影响增大,这可能导致了热防护性能的降低。

### 2.3 堆叠复合材料散热性能分析

图6为各样品升温至80℃,放置于室温条件下自然冷却的温度变化曲线。450s后堆叠复合材料的温度下降

趋势及温度与填充 h-BN 的均相材料的相当, 这表明堆叠结构复合材料的优异冷却性能。相对于纯环氧、蛭石填充的均相材料, 堆叠复合材料侧边具有快速散热能力, 这使得边缘温度迅速下降。此外, 顶部绝缘层抑制较低的热量向上传输, 也导致顶部温度很快下降, 这使得多层结构复合材料表现出了出色的冷却能力。

### 3 结 论

本文利用宏观各向异性成功制备了堆叠结构环氧复合材料。该复合材料能有效降低局部高温热点, 并快速向边缘散热, 其温度稳定后, 其顶部中心温度比纯环氧树脂的均相材料温度降低了 13~16 °C, 热延迟时间大大提升, 充分利用了 h-BN 散热微层“横向散热”, 蛭石隔热微层“纵向抑热”的作用, 这种结合了热疏通和热防护功能的复合材料, 能协同提供一定的隔热性能, 为应用于电子器件散热的聚合物材料结构设计和制造提供了参考。

### 参考文献:

- [1] 王文, 褚金雷, 高欣, 等. 基于多芯片封装的半导体激光器热特性[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26: 011015. (Wang Wen, Chu Jinlei, Gao Xin, et al. Thermal characteristics of semiconductor laser based on multi-chip packaging[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26: 011015)
- [2] 胡慧慧, 李凡, 李立群. 环氧树脂基导热绝缘复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2011, 44(5): 27-30. (Hu Huihui, Li fan, Li Liqun. Progress in epoxy-based thermal conductive insulating composites[J]. Insulating Materials, 2011, 44(5): 27-30)
- [3] 陈敏孙, 江厚满, 刘泽金. 玻璃纤维/环氧树脂复合材料热分解动力学参数的确定[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(9): 1971-1973. (Chen Minsun, Jiang Houman, Liu Zejin. Determination of thermal decomposition kinetic parameters of glass-fiber/epoxy composite[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(9): 1971-1973)
- [4] Mu Mulan, Wan Chaoying, Tony M. Thermal conductivity of 2D nano-structured graphitic materials and their composites with epoxy resins[J]. 2D Materials, 2017, 4(4): 537-545.
- [5] Zhang Xiaomeng, Zhang Jijia, Zhang Xianlong, et al. Toward high efficiency thermally conductive and electrically insulating pathways through uniformly dispersed and highly oriented graphites close-packed with SiC[J]. Composites Science and Technology, 2017, 5(150): 217-226.
- [6] 冷鑫钰, 肖超, 陈璐, 等. 环氧树脂中3D氮化硼复合导热网络的构筑及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 102-106. (Leng Xinyu, Xiao Chao, Chen Lu, et al. Constructing of 3D micro-nano boron nitride networks in epoxy resin and characterization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(3): 102-106)
- [7] 习永广, 彭同江. 膨胀蛭石/石膏复合保温材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 156-161. (Xi Yongguang, Peng Tongjiang. Preparation and characterization of expanded vermiculite/gypsum thermal insulation composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 156-161)
- [8] Shukla M, Sharma K. Effect of carbon nanofillers on the mechanical and interfacial properties of epoxy based nanocomposites: A review[J]. Composites Science and Technology, 2019, 61(4): 439-436.
- [9] Zhao Kang, Li Suishui, Huang Ming, et al. Remarkably anisotropic conductive MWCNTs /polypropylene nanocomposites with alternating microlayers[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358(4): 924-935.
- [10] Yang Shuya, Huang Yanfei, Lei Jun, et al. Enhanced thermal conductivity of polyethylene/boron nitride multilayer sheets through annealing[J]. Composites: Part A, 2018, 107(8): 135-143.
- [11] Jiang Fang, Cui Siqi, Song Na, et al. Hydrogen bond regulated boron nitride network structures for improved thermal conductive property of polyamide-imide composites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(19): 16812-16821.

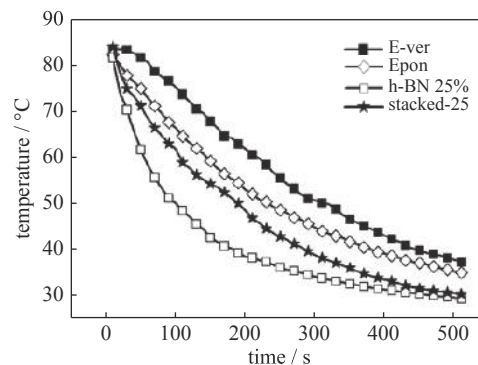


Fig. 6 Top center temperature curves of the composites under natural cooling

图 6 样品顶部中心温度随时间变化曲线(自然降温)