

BN 表面改性及其在 导热聚氨酯灌封胶中的应用

孙双双, 吴阳, 孙茂, 蔺红桃, 王传增, 王鸣, 陈淑海*
(山东理工大学化学化工学院, 山东淄博 255000)

摘要:以蓖麻油和多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)为主要原料,通过改性剂KH-550对导热填料六方氮化硼(h-BN)进行改性制备导热聚氨酯灌封胶,并研究了改性BN(k-BN)对灌封胶性能的影响。结果表明,h-BN改性处理有效改善了其在聚氨酯灌封胶中的分散性并且降低基料的黏度;k-BN的加入显著提高了灌封胶的导热性能。当k-BN填充质量分数为50%时,导热系数为0.51 W/(m·K),比纯PU提高了180%,且较好地维持了灌封胶材料的力学性能,能够满足灌封胶对强度及形变的要求。热重(TG)分析结果表明填充k-BN后灌封胶的热稳定性得到提升。

关键词:聚氨酯;灌封胶;改性;导热

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)06-0146-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.029

Surface modification of BN and application in thermal conductive polyurethane potting sealant

SUN Shuang-shuang, WU Yang, SUN Mao, LIN Hong-tao, WANG Chuan-zeng,
WANG Ming, CHEN Shu-hai*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Taking castor oil and polymethylene polyphenyl polyisocyanate (PAPI) as main raw materials, a kind of high thermal conductivity polyurethane potting sealant is prepared through modifying hexahexagonal boron nitride (h-BN), a thermal conductive filler, by KH-550 silane. The influences of modified k-BN on the performance of potting sealant are studied. Results demonstrate that h-BN modification enhances effectively k-BN's dispersibility in polyurethane potting sealant and reduces the viscosity of matrix material. The addition of k-BN improves significantly the thermal conductivity of potting sealant. With a k-BN filling mass fraction of 50%, the thermal conductivity of the prepared sealant is 0.51 W/(m·K), which is 180% higher than that of pure polyurethane. Furthermore, the mechanical property of the prepared sealant is well maintained to meet strength and deformation requirements for potting sealant application. Thermogravimetric analysis reveals an improved thermal stability after k-BN filling.

Key words: polyurethane; potting sealant; modification; thermal conductivity

随着电子工业的不断发展,电子器件逐渐微型化和高集成化,单位体积内器件密度越来越高,在性能得到提升的同时,器件内部产生的热量也呈急剧增加趋势,成为影响电子器件寿命的重要原因之一。聚氨酯是用途最为广泛的聚合物之一,以聚氨酯为基体的灌封胶具有防水、耐酸、耐高低温、绝缘性好等优点^[1],在电子设备中应用广泛,但是聚氨酯材料用于导热材料具有较低的导热性能,导热系数仅为0.18~0.2 W/(m·K)^[2],限制了其在电子器件中的应用。因此,研发高导热性能的聚氨酯灌封胶具有重要意义。

提高导热性的方法通常是向导热聚合物中加入

无机填料,如氧化铝^[3-4]、氮化铝^[5]、碳化硅^[6]、六方氮化硼^[7-8]等。六方氮化硼(h-BN)具有390 W/(m·K)的优异面内热导率和电绝缘性能,是用作导热填料的绝佳选择^[9]。许多关于h-BN填充复合材料的研究进展报道中提出^[10-11],提升导热效率的关键是填料与基体之间良好的界面结合,这对复合材料的散热性能和力学性能至关重要^[12-13]。目前,硅烷偶联剂已被广泛用作表面活性剂,通过修饰或功能化无机颗粒的表面来提高填料在聚合物基体中的分散性和界面亲和性^[14-16]。

张博文等^[17]以球形Al₂O₃为导热填料制备聚氨酯灌封胶,研究了Al₂O₃的粒径及用量对复合材

收稿日期:2023-09-03;修回日期:2024-03-29

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2020MB054)

作者简介:孙双双(1999-),女,硕士生,研究方向为聚氨酯导热材料,1261154983@qq.com;陈淑海(1983-),男,博士,教授,主要从事聚氨酯材料的研究,通讯联系人, csh210302@163.com。

料导热性能的影响;程宪涛等^[18]以硅油为基体, Al_2O_3 作填料,用改性剂进行改性,结果显示当改性 Al_2O_3 填充量为硅油的 9 倍时,硫化硅橡胶的热导率高达 $2.74 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,力学性能也得到提升。但由于 Al_2O_3 本身热导率不高,想得到高导热性就需要高填充量,这会使黏度大幅增加并且对力学性能造成严重破坏。因此,笔者以蓖麻油、PAPI、h-BN 为原料制备了双组分聚氨酯灌封胶,通过对 h-BN 进行改性并考察填充量对聚氨酯灌封胶性能的影响,制备了一种导热性能良好且兼具良好力学性能和流动性的聚氨酯灌封胶。

1 仪器及试剂

LC-NDJ-8T 数显粘度计,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;Quanta250 场发射环境扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司生产;DRP-Ⅱ 导热系数测定仪,湘潭仪器仪表有限公司生产;SDT650 综合热分析仪,美国 TA 公司生产;WDW-5T 机控万能电子试验机,济南恒瑞金实验机有限公司生产。

蓖麻油、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)、二月桂酸二丁锡、有机硅消泡剂、六方氮化硼(h-BN)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)。

2 实验方法

2.1 h-BN 改性处理

称取 90 g 乙醇,滴加 KH-550(按照填料质量计量),在室温进行搅拌,使其水解得到改性溶液。称取相应质量的 h-BN 加入改性溶液中,超声分散 2 h。室温搅拌 24 h 后进行抽滤,抽滤过程中用乙醇对其进行清洗,抽滤完成后将改性 BN 于 80°C 干燥 6 h 得到改性 BN(k-BN)。

2.2 聚氨酯灌封胶的制备

称取一定量的蓖麻油进行真空脱水处理,将填料、消泡剂和催化剂按比例加入到脱水后的蓖麻油中,用高速分散机搅拌得到灌封胶 A 组分。搅拌均匀后,将 PAPI 加入上述的原料中,搅拌均匀,倒入准备好的模具中,置于 80°C 保温固化 24 h。

3 结果与分析

3.1 改性剂的选择及添加质量分数的影响

不同改性剂及其质量分数对 A 组分黏度的影响如图 1、表 1 所示。从图 1 中可以看出,KH-550 的加入对其改性最明显,黏度下降了 9.3% 左右,说

明 KH-550 接枝在 h-BN 表面提高了 h-BN 与多元醇的相容性,有利于其在聚氨酯基体中的分散,由此选择 KH-550 作为改性剂。从表 1 中可以看出,BN 经 KH-550 表面改性处理后可以显著降低 A 组分的黏度。当 KH-550 质量分数为 4% 时,A 组分黏度下降了约 $4\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,改性效果最明显,这为后续试验的进行提供了基础。

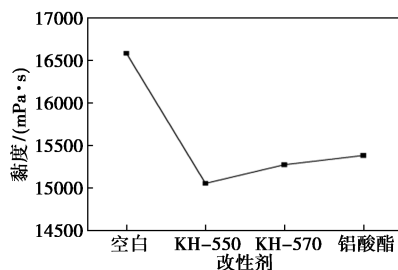


图 1 不同改性剂对 A 组分黏度的影响

表 1 k-BN 中 KH-550 添加质量分数对 A 组分黏度的影响

KH-550 添加质量分数/%	0	1	2	3	4	5
黏度/(mPa·s)	11900	9900	11300	11200	7300	8010

3.2 h-BN 的表面改性

BN 改性前后的红外光谱图如图 2 所示。从图 2 可知,h-BN 在 $1\,370.53 \text{ cm}^{-1}$ 和 780.16 cm^{-1} 有较强的透射率,对应 B—N 键的拉伸振动和弯曲振动,且在改性后该波段对应的峰基本一致。k-BN 在 $2\,926.74 \text{ cm}^{-1}$ 处为改性剂中 CH_2 的 C—H 键的弯曲振动,表明改性剂已经成功链接在 h-BN 表面。

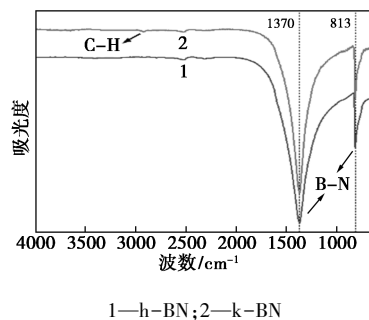


图 2 h-BN 与 k-BN 的 IR 光谱图

3.3 h-BN 改性前后对灌封胶导热性能的影响

改性前后 h-BN 颗粒及灌封胶的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)中可以看出,改性前 h-BN 颗粒多为块状聚集体,且分散不均匀。改性后 k-BN 多为片层结构,且分布比较均匀。从图 3(c)、图 3(d)中可以看出,添加未改性的 h-BN 聚氨

酯样块表面粗糙, h-BN 多裸露在表面, 各自孤立地分布在基体中, 与基体相容性差, 不利于导热网络的形成。改性后的聚氨酯样块表面光滑, 说明 k-BN 几乎被基体全部包围, 相容性好, 颗粒在基体中紧挨在一起有利于形成导热网络, 增强导热性。

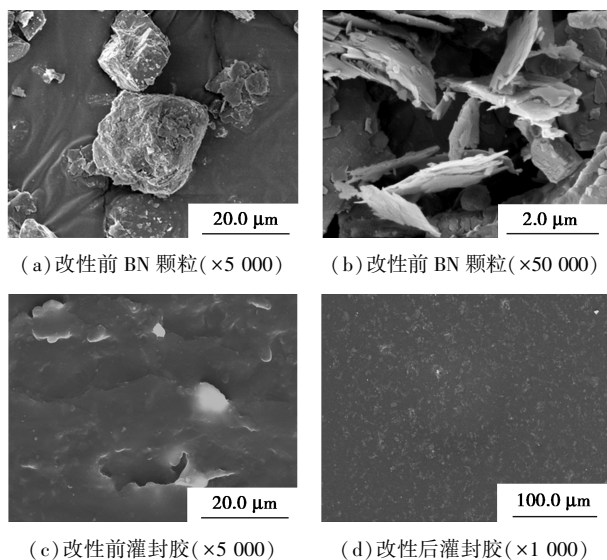


图 3 改性前后 h-BN 以及在基体中的 SEM 照片

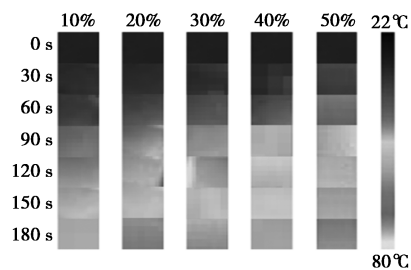
k-BN 填充量对聚氨酯灌封胶导热系数的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 由于 BN 的高导热性, 随着 k-BN 填充质量分数的增加, 导热率呈现增加的趋势, 且在填充质量分数为 50% 时导热系数达到 $0.51 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯 PU 增加了 180%。表明低填充质量分数时导热系数提升较小, 这是因为填充质量分数过低时, 填料在基体中独立地分散, 填料之间无法接触, 而聚氨酯本身的导热率低, 故导热性能增加不明显。当填料质量分数从 40% 增加到 50% 时, 导热系数有较大的增幅, 这时填料在基体中分散均匀且彼此接触连接成导热网络, 形成导热通路, 使导热性能得到大幅提升。

表 2 填充 k-BN 的聚氨酯灌封胶的导热率

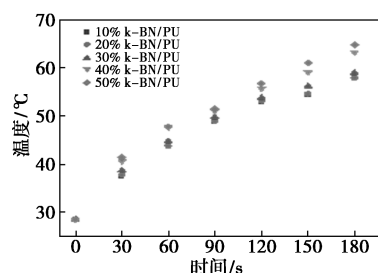
灌封胶	10% k-BN/PU	20% k-BN/PU	30% k-BN/PU	40% k-BN/PU	50% k-BN/PU
导热系数/ [$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$]	0.26	0.30	0.36	0.43	0.51

为了更直观的观察传热效率, 对灌封胶样品进行加热, 并用红外热像仪进行评估, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 随着加热时间的增长, 灌封胶的温度越来越高, 且 k-BN 的填充质量分数越大, 温度变化越明显, 表明导热性能越好。从图 4(b) 中也可以看出, 当灌封胶从室温加热到 60°C , 填

充 10%~40% k-BN 的灌封胶用了 180 s, 而填充质量分数为 50% 的灌封胶用时不到 150 s, 说明其传热效率最高导热性能最好, 这与导热系数的测定结果一致。



(a) 填充不同 k-BN 的红外热成像图

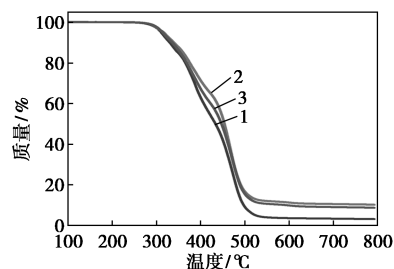


(b) 填充不同 k-BN 灌封胶温度与时间关系

图 4 灌封胶的导热性能研究

3.4 填充 k-BN 对灌封胶热稳定性的影响

聚氨酯灌封胶的热重图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 由 h-BN 填充的灌封胶在 300°C 左右开始分解, 这是由于挥发性有机化合物的溶剂蒸发, 而主链的分解发生在 $352\sim 418^\circ\text{C}$ 之间。从剩余质量来看, h-BN/PU 的分解过程相对缓慢, 说明 h-BN 的加入提高了聚氨酯灌封胶的热稳定性。由于烷氧基的分解, k-BN/PU 的质量损失与 h-BN/PU 相比增加了 1.7% 左右, 这是硅烷接枝成功后的质量损失, 也表明改性成功。



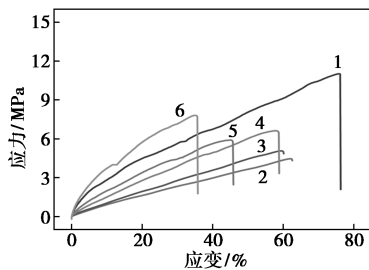
1—PU; 2—h-BN/PU; 3—k-BN/PU

图 5 聚氨酯灌封胶灌封胶的热重图

3.5 填充 k-BN 对灌封胶力学性能的影响

不同 k-BN 质量分数及纯 PU 的应力应变曲线及其力学性能数据分别如图 6 和表 3 所示。由图 6 可知, 所有材料均为脆性断裂, 这是由于灌封胶本身

形成较高的交联密度。随着 k-BN 填充质量分数的增加,最大拉伸强度增加,但比纯 PU 低,这是因为 BN 的加入破坏了多元醇与异氰酸酯的交联结构。当 k-BN 质量分数小于 40% 时,填料在基体中未形成连续相,对灌封胶拉伸模量影响不大;k-BN 质量分数达到 50% 时,BN 彼此开始接触形成连续相,灌封胶材料的模量显著增强。由表 3 可知,随着 k-BN 质量分数的增加,聚氨酯灌封胶的断裂伸长率逐渐降低,这是由于 k-BN 的加入破坏了聚氨酯的连续相结构,在灌封胶中形成大量的应力集中点,导致断裂伸长率降低,但仍满足灌封胶应用的弹性需求。



1—纯 PU; 2—10% k-BN/PU; 3—20% k-BN/PU;
4—30% k-BN/PU; 5—40% k-BN/PU; 6—50% k-BN/PU

图 6 聚氨酯灌封胶应力-应变曲线

表 3 不同质量分数改性 BN 对灌封胶力学性能的影响

BN 质量分数/ %	硬度/ HA	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ MPa	断裂伸长率/ %
0	96	11.00	40.70	76
10	89	4.97	6.66	65
20	92	5.06	10.10	60
30	93	6.60	16.10	58
40	96	5.90	26.90	45
50	97	7.81	67.30	35

4 结论

以蓖麻油和 PAPI 为主要原料,改性 BN 为填料制备聚氨酯灌封胶。结果表明,选择 KH-550 作改性剂且添加质量分数为 4% 时改性效果最佳。改性后的 BN 加入到聚氨酯基体中,与纯 PU 灌封胶相比导热性能明显增加,且随着改性 BN 的加入灌封胶的导热系数逐渐变大,当添加质量分数达到 50% 时,所制备的灌封胶导热系数为 $0.51 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯 PU 灌封胶提高了 180%,此时仍具有优异的流动性。通过对热重结果分析,改性 BN 的加入明显增

强了聚氨酯灌封胶的热稳定性。力学性能测试结果表明,改性 BN 的加入显著增强了灌封胶的拉伸模量,强度和断裂伸长率有所降低,但综合力学性能仍满足灌封胶使用需求,在导热电子灌封胶领域有广泛地应用前景。

参考文献

- [1] 许双喜,曹彦海,朱军,等.扩链剂种类和用量对高铁用聚氨酯减震垫成型及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2018,34(1):73-78.
- [2] 徐建林,文琛,周坤豪,等.填充型导热绝缘高分子复合材料的研究进展[J].塑料科技,2017,45(3):99-104.
- [3] Nie S,Zhang X,Luo J,*et al.*Synergistic effect of boron nitride and tetrapod-shaped zinc oxide whisker hybrid fillers on filler networks in thermal conductive HDPE composites[J].Polymer Composites,2015,38:1902-1909.
- [4] Morak M,Marx P,Gschwandl M,*et al.*Heat dissipation in epoxy/amine-based gradient composites with alumina particles:A critical evaluation of thermal conductivity measurements [J]. Polymers,2018,10(10):1131.
- [5] Zhou Y,Yao Y,Chen C Y,*et al.*The use of polyimide modified aluminum nitride fillers in AlN@PI/Epoxy composites with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation[J].Scientific Reports,2014,4(1):4779.
- [6] Chen S,Feng Y,Qin M,*et al.*Improving thermal conductivity in the through-thickness direction of carbon fibre/SiC composites by growing vertically aligned carbon nanotubes[J].Carbon,2017,116:84-93.
- [7] Xiao C,Guo Y,Tang Y,*et al.*Epoxy composite with significantly improved thermal conductivity by constructing a vertically aligned three-dimensional network of silicon carbide nanowires/boron nitride nanosheets [J]. Composites Part B: Engineering,2020,187:107855.
- [8] Jo I,Pettes M T, Kim J,*et al.*Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride[J].Nano Letters,2013,13(2):550-554.
- [9] Sichel E K, Miller R E, Abrahams M S,*et al.*Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride [J]. Physical Review B,1976,13:4607-4611.
- [10] Ng H Y,Lu X,Lau S K.Thermal conductivity of boron nitride-filled thermoplastics:Effect of filler characteristics and composite processing conditions[J].Polymer Composites,2005,26(6):778-790.
- [11] Yu J,Huang X,Wu C,*et al.*Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties [J].Polymer,2012,53(2):471-480.
- [12] Fu S Y,Feng X Q,Lauke B,*et al.*Effects of particle size,particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites[J].Composites Part B: Engineering,2008,39(6):933-961.

(下转第 155 页)

降解 BPA 的去除率相较于单独 O₃ 以及单独 TiO₂ 处理分别提升了 68%、83.4%。

(2) 针对游离基催化氧化过程中间产物分析表明, BPA 中苯环在与异丙基 C—C 的连接处被臭氧和羟基自由基攻击, 断裂形成 2,4-二叔丁基苯酚等酚类中间体物质, 进一步氧化并矿化为 CO₂ 和 H₂O。

(3) Fe-Mn/TiO₂ 催化材料表面负载的铁、锰等物质可作为活性位点促进臭氧分解为羟基自由基等活性物质, Mn³⁺与 Mn⁴⁺、Fe³⁺与 Fe²⁺在不同价态之间的相互转换促进了羟基自由基等活性物质的产生。

参考文献

- [1] 陈保华, 胡于中, 陶文杰. 炼厂净化水挥发酚成因及处理[J]. 化工技术与开发, 2013, (4): 48-50.
- [2] 刘姗姗, 刘永军, 黎兵. 固定化活细胞苯酚生物降解特性研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 30-33.
- [3] 李学艳, 高乃云, 沈吉敏, 等. O₃/H₂O₂ 降解水中致嗅物质 2-MIB 的效能与机理[J]. 环境科学学报, 2009, (2): 344-352.
- [4] 尹艳娥, 刘亚菲, 胡中华, 等. 臭氧-生物活性炭纤维对苯酚的降解效果研究[J]. 水处理技术, 2012, (4): 104-106.
- [5] Wang B W B, Zhang H Z H, Wang F W F, *et al.* Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater[J]. Catalysts, 2019, (3): 241.
- [6] Song S S S, Liu Z L Z, He Z H Z, *et al.* Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol[J]. Environ Sci Technol, 2010, (10): 3913-3918.
- [7] He Z H Z, Cai Q C Q, Hong F H F, *et al.* Effective enhancement of the degradation of oxalic acid by catalytic ozonation with TiO₂ by exposure of {001} facets and surface fluorination[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, (16): 5662-5668.
- [8] 袁春伟, 敖燕辉, 徐晶晶, 沈迅伟, 付德刚. 负载型活性炭/TiO₂ 光催化降解苯酚的研究[J]. 环境科学学报, 2006, (7): 1111-1115.
- [9] Belrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and its Applications, 2002, (3): 221-231.
- [10] 熊家林等主编. 无机精细化学品的制备和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [11] 胡皓, 高鑫, 贾冠冠, 等. Fe³⁺-TiO₂/ACF 复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, (8): 141-146.
- [12] Jung H, Park H, Kim J, *et al.* Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation[J]. Environ Sci Technol, 2007, (13): 4741-4747.
- [13] Jung H, Kim J, Choi H, *et al.* Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, (3/4): 208-213.
- [14] Lv A, Hu C, Nie Y. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and its Applications, 2010, (1/2): 62-67.
- [15] Nico P S, Zasoski R J. Mn(III) center availability as a rate controlling factor in the oxidation of phenol and sulfide on d-MnO₂[J]. Environ Sci Technol, 2001, (16): 3338-3343.
- [16] Pérez-Larios A, Hernández-Gordillo A, Morales-Mendoza G G H C, *et al.* Enhancing the H₂ evolution from water-methanol solution using Mn²⁺-Mn³⁺-Mn⁴⁺ redox species of Mn-doped TiO₂ sol-gel photocatalysts[J]. Catal Today, 2016, 266: 9-16.
- [17] Yan X, Li D, Zhang L, *et al.* Tuning oxygen-containing groups of pyrene for high hydrogen peroxide production selectivity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 304: 120908.
- [18] Nawaf F N F, Xie Y X Y, Xiao J X J, *et al.* Insights into the mechanism of phenolic mixture degradation by catalytic ozonation with a mesoporous Fe₃O₄/MnO₂ composite[J]. RSC Adv, 2016, (35): 29674-29684.
- [19] Guo Y, Zhang Y, Yu G, *et al.* Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation: The probe approach versus the scavenger approach[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119418.
- [20] Agudelo E A, G. S. A. C. Advanced oxidation technology (ozone-catalyzed by powder activated carbon-portland cement) for the degradation of the meropenem antibiotic[J]. Ozone: Science & Engineering, 2021, (1): 88-105.
- [21] Jianchao Ma S Z X D. Catalytic oxidation of sulfachloropyridazine by MnO₂: Effects of crystalline phase and peroxide oxidants[J]. Chemosphere, 2021, (267): 129287. ■
- [13] Maqbool M, Asif M, Yousaf M, *et al.* Microwaves heating strategy to synthesize few layer graphene for polymer composites towards thermal and electrical applications[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108402.
- [14] Lee H A, Ma Y, Feng Z, *et al.* Material-independent surface chemistry beyond polydopamine coating[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 704-713.
- [15] Zhou W, Zuo J, Zhang X, *et al.* Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride-reinforced epoxy composites[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 48(20): 2517-2526.
- [16] Hou J, Li G, 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.
- [17] 张博文, 梅启林, 黄延楷, 等. 导热聚氨酯灌封胶的制备与性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2020, (2): 101-105.
- [18] 程宪涛, 姜宏伟. 氧化铝的表面改性及其在导热有机硅灌封胶中的应用[J]. 有机硅材料, 2012, 26(3): 148-152. ■

(上接第 149 页)