

硅氧烷环氧树脂交联网络结构演变 及其高温电学性能*

阴凯¹⁾²⁾ 李静^{1)†} 滕陈源³⁾ 胡怡霜¹⁾ 陈向荣²⁾ 查俊伟^{4)‡}

1) (浙大城市学院信息与电气工程学院, 杭州 310015)

2) (浙江大学电气工程学院, 杭州 310027)

3) (浙江工业大学信息工程学院, 杭州 310023)

4) (华北电力大学, 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

(2025年5月19日收到; 2025年7月24日收到修改稿)

电子器件向着大功率、小型化方向发展对环氧树脂电子封装材料的高温电学性能提出了更高的要求. 本研究采用环氧基封端苯基三硅氧烷 (ETS) 作为功能单体, 通过交联反应将 Si—O 键引入到双酚 A 环氧树脂中, 系统研究了 ETS 对环氧树脂复合材料的结构以及高温电学特性的影响及调控作用. 实验结果表明, 随着 ETS 含量的增大, 环氧树脂复合材料的交联度逐渐降低. 当 ETS 添加质量分数为 2.5% 时, 复合材料的玻璃化转变温度及热稳定性得到了提升, 且呈现最优综合电学性能, 在 70 °C 下, 该复合材料电导率大幅下降, 空间电荷积聚程度得到明显改善, 陷阱深度加深, 介电损耗降低, 击穿强度提升至 74.2 kV/mm. 随着 ETS 含量的逐步增大, 环氧复合材料的电学性能呈现先增强后减弱的非线性变化规律, 这种浓度依赖性行为与纳米填料改性体系具有相似的特性演变特征. 本文提出通过对硅氧烷与环氧交联后构成的微观交联网络拓扑结构演变来解释 ETS 对环氧树脂高温电学性能的影响. 本研究为开发硅氧烷改性高性能环氧树脂电子封装材料提供了重要的理论依据以及设计策略.

关键词: 环氧树脂, 硅氧烷, 交联网络, 高温绝缘

PACS: 77.22.Jp, 52.25.Mq, 82.35.-x, 91.60.Ki

CSTR: 32037.14.aps.74.20250654

DOI: 10.7498/aps.74.20250654

1 引言

环氧树脂因其优异的化学稳定性、强黏结力、卓越的绝缘性能、良好的力学特性以及出色的加工性能^[1], 被广泛应用于功率变压器、电感元件、分立功率器件等电子封装领域^[2,3]. 随着电子器件持续向高功率、高集成度、微型化方向发展, 其内部发热密度不断上升^[4], 传统环氧树脂封装材料容易在

高温下出现电导率上升、空间电荷积聚和绝缘击穿电场降低等电学退化现象, 严重制约电子器件的运行可靠性. 新一代封装材料必须在高温和高电场的工况下为电子元件提供可靠的绝缘防护^[5]. 为应对这些挑战, 研究者们开发了基于硅氧烷化学改性的有效策略, 通过引入具有高键能、柔性链段的硅氧烷结构单元, 可显著提升环氧封装材料的综合性能^[6,7]. 目前, 硅氧烷改性环氧树脂的研究已形成系统化的技术路线.

* 国家自然科学基金 (批准号: 52207032) 和中国博士后科学基金面上项目 (批准号: 2023M733031, 2024M751525) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijing@hzcu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhajw@ncepu.edu.cn

硅氧烷在环氧树脂改性中的应用主要体现为两种方式: 一是作为无机填料^[8,9]或者无机填料的表面修饰剂^[10,11], 二是作为有机共聚单体. 笼型多面体聚倍半硅氧烷 (POSS) 作为一种纳米尺度的硅氧烷有机无机杂化分子, 通过外围的有机基团可以实现与环氧树脂的交联, 被广泛用于电子封装树脂的改性^[9]. Yang 等^[8]通过丁香酚功能化 POSS 改性环氧树脂, 获得击穿场强 81.5 kV/mm(较纯环氧提高 37%) 和超低介电损耗 ($\tan \delta = 0.0022$) 的优异性能. Zhang 等^[9]合成了环氧基团封端的 POSS 并与六氟双酚 A 交联成低 k 电子封装树脂, 该材料表现出仅为 2.38 的介电常数, 且热分解温度高达 396.1 °C. 在填料表面修饰方面, 黄家良等^[11]创新性地采用滚筒式介质阻挡放电等离子体技术, 将六甲基二硅氧烷分解为活性含硅基团并接枝于微米 Al_2O_3 表面, 所得复合材料的击穿场强较未处理体系提升 39.2%. Wang 等^[10]则通过四乙氧基硅烷 (TEOS) 与 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 在石墨烯表面的协同水解缩合, 实现了环氧复合材料热导率与绝缘性能的同步优化. 同时, 任俊文等^[1]开发的氮化硼纳米管/介孔二氧化硅核壳结构, 经硅烷偶联剂功能化后, 使环氧树脂的绝缘强度、断裂韧性和导热系数产生协同增强效应.

以上硅氧烷改性方式均属于微纳粒子改性, 高填充量下面临填料分散性的问题^[12]. 采用具有氨基、羟基、环氧基等活性基团的液态有机硅氧烷与环氧树脂进行化学共聚或者固化, 在与环氧树脂相容性方面具有优势, 同时两者共聚反应不涉及额外的工艺, 便于工程化应用. Liu 等^[13]将聚甲基苯基硅氧烷 (PMPS) 桥连环氧树脂, 得到的环氧复合材料热稳定性提升且具有优异的绝缘强度. 贺涛等^[14]通过将羟基封端二甲基硅氧烷 (PDMS) 和苯基丙基硅氧烷 (PPPS) 与环氧树脂发生共聚反应, 提升了环氧树脂机械强度与热稳定性. 这种官能团化的有机硅氧烷已被证实可显著提升环氧树脂力学、热

稳定性. 然而研究发现, 不同拓扑结构硅氧烷改性后的环氧复合材料的电学特性具有较大差异. Jin 等^[15]研究了分支和线性硅氧烷对环氧电子封装材料特性的影响, 结果显示支化硅氧烷结构会降低环氧复合材料的绝缘性能, 而线性硅氧烷结构有助于提升环氧树脂的绝缘性能, 这种差异被认为是硅氧烷与环氧树脂交联程度不同引起的. 同时, 研究发现大分子量的聚硅氧烷因分子结构与环氧树脂存在差异, 也会在固化过程中发生相分离^[16], 导致复合材料电学性能存在较大差异^[17]. 现有针对硅氧烷改性环氧树脂高温电学性能的研究比较匮乏, 硅氧烷在环氧树脂基体中两相间的相互作用对复合材料电学性能的影响机理并不清晰, 对硅氧烷拓扑结构与高温电学行为之间的结构-性能关系仍缺乏系统认识, 尤其缺乏从交联拓扑调控角度出发的深入研究. 因此, 有必要从环氧交联网络层面对有机硅氧烷改性环氧树脂高温电学特性进行分析研究.

基于此, 本文选择小分子量且具有环氧反应基团的环氧基封端苯基三硅氧烷 (ETS) 单体对双酚 A 环氧树脂进行改性, 从交联网络设计调控出发, 探索不同含量下 ETS 对环氧复合材料的断面形貌、玻璃化转变温度 (T_g)、热分解温度, 以及 70 °C 高温下材料的电导率、空间电荷积聚特性、陷阱能级、介电性能、交直流击穿场强的影响, 并根据 ETS 本征特性结合环氧树脂交联网络结构演变规律解析 ETS 对环氧树脂的改性机理. 研究成果为优化高性能硅氧烷单体改性策略提供了理论指导.

2 实验

2.1 实验材料

环氧基封端苯基三硅氧烷 (epoxy-terminated siloxane, ETS) 购自于浙江赢科新材料股份有限公司, ETS 的化学结构式如图 1 所示. 双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA) 购自于浙江省杭州市五会港胶黏

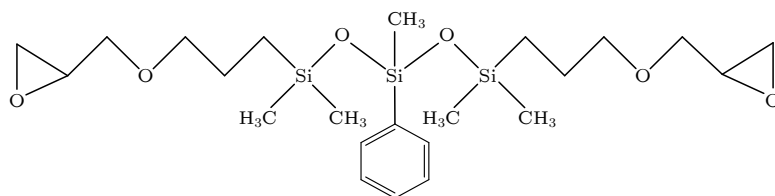


图 1 ETS 单体的化学分子式

Fig. 1. Molecular structure of ETS monomer.

剂有限公司, 固化剂甲基六氢苯酐 (MHHPA)、促进剂 2, 4, 6-三(二甲胺基甲基)苯酚 (DMP-30) 购自于江苏省常州润翔化工有限公司, 甲醇 (纯度 $\geq 99.5\%$) 购自国药集团化学试剂有限公司.

2.2 ETS 改性环氧树脂制备

类比传统无机填料的填充质量分数 (0%—10%), 本文制备纯环氧树脂以及添加 2.5%, 5%, 10% 质量分数的 ETS 改性环氧树脂^[18]. 为便于表述, 上述 4 种样品分别标记为 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP, 10% Si-EP. 以制备 2.5% Si-EP 环氧树脂复合材料为例. 将含有 4.625 g 的 ETS 与 95.375 g DGEBA 混合后, 分别加入 83.8 g MHHPA 固化剂、1.2 g DMP-30 促进剂后机械搅拌 20 min, 然后真空脱气 30 min, 浇筑于钢制模具内, 在 80 °C, 120 °C 梯度固化 1 h, 5 h 后得到试样. 试样为厚度为 0.2 mm, 直径 6 cm 的圆片.

2.3 材料测试与表征

本文采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 设备型号日立 SU-8010) 观察环氧树脂断面以及对断面元素进行分析; 采用 Nicolet IS50 红外光谱仪对制备的薄片试样进行傅里叶红外 (FT-IR) 光谱测试, 测试的波段范围为 400—4000 cm^{-1} ; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, 设备型号 Thermo Scientific-ESCALAB Xi+) 对环氧树脂所含元素进行测试; 采用差示扫描量热仪 (DSC, TA Q-200 型, 美国) 对样品进行 T_g 测试, 并利用热重分析仪 (TGA, TA Q-500 型) 开展热稳定性研究.

环氧树脂高温电学测试均在 70 °C 下进行. 基于电声脉冲法 (PEA) 实时监测 20, 30, 40 kV/mm 梯度升压电场下的空间电荷分布演变; 采用三电极系统测量环氧树脂的直流体积电导率, 测量电极直径是 3 cm; 使用 Novocontrol Concept 50 宽频介电谱仪获取复介电常数频谱 (1 Hz—1 MHz, 偏置电压 1 V); 样品击穿测试频率为工频 50 Hz, 升压速率为 1 kV/s, 同一种试样测试 15 次.

环氧树脂凝胶含量采用溶剂提取法来进行定量分析. 将质量 (m_1) 约为 300 mg 的环氧树脂样品碎片 (单个碎片约 1.5 mm \times 1.5 mm \times 0.2 mm) 依次浸入 5 mL 甲醇中, 室温下静置 12 h^[19]. 随后过滤得到环氧剩余样品, 将不溶部分在 80 °C 下干

燥 1 h, 然后称重 (m_2). 根据以下公式计算样品的凝胶含量:

$$\text{凝胶含量 (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%. \quad (1)$$

2.4 分子动力学仿真

基于 Materials Studio 软件中的 Dmol3 模块, 对 DGEBA 及 ETS 单体的能级结构和态密度进行了第一性原理计算. 电子交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理, 计算精度设为中等, 最大迭代步数和循环次数均设置为 100 次.

3 实验结果分析

3.1 ETS 单体分子动力学仿真分析

ETS 单体特性直接影响 ETS 改性环氧树脂复合材料综合性能. ETS 单体主链为硅氧烷链, 键能约 452 kJ/mol^[20], 其键能高于 DGEBA 的 C—C (键能约 348 kJ/mol)^[21]、C—O 链 (键能约 343 kJ/mol)^[22], 这赋予 ETS 更高的化学稳定性. 通过分子动力学仿真对 ETS 的带隙进行分析, DGEBA 和 ETS 单体的分子结构和能级分布如图 2 所示. DGEBA 的带隙 ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 为 3.98 eV, 而 ETS 单体的带隙为 4.58 eV, ETS 的宽带隙表明单体的 ETS 具有比 DGEBA 更优异的绝缘性能.

3.2 ETS 改性环氧树脂交联度及微观形貌

凝胶含量可以作为环氧树脂交联度的一个重要表征指标, 凝胶含量测试结果如图 3 所示, 纯环氧树脂的交联度最高, 随着 ETS 含量的增大, 环氧树脂复合材料的交联度逐渐下降. 这一现象可以归因于 ETS 与酸酐固化剂的反应活性较弱. 尽管分子动力学分析表明, ETS 的电子亲和能 (1.47 eV) 高于 DGEBA (1.07 eV)^[23], 但较低的 LUMO 能级并不能直接说明 ETS 的反应活性更高. 原因是 ETS 中含有硅甲基结构, 其电子给体效应降低了环氧基碳原子的局部亲电性^[24]. 因此, 甲基六氢苯酐固化剂更容易与具有较高极性的环氧树脂反应, 而与低极性的 ETS 反应性较差, 导致含 ETS 的环氧树脂交联度降低.

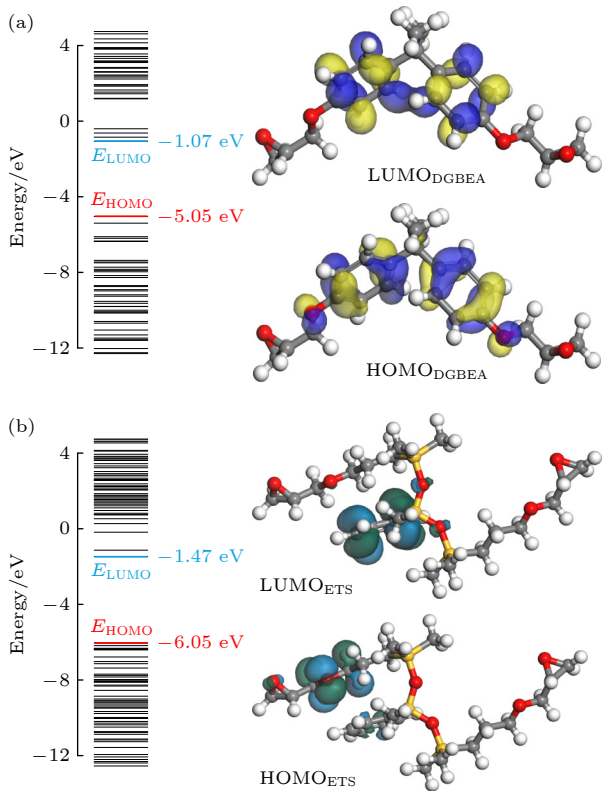


图 2 两种环氧树脂单体的分子轨道能级分布 (a) DGEBA; (b) ETS
Fig. 2. Energy level distribution of two types of epoxy monomers: (a) DGEBA; (b) ETS.

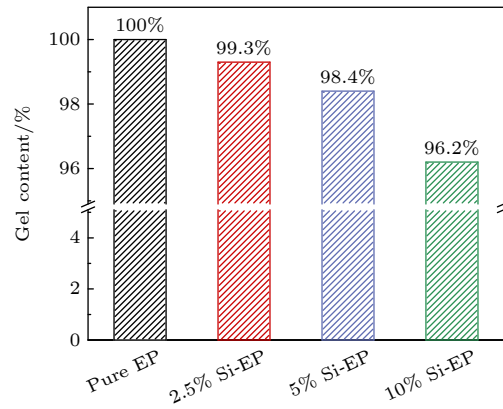


图 3 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 复合材料的凝胶含量
Fig. 3. The gel content of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP, and 10% Si-EP composites.

Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 复合材料的脆断面的微观形貌如图 4(a)–(d) 所示。纯环氧树脂断面呈现典型的平整均一形貌，而随着 ETS 含量的增大，材料断面逐渐由光滑向粗糙转变：2.5% Si-EP 样品开始出现轻微起伏，5% Si-EP 样品断面出现了明显扭曲结构，至 10% Si-EP 时样品则呈现密集的褶皱和条状凸起。这种形貌演变源于 ETS 中 Si—O 键与环氧基体 C—C，

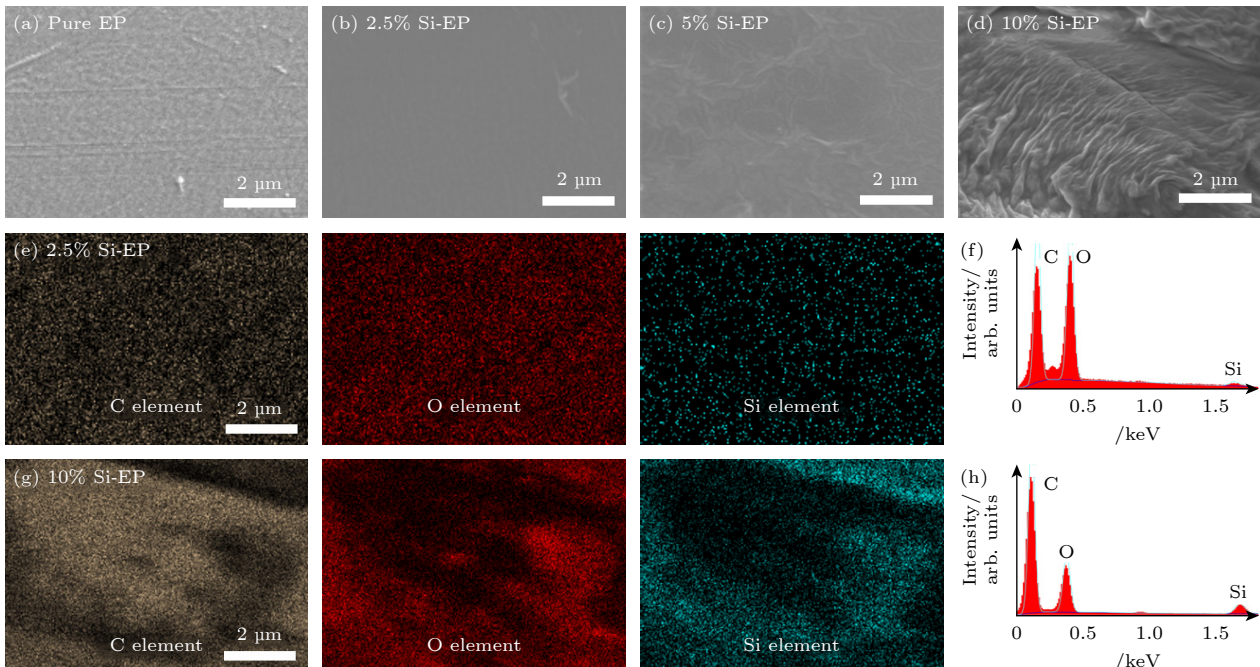


图 4 (a)–(d) Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的 SEM 照片; (e), (f) 2.5% Si-EP 表面 C, O, Si 元素分布及含量; (g), (h) 10% Si-EP 表面 C, O, Si 元素分布及含量
Fig. 4. (a)–(d) SEM of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples; (e), (f) distribution of C, O and Si elements and content on the surface of 2.5% Si-EP; (g), (h) distribution of C, O and Si elements and content on the surface of 10% Si-EP.

C—O 键长、键角 (Si—O 键角 $\approx 151^\circ$ ^[25]、C—C 键角 $\approx 109^\circ$ ^[21]、C—O 键角 $\approx 115^\circ$ ^[26]) 不匹配导致交联网络发生拓扑畸变. 图 4(e), (f) 元素分布分析显示低含量 ETS 改性环氧树脂样品中 C, O, Si 元素均匀分布, 证实其与 DGEBA 具有良好的相容性; 而图 4(g), (h) 显示 10% Si-EP 样品出现局部 C, O 元素比例失衡、Si 元素富集区和特征横纹凸起, 表明此时环氧树脂发生相分离现象, 该结果证明 ETS 含量达到 10% 后将破坏环氧树脂的均相结构.

3.3 ETS 改性环氧树脂理化特性

图 5 展示了纯环氧树脂及不同质量分数 ETS 改性复合材料的 XPS 全谱及 Si 2p 精细谱. 随着 ETS 含量的增大, Si 2p 特征峰强度呈比例增强, 证实了硅氧烷的成功引入及其在不同样品中的含量梯度分布. 通过 XPS 谱峰高斯拟合可见, 所有含硅样品中 Si 2p 峰的结合能均稳定位于 102 eV, 该特征峰位明确对应 Si—O—C 键^[27]. 4 种样品对应的 FTIR 图谱如图 6 所示, 其中 2962 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} 分别对应环氧树脂网络—CH₃ 的反对称、对称伸缩振动峰^[28], 而 2926 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} 分别对应—CH₂ 的反对称、对称伸缩振动峰^[28], 在 1732 cm^{-1} 处峰值对应 C=O 分子键的伸缩振动^[29], 这源于甲

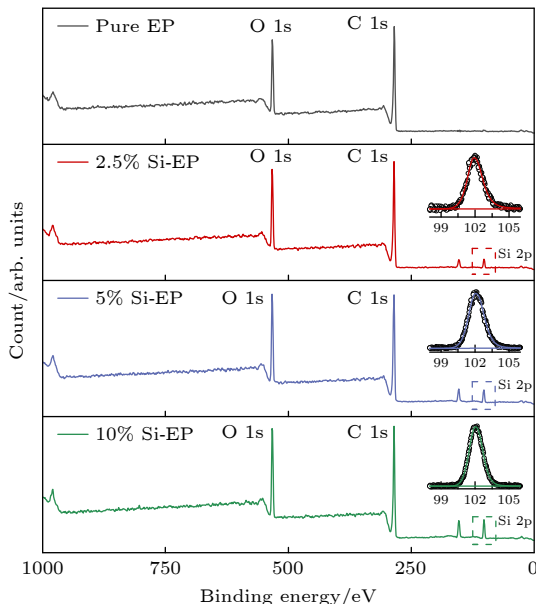


图 5 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的 XPS 图谱以及 Si-EP 对应的 Si 2p 的精细图谱

Fig. 5. XPS spectra of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples, with insets showing high-resolution Si 2p spectra for the Si-EP samples.

基六氢苯酐开环后产生的酯基. 环氧主链的苯环基团的面外弯曲振动峰对应 1508 cm^{-1} , 830 cm^{-1} 处峰值^[30], 而 ETS 中 Si—O 键的振动对应 1085 cm^{-1} ^[31], 1042 cm^{-1} 峰^[32], 以醚键 (C—O—C) 在 1182 cm^{-1} 处振动峰为内标^[33], Si—O 键的峰值强度随着 ETS 含量的增大而增大, 与 XPS 中 Si 元素含量的变化规律吻合.

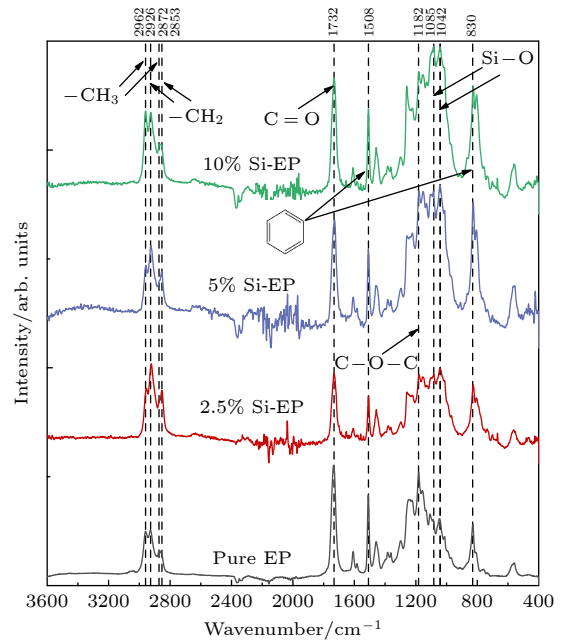


图 6 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的 FTIR 图谱

Fig. 6. FTIR spectra of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

3.4 ETS 改性环氧树脂热学性能

Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 复合材料 DSC 测试结果如图 7 所示, 所有样品的玻璃化转变温度 (T_g) 变化规律如下: 当硅氧烷-环氧单体添加量为 2.5% 时, 复合材料的 T_g 达到最高, 为 129 $^\circ\text{C}$. 这一增强效应主要由于低含量单体几乎不改变环氧树脂本征网络拓扑结构, 引入的 ETS 中硅氧烷结构单元受到原有交联网络限制形成局部刚性微区, 限制了交联网络的链段运动能力. 然而, 当硅氧烷-环氧单体含量超过 2.5% 时, 材料的 T_g 呈现逐渐下降趋势, 这主要归因于 ETS 改性后环氧树脂的交联度降低. ETS 具有更高的自由体积, 且 Si—O 键具有更高的旋转自由度, 这导致 ETS 在环氧基体中的交联点空间分布松散, 因此产生 ETS, DGEBA 与酸酐固化剂的交联度下降, 并出现 ETS 与 DGEBA 相分离.

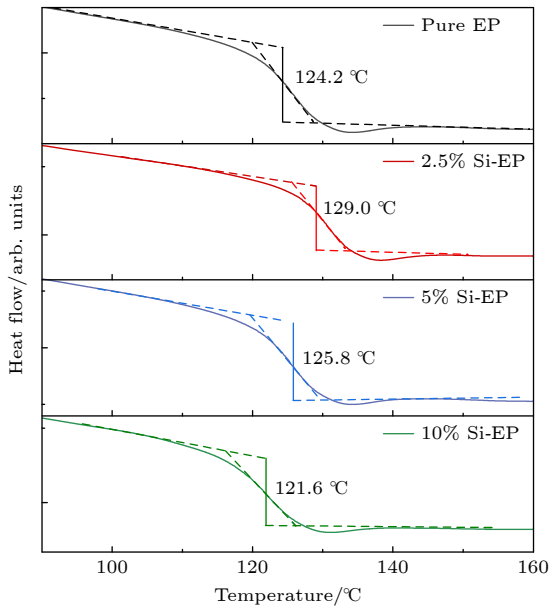


图 7 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的 DSC 曲线

Fig. 7. DSC curves of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

ETS 改性环氧树脂的热分解行为与 T_g 变化趋势相似. 如图 8 所示, 2.5% Si-EP 复合材料的热分解温度最高, 这归因于 Si—O 的键能相比 C—C, C—O 键键能更高, 在完全交联的前提下材料的热稳定性更好. 继续增大 ETS 含量, 由于高含量 ETS 与环氧树脂不完全交联, 造成材料的热稳定性下降.

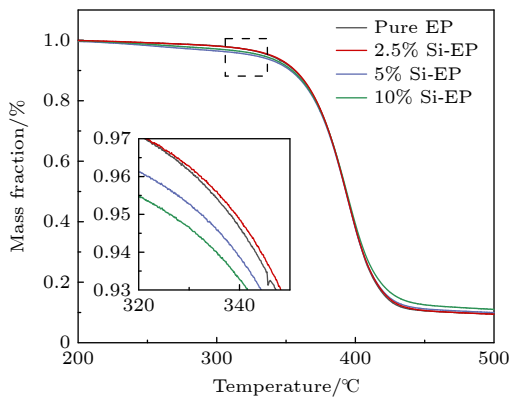


图 8 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的热失重曲线

Fig. 8. TGA curves of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

3.5 ETS 改性环氧树脂高温电学特性分析

图 9 展示了 Pure EP 与 Si-EP 复合材料在 70 °C 工作温度下的直流电导率特性. 随着外施电场强度

从 5 kV/mm 增至 40 kV/mm, 所有样品均表现出电导率上升并趋于饱和的非欧姆特性, 其中 2.5% Si-EP 复合材料在整个电场范围内保持最低电导率. 这一现象可通过能级结构分析得到解释, 充分交联的环氧树脂中 ETS-环氧基体因带隙差异产生电荷势垒, 有效抑制了电荷传输. 当硅氧烷-环氧单体含量超过 5% 时, 交联密度下降导致未反应官能团的残留、不完全交联形成的自由体积增大, 由此引发的电子跳跃传导机制增强^[34]: 在 70 °C 工作温度下, 电子跳跃传导是环氧树脂的主导导电机理, 电子通过交联网络中的自由体积空洞进行跳跃迁移^[35]. 由于未完全反应的官能团提供了载流子, 同时 ETS 本身具有较高的自由体积特性, 在高温下环氧分子链段运动被激活, 使得 5% 和 10% Si-EP 复合材料的自由体积显著增大, 最终导致其电导率较 2.5% 样品呈现数量级增加.

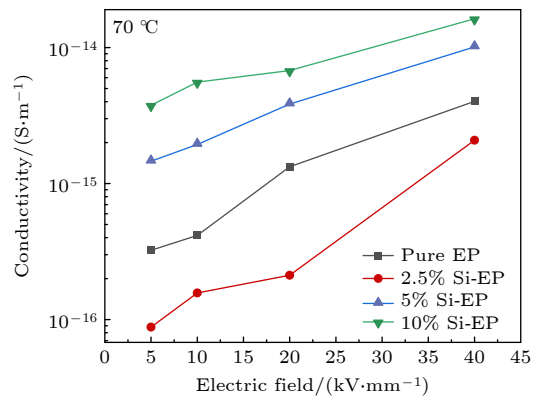


图 9 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 在不同场强下的电导率

Fig. 9. Conductivity of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples at different applied electric fields.

图 10 为 70 °C 下 4 种材料在 20—40 kV/mm 梯度电场范围内的空间电荷分布特征. 测试结果表明, 材料内部电荷密度与外加电场强度呈正比例关系, 其中添加 2.5% 质量分数 ETS 的环氧树脂表现出最优异的电荷抑制性能: 其最大电荷密度显著降低, 且正/负电极处 (0 mm 和 0.2 mm 位置) 的电荷密度峰宽明显收窄, 表明空间电荷注入深度减小. 相比之下, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 改性样品虽然最大电荷密度值有所降低, 但电荷密度峰宽随含量增大而展宽, 特别是在高电场区域 (40 kV/mm) 表现出更显著的空间电荷注入现象, 这同样源于高温下载流子浓度的提升以及自由体积的增大.

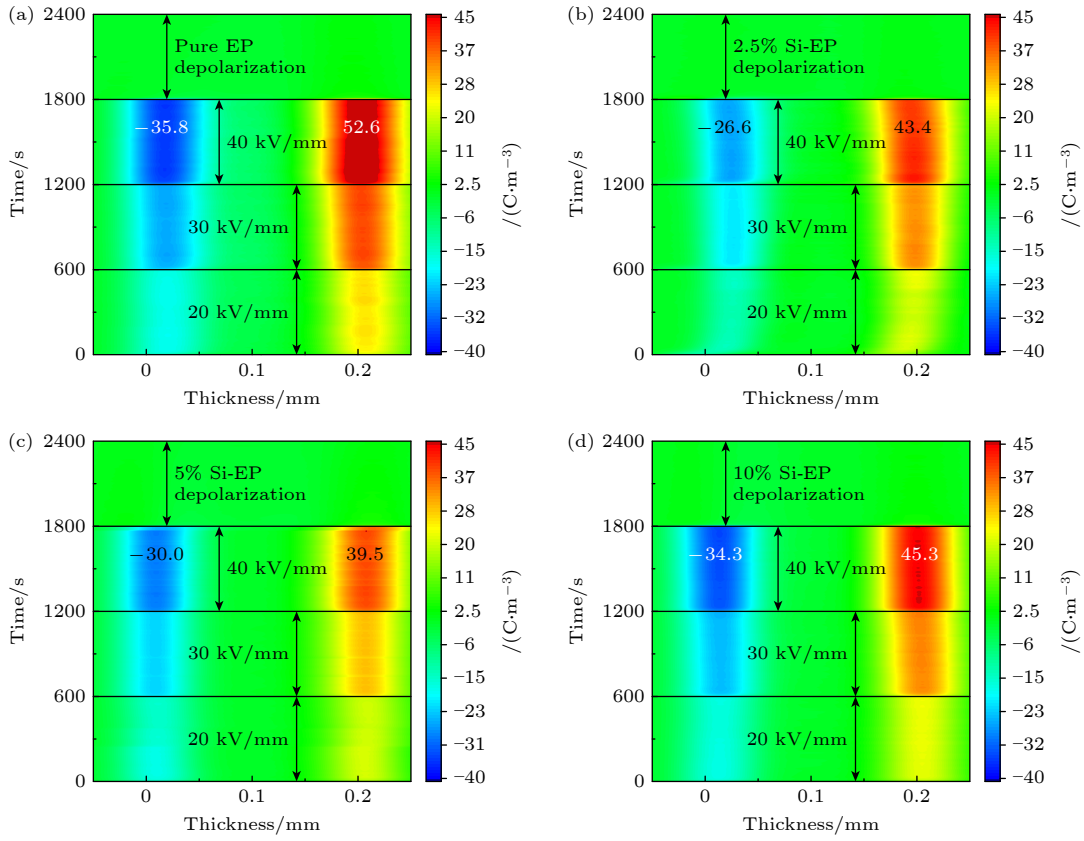


图 10 (a) Pure EP, (b) 2.5% Si-EP, (c) 5% Si-EP 和 (d) 10% Si-EP 在不同场强下空间电荷分布随时间的变化

Fig. 10. Space charge distribution of (a) Pure EP, (b) 2.5% Si-EP, (c) 5% Si-EP and (d) 10% Si-EP samples at different applied electric fields.

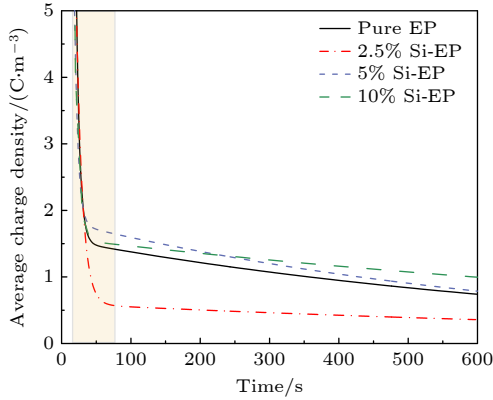


图 11 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 平均电荷密度随时间的衰减

Fig. 11. Decay of average charge density with time for Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

在空间电荷测试的去极化过程中, 样品中平均电荷密度的消散曲线如图 11 所示. 在去极化阶段, 被浅能级陷阱捕获的电荷会优先快速脱陷, 而深能级陷阱中的电荷则表现出滞留效应 [36]. 基于该弛豫过程的双指数衰减特性, 可根据 (2) 式、(3) 式得到材料的陷阱能级 (E_m) 和陷阱密度 ($N(E_m)$) [37],

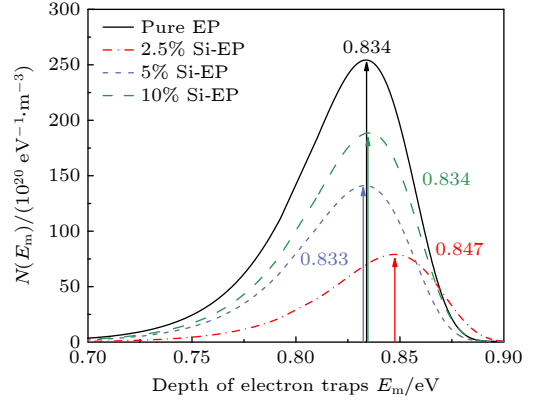


图 12 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的陷阱能级

Fig. 12. Trap energy levels of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

如图 12 所示.

$$E_m = k_B T \ln(vt), \quad (2)$$

$$N(E_m) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q d k_B f_0(E_m) \delta T} \left| t \frac{d(q_{av} C)}{dt} \right|, \quad (3)$$

其中, τ , k_B 和 q 分别为时间常数、玻尔兹曼常数和电子电荷. T 为绝对温度, v 为电子振动频率, d 为

试样厚度, C 是电极与样片形成的电容. 4种试样的陷阱密度峰值对应的能级均小于 0.9 eV, 说明高温下材料的陷阱能级以浅陷阱为主导 [38]. 相比纯环氧树脂, 当 ETS 质量分数为 2.5% 时, 材料的陷阱能级从 0.834 eV 加深至 0.847 eV, 随后继续增大 ETS 含量, 材料的陷阱能级降低. 所有材料的陷阱密度与图 10 中的空间电荷积聚程度成正相关.

Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 在 70 °C 下的介电频谱的实部如图 13 所示. 通常 Si—O 键在外电场下偶极取向极化较弱, 且 Si—O 键的低旋转势垒使得偶极子在交变电场中可以快速响应, 因此引入 ETS 后环氧树脂的介电常数和介电损耗都应降低. 然而, 2.5% Si-EP 表现出最高的介电常数, 这由两方面原因造成: 首先, ETS 单体的苯环造成分子链结构不对称, 增大了材料的极性, 其次, ETS 的引入不会改变环氧树脂原有的结构, 因此 ETS 的主链运动会受到原有交联网络结构的挤压, 使得 Si—O 基团的对称性受到削弱, 极性增大. 而当 ETS 的含量提升到 5%, 10% 质量分数时, 交联度降低伴随着 ETS 中基团极性降低, 因此介电实部出现进一步下降.

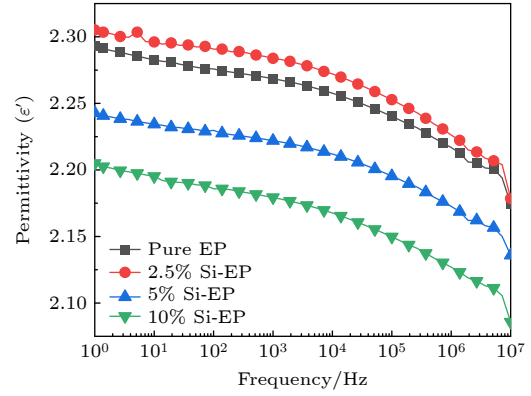


图 13 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 的宽频介电常数实部 ϵ'

Fig. 13. Broadband dielectric spectroscopy real part ϵ' of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

根据 (4) 式对材料的介电频谱的虚部弛豫响应曲线进行分析, 4 种环氧树脂存在 3 种介电弛豫 [39]:

$$\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\zeta}{\epsilon_0(j\omega)^{r_1}} + \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_i)^{r_{i+1}}}, \quad (4)$$

其中, ϵ_{∞} 是材料光频率下的介电常数. (4) 式中的第 2 项表示普适介电弛豫, ω 是角频率, ϵ_0 和 ϵ_s 是真空介电常数和静态介电常数, ζ 和 r_i ($0 < r_i \leq 1$)

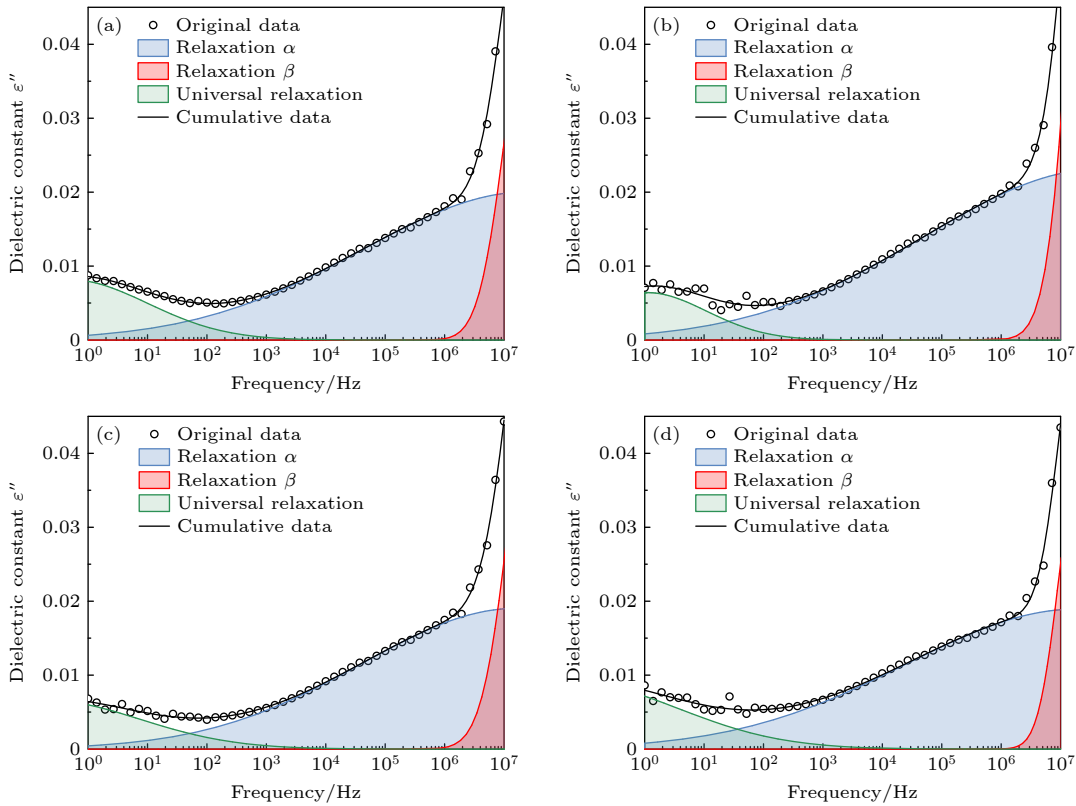


图 14 (a) Pure EP, (b) 2.5% Si-EP, (c) 5% Si-EP 和 (d) 10% Si-EP 的宽频介电虚部 ϵ'' 弛豫响应分解

Fig. 14. Broadband dielectric spectroscopy imaginary part ϵ'' of (a) Pure EP, (b) 2.5% Si-EP, (c) 5% Si-EP and (d) 10% Si-EP samples.

是拟合常数, n 是弛豫次数, τ 是弛豫时间. 拟合后的结果如图 14 所示. 实验数据表明, 所有测试材料均呈现 3 种特征弛豫行为, 证实 ETS 改性未引入新的弛豫机制. 其中, 普适介电弛豫 (universal dielectric relaxation) 作为非晶态材料的本征介电响应行为, 存在强烈的频率依赖性, 主要反映材料的直流电导损耗 [40]. 与纯环氧树脂相比, 低含量 ETS 改性环氧树脂的普适介电弛豫强度有所降低并表现出极低的介电损耗, 2.5% Si-EP 和 5% Si-EP 复合材料在 70 °C, 50 Hz 下的介电损耗仅为 0.005. 然而, 当 ETS 含量增至 10% 质量分数时, 普适介电弛豫强度出现回升趋势. 在高频区段, 2.5% Si-EP 的 α 弛豫峰强度较纯环氧树脂略有增大, 这与其增强的介电极化程度直接相关; 而更高 ETS 含量 (5%—10%) 的复合材料则表现出更低的高频介电损耗, 表明高含量 ETS 固有的低介电损耗特性开始主导材料的宏观介电行为.

Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 复合材料的击穿概率为 63.2% 时, 材料对应的击穿强度 (E), 如图 15 所示, 并根据韦布尔分布 (5) 式对击穿特性进行拟合, 拟合的尺度参数 (μ) 和形状参数 (σ) 特征见表 1 [41].

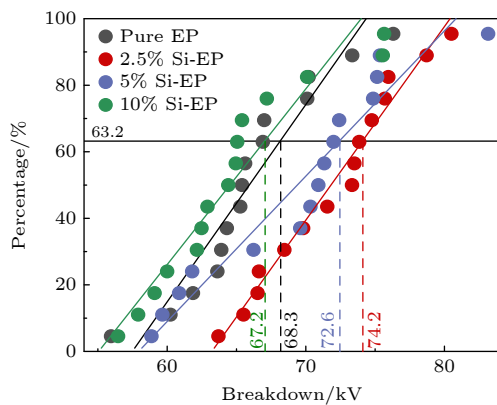


图 15 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP 和 10% Si-EP 交流击穿场强的韦布尔分布

Fig. 15. Weibull distribution of AC breakdown field strength for Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP and 10% Si-EP samples.

表 1 Pure EP, Si-EP 韦布尔概率分布参数

Table 1. Weibull distribution parameters for Pure EP and Si-EP samples.

	Pure EP	2.5% Si-EP	5% Si-EP	10% Si-EP
β	68.3	74.2	72.6	67.2
σ	14.5	16.1	11.1	12.5

$$F(E; \mu, \sigma) = 1 - \exp[-(E/\mu)^\sigma]. \quad (5)$$

由图 15 和表 1 可知, 70 °C 下 2.5% Si-EP 复合材料均较纯环氧树脂击穿场强提升了 8.58%. 当 ETS 含量低时, ETS 与环氧树脂网络有较好的交联性, ETS 与 DGEBA 的带隙差可以形成界面势垒阻碍高温高场强下载流子的迁移. 同时, ETS 本身具有的高绝缘特性、高温稳定性的优势得以体现. 当进一步增大 ETS 含量导致环氧树脂网络交联度降低后, 复合材料的击穿强度也相应出现降低.

3.6 ETS 对环氧树脂电学性能影响

随着 ETS 单体的引入, 环氧复合材料的电学性能呈现非单调变化特征, 表现出先增强后减弱的浓度依赖性行为. 值得注意的是, 复合材料的宏观性能演变规律与硅氧烷本征特性并不存在直接关联性. 具体而言, 虽然 Si—O 键的引入导致材料自由体积增大, 理论上应使复合材料的 T_g 和介电常数低于纯 DGEBA 交联环氧树脂 [12,42]; 同时自由体积的增大也应导致电导率升高, 然而含 2.5% ETS 的改性环氧却表现出与理论预期相悖的优异性能. 这种反常现象表明有机硅氧烷改性环氧树脂呈现出与纳米电介质相似的性能调控规律 [43]. 基于此, 本研究借鉴纳米填料分散拓扑理论, 通过分析硅氧烷-环氧微观交联网络的拓扑结构演变来阐释 ETS 对材料宏观性能的作用机制.

当 ETS 含量较低时, 其可均匀分散于环氧基体并实现充分交联, 此时复合材料的交联网络结构与纯环氧树脂基本一致 (图 16(a), (b)). ETS 的作用主要通过与其基体的相互作用体现, 由于 ETS 单体的分子链长于 DGEBA 单元, ETS 受到 DGEBA 环氧网络的挤压, 使得 ETS 的本征性能因网络拓扑结构而发生抑制. 同时, ETS 的 Si-O 基团与环氧树脂的—OH 形成氢键 [44], 且两者的苯环可形成 π — π 堆叠 [45], 进一步增强环氧交联网络的结合度. 此外, 硅氧烷链段与 C—C 网络在运动能力和能级结构上的差异, 促使复合材料形成深能级陷阱, 有效抑制了强电场下的载流子迁移, 从而显著提升了材料的高温电学性能.

随着 ETS 质量分数提升至 5%, 由于 ETS 与 DGEBA 存在反应活性差异, 环氧基体的交联度开始降低 (图 16(c)), 网络结构呈现松散化趋势, 自

由体积明显增大. 在此含量区间, 硅氧烷与基体的相互作用减弱, 其本征特性开始主导材料的宏观行为, 表现为高温电导率升高、空间电荷注入加剧以及击穿强度下降等绝缘性能劣化现象. 当 ETS 含量进一步升高至 10% 时, 硅氧烷分子发生明显聚集, 导致环氧树脂交联网络严重破坏 (图 16(d)), 基体出现显著相分离, 复合材料各项性能均呈现显著恶化.

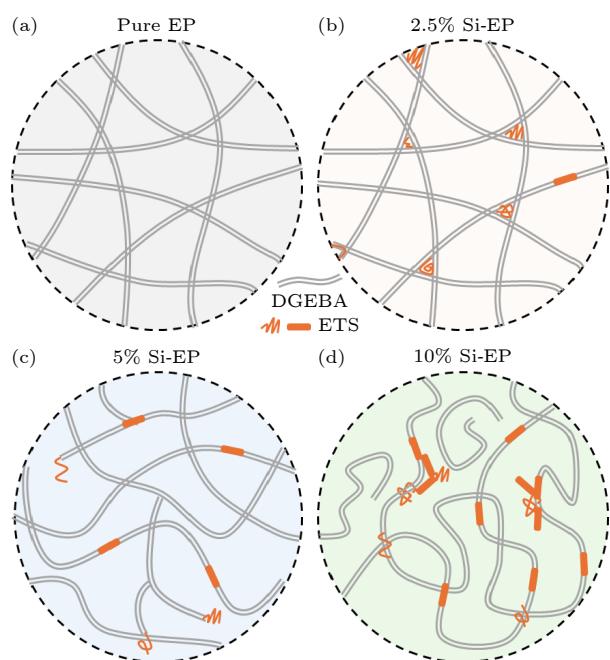


图 16 Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP, 10% Si-EP 环氧树脂交联网络随着 ETS 含量增大的演变示意图

Fig. 16. Schematic diagram of the evolution of Pure EP, 2.5% Si-EP, 5% Si-EP, and 10% Si-EP cross-linked network with increasing ETS content.

4 结 论

本文选取环氧基封端苯基三硅氧烷 (ETS) 对双酚 A 环氧树脂 (DGEBA) 进行改性, 并对环氧复合材料在 70 °C 下的高温绝缘性能进行了系统性测试, 并对 ETS 对环氧树脂电学特性的影响规律进行了分析, 给出了 ETS 改性环氧树脂电学特性的最优含量, 具体研究结果如下.

1) 由于 ETS 具有宽带隙特性且 Si—O 键键能较高, 引入 ETS 使得交联网络具有更高的热稳定性以及绝缘性能, 当添加质量分数为 2.5% 的 ETS 后, 该单体在 DGEBA 环氧基体中呈现均匀分散状态, 并与基体形成良好的交联结构, 从而使复合材料展现出最优异的电学性能. 相比于纯环氧

树脂, 70 °C 下 2.5% Si-EP 复合材料的电导率降低、空间电荷注入程度降低、陷阱能级加深、交流击穿场强提升 8.58%, 表明 ETS 对环氧树脂高温电学性能有良好的改善效果.

2) 随着 ETS 含量的增加, 环氧复合材料电学特性呈现先增后减的趋势, ETS 的改性效果呈现出纳米填料的改性特性. 根据不同含量 ETS 改性环氧树脂的交联网络结构演变规律, 本文提出环氧交联网络结构与 ETS 本征特性存在竞争机制. 当 ETS 含量较低时, 复合材料原有的 C—C 网络起主导作用, 此时 ETS 主要通过 DGEBA 的带隙差异构建电荷势垒提升绝缘性能, 当 ETS 含量较高后, 复合材料的交联度下降, ETS 的本征特性开始显现, 最终复合材料的电学性能出现劣化.

ETS 硅氧烷单体在改性环氧树脂高温绝缘领域展现出了优势, 后续工作开展 ETS 与环氧树脂的交联动力学研究, 以阐明高含量条件下 ETS 相分离的临界机制.

参考文献

- [1] Ren J W, Jiang G Q, Chen Z J, Wei H C, Zhao L H, Jia S L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 027703 (in Chinese) [任俊文, 姜国庆, 陈志杰, 魏华超, 赵莉华, 贾申利 2024 *物理学报* **73** 027703]
- [2] Geng H R, Zhao L, Deng J, Chen J R, Fan Y H, Zhao Q Y, Gui H X, Liao J H, Zhao Y F, Qian Y X, Wang G Z 2025 *Compos. Sci. Technol.* **261** 110993
- [3] You Z Y, Weng L, Guan L Z, Zhang X R, Wu Z J, Chen H, Zhao W 2025 *High Volt.* **10** 219
- [4] Jiang C W, Hao C X, Zi C F, Li J, Liu W J, Bian Y M, Sun F Y, Xu Y Q, Yan Y X, Wang L Y, Su F Y, Tian Y Q 2025 *Compos. Sci. Technol.* **265** 111135
- [5] Xia G W, Xie J, Song Y Z, Duan Q J, Zhong Y Y, Xie Q 2025 *Compos. Sci. Technol.* **261** 111019
- [6] Yang X, Huang W J, Dong H, Zha J W 2025 *Adv. Mater.* **37** 2500472
- [7] Maes S, Badi N, Winne J M, Du Prez F E 2025 *Nat. Rev. Chem.* **9** 144
- [8] Yang K R, Dai J Y, Zhao W W, Wang S P, Liu X Q 2024 *Compos. part B: Eng.* **284** 111728
- [9] Zhou Y, LaChance A M, Wang Q, Gao Y F, Zhou J R, Huang B D, Shen K Y, Hou Z L, Lei T, Wang N Z, Zuo Z, Liu S, Dissado L A, Shao T, Liang X D, Cao Y, Sun L Y, Wu C, 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 12926
- [10] Wang Z Y, Sun X, Wang Y, Liu J D, Zhang C, Zhao Z B, Du X Y 2023 *Ceram. Int.* **49** 2871
- [11] Huang J L, Gao X R, Guo L, Song S Y, Zhu J, Fang Z 2025 *High Volt. Eng.* **51** 2476 (in Chinese) [黄家良, 高筱然, 郭亮, 宋思宇, 朱杰, 方志 2025 *高电压技术* **51** 2476]
- [12] Qiu J Y, An Q F, Shi S Y, Lu P 2023 *Insul. Mater.* **56** 1 (in Chinese) [邱甲云, 安秋风, 史书源, 卢攀 2023 *绝缘材料* **56** 1]
- [13] Liu Y P, Li L, Liu H C, Zhang M J, Liu A J, Liu L, Tang L, Wang G L, Zhou S S 2020 *Compos. Sci. Technol.* **200** 108418
- [14] He T, Liu W F, Ji Y D 2024 *Thermoset. Resin* **39** 1 (in

- Chinese) [贺涛, 刘文凤, 冀运东 2024 热固性树脂 39 1]
- [15] Jin B H, Jang J, Kang D J, Yoon S, Im H G 2022 *Compos. Sci. Technol.* **224** 109456
- [16] Wang C Z, Li S X, Yuan Y, Ji Y D, Cao D F 2024 *Polymer* **308** 127368
- [17] Zhang Y, Shi Y X, Jin C, Wu C, Dong H, Qu Z R, Song Y J 2025 *React. Funct. Polym.* **207** 106114
- [18] Singha S, Thomas M 2008 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **15** 12
- [19] Ma Y N, Zhao Z H, Zheng Z R, Li J W, Li M H, Hu J 2024 *Matter* **7** 4046
- [20] Gibbs G V, Wallace A F, Cox D F, Downs R T, Ross N L, Rosso K M 2009 *Am. Mineral.* **94** 1085
- [21] Rütchardt C, Beckhaus H 1980 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** 429
- [22] Sun B Z, Liang H L, Che D Y, Liu H P, Guo S 2019 *RSC Adv.* **9** 9099
- [23] Liu Z Y, Wang H, Chen Y Z, Kang G D, Hua L, Feng J D 2022 *Polymers* **14** 512
- [24] Yu M, Chen Z Y, Li J, Tan J H, Zhu X B 2023 *Molecules* **28** 2826
- [25] Weinhold F, West R 2011 *Organometallics* **30** 5815
- [26] Armstrong D A, Yu D, Rauk A 1996 *Can. J. Chem.* **74** 1192
- [27] Smith K L, Black K M 1984 *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 744
- [28] Berthomieu C, Hienerwadel R 2009 *Photosynth. Res.* **101** 157
- [29] Nabedryk E, Andrianambinintsoa S, Berger G, Leonhard M, Mäntele W, Breton J 1990 *Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg.* **1016** 49
- [30] Yin K, Fan Q H, Li J, Rahman T U, Zhang T Y, Paramane A, Chen X R 2024 *High Volt.* **9** 930
- [31] Kim M T 1997 *Thin Solid Films* **311** 157
- [32] Oh T 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 448
- [33] Cao G, Yan Y, Zou X M, Zhu R S, Ouyang F Y 2018 *Spectral Anal. Rev.* **06** 12
- [34] Turchanin A, Käfer D, El-Desawy M, Wöll C, Witte G, Götzhäuser A 2009 *Langmuir* **25** 7342
- [35] Dai X Z, Rumi A, Cavallini A, Bak C L, Hao J, Liao R J, Wang H 2024 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **31** 2290
- [36] Zhu Y W, Jiang Y H, Cao F H, Wang P J, Ke J X, Liu J, Nie Y J, Li G C, Wei Y H, Lu G H, Li S T 2025 *J. Mater. Chem. C* **13** 11697
- [37] Simmons J G, Tam M C 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3706
- [38] Wang T Y, Mao J, Zhang B, Zhang G X, Dang Z M 2024 *Nat. Rev. Electr. Eng.* **1** 516
- [39] Wu C, Liang X D, Dissado L A, Chalashkanov N M, Dodd S J, Gao Y F, Xu S 2018 *Compos. Sci. Technol.* **163** 56
- [40] Fu J Y 2014 *Philos. Mag.* **94** 1788
- [41] Wu K N, Sui H R, Ren Y R, Yang K, Zhao P, Ouyang B H, Li H, Zhang X, Ran L, Li J Y 2025 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **32** 815
- [42] Wang Q L, Chen X R, Li J Y, Paramane A, Huang X F, Ren N 2024 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **31** 1823
- [43] Gao M Z, Zhang P H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 247802 (in Chinese) [高铭泽, 张沛红 2016 物理学报 **65** 247802]
- [44] Grabowsky S, Beckmann J, Luger P 2012 *Aust. J. Chem.* **65** 785
- [45] Chen J, Zhou Y, Huang X Y, Yu C Y, Han D L, Wang A, Zhu Y K, Shi K M, Kang Q, Li P L, Jiang P K, Qian X S, Bao H, Li S T, Wu G N, Zhu X Y, Wang Q 2023 *Nature* **615** 62

Structural evolution of siloxane-epoxy crosslinked networks and their high-temperature electrical properties*

YIN Kai¹⁾²⁾ LI Jing^{1)†} TENG Chenyuan³⁾ HU Yishuang¹⁾
CHEN Xiangrong²⁾ ZHA Junwei^{4)‡}

1) (School of Information and Electrical Engineering, Hangzhou City University, Hangzhou 310015, China)

2) (College of Electrical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

3) (College of Information Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

4) (State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 19 May 2025; revised manuscript received 24 July 2025)

Abstract

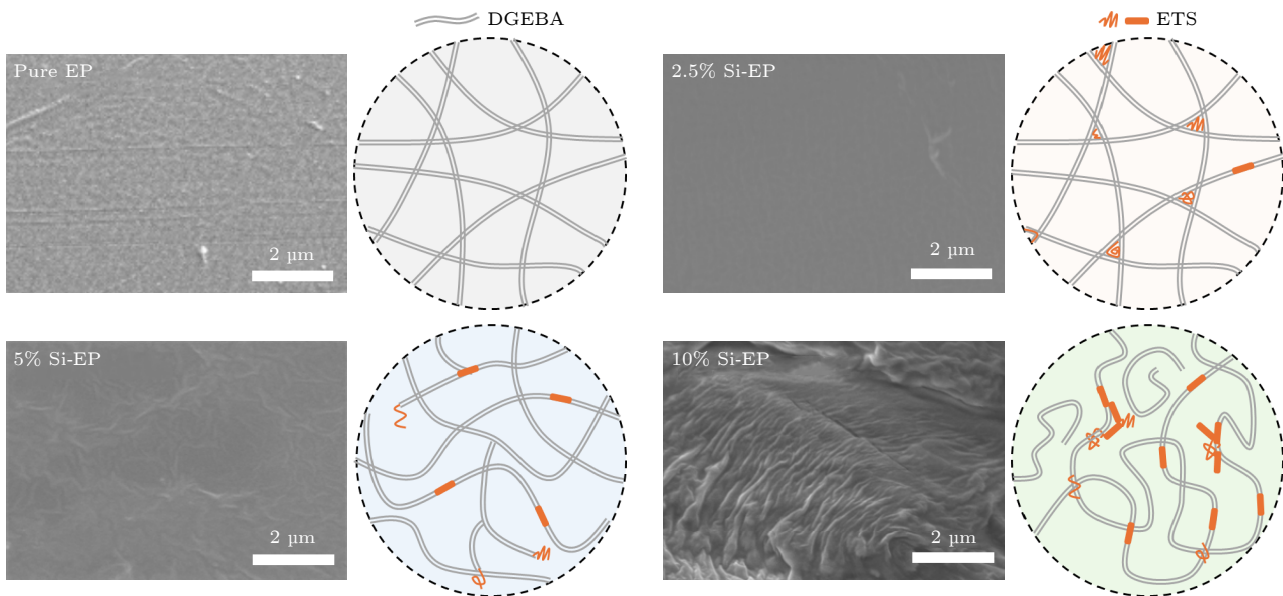
The ongoing trend toward high-power and miniaturized electronic devices has raised increasingly stringent requirements for the high-temperature electrical properties of epoxy encapsulating materials. In this study,

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52207032) and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2023M733031, 2024M751525).

† Corresponding author. E-mail: ljing@hzcu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhajw@ncepu.edu.cn

epoxy-terminated phenyltrisiloxane (ETS) is used as a functional monomer to incorporate Si-O bonds into bisphenol-A epoxy resin through crosslinking reactions, thereby systematically investigating the influence and modulation effects of ETS on the structure and high-temperature electrical characteristics of epoxy composites. Gel content measurements indicate that as the concentration of ETS increases, the gel content of the epoxy resin composite decreases accordingly, suggesting that higher ETS content reduces the crosslinking density of the epoxy network. Experimental test results demonstrate that compared with pure epoxy resin, the composite with 2.5% ETS exhibits superior performance: the glass transition temperature increases to 129 °C with thermal decomposition temperature rising, while showing optimal high-temperature (70 °C) electrical properties including significantly reduced conductivity, markedly suppressed space charge accumulation, deepened trap energy level (from 0.834 eV to 0.847 eV), reduced dielectric loss (0.005 at 50 Hz), and improved breakdown strength (74.2 kV/mm). Notably, as the ETS content increases, the electrical properties of epoxy composite follow a non-monotonic concentration dependence, initially enhancing then deteriorating, exhibiting evolutionary characteristics similar to those of nanoparticle-modified systems. Herein, a competitive mechanism between the epoxy network structure and intrinsic properties of ETS is proposed to explain this phenomenon: at low concentrations, the original C—C network dominates, where the intrinsic properties of ETS are constrained by the host matrix, leading to improved thermal stability. Simultaneously, the bandgap difference between ETS and DGEBA establishes charge barriers that can enhance insulation performance. However, at higher concentrations, the reduced crosslinking density and increased free volume caused by reactivity and structural mismatch between ETS and DGEBA ultimately lead to performance degradation. This study offers crucial theoretical insights into and produces the design strategies for developing high-performance siloxane-modified epoxy encapsulants.



Keywords: epoxy resin, siloxane, crosslinked network, high-temperature insulation

PACS: 77.22.Jp, 52.25.Mq, 82.35.-x, 91.60.Ki

DOI: [10.7498/aps.74.20250654](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250654)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250654](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250654)

硅氧烷环氧树脂交联网络结构演变及其高温电学性能

阴凯 李静 滕陈源 胡怡霜 陈向荣 查俊伟

Structural evolution of siloxane–epoxy crosslinked networks and their high–temperature electrical properties

YIN Kai LI Jing TENG Chenyuan HU Yishuang CHEN Xiangrong ZHA Junwei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 197701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250654

CSTR: 32037.14.aps.74.20250654

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250654>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面氟化聚苯乙烯纳米微球提升环氧树脂绝缘特性

Improving insulation properties of epoxy filled with surface fluorinated polystyrene nanospheres

物理学报. 2024, 73(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240215>

金刚石/环氧树脂复合物热导率的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of diamond/epoxy resin composites

物理学报. 2023, 72(16): 168102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222270>

氮化硼纳米管表面结构设计及其对环氧复合电介质性能调控机理

Surface structure design of boron nitride nanotubes and mechanism of their regulation on properties of epoxy composite dielectric

物理学报. 2024, 73(2): 027703 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230708>

ENSO气温关联网络结构特征差异及成因分析

Analysis of structural differences and causes of ENSO temperature network

物理学报. 2021, 70(24): 249201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210825>

$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ 玻璃网络结构演变及理论带隙–玻璃性能评价

Structural evolution of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ glass networks and assessment of glass properties by theoretical bandgap

物理学报. 2024, 73(14): 146303 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240637>

高温压电振动传感器及其压电材料研究进展

Research progress of high–temperature piezoelectric vibration sensors and piezoelectric materials

物理学报. 2025, 74(2): 027702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240906>