

О. В. Кувшинова, Д. А. Нилидин, С. В. Медников, М. А. Ваниев

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ МЕДИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: oliveikik.16@gmail.com

В работе изучено влияние частиц меди, аэросила и многостенных углеродных нанотрубок на тепло- и электропроводящие свойства клеевых композиций аминного отверждения на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. Установлено, что наилучшие тепло- и электропроводящие свойства достигаются при содержании меди более 130 масс. %. Введение 1 масс. % мелкодисперсных частиц коллоидной кремниевой кислоты обеспечивает технический результат, заключающийся в повышении коэффициента теплопроводности на 22 % и снижении электрического сопротивления на 40 %. Выявлено, что дополнительная модификация композиций углеродными нанотрубками позитивно влияет на электропроводящие свойства. Склеенные металлические пластины с помощью клеевых композиций характеризуются прочностью при сдвиге в пределах 3,3–3,9 МПа.

Ключевые слова: клей, теплопроводность, электропроводность, эпоксидная смола, частицы меди, углеродные нанотрубки, коллоидная кремниевая кислота

Проводящие клеи широко используются в микроэлектронике для обеспечения хороших механических, электрических и тепловых соединений электронных компонентов. Особый интерес представляют собой клеи на основе эпоксидных смол благодаря высокой химической и термической стойкости, отличным механическим свойствам, хорошей адгезии к различным материалам и низкой усадке [1–3]. Как известно, отвержденные материалы на основе эпоксидной смолы характеризуются низкими тепло- и электропроводящими свойствами [4].

Для использования в приборной технике, включая микроэлектронику, требуются клеи с высокой тепло- и электропроводностью. Одновременное обеспечение электропроводности и отвод тепла является одним из требований при создании электрических устройств. В основном это достигается за счет использования в составе клеев серебряного порошка, частицы которого имеют разные размер и форму. В частности, согласно техническому решению [5] разработаны проводящие клеи, в которых используются частицы серебра двух типов. Полученные компо-

зиции имеют повышенную теплопроводность – от 71,6 до 97,0 Вт/(м·К) и удельное электрическое сопротивление от $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $7,8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Кроме того, в работе [6] описан проводящий клей, наполненный смесью частиц серебра различной формы, имеющих размеры от 2 до 15 мкм. При наполнении серебром в количестве 75 мас. % достигается удельное объемное сопротивление 10^{-5} Ом·м, а прочность при сдвиге составляет ~9,1 МПа. Комбинация проводящих частиц, позволяющая добиться улучшенного электропроводящего соединения между двумя подложками, также применена в работе [7].

Для улучшения теплопроводящих свойств в рецептуры электропроводящих клеев дополнительно вводят керамические наполнители. В работе [8] представлен серебросодержащий клей, наполненный нитридом бора и карбидом кремния. Данные наполнители оказывают незначительное негативное влияние на электропроводность, однако теплопроводность заметно повышается.

В контексте вышесказанного следует отметить, что высокая стоимость серебра ограничивает его применение. Поскольку медь значительно дешевле и обладает проводимостью, сопоставимой с серебром, то ее также можно рассматривать в качестве замены серебра. В работах [9; 10] исследовано влияние процентного содержания медного наполнителя на электрическое сопротивление и коэффициент теплопроводности эпоксидных клеев. Установлено, что при увеличении содержания медного наполнителя с 70 до 85 масс. % электрическое сопротивление снижается до 0,03 Ом·см, а коэффициент теплопроводности увеличивается с 0,31 Вт/(м·К) до 0,63 Вт/(м·К).

Для улучшения проводящих и механических свойств полимерных композитов известно применение углеродных нанотрубок (УНТ). Например, в работе [11] в качестве одномерных проводящих каркасов использовали УНТ для создания эффективных проводящих сетей между частицами серебряного наполнителя в проводящих клеях. Замечено, что после добавления УНТ значительно улучшаются проводящие и механические свойства клеевых композиций.

Для регулирования тиксотропности клеев зачастую используют коллоидную кремниевую кислоту (аэросил). По данным работы [12] добавление аэросила приводит к повышению вязкости и сокращению времени отверждения клеевой композиции, а также появлению плот-

ного клеевого шва с малыми усадочными напряжениями.

В рамках развития направления по разработке тепло- и электропроводящих клеев целью данной работы является исследование влияния медных частиц и углеродных нанотрубок на тепло- и электропроводность эпоксидных клеев.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются клеевые композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, наполненные частицами меди размером 70 мкм в количестве от 0 до 150 мас. %. Отвердителем служил триэтилентетрамин (ТЭТА). Ряд композиций модифицировался многостенными УНТ в количестве от 0,1 до 0,3 масс. % в расчете на 100 масс. % ЭД-20. Наполнителем также служили частицы коллоидной кремниевой кислоты со средней удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$ (ORSIL 175).

Процесс диспергирования УНТ в ЭД-20 проводился с помощью гомогенизатора ультразвукового SONICS MATERIAL Vibra-Cell VC 505 в течение трех минут с амплитудой 35 %. Отверждение всех клеевых композиций проводили в течение 24 часов при 25 °С с последующим термостатированием в течение 12 часов при 100 °С.

Температуропроводность измеряли на приборе Netzsch LFA 467 в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017 с последующим определением коэффициента теплопроводности с учетом теплоемкости материала. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь образцов рассчитывали по результатам измерений их электрической емкости при помощи измерителя иммитанса Е7-25 производства Минского объединения МНИПИ в диапазоне частот 1000 Гц – 1 МГц.

С использованием данных по диэлектрической проницаемости и тангенсу угла диэлектрических потерь рассчитывали электрическое сопротивление образцов отвержденных материалов по формуле [13]:

$$\rho = \frac{1,8 \cdot 10^{10}}{\text{tg} \delta \cdot \varepsilon \cdot f},$$

где $\text{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, ε – диэлектрическая проницаемость, f – частота измерения, Гц.

Прочность при сдвиге склеенных металлических пластин измеряли на разрывной машине Zwick Roell 0,5 kN в соответствии с ГОСТ 14759-69.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты тепло-

физических характеристик клеевых композиций, содержащих разное количество меди.

Таблица 1

Значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевых композиций в зависимости от содержания меди

Содержание меди, масс. %	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г · К)	λ , (Вт/м · К)
0	0,144	1,032	0,223
50	0,213	0,932	0,336
70	0,232	0,879	0,368
100	0,317	0,818	0,520
130	0,365	0,779	0,648
150	0,363	0,779	0,640

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением содержания частиц меди от 0 до 130 масс. % коэффициент теплопроводности образцов возрастает от 0,22 до 0,65 Вт/м · К. Дальнейшее повышение содержания медного наполнителя до 150 масс. % включительно не приводит к росту значений λ . Таким образом, дозировка частиц меди в количестве 130 масс. % в условиях проведенного эксперимента обеспечивает

наибольший эффект в части теплопроводности материала. На основании этого композиция с указанным содержанием частиц меди была выбрана для дальнейших исследований.

В табл. 2 приведены теплофизические характеристики композиции на основе ЭД-20, содержащей 130 масс. % медных частиц и дополнительно 1 масс. % аэросила.

Таблица 2

Значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевой композиции, содержащей 130 масс. % медных частиц и 1 масс. % аэросила

Значение теплофизической характеристики	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г·К)	λ , (Вт/м·К)
	0,423	0,901	0,829

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Сравнение коэффициентов теплопроводности композиций, содержащих 130 масс. % частиц меди (см. табл. 1 и 2), показывает, что введение аэросила в обозначенном количестве способствует повышению значения λ примерно на 22 %. В случае увеличения содержания аэросила резко нарастает вязкость композиции и ухудшается ее технологичность. Это обстоя-

тельство детерминирует определенное ограничение использования такой пастообразной композиции в качестве клеевой.

В табл. 3 приведены результаты определения теплофизических характеристик композиций, дополнительно модифицированных УНТ в количестве от 0,1 до 0,3 масс. %.

Таблица 3

Влияние содержания УНТ на значения температуропроводности (α), теплоемкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ)* клеевой композиции, содержащей 130 масс. % медных частиц и 1 масс. % аэросила

Содержание УНТ, масс. %	α , мм ² /с	C_p , Дж/(г · К)	λ , (Вт/м · К)
0,1	0,323	0,765	0,560
0,2	0,334	0,762	0,599
0,3	0,357	0,719	0,605

* П р и м е ч а н и е : температура испытания 25 °С

Анализ данных табл. 3 показывает, что модификация клеевых композиций путем введения 0,1–0,3 масс. % УНТ не оказывает значимого влияния на теплофизические характеристики. Возможно, это связано с неравномер-

ным распределением УНТ в объеме композиции.

В табл. 4 представлены результаты определения электрического сопротивления материалов при переменном напряжении и частоте $5 \cdot 10^5$ Гц.

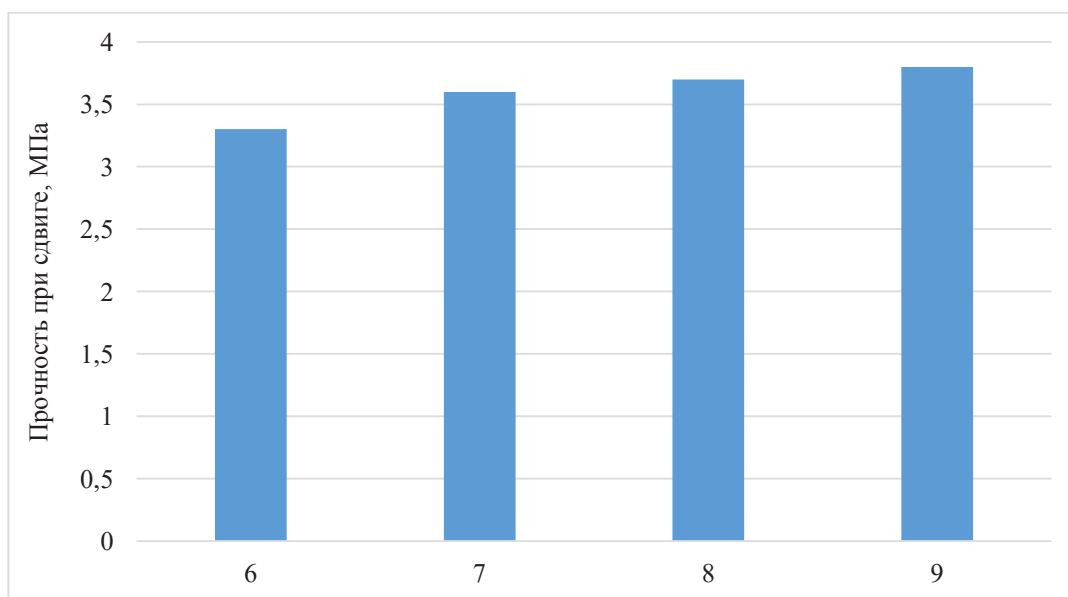
Таблица 4

Значения электрического сопротивления материалов на основе ЭД-20 при переменном напряжении и частоте измерения $5 \cdot 10^5$ Гц

№	Тип и количество модифицирующего наполнителя (масс. %)	Электрическое сопротивление, Ом · м · 10^{-4}
1	частицы меди (50)	19,1
2	частицы меди (70)	16,8
3	частицы меди (100)	9,5
4	частицы меди (130)	8,3
5	частицы меди (150)	4,5
6	частицы меди (130) + аэросил (1)	5,0
7	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,1)	2,3
8	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,2)	1,8
9	частицы меди (130) + аэросил (1) + УНТ (0,3)	3,6

Как следует из данных табл. 4, с увеличением содержания частиц меди электрическое сопротивление ожидаемо снижается. Добавка аэросила позволяет снизить данный показатель почти на 40 % (сравнение композиций под номерами 4 и 6). В свою очередь, модификация УНТ обеспечивает дополнительный эффект по улучшению проводимости.

Поскольку исследуемые объекты предназначены для практического применения в качестве клеевых составов, то было необходимо провести оценку адгезионных свойств путем определения прочности при сдвиге образцов металлических пластин, склеенных композициями, демонстрирующими лучшие показатели по тепло- и электропроводности. Полученные данные приведены на рисунке.



Значения прочности при сдвиге композиций, содержащих 130 масс. % частиц меди и 1 масс. % аэросила, в зависимости от количества УНТ (масс. %):
6 – 0; 7 – 0,1; 8 – 0,2; 9 – 0,3

Из гистограммы рисунка следует, что все исследуемые объекты характеризуются близкими значениями прочности при сдвиге между двумя металлическими субстратами, которая изменяется в пределах 3,3–3,9 МПа.

Таким образом, в целом, можно заключить, что композиции аминного отверждения на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированные частицами меди, аэросила и углеродными нанотрубками, могут быть использованы в качестве клеевых, обладающих одновременно удовлетворительными тепло- и электропроводящими свойствами. Для повышения уровня последних, по всей видимости, необходимо использовать частицы меди меньших размеров, что является предметом дальнейших исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Беседнов, К. Л.* Влияние состава и условий термообработки на проводящие свойства серебряносодержащих токопроводящих клеевых композиций (Обзор). Часть 1 / К. Л. Беседнов, А. П. Петрова, Н. Ф. Лукина, А. Ю. Исаев // Труды ВИАМ, 2021. – № 5 (99). – С. 64–67.
2. *Олихова, Ю. В.* Электропроводящие эпоксидные клеи, наполненные углеродными наполнителями / Ю. В. Олихова, О. И. Лобан, М. В. Ковалев, М. А. Фролова // XLVII Академические чтения по космонавтике 2023 : Сборник тезисов, посвященный памяти академика С. П. Королева и других выдающихся отечественных ученых — пионеров освоения космического пространства, Москва, 24–27 января 2023 года. Том 2. – Москва: Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2023. – С. 191–192.
3. *Шестаков, А. С.* Токопроводящие клеи. Проблемы и решения / А. С. Шестаков, В. И. Привалов // Инновационные аспекты социально-экономического развития региона : Сборник статей по материалам участников VI Ежегодная научная конференция аспирантов МГОТУ, Москва, 17 декабря 2015 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Научный консультант», 2015. – С. 430–436.
4. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives / R. Aradhana, S. Mohanty, S. Nayak, K. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020. – 102596. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.10259.
5. Pat. US 8795837B2 United States of America, B32B 27/38, B32B 27/20, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, C08K 13/04, C08G 59/18. Adhesives With Thermal Conductivity Enhanced By Mixed Silver Fillers / T. L. Hartman, S. Anagnostopoulos, P. Crudele. – 2014.
6. Pat. EP 0719299 B1 Great Britain, C08K 3/08, C09J 201/00, C09J 9/02, C09J 11/04. Adhesive paste containing polymeric resin / R. L. Dietz, D. M. Peck. – 2001.
7. Pat. US 9589693 B2 United States of America, H01B 1/02, B32B 5/16, C09J 9/02, C09J 11/04, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, H01R 4/04. Electrically conductive adhesives / G. Dreezen, L. Theunissen, C. Van der Borgh. – 2017.
8. Using nano hexagonal boron nitride particles and nano cubic silicon carbide particles to improve the thermal conduc-

tivity of electrically conductive adhesives / H. Cui, D. Li, & Fan, Q. Electronic Materials Letters, 9(1), 2013. – 1–5. doi:10.1007/s13391-012-2114-y.

9. Microstructure, resistivity, and shear strength of electrically conductive adhesives made of silver-coated copper powder / Z. S. Hamrah, V. A. Lashgari, M. D. Mohammadi, Uner, M. Pourabdoli // Microelectronics Reliability, 127, 2021. – 114400. doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114400.

10. Characterization of electrolytically developed copper filled epoxy adhesive for space applications / Akhil K. Poddar, Siddharth S. Patel, A. Kumar, Hitesh D. Patel, B. Satyanarayana // Hybrid Advances, 8, 2025.

11. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes / J. Luo, Z. Cheng, C. Li, L. Wang, C. Yu, Y. Zhao, Y. Yao // Composites science and technology, 129, 2016. – P. 191–197. doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.026.

12. *Соколова, Е. Г.* Влияние аэросила технического на свойства клеевых композиций / Е. Г. Соколова, Д. С. Русаков, Г. С. Варанкина, А. Н. Чубинский // Известия ВУЗов. Лесной журнал, 2021. – № 3 (381). – С. 133–144.

13. *Сухарников, А. Е.* Электротехническое материаловедение : учеб. пособие / А. Е. Сухарников. – Казань : Казан. гос. энерг. ун-т, 2019. – 180 с.

REFERENCES

1. *Besednov, K. L., Petrova A. P., Lukina N. F., Isaev A. Ju.* Vlijanie sostava i uslovij termooobrabotki na provodjashhie svoystva serebrosoderzhashhih tokoprovodjashhih kleevyh kompozicij (obzor). ChAST" 1 // Trudy VIAM. – 2021. – № 5 (99). – P. 64–77.
2. Electrically conductive epoxy adhesives filled with carbon fillers / Yu. V. Olikhova, O. I. Loban, M. V. Kovalev, M. A. Frolova // XLVII Academic Readings on Cosmonautics 2023 : A collection of abstracts dedicated to the memory of Academician S. P. Korolev and other outstanding Russian scientists – pioneers of space exploration, Moscow, January 24–27, 2023. Volume 2. – Moscow: Bauman Moscow State Technical University (National Research University), 2023. – Pp. 191–192.
3. *Shestakov, A. S.* Conductive adhesives. Problems and solutions / A. S. Shestakov, V. I. Privalov // Innovative aspects of socio-economic development of the region : A collection of articles based on the materials of the participants of the VI Annual Scientific Conference of graduate Students of MGOTU, – Moscow, December 17, 2015. – Moscow: Scientific Consultant Limited Liability Company, 2015. – Pp. 430–436.
4. A review on epoxy-based electrically conductive adhesives / Aradhana, R., Mohanty, S., Nayak, S. K. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020. – 102596. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.10259.
5. Pat. US 8795837IN2 United States of America, B32B 27/38, B32B 27/20, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, C08K 13/04, C08G 59/18. Adhesives With Thermal Conductivity Enhanced By Mixed Silver Fillers / T. L. Hartman, S. Anagnostopoulos, P. Crudele. – 2014.
6. Pat. EP 0719299 B1 Great Britain, C08K 3/08, C09J 201/00, C09J 9/02, C09J 11/04. Adhesive paste containing polymeric resin / R. L. Dietz, D. M. Peck. – 2001.
7. Pat. US 9589693 B2 United States of America, H01B 1/02, B32B 5/16, C09J 9/02, C09J 11/04, C09J 163/00, C08K 3/08, C08K 7/00, H01R 4/04. Electrically conductive adhesives / G. Dreezen, L. Theunissen, C. Van der Borgh. – 2017.
8. Using nano hexagonal boron nitride particles and nano cubic silicon carbide particles to improve the thermal conduc-

tivity of electrically conductive adhesives / Cui, H., Li, D., & Fan, Q. *Electronic Materials Letters*, 9(1), 2013. – 1–5. doi:10.1007/s13391-012-2114-y.

9. Microstructure, resistivity, and shear strength of electrically conductive adhesives made of silver-coated copper powder / Hamrah, Z. S., Lashgari, V. A., Mohammadi, M. D., Uner, Pourabdoli, M. // *Microelectronics Reliability*, 127, 2021. – 114400. doi.org/10.1016/j.microrel.2021.114400.

10. Characterization of electrolytically developed copper filled epoxy adhesive for space applications / Akhil K. Poddar, Siddharth S. Patel, A. Kumar, Hitesh D. Patel, B. Satyanarayana // *Hybrid Advances*, 8, 2025.

11. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes / Luo, J., Cheng, Z., Li, C., Wang, L., Yu, C., Zhao, Y., Yao, Y. // *Composites science and technology*, 129, 2016. – P. 191–197. doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.026.

12. The influence of technical aerosil on the properties of adhesive compositions / E. G. Sokolova, D. S. Rusakov, G. S. Varankina, A. N. Chubinsky // *Izvestiya VUZov. Forest magazine*. 2021. No. 3 (381). – Pp. 133–144.

13. *Sukharnikov, A. E. Electrotechnical materials science : textbook. the manual / A. E. Sukharnikov. – Kazan : Kazan State Energy University, 2019. – 180 p.*

O. V. Kuvshinova, D. A. Nilidin, S. V. Mednikov, M. A. Vaniev

INFLUENCE OF COPPER PARTICLES AND CARBON NANOTUBES ON THE THERMAL AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF EPOXY RESIN ADHESIVE COMPOSITIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of copper particles, aerosil, and multi-walled carbon nanotubes on the thermal and electrical conductive properties of amine-cured adhesive compositions based on ED-20 epoxide resin has been studied. It has been found that the best thermal and electrical conductive properties are achieved with a copper content of more than 130 wt. %. Introduction of 1 wt. % of fine particles of colloidal silicic acid provides the technical result of increasing the coefficient of thermal conductivity by 22 % and reducing electrical resistance by 40 %. It was revealed that the additional modification of the compositions with carbon nanotubes has a positive effect on the electrically conductive properties. Glued metal plates using adhesive compositions are characterized by shear strength in the range of 3,3–3,9 MPa.

Keywords: glue, thermal conductivity, electrical conductivity, epoxy resin, copper particles, carbon nanotubes, colloidal silicic acid