

高热导率聚酰亚胺浸渍漆

张先来 饶保林

(桂林工学院有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,桂林 541004)

文 摘 通过引入无机纳米粉体制备了高热导率聚酰亚胺浸渍漆,研究了聚酰亚胺的化学结构、无机粉体的种类、粒径和用量等因素对浸渍漆贮存稳定性以及固化物性能的影响。均苯四甲酸二酐与 4,4'-二氨基二苯基醚合成的聚酰亚胺具有高的热导率。在联苯型聚酰亚胺中引入 30%~35%、粒径为 100~300 nm 的 Al_2O_3 粉体,固化物的热导率可提高到 0.65~0.80 W/(m·K),其余性能基本保持原有水平。

关键词 聚酰亚胺,浸渍漆,纳米氧化铝,高热导率绝缘材料

Polyimide Impregnating Varnish With High Thermal Conductivity

Zhang Xianlai Rao Baolin

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Polyimide impregnating varnish with high thermal conductivity was prepared by adding inorganic nano-powder to the varnish. The effects of chemical structure of polyimide, variety, diameter and content of inorganic powder on the pot stability of the varnish and the properties of gelled film were discussed in this paper. Polyimide impregnating varnish has good thermal conductivity which synthesized with PMDA and BZD. By introducing 30% - 35% Al_2O_3 nano-powder with granularity of 100 - 300 nm to diphenyl-type polyimide, thermal conductivity of the gelled film achieves 0.65 - 0.80 W/(m·K), while the rest properties retains the same level as the original.

Key words Polyimide, Impregnating varnish, Nano- Al_2O_3 , Thermal conductive electric insulating materials

1 前言

电机绕组由于总有一定的直流电阻存在,工作时致使一部分电能直接转变为热能,导致绕组的温度升高,限制了电机的容量。在电机设计时,虽然可以通过改善电机的散热条件来降低温升,但很多情况下改善散热条件往往导致电机体积和结构质量增加,或使电机结构复杂化;采用耐热性足够高的绝缘材料,提高电机的耐热等级,确保电机运行的可靠性,但由于绝缘材料的耐热性是有限的,从而限制了电机的功率密度(功率/整机总量)。这一技术难题在航空航天用高功率密度电机中显得尤为突出。

电机绕组产生的热量首先要通过绝缘漆才能向铁心以及铁心外部散发,如果能够提高绝缘漆的热导率,降低热传导过程的热阻,在相同散热条件下就可以有效降低电机的温升或提高电机的功率密度,这对

于提高电机制造水平具有重要意义。

聚酰亚胺浸渍漆因具有耐热等级高、电性能优异、耐化学试剂性好等特性,广泛应用于工作温度高于 200℃、工况条件恶劣的特种电机。目前普通聚酰亚胺浸渍漆固化后的热导率大约在 0.36~0.38 W/(m·K)左右,如能进一步提高其固化物的热导率,对提高航空航天电机的功率密度和可靠性具有重要意义。

一般而言,提高绝缘材料的热导率有两种途径^[1]:一是合成具有高度结晶性或取向度的聚合物;二是在聚合物中填充高热导率填料。本文主要探讨了粉体填充型高热导率聚酰亚胺浸渍漆的制备技术。

2 实验

2.1 原料

均苯四甲酸二酐(PMDA),纯度 99.5%(质量分

收稿日期:2008-08-28

基金项目:广西科学基金项目“高热导绝缘浸渍树脂”(桂科基 0832015)

作者简介:张先来,1981年出生,硕士,主要从事聚合物基高热导复合材料的研究。E-mail:lxianlai@163.com

数,下同);联苯二酐(BPDA),纯度 99.5%;二苯基醚四甲酸二酐(ODPA),纯度 99.5%;4,4'-二氨基二苯基醚(DDE),纯度 99.5%;联苯二胺(BZD),纯度 99%;对苯二胺(PDA),纯度 99%;二甲基乙酰胺(DMAc),使用前新近蒸馏一遍,收集沸程 166~168 的馏分;无机纳米粉体。以上材料均为市售工业品。

2.2 性能测试

用日本 JEDL 公司 JEM-2100F 场发射高分辨透射电镜(TEM)对无机纳米粉体进行形貌表征;用美国 Anter 公司 2022 保护热流计法导热仪,按 ASTM E1530-2006 标准测定热导率^[21];用日本岛津公司 AG-201 电子式万能材料试验机测定粘接力。

2.3 浸渍漆的制备工艺

2.3.1 亚胺前驱体的制备

在反应瓶中加入 DMAc,开动搅拌,加入二胺,搅拌至二胺全部溶解。分批缓缓加入二酐,控制反应温度不超过 45℃。二酐加毕后,搅拌 3~5 h,使酰胺酸化反应趋于完全。升至 60~85℃ 降解至物料黏度降为 (150±30) s(4 号黏度杯,23℃) 为止。制备好的聚酰亚胺前驱体密闭贮存,严格防潮,固体含量控制在 (10±0.2)%。

2.3.2 纳米复合浸渍漆的制备

引入 P 前体、无机粉体,高速分散后缓缓减压至 10~20 kPa,保持至无气泡为止。解除真空再次高速

分散、减压,保持至无气泡。如此反复操作 3 次。

3 结果与讨论

3.1 基体树脂的选择

按照宏观热传导的唯象理论,多相复合材料的导热率与连续相的导热率呈倍率关系^[3]。因此,研制填充型高热导率绝缘复合材料,应该尽可能采用导热率比较高的基体树脂作为连续相,从而达到尽可能减小粉体用量,获得优良综合性能的目的。

3.1.1 二酐种类

用 EMDA、BPDA、ODPA 与 DDE 反应分别制备了均苯型、联苯型及醚酐型聚酰亚胺浸渍漆,固化成膜后测定了导热率与温度的关系。结果表明,均苯型聚酰亚胺的导热率略高于联苯型,远高于醚酐型(表 1)。表明大分子结构的刚性与导热率有一定的关系,均苯型聚酰亚胺的亚胺环含量高,分子链接近于棒状,容易发生取向,聚集态结构的规整性较高,有利于按照声子机理进行热传导^[4~5]。

醚酐型聚酰亚胺的主链上多了一个醚键,分子链的柔顺性增强,极性增大,粘接力较大,达 130 N,但导热率较小。均苯型聚酰亚胺浸渍漆的粘接力较小,不宜大量引入无机粉体。联苯型聚酰亚胺的导热率虽然略低于均苯型,但粘接力远高于均苯型,可以通过引入较多的无机粉体来提高导热率,比较适合用作填充型高热导率聚酰亚胺浸渍漆的基体树脂。

表 1 二酐种类的影响

Tab 1 Influences of binary acid anhydride

二酐种类	热导率 /W·(m·K) ⁻¹							粘接力 /N (螺旋线圈法),常态
	50	75	100	150	200	250	300	
EMDA	0.388	0.371	0.367	0.381	0.400	0.365	0.363	55.1
BPDA	0.371	0.363	0.365	0.373	0.377	0.360	0.354	85.3
ODPA	0.289	0.280	0.286	0.308	0.323	0.310	0.303	130.3

3.1.2 二胺种类

采用联苯二酐分别与各种二元胺反应制备了不同结构的聚酰亚胺浸渍漆,结果表明,单独使用对苯

二胺或联苯二胺时,导热率虽然比较高,但漆膜较脆难以成膜、粘接力很小,不适合用作填充型高热导率聚酰亚胺浸渍漆的基体树脂,DDE 仍是首选。

表 2 二胺种类对热导率的影响

Tab 2 Influences of diamine

二胺种类	热导率 /W·(m·K) ⁻¹							粘接力 /N (螺旋线圈法),常态
	50	75	100	150	200	250	300	
DDE	0.371	0.363	0.365	0.373	0.377	0.360	0.354	85.3
BZD	0.401	-	0.364	0.376	0.385	0.337	-	20.0
PDA	0.445	-	0.405	0.405	0.414	0.367	-	33.1

3.2 粉体的选择

3.2.1 粉体种类

作为粉体填充型浸渍漆,首先要有足够长的稳定

性,应用工艺上至少要求静置数十天不能发生沉淀,或稍加晃动沉淀物即能重新均匀分散。其次,在固化过程中粉体不能发生明显的团聚或沉降。这是一个

比较复杂的工艺过程,与粉体的种类、粒径、粒径分布、粉体表面修饰(偶联处理)、分散工艺以及基体树脂种类、黏度等因素有关。

采用联苯型聚酰亚胺作为基体树脂,粉体对漆基的加入量为 30% (质量分数)时,粉体种类及粒径对浸渍漆性能的影响结果见表 3、表 4。

经过偶联处理的纳米 SiO_2 在浸渍漆中分散效果非常好,浸渍漆完全透明,但漆膜固化后失去透明性,粘接力也非常低,表明在固化过程中粉体团聚比较严重。纳米 TiO_2 也有类似的情形,粘接力下降比较多,也不适合用作高热导率聚酰亚胺浸渍漆的填充粉体。

总体来看, Al_2O_3 与聚酰亚胺相容性比较好,尤其是 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 与聚酰亚胺复合后,静置数天后沉淀物渐渐增多,漆膜固化后的透明性、粘接力均低于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$,表明 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中含有的羟基与酰胺基有一定的作用。由于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 本身的热导率低于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$,相同用量下复合材料固化物的热导率也较低。

经偶联处理的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 与普通 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,仅常态粘接力稍高些,300 °C下粘接力及热导率均无明显优势,价格却是普通 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 3倍左右,故主要考虑选用未经偶联处理的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为填充粉体。

表 3 粉体种类对浸渍漆外观的影响

Tab 3 Influences of nanopowder on appearance of varnish

粉体种类	粉体 d_{50} /nm (厂商指标)	无机物含量 /% (质量分数)		浸渍漆外观		漆膜外观
		加入量	实测 (800 °C/2 h)	初配	静置 30 d后	
纯树脂	-	0	0	棕红透亮	棕红透亮	棕色透明
进口亲油 SiO_2	12	25.0	24.4	棕红透亮	棕红透亮	棕黄,不透明
进口亲油 TiO_2	21	13.5	13.2	白灰状少许沉淀	数天后沉淀增加	棕黄透明(微浊)
进口 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	13	30.0	30.0	棕褐色微浊状	无沉淀	棕色透明(微浊)
进口亲油 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	13	30.0	28.0	棕褐色微浊状	无沉淀	棕色透明(微浊)
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	100~300	30.0	29.3	混浊细腻灰黄浆状	沉淀很少且不增多	棕色透明(微浊)
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	400~500	30.0	29.9	混浊灰浆状,有沉淀	数天后沉淀物增多	棕色,半透明
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	50~100	30.0	27.6	微浊灰白细腻浆状	数天后沉淀物增多	棕色,半透明
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	300~400	30.0	28.0	微浊灰白细腻浆状	数天后沉淀物增多	棕色,半透明

表 4 粉体种类对浸渍漆性能的影响

Tab 4 Influences of nanopowder on properties of varnish

粉体种类 ¹⁾	粉体 d_{50} /nm (厂商指标)	黏度 /s (4号杯法, 23 °C)	固含量 (含粉体) /%	粘接力 /N (螺旋线圈法)		热导率 /W · (m · K) ⁻¹			
				常态	300 °C	50 °C	200 °C	300 °C	/g · cm ⁻³
纯树脂	-	231	9.90	85.3	29.7	0.371	0.377	0.328	1.385
进口亲油 SiO_2	12	280	11.7	12.6	-	-	0.423	-	-
进口亲油 TiO_2	21	186	10.4	37.1	-	0.406	-	-	-
进口 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	13	199	12.7	68.4	38.0	0.526	0.486	0.405	1.684
进口亲油 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	13	223	12.9	74.4	36.8	0.513	0.488	0.410	1.661
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	100~300	168	13.2	93.7	42.9	0.653	0.550	0.438	1.704
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	400~500	129	13.0	98.0	36.9	0.681	0.555	0.438	1.699
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	50~100	203	13.2	67.6	35.1	0.456	0.450	0.391	1.597
国产 $-\text{Al}_2\text{O}_3$	300~400	181	13.0	76.2	37.9	0.461	0.455	0.384	1.600

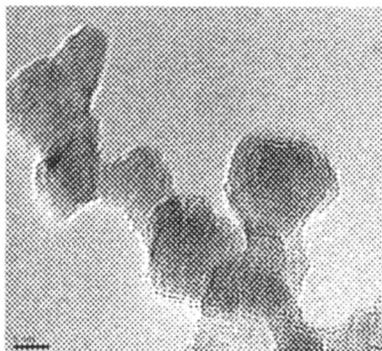
注: 1)其中亲油粉体是指供应厂商已经对粉体做过偶联处理的粉体,其余粉体未做任何偶联处理。

3.2.2 粉体粒径

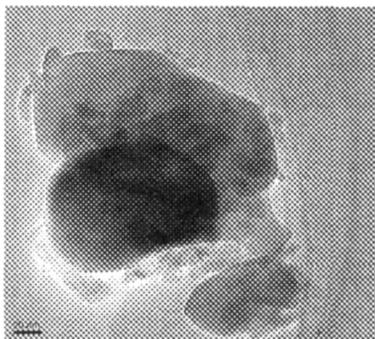
从图 1可见,所用 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的平均粒径与厂商提供的中位粒径 (d_{50})基本相符。用量在 30%时,随粉体粒径增大,热导率、粘接力增大(图 2及表 4)。粒径增大到 400~500 nm后,热导率、粘接力上

升开始变慢,且浸渍漆静置数天后开始有粉体沉淀(表 3)。因此,作为填充型浸渍漆所用的粉体,粒径应该适中,粒径太小了不容易形成导热链^[3],热导率提高较小;粒径太大则较难解决粉体沉降问题。对本产品而言,采用粒径 100~300 nm的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体

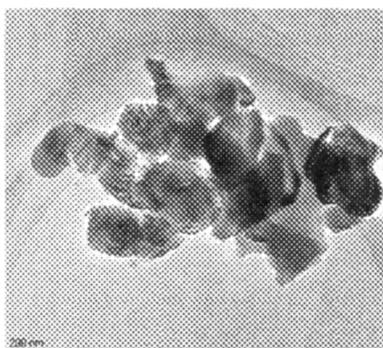
是比较合适的。



(a) 进口 - Al_2O_3 粉体 (13 nm)



(b) 国产 - Al_2O_3 粉体 (100 ~ 300 nm)



(c) 国产 - Al_2O_3 粉体 (400 ~ 500 nm)

图 1 相关粉体的透射电镜

Fig 1 Transmission electron microscope images of related powder

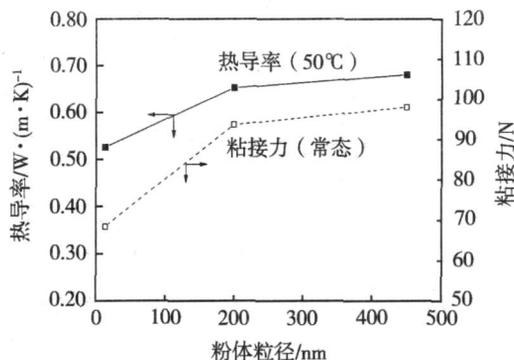


图 2 粉体粒径的影响

Fig 2 Influences of nanopowder content

3.3 粉体用量的影响

采用粒径为 100 ~ 300nm 的国产 Al_2O_3 粉体与联苯型聚酰亚胺浸渍漆复合,随粉体用量增加热导率总是单调增加的(图 3及表 5、表 6),与宏观热传导理论相符^[3]。从提高热导率的角度,引入的无机粉体越多越好,但无机物含量增大到 30%之后,耐热老化性能急剧下降,原因有待进一步研究,初步分析认为是复合界面存在气隙引起的。

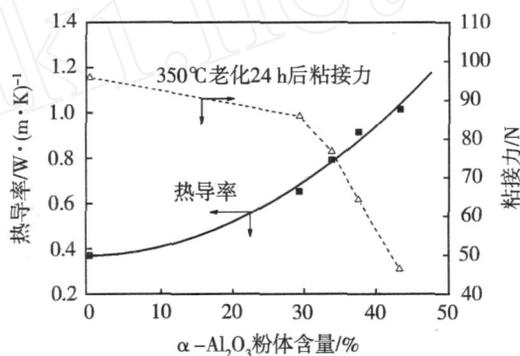


图 3 无机物含量对固化物热导率及老化性能的影响

Fig 3 Effects of nanopowder content on thermal conductivity and aging property of gelled film

表 5 粉体用量的影响

Tab 5 Influences of nanopowder content

漆基中粉体含量 /% (质量分数)		外观		黏度 /s (4号杯法, 23)	固体量 /% (含粉体)
加入量	实测值 (800 /2h)	浸渍漆贮存 30 d后	漆膜		
0	0	棕红透亮	棕红透明	231	9.90
30	29.3	棕黄半透明,基本无沉淀	棕色透明(微浊)	168	13.2
35	33.8	棕黄半透明,基本无沉淀	棕色透明(微浊)	130	13.4
40	37.5	棕黄半透明,基本无沉淀	棕黄半透明状	151	14.3
45	43.3	棕黄半透明,基本无沉淀	棕黄半透明状	138	15.5

表 6 粉体用量对浸渍漆性能的影响

Tab 6 Influences of nanopowder content on properties of varnish

漆基中粉体含量 / %		粘接力 / N (螺旋线圈法)			热导率 / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$						/ $g \cdot cm^{-3}$
加入量	实测值	常态	300	350	常态	50	100	150	200	250	
0	0	85.3	29.7	95.8	0.371	0.355	-	0.377	0.339	1.385	
30	29.3	93.7	42.9	85.8	0.653	0.540	-	0.550	0.459	1.704	
35	33.8	114.7	44.3	76.7	0.793	0.596	0.564	0.571	0.469	1.766	
40	37.5	121.8	44.2	64.3	0.917	0.664	0.610	0.576	0.461	1.814	
45	43.3	126.1	35.5	46.4	1.017	0.756	0.689	0.688	0.548	1.899	

引入 30% ~ 35% 的无机粉体, 常态及 300 下的粘接力均有一定提高, 耐热老化性能仅稍有下降, 50 热导率可由 0.37 $W / (m \cdot K)$ 提高到 0.65 ~ 0.80 $W / (m \cdot K)$, 基本上可以满足一些应用场合的需求。产品在某型号高功率密度电机上进行了应用试验, 采用新研制的高热导率聚酰亚胺浸渍漆对电机绕组进行绝缘处理, 不仅有效降低了电机的温升, 其余性能也全部通过了使用环境条件考核。

4 结论

(1) 只要粉体选择合适, 采用直接掺杂法制备粉体填充型高热导率聚酰亚胺复合浸渍漆在技术上是可行的。

(2) 经偶联处理的纳米 SiO_2 及 TiO_2 虽然能够很好的分散于树脂中, 但固化后粉体重新团聚, 固化物粘接力下降较多。

(3) 采用粒径为 100 ~ 300 nm 的 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体制备的高热导率聚酰亚胺复合浸渍漆可以获得较好

的综合性能: 室温静置 30 d 基本无沉淀, 粉体含量为 30% ~ 35% 时, 粘接力有一定提高, 热导率提高近一倍, 耐热老化性能仅稍有下降, 基本上可以满足使用要求。

参考文献

- 1 李侃社, 王琪. 导热高分子材料研究进展. 功能材料, 2002; 33(2): 136 ~ 141
- 2 张先来, 饶保林. 固体电绝缘材料导热系数的测定方法. 绝缘材料, 2007; 40(5): 60 ~ 62
- 3 邓小艳, 饶保林. 粉体填充聚合物材料的热传导理论. 宇航材料与工艺, 2008; 38(2): 1 ~ 5
- 4 张晓辉. 电工高分子材料导热特性和机理的研究. 西安交通大学博士学位论文, 2002
- 5 张志龙, 吴昊, 景录如. 高导热绝缘复合材料的研究. 舰船电子工程, 2005; 25(6): 36 ~ 40

(编辑 李洪泉)