



(21) 申请号 202410870711.8

(22) 申请日 2024.07.01

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市钱塘区白杨街
道2号大街928号

(72) 发明人 吴谌情 万军民 王秉 彭志勤

(74) 专利代理机构 浙江永航联科专利代理有限
公司 33304

专利代理师 张进

(51) Int. Cl.

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 183/07 (2006.01)

C09J 183/05 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种高导热 $\text{SiO}_2@$ BNNS复合填料的制备方法
及应用

(57) 摘要

本发明涉及无机复合填料的技术领域,公开了一种高导热 $\text{SiO}_2@$ BNNS复合填料的制备方法及应用,按质量份计,包括如下步骤:(1)将3-4份氢氧化钠和4-6份氢氧化钾混合后,向其中逐滴加入50-60份乙醇溶液,并加入1-2份氮化硼,搅拌均匀;(2)将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜中进行水热反应;(3)反应完成后得到BNNS;(4)取BNNS和0.1-0.2份聚乙烯吡咯烷酮溶于16-30份无水乙醇中;(5)取0.4-0.7份氨水和1.3-2.0份正硅酸乙酯混合,并将其与上述溶液混合,干燥后研磨得到复合填料。本发明中复合填料不仅可以改善在基体中的分散性,还能提供大量的反应位点,进而提高导热性。

1. 一种高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,按质量份计,包括如下步骤:

(1) 将3-4份氢氧化钠和4-6份氢氧化钾混合后,向其中逐滴加入50-60份乙醇溶液,并加入1-2份氮化硼,搅拌均匀;

(2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜中进行水热反应;

(3) 反应完成后经离心、干燥、研磨,即得到BNNS;

(4) 取步骤(3)所得的BNNS和0.1-0.2份聚乙烯吡咯烷酮溶于16-30份无水乙醇中,搅拌至混合均匀;

(5) 取0.4-0.7份氨水和1.3-2.0份正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,干燥后研磨得到 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料。

2. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述乙醇溶液的质量浓度为50%。

3. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅拌时间2-3h。

4. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述水热反应的条件为:温度140-160°C,反应时间3-6h。

5. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述离心的条件为:转速5000-6000r/min,单次离心8-10min,离心2-3次。

6. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述无水乙醇的质量浓度不小于99.5%;所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅拌时间2-3h。

7. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,所述氨水的质量浓度为25-28%。

8. 如权利要求1所述高导热 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅拌时间12-24h。

9. 一种如权利要求1-8任一项所述制备方法制得的 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料在有机硅灌封胶中的应用。

10. 如权利要求9所述应用,其特征在于,包括如下步骤:将乙烯基硅油、含氢硅油、 $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料和催化剂混合,室温下固化即可得到有机硅灌封胶, $\text{SiO}_2@\text{BNNS}$ 复合填料的添加量为乙烯基硅油和含氢硅油总质量的5-20%。

一种高导热SiO₂@BNNS复合填料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机复合填料的技术领域,更具体涉及一种高导热SiO₂@BNNS复合填料的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着电气电子设备向高功率密度化、小型轻化和高集成化方向发展,设备单位体积内所产生的热量急剧增加,热量的不断积累及由此产生的升温会加速绝缘电介质的老化失效,极大地降低电气电子设备运行地可靠性和寿命。对电器而言,每超过额定温度2°C,可靠性降低10%。变压器绕组温度每增加6°C,预期寿命缩短一半,因此需要进一步提高电气电子设备的散热性能,然而提高绝缘材料的热导率是增强电气电子设备散热能力的根本途径。常见的导热填料有氮化硼、氮化铝、氮化硅、氧化铝、氧化镁等等,其中氮化硼是一种高热导率的导热填料,结构稳定、高热导率(理论值为1700-2000W/(m·K)),同时保持绝缘特性、低膨胀系数、耐酸碱腐蚀,但氮化硼仅在边缘上存在微量的羟基和氨基,反应位点较少,所以氮化硼与基质材料的亲和力差,因此需要对其表面改性以增强与基体的亲和力并改善其在基体中的分散性。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供了一种高导热SiO₂@BNNS复合填料的制备方法及应用。本发明利用强碱溶液扩大二维材料氮化硼的层间距,并将羟基接在氮化硼的表面;在氮化硼表面引入羟基不仅可以改善氮化硼在基体中的分散性,还能提供大量的反应位点,实现高灵活性、高特异性的化学反应,通过离心机高速分离得到氮化硼纳米片;通过聚乙烯吡咯烷酮对氮化硼纳米片进行表面修饰,再用二氧化硅与氮化硼纳米片形成SiO₂@BNNS复合填料,结合性更好且导热系数更高。将获得的高导热SiO₂@BNNS复合填料添加到有机硅灌封胶中增加其热导率。

[0004] 为了实现上述目的,本发明是通过以下技术方案实现的:

[0005] 一种高导热SiO₂@BNNS复合填料的制备方法,按质量份计,包括如下步骤:

[0006] (1) 将3-4份氢氧化钠和4-6份氢氧化钾混合后,向其中逐滴加入50-60份乙醇溶液,并加入1-2份氮化硼,搅拌均匀;

[0007] (2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜中进行水热反应;

[0008] (3) 反应完成后经离心、干燥、研磨,即得到BNNS;

[0009] (4) 取步骤(3)所得的BNNS和0.1-0.2份聚乙烯吡咯烷酮溶于16-30份无水乙醇中,搅拌至混合均匀;

[0010] (5) 取0.4-0.7份氨水和1.3-2.0份正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0011] 进一步优选的,步骤(1)中,所述乙醇溶液的质量浓度为50%。

[0012] 进一步优选的,步骤(1)中,所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅

拌时间2-3h。

[0013] 进一步优选的,步骤(2)中,所述水热反应的条件为:温度140-160°C,反应时间3-6h。水热反应条件有利氮化硼表面引入羟基,温度过低不利于碱性物质分解,温度过高金属氢氧化物会发生氧化。

[0014] 进一步优选的,步骤(3)中,所述离心的条件为:转速5000-6000r/min,单次离心8-10min,离心2-3次。

[0015] 进一步优选的,步骤(4)中,所述无水乙醇的质量浓度不小于99.5%。

[0016] 进一步优选的,步骤(4)中,所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅拌时间2-3h。

[0017] 进一步优选的,步骤(5)中,所述氨水的质量浓度为25-28%。氨水的作用是催化正硅酸乙酯的水解,在氨水的弱碱性条件下,羟基直接通过亲核攻击与正硅酸乙酯作用,形成一个五配位的过渡态,羟基的进攻使硅原子核带负电,并导致电子云向另一侧的-OR基团偏移,由于羟基与硅原子的键合强于醇基,致使该基团的Si-O键被削弱,最终醇基离开硅原子,完成水解反应。氨水与正硅酸乙酯的质量比为1:3,添加的正硅酸乙酯的量过少,二氧化硅不能完全包覆氮化硼,正硅酸乙酯添加量过多,在氮化硼表面覆盖厚厚一层二氧化硅,复合材料的热导率降低。

[0018] 进一步优选的,步骤(5)中,所述搅拌为:室温下搅拌,转速400-600r/min,持续搅拌时间12-24h。

[0019] 本发明的技术方案之二:一种上述制备方法制得的高导热SiO₂@BNNS复合填料在有机硅灌封胶中的应用。

[0020] 进一步优选的,所述应用包括如下步骤:将乙烯基硅油、含氢硅油、SiO₂@BNNS复合填料和催化剂混合,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,SiO₂@BNNS复合填料的添加量为乙烯基硅油和含氢硅油总质量的5-20%。

[0021] 导热填料大量填充会造成体系粘度上升,严重限制产品的应用领域。制备所得的高导热SiO₂@BNNS复合填料也可用于塑料、导热橡胶、导热塑料、导热硅脂、导热双面胶等不同材料中。

[0022] 相比于现有技术,本发明具有以下优点:(1) 工艺简单、产量高;(2) 实现了BN的表面功能化以减少界面声子散射并降低界面热阻;(3) 实现超薄BNNS的脱层,最佳地利用其极高的面内导热系数;(4) 用于有机硅灌封胶中具有优异的导热性能。

附图说明

[0023] 图1为BN和SiO₂@BNNS的XRD图谱。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明技术内容和效果,但不因此限制本发明。

[0025] 实施例1

[0026] (1) 取3g氢氧化钠和4g氢氧化钾在室温下混合均匀,向其中逐滴加入质量浓度50%乙醇溶液50g,并加入1g氮化硼(BN),搅拌均匀。

[0027] (2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜内胆中进行水热反应,反应条件150°C、5h。

[0028] (3) 将步骤(2)所得的溶液经去离子水高速离心,转速5000r/min,单次离心10min,离心3次,氮化硼被快速剥离形成氮化硼纳米片;之后60°C干燥,研磨,即得到BNNS。

[0029] (4) 将步骤(3)得到的BNNS和0.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于16g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0030] (5) 取0.45g质量浓度为25%的氨水和1.35g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,60°C干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0031] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g原料BN、纯BNNS、SiO₂@BNNS复合填料,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0032] 表1

[0033]	有机硅灌封胶的材料	SS	SS+BN(5wt%)	SS+BNNS(5wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(5wt %)
	导热系数 (W/(m·K))	0.1056	0.3093	0.9063	1.1253
[0034]	导热系数 (W/(m·K))	0.1055	0.3086	0.9098	1.1356
	导热系数 (W/(m·K))	0.1049	0.3075	0.9076	1.1270

[0035] 如图1所示,由于SiO₂是非晶结构,在X-射线衍射下呈现无定形分布,SiO₂(002)晶面在20-30°出现较宽衍射峰,因此与BN相比,SiO₂@BNNS的(002)晶面峰强度降低,而其他特征峰相似,这是由于BN表面包覆的SiO₂,阻碍了BN的聚集。

[0036] 如表1所示,导热填料的填充量均为乙烯基硅油和含氢硅油总量的5%,可以明显看出,导热填料为SiO₂@BNNS的有机硅灌封胶的导热系数最高。

[0037] 实施例2

[0038] (1) 取3g氢氧化钠和4g氢氧化钾在室温下混合均匀,向其中逐滴加入质量浓度为50%乙醇溶液50g,并加入1gBN,搅拌均匀。

[0039] (2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜内胆中进行水热反应,反应条件150°C、5h。

[0040] (3) 将步骤(2)所得的溶液经去离子水高速离心,转速5000r/min,单次离心10min,离心3次,氮化硼被快速剥离形成氮化硼纳米片;之后60°C干燥,研磨,即得到BNNS。

[0041] (4) 将步骤(3)得到的BNNS和0.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于16g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0042] (5) 取0.45g质量浓度为25%的氨水和1.35g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,60°C干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0043] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g、1.1g、1.65g、2.2g的SiO₂@

BNNS复合填料,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0044] 表2

[0045]	有机硅灌封胶的材料	SS+SiO ₂ @BN NS(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BN NS(10 wt %)	SS+SiO ₂ @BN NS(15 wt %)	SS+SiO ₂ @BN NS(20 wt %)
	导热系数 (W/(m·K))	1.1253	1.7863	2.1109	2.5999
[0046]	导热系数 (W/(m·K))	1.1356	1.7896	2.1592	2.5003
	导热系数 (W/(m·K))	1.1270	1.7887	2.1601	2.5989

[0047] 如表2所示,随着导热填料的含量增加,在有机硅灌封胶中形成的导热路径增多,有机硅灌封胶的导热系数逐渐升高。导热填料的填充量不宜过高,这是因为导热填料大量填充会造成体系粘度上升,严重限制产品的应用领域。

[0048] 实施例3

[0049] (1) 取3g氢氧化钠和4g氢氧化钾在室温下混合均匀,向其中逐滴加入质量浓度为50%乙醇溶液50g,并加入1gBN,搅拌均匀。

[0050] (2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜内胆中进行水热反应,分别以反应温度160°C、时间为6h和反应温度200°C、时间为5h进行实验。

[0051] (3) 将步骤(2)所得的溶液经去离子水高速离心,转速5000r/min,单次离心10min,离心3次,氮化硼被快速剥离形成氮化硼纳米片;之后60°C干燥,研磨,即得到BNNS。

[0052] (4) 将步骤(3)得到的BNNS和0.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于16g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0053] (5) 取0.45g质量浓度为25%的氨水和1.35g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,60°C干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0054] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g实施例2和实施例3中的SiO₂@BNNS复合填料,导热填料填充量5%,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0055] 表3

[0056]	有机硅灌封胶的材料	SS+SiO ₂ @BNNS(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(5 wt %)
	水热反应条件	150°C、5h	160°C、6h	200°C、5h
	导热系数	1.1253	1.1109	0.9696

	(W/(m·K))			
[0057]	导热系数 (W/(m·K))	1.1356	1.1158	0.9887
	导热系数 (W/(m·K))	1.1270	1.1096	0.9759

[0058] 水热反应条件有利氮化硼表面引入羟基,温度过低不利于碱性物质分解,如表3所示,温度过高金属氢氧化物会发生氧化,从而会降低导热系数。

[0059] 实施例4

[0060] (1) 取4g氢氧化钠和6g氢氧化钾在室温下混合均匀,向其中逐滴加入质量浓度为50%乙醇溶液50g,并加入1.5gBN,搅拌均匀。

[0061] (2) 将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜内胆中进行水热反应,反应条件150℃、6h。

[0062] (3) 将步骤(2)所得的溶液经去离子水高速离心,转速5000r/min,单次离心10min,离心3次,氮化硼被快速剥离形成氮化硼纳米片;之后60℃干燥,研磨,即得到BNNS。

[0063] (4) 将步骤(3)得到的BNNS和0.15g聚乙烯吡咯烷酮溶于25g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0064] (5) 取0.45g质量浓度为25%的氨水和1.35g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,60℃干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0065] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g、1.1g、1.65g、2.2g的SiO₂@BNNS复合填料,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0066] 表4

有机硅灌封胶的材料	SS+SiO ₂ @BNNS(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(10 wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(15 wt %)	SS+SiO ₂ @BNNS(20 wt %)
[0067] 导热系数 (W/(m·K))	1.1378	1.7952	2.1780	2.6128
导热系数 (W/(m·K))	1.1395	1.7938	2.1695	2.6203

[0068] 导热系数 (W/(m·K))	1.1409	1.7990	2.1677	2.6109
--------------------------	--------	--------	--------	--------

[0069] 如表4所示,随着导热填料的含量增加,在有机硅灌封胶中形成的导热路径增多,有机硅灌封胶的导热系数逐渐升高。并且,实施例4与实施例2相比,适当增加BN的复合比例,将会提高导热系数。

[0070] 对比例1

[0071] (1) 取1gBN和0.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于16g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0072] (2)取0.45g质量浓度为25%的氨水和1.35g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(1)所得溶液混合并充分搅拌,60°C干燥后研磨得到SiO₂@BN复合填料。

[0073] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g、1.1g、1.65g、2.2g的SiO₂@BN复合填料,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0074] 表5

有机硅灌封胶的材料	SS+SiO ₂ @BN(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BN(10 wt %)	SS+SiO ₂ @BN(15 wt %)	SS+SiO ₂ @BN(20 wt %)
导热系数 (W/(m·K))	0.3093	0.7863	1.1105	1.7802
导热系数 (W/(m·K))	0.3086	0.7895	1.1202	1.7745
导热系数 (W/(m·K))	0.3075	0.7886	1.1156	1.7796

[0075] 如表5所示,与实施例2进行对比,在同等添加量下,未经碱液处理得到的SiO₂@BN复合填料制备的有机硅灌封胶的导热系数远远低于SiO₂@BNNS复合填料制备的有机硅灌封胶,说明碱液处理扩大了BN的层间距,提高了热导率。

[0076] 对比例2

[0077] (1)取3g氢氧化钠和4g氢氧化钾在室温下混合均匀,向其中逐滴加入50%乙醇溶液50g,并加入1gBN,搅拌均匀。

[0078] (2)将步骤(1)所得的混合溶液倒入反应釜内胆中进行水热反应,反应条件150°C、5h。

[0079] (3)将步骤(2)所得的溶液经去离子水高速离心,转速5000r/min,单次离心10min,离心3次,氮化硼被快速剥离形成氮化硼纳米片;之后60°C干燥,研磨,即得到BNNS。

[0080] (4)将步骤(3)得到的BNNS和0.1g聚乙烯吡咯烷酮溶于16g无水乙醇中,持续搅拌直至混合均匀。

[0081] (5)取0.9g质量浓度为25%的氨水和2.7g正硅酸乙酯混合,并将其与步骤(4)所得溶液混合并充分搅拌,60°C干燥后研磨得到SiO₂@BNNS复合填料。

[0082] 将10g乙烯基硅油和1g含氢硅油混合,分别加入0.55g、1.1g、1.65g、2.2g对比例2的SiO₂@BNNS复合填料,加入0.01g氯铂酸催化剂,室温下固化即可得到高导热有机硅灌封胶,测试其导热系数,重复3次。

[0083] 表6

[0085]	有机硅灌封胶的材料	SS+SiO ₂ @BNN S(5 wt %)	SS+SiO ₂ @BNN S(10 wt %)	SS+SiO ₂ @BNN S(15 wt %)	SS+SiO ₂ @BNN S(20 wt %)
	导热系数 (W/(m·K))	0.9762	1.4563	1.7856	2.0056
导热系数 (W/(m·K))	0.9564	1.5006	1.5236	2.0042	
导热系数 (W/(m·K))	0.9489	1.4698	1.6589	2.0076	

[0086] 如表6所示,与实施例2进行对比,在同等添加量下,二氧化硅复合比例过大时, SiO₂@BNN复合材料制备的有机硅灌封胶的热导率下降,这是因为正硅酸乙酯添加量过多,在氮化硼表面覆盖厚厚一层二氧化硅,复合材料的热导率降低。

[0087] 本发明的上述实施例仅仅是为说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化和变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

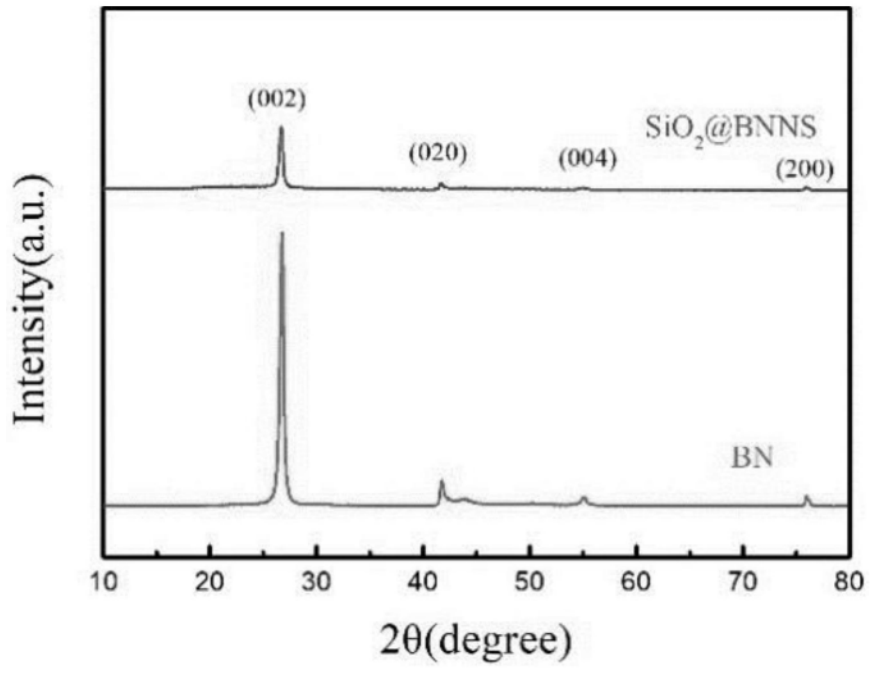


图1