



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110998751 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880052468.1

(22)申请日 2018.07.18

(30)优先权数据

62/534,266 2017.07.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/042577 2018.07.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/018457 EN 2019.01.24

(71)申请人 沙特基础工业全球技术公司

地址 荷兰,贝亨奥普佐姆

(72)发明人 谢玉明 I·N·奥德赫

S·N·艾尔胡赛因

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 张全信

(51)Int.Cl.

H01B 3/30(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

H01F 41/12(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

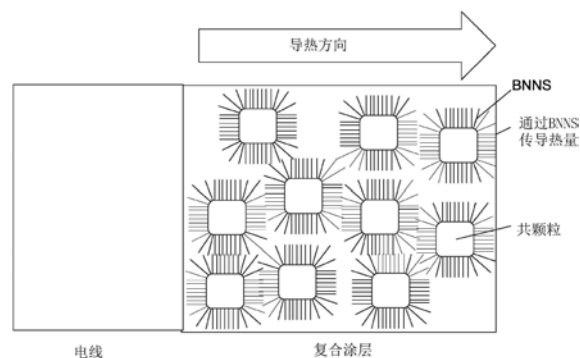
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

用于卷曲电线的导热、电绝缘填料

(57)摘要

填料组合物包括完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材和热固性聚合物基体。将所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材嵌入所述聚合物基体内,并且所述填料组合物:(i)具有大于或等于3W/mK的导热率;(ii)具有大于或等于10kV/mm电击穿电压;(iii)是可浇注的;和(iv)位于电磁线圈的电磁线之间。所述填料组合物也可包括结合至多个共颗粒表面的纳米片材,其可以通过填料提高导热率。聚合物基体可以是聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酮或其组合。



1. 一种填料组合物,其包括:  
完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;和  
热固性聚合物基体,其中所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材嵌入所述聚合物基体内,并且其中所述填料组合物:
  - (i) 具有大于或等于3W/mK的导热率;
  - (ii) 具有大于或等于10kV/mm的电击穿电压;
  - (iii) 是可浇注的;和
  - (iv) 位于电磁线圈的电磁线之间。
2. 根据权利要求1所述的填料组合物,其中按所述填料组合物的体积计,所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的浓度在约1%至约25%的范围内。
3. 根据权利要求1或2所述的填料组合物,其进一步包括多个共颗粒,其中所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的第一边缘结合至所述共颗粒的表面。
4. 根据权利要求3所述的填料组合物,其中所述共颗粒选自BN、B<sub>4</sub>C、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZnO、BeO、金刚石、金属氧化物、氧化钛、石英、陶瓷及其组合。
5. 根据权利要求3所述的填料组合物,其中所述共颗粒是BN。
6. 根据权利要求3所述的填料组合物,其中按所述填料组合物的体积计,所述共颗粒的浓度在约1%至约20%的范围内。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体在高达180°C的温度下是热稳定的。
8. 根据权利要求7所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体是聚酯酰亚胺。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体在高达200°C的温度下是热稳定的。
10. 根据权利要求9所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体是聚酰胺-酰亚胺、聚砜或其组合。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体在高于或等于240°C的温度下是热稳定的。
12. 根据权利要求11所述的填料组合物,其中所述热固性聚合物基体是聚酰亚胺或聚醚酮。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的填料组合物,其中所述填料组合物在固化之前具有在约1至约10,000cP的范围内的粘度。
14. 一种形成填料组合物的方法,其包括:  
形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;  
将第一单体和第二单体组合以形成热固性聚合物基体;  
使得或允许所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材分散在整个所述热固性聚合物基体中,其中所述组合物:
  - (i) 具有大于或等于3W/mK的导热率;
  - (ii) 具有大于或等于10kV/mm的电击穿电压;和
  - (iii) 是可浇注的;并且将所述填料组合物施加在电磁线圈的电磁线之间。

15. 根据权利要求14所述的方法,其进一步包括在形成所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的所述步骤之前,氧化石墨烯或氮化硼粉末的表面以形成表面氧化的石墨烯或氮化硼粉末。

16. 根据权利要求15所述的方法,其进一步包括:

将所述表面氧化的石墨烯或氮化硼粉末添加到所述第一单体和溶剂中;

然后形成所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材,并且对所述纳米片材和所述第一单体进行硅烷处理;和

然后将所述第二单体与所述纳米片材和第一单体组合。

17. 根据权利要求16所述的方法,其进一步包括在将所述第二单体与所述纳米片材和所述第一单体组合的步骤之后添加多个共颗粒,并允许所述纳米片材结合到所述多个共颗粒的表面以形成填料添加剂。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中在对所述纳米片材和所述第一单体进行硅烷处理的所述步骤之前,将所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材剥离。

19. 根据权利要求14至18中任一项所述的方法,其进一步包括在将所述第二单体与所述第一单体组合的步骤之前添加多个共颗粒,并允许所述完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材结合至所述多个共颗粒的表面以形成填料添加剂。

20. 根据权利要求14至19中任一项所述的方法,其进一步包括在所述施加步骤之后允许热固化所述填料组合物。

## 用于卷曲电线的导热、电绝缘填料

### 技术领域

[0001] 导热且电绝缘的材料可用作搪瓷涂覆的电磁线之间的填料材料。填料材料可包括分散在聚合物基体中的纳米片材,该纳米片材是导热且电绝缘的。

### 背景技术

[0002] 电磁线圈包括以卷曲、盘绕或螺旋的多种配置缠绕的电导体,例如电线。电磁线圈可用于例如电动机、电感器、电磁体、变压器和传感线圈的设备中。电流穿过线圈的电线产生磁场,或者相反地,外部时变磁场通过线圈内部在导体内产生电压。导热且电绝缘的聚合材料对于在电磁线圈的电线上形成搪瓷涂层是非常期望的。

[0003] 已经证明通过热传导从电线圈中去除热量使这些设备以更高地输出更有效地运作、或提供更长地使用寿命。由于聚合物的低导热率,常规的涂层材料是典型的内嵌有陶瓷的聚合物复合材料。陶瓷材料,特别是非氧化物,由于其晶体结构和化学键的特性,通常是比聚合物材料更好的热导体。为了提高聚合物的导热率,填料典型的体积分数需要为聚合物的50体积百分数(vol%)或更高。然而,如此高的填料浓度可能会引起问题,例如,随着填料浓度的增加,聚合物涂层的柔韧性严重受损。

[0004] 材料的导热率包括两个部件——电传导和声子传输。作为电介质材料,有机聚合物通过非谐弹性波在连续介质中的传播或称为声子的热量子之间的相互作用来传导热量。从热弹性波引起有限的导热率和能量耗散的主要方法是与声子散射相对应的声子-声子相互作用。除了声子-声子相互作用以外,聚合物系统中有限的晶格骨架会明显提高非谐性,并导致高的声子散射,其缩短了声子能够传送的平均自由程。声子平均自由程的减小从而减小了导热率。结果,一些聚合物具有低的导热率,通常在0.1到约0.5W/mK的范围内,主要是由于聚合物的无规结构造成的。

[0005] 为了提高聚合物的导热率,一种常用的方法是添加导热的陶瓷粉末,通常称为导热填料。陶瓷-聚合物复合材料的导热率通常随陶瓷浓度的增加而非常缓慢地增加。只有当浓度达到约70vol%的渗滤极限时,可出现显著的导热率的提高。与较低的填料浓度相比,在这种情况下下的导热率可以提高几乎50倍,总的导热率可以达10W/mK或更高。除了高导热率之外,聚合物填料复合材料还应具有流动的能力,因此为了更有效的热传导,可以填充磁铁线之间的空间而没有任何空隙。然而,在这样的高陶瓷负载下,聚合物复合材料具有较高的粘度和较慢的流动行为,因此,将它们用作电磁线的封装通常是不切实际或不可能的。

[0006] 除了高导热率和柔韧性之外,密封剂也应当具有低导电率;因此,限制通过密封剂的电子传递并增加线圈的电输出。在另一种方法中,已经使用了更高导热性的石墨烯或石墨。石墨烯或石墨的导热率可以提高到25W/mK,同时保持聚合物复合材料相当柔韧。然而,由于石墨烯或石墨中高的电子迁移率,其电导率太高而不能用作电磁线的电绝缘封装。

[0007] 其他导热填料也已被用来增加用于电线的密封剂的导热率。然而,这些其他填料也具有增加的导电率、降低的柔韧性或昂贵的缺点。因此,需要增加远离电磁线的导热率,同时降低导电率。

[0008] 可以在搪瓷涂覆的电磁线之间添加填料。填料可以填充涂覆的电线之间的空隙或空间。如上所述,这种填料可以提高导热率和降低导电率——特别是对于用劣质涂层涂覆的电线。

[0009] 通过本公开内容的方面解决了这些和其他缺点。

### 发明内容

[0010] 本公开内容的方面涉及填料组合物,其包括:完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;和热固性聚合物基体。将完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材嵌入聚合物基体中,并且该填料组合物:(i)具有大于或等于 $3\text{W/mK}$ 的导热率;(ii)具有大于或等于 $10\text{kV/mm}$ 的电击穿电压;(iii)是可浇注的;(iv)位于电磁线圈的电磁线之间。

[0011] 本公开内容的方面进一步涉及形成填料组合物的方法,该方法包括:形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;将第一单体和第二单体组合以形成热固性聚合物基体;使得或允许完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材分散在整个热固性聚合物基体中;和将填料组合物施加在电磁线圈的电磁线之间。该组合物:(i)具有大于或等于 $3\text{W/mK}$ 的导热率;(ii)具有大于或等于 $10\text{kV/mm}$ 的电击穿电压;(iii)是可浇注的。

### 附图说明

[0012] 在不一定按比例绘制的附图中,在不同的视图中相同的数字可以描述相似的部件。具有不同字母后缀的相同数字可以表示相似部件的不同实例。通常附图通过示例的方式而非限制性的方式图解了本文件中讨论的各个实施方式。

[0013] 图1是以瓦特每米开尔文( $\text{W/mK}$ )为单位的导热率与以体积百分比( $\text{vol}\%$ )为单位的氮化硼填料体积分数的图。

[0014] 图2是根据某些方面的陶瓷涂覆的石墨烯纳米片材的示意图。

[0015] 图3是根据某些方面的围绕共颗粒的石墨烯纳米片材的示意图。

[0016] 图4是根据某些方面的用于电磁线之间的填料的复合涂层的示意图。

### 具体实施方式

[0017] 已经发现可以用分散在导热聚合物基体内的纳米片材形成导热且电绝缘的填料组合物。该组合物可用作搪瓷涂覆的电磁线之间的填料。纳米片材的浓度可以小于其他组合物,同时仍提供期望的导热率、电绝缘性和柔韧性。

[0018] 应理解,关于该组合物的优选方面的讨论旨在应用于所有的组合物和方法方面。

[0019] 根据某些方面,组合物包括:完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;和热固性聚合物基体,其中完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材嵌入聚合物基体内,并且其中该组合物:(i)具有大于或等于 $3\text{W/mK}$ 的导热率;(ii)具有大于或等于 $10\text{kV/mm}$ 的电击穿电压;和(iii)是可浇注的。

[0020] 根据某些其他方面,形成组合物的方法包括:形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;将第一单体和第二单体组合以形成热固性聚合物基体;使得或允许完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材分散在整个热固性聚合物基体中,其中该组合物:(i)具有大于或等于 $3\text{W/mK}$ 的导热率;(ii)具有大于或等于 $10\text{kV/mm}$ 的电击穿电压;和(iii)是可

浇注的。

[0021] 组合物可以用作填料以填充线圈的电磁线之间的空隙或空间。线圈可以用于例如电动机、电感器、电磁体、变压器和传感线圈。电流可以穿过电线。这种电线的典型电流可以是 $3\text{amp}/\text{mm}^2$ 电线横截面面积或更大。电线可以是未涂覆的或涂覆有例如搪瓷涂层。填料组合物可以填充线圈的绕线之间的空隙或空间。

[0022] 组合物包括完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材 (BNNS)。与可以是几层厚的非剥离型纳米片材相比,该纳米片材可以被剥离以形成单层的纳米片材。从图1中可以看出,与双层或多层纳米片材相比,在相同浓度下,258单层BNNS提供了最高的导热率。根据某些其他方面,纳米片材提供了至少3瓦每米开尔文 (W/mK) 的导热率。因此,可以选择纳米片材的浓度以提供大于或等于 $3\text{W}/\text{mK}$ 的导热率。也可以选择纳米片材的浓度来为填料组合物提供期望量的柔韧性。根据某些方面,按组合物的体积计,纳米片材的浓度在约1%至约25%的范围内。

[0023] 该方法包括形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材。该方法可以进一步包括剥离纳米片材。如本文所用,“剥离的纳米片材”是指片材形式(即,相对于其长度和宽度较薄的扁平制品)的石墨烯或氮化硼,其长度和宽度尺寸在约10至约几千纳米 (nm) 的范围内,高度在约1至约50nm的范围内以及单层(即,单个片材)。可以通过本领域技术人员已知的任何合适的方法形成剥离的纳米片材。形成剥离的纳米片材的说明性实例可包括将石墨烯或氮化硼粉末分散在极性有机溶剂中,例如N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲基亚砜 (DMSO)、异丙醇等。然后将浆液泵送通过湿式气流粉碎机 (wet jet mill) 进行剥离。可以在足够的压力(例如,每平方英寸 (psi) 高达36,000磅力) 下对浆液加压,并且然后将其释放到单个喷嘴室中以形成剥离的纳米片材。应当理解,不是所有的石墨烯或氮化硼粉末都可以形成剥离的纳米片材。因此,可以根据需要多次循环浆液以达到期望的转化率。根据某些方面,期望的转化率为至少30%,更优选地为至少50%或更高。剥离的纳米片材可以通过例如,在约5,000至约10,000的范围内的每分钟转数 (rpm) 和在约30分钟至约2小时的范围内的时间内离心与极性有机溶剂分离。

[0024] 该方法可以包括在剥离纳米片材的步骤之前完全或部分氧化石墨粉末、氮化硼 (BN) 粉末、石墨烯纳米片材或BNNS的表面。例如,通过将具有约0.1至约10微米 ( $\mu\text{m}$ ) 的粒径的粉末与过氧化氢溶液混合可以氧化粉末,这是用于在粉末表面上形成羟基基团的已知方法。在搅拌持续期望的时间段后,优选地在室温下,将浆液过滤并在真空下用水洗涤。可以在约 $120^\circ\text{C}$ 下在真空烘箱中将粉末干燥一段时间,并且然后任选地剥离。

[0025] 如图2所示,石墨烯片材可以被完全氧化以形成氧化石墨烯纳米片材。可以通过Hummers法或改良的Hummers法将石墨烯片材完全氧化,其包括将石墨和 $\text{NaNO}_3$ 以及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合物在冰浴 ( $0-5^\circ\text{C}$ ) 中搅拌半小时。然后可在2小时内添加 $\text{KMnO}_4$ 。逐渐添加水并将温度升至 $90^\circ\text{C}$ ,然后添加150毫升1%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。用0.1M HCl和去离子水洗涤材料,并在干燥后收集。

[0026] 如图3所示,石墨烯片材可以被部分氧化以产生边缘氧化的石墨烯纳米片材。通过在 $60^\circ\text{C}$ 下以1:1的比例在50%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中添加0.015M的 $\text{KMnO}_4$ ,可以部分地边缘氧化石墨烯片材。可以将完全剥离的石墨烯片材浸入到溶液中,持续不同的时间。在部分氧化后,可以通过离心收集石墨烯片材,接着用去离子水洗涤。

[0027] 方法可进一步包括在完全或部分氧化纳米片材的步骤之前或之后添加稳定剂。如果纳米片材被剥离,则可以在剥离步骤期间添加稳定剂。稳定剂可以帮助保持单层纳米片材的分离和悬浮,而不会重新组合成多层堆叠的片材。根据某些方面,稳定剂是联胺。适合的稳定剂的实例包括但不限于4,4'-亚甲基二苯胺和亚甲基二苯基二异氰酸酯。稳定剂可以与完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的表面或边缘上的官能团发生化学反应并形成键,以便将纳米片材分离并分散在溶液中。联胺稳定剂也可以是用于形成聚合物基体的第一单体。稳定剂也可以有助于在纳米片材的边缘之间形成桥。例如,如图4所示,这些桥可以有助于增加远离电线热传递。

[0028] 聚合物是由通常通过共价化学键连接的重复单元组成的大分子。聚合物由单体形成。在聚合物形成期间,一些化学基团可能从每个单体上丢失。并入聚合物的单体部分被称为重复单元或单体残基。聚合物的骨架是单体残基之间的连续连接。聚合物也可包含在沿着骨架的不同位置处连接到骨架的官能团。聚合物的命名通常基于构成聚合物的单体残基的类型。由一种类型的单体残基形成的聚合物称为均聚物。共聚物是由两种或更多种不同类型的单体残基形成的。聚合物的重复单元的数目被称为聚合物的链长。聚合物的重复单元的数目可在约11至大于10,000的范围内。在共聚物中,来自每个单体残基的重复单元可以以多种方式沿聚合物链排列。例如,重复单元可以是无规的、交替的、周期性的或嵌段的。可以调节聚合反应的条件以帮助控制聚合物的重复单元的平均数(平均链长)。

[0029] 聚合物具有与聚合物的平均链长直接相关的平均分子量。聚合物的平均分子量影响聚合物的一些物理特性,例如其溶解度和分散性。对于共聚物,每种单体将重复一定的次数(重复单元的数目)。共聚物的平均分子量( $M_w$ )可以如下表示:

$$[0030] \quad M_w = \sum w_x M_x$$

[0031] 其中 $w_x$ 是重量为 $M_x$ 的分子的重量分数。

[0032] 在聚合物基体的聚合期间,纳米片材的平面可以平行对齐于电磁线的纵轴。然而,这种平行对齐减少了在远离电线方向上通过填料组合物的热流。因此,填料组合物可以进一步包括多个共颗粒。

[0033] 如图2所示,共颗粒可以是结合到完全氧化的石墨烯(或氮化硼)纳米片材表面的纳米粉末。可以表面改性共颗粒以便与纳米片材表面上的化学基团结合。表面改性可通过胺基的吸附或来自联胺稳定剂/第一单体的APTS(氨丙基三乙氧基硅烷)的表面结合进行。氧化的石墨烯、氧化石墨烯或氮化硼纳米片材可以通过羧酸和表面胺基团之间的酰胺化反应涂覆胺化的AlN粉末。涂覆有纳米片材的共颗粒可提供降低的导电率,并且也有助于提高通过聚合物基体的导热率。

[0034] 如图3和图4所示,将部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的第一边缘结合到共颗粒的表面。纳米片材不需要与共颗粒的表面化学结合,但优选地形成键并附着在共颗粒的表面。涂覆纳米片材的共颗粒可以在纳米片材之间形成桥,其可以在远离电线的方向上增加热传导。

[0035] 共颗粒可以选自BN、 $B_4C$ 、AlN、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、MgO、SiC、 $Si_3N_4$ 、ZnO、BeO、金刚石、金属氧化物、氧化钛、石英、陶瓷及其组合。根据某些方面,共颗粒是氮化硼粉末或氮化铝粉末。因为氮化铝可容易地与水反应,所以氮化铝粉末不能用于具有高水分含量的区域的应用。

[0036] 共颗粒可以是具有多种几何形状的三维颗粒,包括但不限于球形、立方体、六角

形、三角形或其组合。共颗粒也可以具有在约0.1 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ 的范围内的平均横截面粒径。根据某些方面,按组合物的体积计,共颗粒的浓度在约1%至约20%的范围内。

[0037] 该方法可以进一步包括在分散的完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材和共颗粒上进行硅烷处理。硅烷处理可以使纳米片材和共颗粒的边缘官能化,其中边缘和表面是氨基处理的。硅烷处理可以有助于纳米片材结合至共颗粒的表面。示意性的硅烷处理可包括在流动的氮气保护下,将分散在极性有机溶剂中的剥离的氮化硼纳米片材(BNNS)与氨丙基三乙氧基硅烷(APS)组合,因此BNNS边缘是氨基处理的。可以在装配回流冷凝器和磁力搅拌棒的三颈烧瓶中搅拌溶液。可以将搅拌溶液加热至大约120 $^{\circ}\text{C}$ ,持续4小时。硅烷处理也可以使未附着至共颗粒的剥离的氮化硼纳米片材的其他边缘官能化,用于与聚合物基体的官能团结合。以这种方式,纳米片材通过涂层组合物获得适当的对齐、分散和桥接以提供提高的导热率。

[0038] 填料组合物也包括热固性聚合物基体。根据某些方面,纳米片材和任选的共颗粒分散在整个聚合物基体中。聚合物基体也可以帮助纳米片材和任选的共颗粒在基体内稳定并保持悬浮和分离。聚合物基体可以是导热的。聚合物可以是均聚物或共聚物。第一单体可以选自4,4'-亚甲基二苯胺和亚甲基二苯基二异氰酸酯。第二单体可以选自二羧酸、二羧酸酐、烷基酯和其他二羧酸衍生物。任何聚合物可以包括两种或更多种单体或单体残基、交联剂和/或聚合物上的官能团。适合的官能团和/或交联剂包括但不限于醚、环氧化物、酰胺、酯及其组合。

[0039] 根据某些方面,热固性聚合物在高达180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下是热稳定的。如本文所使用,术语“热稳定的”是指聚合物不会燃烧或降解。根据该方面,热固性聚合物是聚酰亚胺,例如聚酯酰亚胺(PEI)或聚(酯-酰亚胺-醚)。如本文所使用,“聚酰亚胺”是指包括重复的酰亚胺官能团和任选的另外的官能团例如酰胺和/或醚的聚合物。PEI可以通过聚合4,4'-亚甲基二苯胺的第一单体、甲基偏苯三酸酐酯的第二单体和4,4'-双酚的第三单体形成。热塑性聚合物也可以是聚(酯-酰亚胺-醚),并且通过将邻苯二甲酸二甲酯(DMT)和N-(4-甲氧羰基苯基)-4-(甲酯基)-邻苯二甲酰亚胺与乙二醇(EG)和聚丁二醇(PTMG)聚合形成。

[0040] 根据某些其他方面,热固性聚合物在高达200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下是热稳定的。根据该方面,聚合物是聚酰胺-酰亚胺(PAI)、聚砜或其组合。PAI可以通过氯化酰基(acid chloride)途径形成,其中发生芳香族二胺(例如亚甲基二苯胺(MDA))和芳香族二酰氯(aromatic diacid chloride)(例如偏苯三酸酐氯(TMCA)(trimellitic acid chloride)、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯或萘甲酰氯)的缩合。酸酐与二胺的反应产生中间体酰胺酸。氯化酰基(acid chloride)官能团与芳香族胺反应生成作为副产物的酰胺键和盐酸(HCl)。PAI也可以通过二异氰酸酯途径形成,其中二异氰酸酯,例如4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)与偏苯三酸酐(TMA)反应。可以通过将双酚(例如双酚A、双酚或二羟基二苯醚)与含有砜基的二卤化物(例如双(4-氯苯砜)或双(4-氯苯基)砜)缩合形成聚砜,其通过消除氯化钠形成聚醚。

[0041] 根据某些其他方面,热固性聚合物在大于或等于240 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下是热稳定的。根据该方面,聚合物是聚酰亚胺(PI)或聚醚酮。PI可通过聚合二酐(比如均苯四甲酸二酐、苯醌四羧酸二酐、双酚A二酐、萘基二酐或联苯二酐)的第一单体与二胺(比如4,4'-二氨基二苯醚(“DAPE”)、间苯二胺(“MDA”)和3,3'-二氨基二苯甲烷)的第二单体形成。PI也可通过聚合

二酐与二异氰酸酯(例如4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI))的第二单体形成。聚醚酮可通过双酚盐(例如4,4'-二氟二苯甲酮)与对苯二酚的二钠盐的双烷基化通过逐步聚合作用形成。聚合作用可以在适合的极性非质子溶剂例如二苯砜中进行。

[0042] 该方法包括将第一单体和第二单体(以及任选地任何其他单体)组合以形成热固性聚合物。如上讨论,可以在形成纳米片材之前、期间或之后将第一单体与石墨烯或氮化硼粉末和溶剂结合。可以在形成纳米片材或剥离纳米片材之后,例如,在硅烷处理之后、或在纳米片材与共颗粒表面结合期间或之后,将第二单体(以及任何其他单体)与第一单体结合。单体通过原位聚合形成聚合物;因此,维持完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材或纳米片材/共颗粒的分离和分散。可以控制聚合反应以提供具有期望的分子量的聚合物。聚合物的分子量可以在约10,000至约100,000的范围内。聚合物可以包括线性或分支单元,并且以无规、交替、周期性或嵌段的构型排列。此外,可以选择单体的比例以提供所得聚合物的期望的热稳定性。

[0043] 填料组合物具有大于或等于3W/mK的导热率。根据某些方面,聚合物具有足够高的电击穿电压,以防止聚合物在电流流过电线的尖峰期间燃烧或降解。选择的单体和聚合物的其他特性,例如分子量,可以被选择以便聚合物具有足够的电击穿电压。根据某些其他方面,填料组合物还具有大于或等于20千伏每毫米(kV/mm)的电击穿电压。当电流穿过电磁线和/或电线的涂层时,电线或被涂覆的电线与聚合物基体之间会发生电压差。因此,聚合物基体应当能够承受电压差而不会燃烧或降解。聚合物基体可以是电绝缘的(即,具有小于或等于10kV/mm的导电率),以便抑制或防止电子通过聚合物的运动。聚合物的导电率和电击穿电压成负相关——导电性越低,击穿电压就越高。

[0044] 填料组合物是可浇注的。如本文所使用,术语“可浇注的”是指组合物具有的粘度小于或等于足够的粘度,该足够的粘度使得该组合物可以在热固化或固化之前从容器中倒出。粘度是流体流动阻力的量度,定义为剪切应力与剪切速率之比。粘度可以以(力\*时间)/面积为单位表示。例如,粘度可以以达因\*s/cm<sup>2</sup>(通常称为泊(P))为单位表示,或以帕斯卡/秒(Pa/s)为单位表示。根据某些方面,填料组合物在固化之前具有在约1厘泊(cP)至约10,000cP的范围内的粘度。

[0045] 填料组合物可进一步包括选自以下的添加剂:主要抗氧化剂、次要抗氧化剂、除酸剂或中和剂、UV吸收剂/稳定剂、抗粘连剂、助滑剂、抗静电剂、防雾剂、成核剂、偶联剂、交联剂、受控裂化剂(controlled-cracking agents)、阻燃剂、润滑剂及其组合。

[0046] 该方法可进一步包括在电磁线圈的电磁线之间施加填料组合物。因此,填料组合物围绕电磁线圈的绕线和/或位于电磁线圈的绕线之间。填料组合物可以仅位于绕线之间或位于电线之间和电线顶部。根据某些方面,可以将预形成的填料组合物与电线共挤压以在电线上形成覆层。根据某些其他方面,根据反应性挤压方法可以将液相单体或低聚物与共颗粒在电线上共挤压以形成涂层。

[0047] 热固性聚合物可以随时间和温度固化和硬化。该方法可进一步包括在施加步骤之后使得或允许填料组合物热固化。可以选择固化的时间和温度用于选择用于热塑性聚合物基体的具体聚合物。

[0048] 以下是用于制备完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材和共颗粒的示意性方法。应当理解,尽管以下实施例涉及氮化硼,但也可使用石墨烯代替。以下实施例不是生

产填料组合物的唯一方法,并且无意于限制多个方面的范围。

[0049] 剥离的氮化硼纳米片材(BNNS)的形成可以如下产生:

[0050] (A) 氧化的氮化硼粉末(BN)硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0051] (B) 氧化的BN,其剥离后硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0052] (C) 接收的BN粉末,在剥离后氧化、硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0053] (D) 氧化的BN,硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末;

[0054] (E) 氧化的BN,在剥离后硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末;和

[0055] (F) 未经处理的BN,在剥离后氧化、硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末。

[0056] 形成共颗粒和BBNS以形成三维填料添加剂可以如下产生:

[0057] (A) BN氧化+硅烷化,在不存在第一单体(例如联胺)的情况下剥离、离心,BN粉末氧化+硅烷化,与第二单体结合;

[0058] (B) BN氧化+硅烷化,在没有第一单体的情况下剥离、不离心,第二单体与未剥离的BN粉末结合;

[0059] (C) 氧化的BN硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0060] (D) 氧化的BN,其剥离后硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0061] (E) 未经处理的BN,在剥离后氧化、硅烷化——通过离心去除未部分剥离的BN粉末;

[0062] (F) 氧化的BN硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末;

[0063] (G) 氧化的BN,在剥离后硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末;和

[0064] (H) 未经处理的BN,在剥离后氧化、硅烷化——没有去除未部分剥离的BN粉末,产生混合的BNNS加BN粉末。

[0065] 因此,本公开内容非常适合于获得所提及的目的和优点以及其中固有的目的和优点。上面公开的具体方面仅是说明性的,如可以以受益于本文教导的本领域技术人员显而易见的不同但等效的方式来修改和实践本公开内容。此外,除了在下面权利要求书中所描述的以外,不旨在限制本文所示的构造或设计的详细内容。因此,显然的是,以上公开的具体说明性方面可以被改变或修改,并且所有这样的变化都被认为在本公开内容的范围和精神内。

[0066] 如本文所用,词语“包括(comprise)”、“具有(have)”、“包括(include)”及其所有语法变型中的每个均旨在具有开放的、非限制性的含义,其不排除另外的元件或步骤。尽管根据“包括(comprising)”、“包含(containing)”或“包括(including)”多种组分或步骤来描述组合物、系统和方法,但是该组合物、系统和方法也可以“基本上由多种组分和步骤组成”或“由多种组分和步骤组成”。还应该理解,如本文所使用,“第一”、“第二”和“第三”是任意分配的,并且根据具体情况可以仅旨在区分两个或更多个阶段等,且不指示任何顺序。此

外,应理解,仅使用词语“第一”不要求有任何“第二”,并且仅使用词语“第二”不要求有任何“第三”等等。

[0067] 每当公开了具有下限和上限的数值范围时,则具体地公开了落入该范围内的任何数字和任何包括的范围。具体地,本文公开的值的每个范围(“从约a到约b”、或等效地“从大约a到b”、或等效地“从大约a-b”的形式)理解为阐述包含在较宽的值的范围内的每个数字和范围。而且,除非专利权人另外明确和清楚地定义,否则权利要求书中的术语具有其一般、通常的含义。此外,在权利要求书中使用的不定冠词“一(a)”或“一(an)”在本文中定义为表示一个或多于一个其介绍的要素中。如果本说明书和一个或多个专利或可能通过引用并入本文的其他文件中的词语或术语的使用存在任何冲突,则应采用与本说明书一致的定义。

[0068] 本公开内容涵盖的本公开内容的要素的各种组合,例如,来自从属于相同独立权利要求的从属权利要求的要素的组合。

[0069] 公开内容的方面

[0070] 在多个方面,本公开内容涉及并且包括至少以下方面。

[0071] 方面1. 填料组合物,其包括:

[0072] 完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;和

[0073] 热固性聚合物基体,其中完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材嵌入聚合物基体内,并且其中该填料组合物:

[0074] (i) 具有大于或等于3W/mK的导热率;

[0075] (ii) 具有大于或等于10kV/mm的电击穿电压;

[0076] (iii) 是可浇注的;和

[0077] (iv) 位于电磁线圈的电磁线之间。

[0078] 方面2. 根据方面1所述的填料组合物,其中按填料组合物的体积计,完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的浓度在约1%至约25%的范围内。

[0079] 方面3. 根据方面1或2所述的填料组合物,其进一步包括多个共颗粒,其中完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的第一边缘结合至共颗粒的表面。

[0080] 方面4. 根据方面3所述的填料组合物,其中共颗粒选自BN、B<sub>4</sub>C、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZnO、BeO、金刚石、金属氧化物、氧化钛、石英、陶瓷及其组合。

[0081] 方面5. 根据方面3所述的填料组合物,其中共颗粒是BN。

[0082] 方面6. 根据方面3所述的填料组合物,其中按填料组合物的体积计,共颗粒的浓度在约1%至约20%的范围内。

[0083] 方面7. 根据方面1至6中任一项所述的填料组合物,其中热固性聚合物基体在高达180°C的温度下是热稳定的。

[0084] 方面8. 根据方面7所述的填料组合物,其中热固性聚合物基体是聚酯酰亚胺。

[0085] 方面9. 根据方面1至8中任一项所述的填料组合物,其中热固性聚合物基体在高达200°C的温度下是热稳定的。

[0086] 方面10. 根据方面9的填料组合物,其中热固性聚合物基体是聚酰胺-酰亚胺、聚砜或其组合。

[0087] 方面11. 根据方面1至10中任一项所述的填料组合物,其中热固性聚合物基体在高

于或等于240℃的温度下是热稳定的。

[0088] 方面12.根据方面11所述的填料组合物,其中热固性聚合物基体是聚酰亚胺或聚醚酮。

[0089] 方面13.根据方面1至12中任一项所述的填料组合物,其中填料组合物在固化之前具有在约1至约10,000cP的范围内的粘度。

[0090] 方面14.形成填料组合物的方法,其包括:

[0091] 形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材;

[0092] 将第一单体和第二单体组合以形成热固性聚合物基体;

[0093] 使得或允许完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材分散在整个热固性聚合物基体中,其中,该组合物:

[0094] (i) 具有大于或等于3W/mK的导热率;

[0095] (ii) 具有大于或等于10kV/mm电击穿系数;和

[0096] (iii) 可浇注的;并且

[0097] 将填料组合物施加在电磁线圈的电磁线之间。

[0098] 方面15.根据方面14所述的方法,其进一步包括在形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材的步骤之前,氧化石墨烯或氮化硼粉末的表面以形成表面氧化的石墨烯或氮化硼粉末。

[0099] 方面16.根据方面15所述的方法,其进一步包括:

[0100] 将表面氧化的石墨烯或氮化硼粉末添加到第一单体和溶剂中;

[0101] 然后形成完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材,并且对纳米片材和第一单体进行硅烷处理;和

[0102] 然后将第二单体与纳米片材和第一单体组合。

[0103] 方面17.根据方面16所述的方法,其进一步包括在将第二单体与纳米片材和第一单体组合的步骤之后添加多个共颗粒,并允许纳米片材结合到多个共颗粒的表面以形成填料添加剂。

[0104] 方面18.根据方面17所述的方法,其中在对纳米片材和第一单体进行硅烷处理的步骤之前,将完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材剥离。

[0105] 方面19.根据方面14至18中任一项所述的方法,其进一步包括在将第二单体与第一单体组合的步骤之前添加多个共颗粒,并允许完全或部分氧化的石墨烯或氮化硼纳米片材结合到多个共颗粒的表面以形成填料添加剂。

[0106] 方面20.根据方面14至19中任一项所述的方法,其中电磁线被涂覆涂层。

[0107] 方面21.根据方面14至20中任一项所述的方法,其进一步包括在施加步骤之后允许热固化填料组合物。

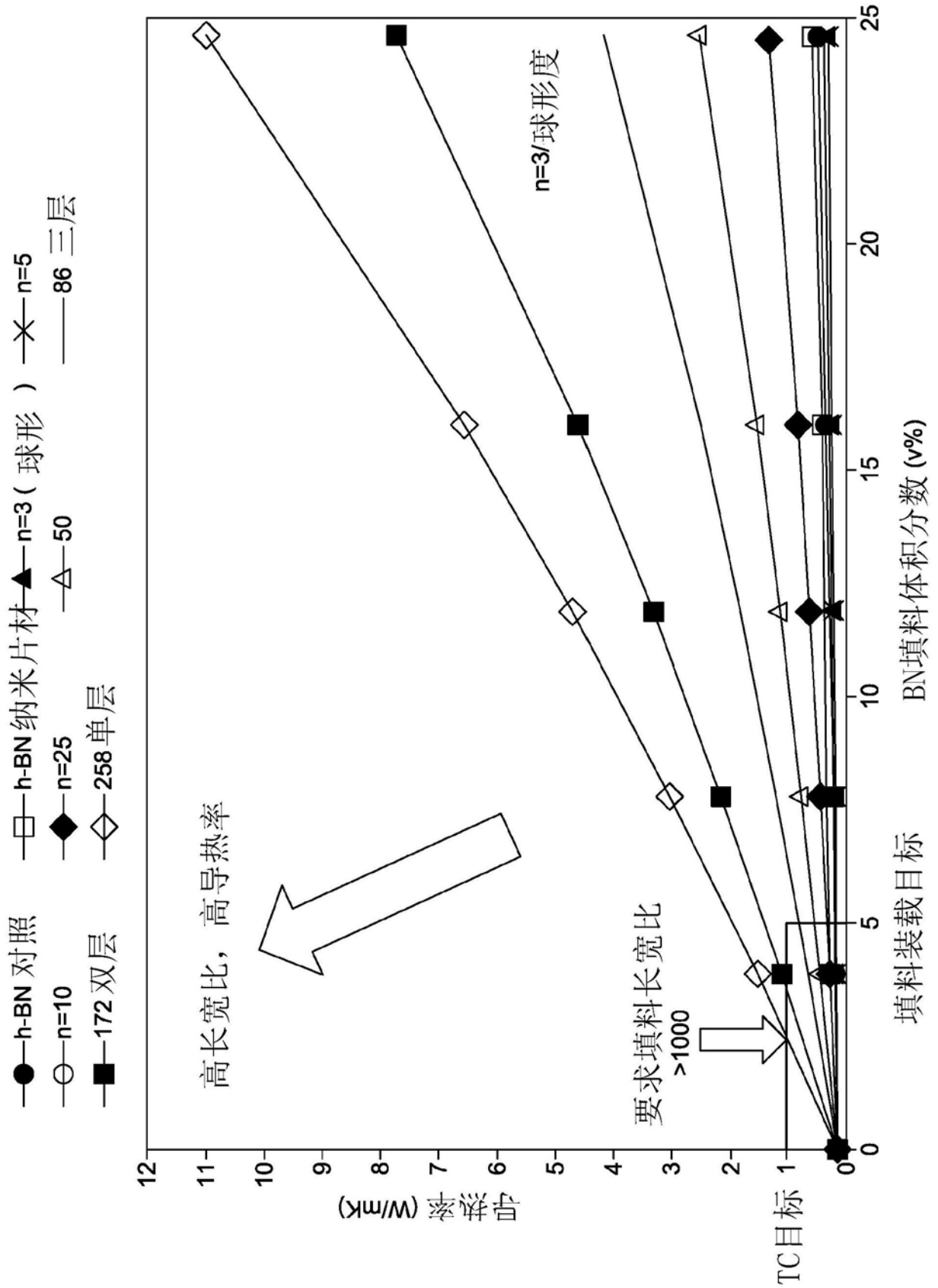


图1

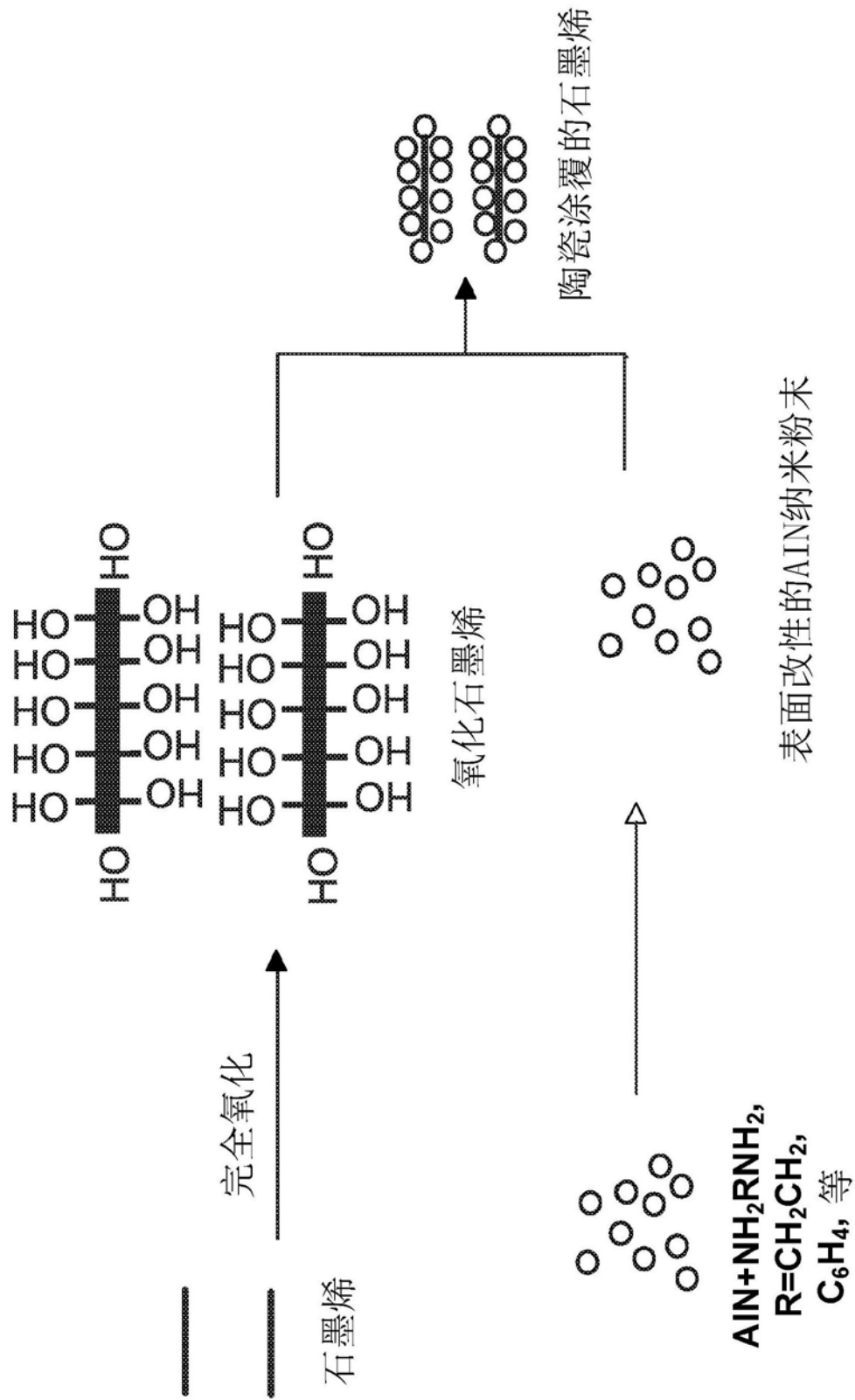


图2

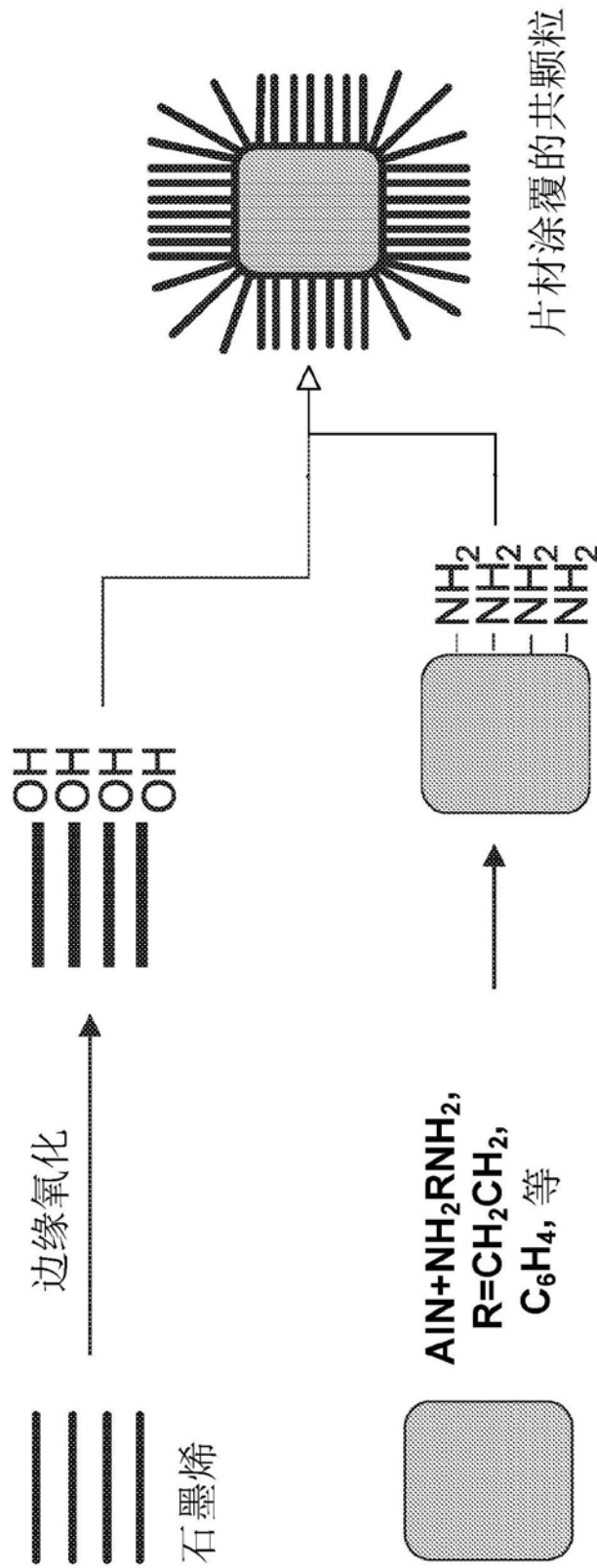


图3

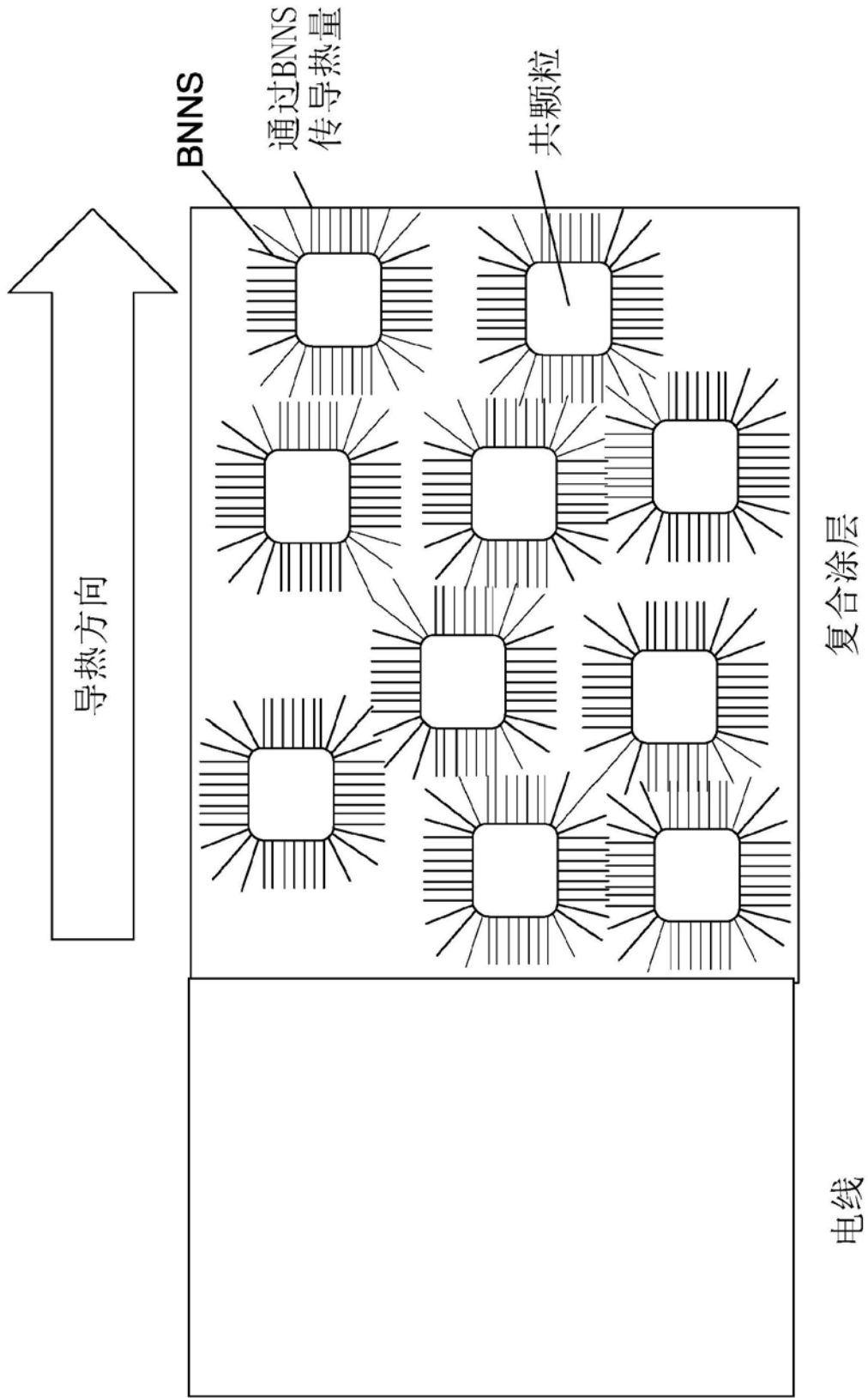


图4