复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第2 期　4 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 2　April　2007

文章编号: 1000-3851(2007)02-0028-05

高温导热绝缘涂料

周文英[1], 齐暑华*[1], 王彩凤[2], 郭　建[2]
(1. 西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710072; 2. 西安向阳航天材料股份有限公司, 西安 710025)

摘　要: 以环氧改性有机硅树脂为基体, 氮化硅、氧化铝混合填料为导热粒子制备了导热绝缘涂料。研究了涂料力学性能、热导率、电绝缘性、热稳定性等性能。结果表明: 在填料质量分数40 %及较佳的氧化铝与氮化硅质量比时, 涂层拉伸强度为8.02 MPa, 断裂延伸率为1.27 %, 附着力达到572.2 N·cm^{-2}, 热导率高达1.25 W·(m·K)$^{-1}$, 介电常数5.7, 体、表电阻率分别为3×10^{13} Ω·cm 与4.3×10^{13} Ω, 可长期在200 ℃下使用。与不使用导热填料的环氧改性有机硅树脂涂层相比具有较高的传热能力。

关键词: 环氧改性有机硅; 热导率; 耐高温; 电绝缘
中图分类号: TB332　　**文献标识码**: A

High temperature and insulating heat conductive coating

ZHOU Wenying[1], QI Shuhua*[1], WANG Caifeng[2], GUO Jian[2]
(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China; 2. Xi an Sunward Aerospace Materials Company, Xi an 710025, China)

Abstract: The thermal conductive coating was obtained with the epoxy modified silicone resin as matrix, and the mixture of silicone nitride and alumina as the heat conductive fillers. Its mechanical properties, thermal conductivity, electrical insulation and thermal stability were studied. The results indicate that at the total 40 % mass fraction of fillers and preferable mass ratio of alumina to silicone nitride, the tensile strength, elongation at break and adhesion of the coating are 8.02 MPa, 1.27 % and 572.2 N·cm^{-2}, respectively; and its thermal conductivity, dielectric constant, volume resistivity and surface resistivity are 1.25 W·(m·K)$^{-1}$, 5.7, 3×10^{13} Ω·cm and 4.3×10^{13} Ω, respectively. In addition, the coating can be used for a long term at about 200 ℃. The results also demonstrate that the coating has higher heat conduction compared with the unfilled epoxy modified silicone resin based coating.

Keywords: epoxy modified silicone resin; thermal conductivity; high temperature resistant; electrical insulation

大多数聚合物基涂层不导热或低导热, 甚至是绝热的(如导弹外热防护涂层)。然而, 在某些散热或热传导场合却需要涂层具有较高导热性能, 如用于暖气换热片表面散热和保护作用的涂层, 因填加铝粉而赋予涂层高热导率。此外, 在电子电气行业使用的导热涂层有时还须具备良好的电绝缘性, 即绝缘导热涂料, 才能满足绝缘场合下的散热。在树脂基体中使用导热绝缘填料可制得导热绝缘涂料, 该涂料不但广泛用于绝缘场合需要传热及散热的部位, 还可应用于非绝缘场合的散热或热传导。国外对导热绝缘涂料研究较多, 大多集中在电气领域使用的导热涂料, 如Leivo[1] 研究了AlN、Al_2O_3、BN混合填充的聚酰胺粉末涂料, 用SEM、激光散射法研究材料形态、聚合物及填料粒子大小, 发现导热填料在聚合物内部的均匀分布使涂层内部结构更密实, 从而导热系数增加; Lu[2] 研究了BN 填充的硅树脂涂层的导热、吸水性及介电性, 发现同别的体系如PU/Al、PU/炭纤维相比, BN/硅树脂体系吸水率最低, 因此, BN/硅树脂是高散热、防潮及电绝缘场合使用的最理想的电气涂层材料。此外, 将金属氧化物粉末与聚四氟乙烯共混烧结, 所制得导热性良好的涂层材料用于金属炊具表面涂层, 该涂层不粘锅, 导热性好[3]。国内高温涂层研究主要集中在绝热、耐烧蚀方面, 对其导热性能关注极少,

收稿日期: 2006-05-17; 收修改稿日期: 2006-07-17
基金项目: 国防基础预研专项资助项目(N4EK0005)
通讯作者: 齐暑华, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能高分子与复合材料　E-mail: wyzhou2004@163.com

故导热绝缘涂层方面的研究很少见报道。耐高温型导热绝缘涂料可作为 H 级绝缘涂料, 广泛用于电器电机、变压器线圈的浸渍、电枢线圈、定子内部的表面覆盖漆等, 还可用于化工设备机车发动机及排气管内壁、各种加热器等的高温涂料。该类涂层在高温下具有良好的导热能力, 对于绝缘场合器件散热很重要。故研究制备高温型导热绝缘涂料具有一定的市场前景。

本文中以两种不同绝缘导热无机粒子(氮化硅和氧化铝)为填料, 以环氧改性有机硅树脂为基体配以其它辅料制得复合型导热绝缘涂层。然后对该涂层的力学性能、导热率、电绝缘性、耐高温性及热传导效果进行了测试及研究。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧改性有机硅树脂: HG-43, 环氧值0.03～0.08, 晨光化工研究院; 固化剂: 聚酰胺(651), 无锡树脂厂; 氮化硅(Si_3N_4): 平均粒径10 μm, 福建施诺瑞有限公司; 氧化铝: 平均粒径2 μm, 大连路明科技公司; 钛酸酯偶联剂(104): 南京翔飞化学公司; 其它涂料助剂均为化学纯, 市售。

1.2 制 样

涂料制备: 在环氧改性有机硅树脂中加入涂料辅料及助剂, 将经钛酸酯偶联剂表面处理过的氮化硅及氧化铝粉末加入混合胶料中, 高速搅拌、分散1～2 h, 调节黏度, 待用。

浇注体制备: 在配置好的涂料中加入固化剂, 混合均匀, 脱泡后缓慢浇铸于拉伸模具中, 待固化后, 开模、修边, 待测试。

涂层制备: 将涂料用刷子刷在厚度为0.6 mm的薄铝片上, 反复涂刷, 控制厚度至规定厚度。

1.3 仪 器

导热系数仪: DRM-Ⅱ型, 西安航天材料公司; 热阻仪: XYYX-2, 自制; 体、表电阻仪: ZC36, 上海第六电表厂; 介电常数: S914, 上海爱仪电子有限公司; 热重分析仪(TGA): Q50, 美国TA仪器公司。

1.4 性能测试

热导率测试参照ASTM D5470; 介电常数参照GB/T 1694-1989; 体、表电阻率测试参照GB/T-1692-1992; 附着力测试参照GB 5210-85; 拉伸性能参照GB 528-82 进行。

2 结果与讨论

导热耐高温涂料的基本要求是涂层力学性能较好、热导率较高(低热阻)、耐高温性好、良好黏接性、良好电绝缘性能。

2.1 涂料配方设计[4]

2.1.1 树脂基体选择

耐高温涂料树脂基体首先考虑耐高温树脂。因为同时考虑到树脂的优良黏接性能、低黏度、良好工艺性能、韧性及价格等性能, 实际可供选择的树脂并不多。如环氧不耐高温; 室温硫化硅橡胶强度低、黏度较大; 改性双马类树脂价格高、黏度高; 有机硅树脂耐高温性优异, 但黏接性差。环氧改性有机硅树脂由环氧树脂和活性基团的有机硅低聚物经化学改性而成, 兼具环氧树脂的优良黏接性能、高强度和有机硅的优异耐高温性, 同时还有优良的电绝缘性能。该树脂外观为黄色均匀液体, 含部分溶剂, 黏度低, 工艺性好, 可以用环氧固化剂进行室温或中温固化, 施工方便, 固化后树脂力学性能好。此外, 该树脂具有耐湿、耐候、耐水、耐盐水、耐油、耐温、防潮、电绝缘、附着力好、耐核辐射以及透波性能等优点。故选择环氧改性有机硅树脂作为该研究的树脂基体。环氧改性有机硅树脂性能见表1。

表1 环氧改性有机硅树脂性能

Table 1 Properties of the epoxy modified silicone resin

Property	Matrix
Tensile strength/MPa	10.21
Tensile modulus/GPa	3.78
Elongation at break/%	21
Thermal conductivity/(W·(m·K)$^{-1}$)	0.16
Decomposition temperature/℃	340～600
Dielectric constant	3.4

固化剂选用原则: 可以室温固化, 固化后树脂韧性好, 黏接强度高。根据此要求, 选择651 作环氧改性有机硅树脂的固化剂。低分子量聚酰胺(651)可以室温固化, 高温使用, 且涂层的附着力和机械强度高, 可以增强漆膜的耐溶剂、耐化学药品及耐温性。

2.1.2 溶剂选择

环氧改性有机硅树脂由有机硅树脂与环氧反应而成, 包含有机硅树脂链段和环氧树脂链段。丙酮

是环氧树脂的优良溶剂，但对有机硅树脂溶解性不好，溶液均匀性差，表面有气泡；二甲苯可以溶解环氧树脂，还是有机硅树脂的优良溶剂。所以，单一丙酮无法很好地溶解环氧改性有机硅树脂。此外，丙酮沸点56 ℃，比蒸发速度为720，挥发性极快，涂层表干和实干时间短，不利于实际施工要求。而二甲苯虽可以作溶剂，但其沸点高(135 ℃)，比蒸发速度为68，涂层的表干和实干时间长，故施工后挥发性差，流挂现象严重而很难获得厚涂层。所以适合的溶剂应当是兼具两种溶剂性能，故本文中将丙酮和二甲苯按照2∶1比例组成混合溶剂，以充分发挥二者优势而获得良好的效果。

2.1.3　导热绝缘填料选择

具有导热电绝缘性能的填料很少，如氮化铝、氮化硅、氧化铝、氧化铍、氧化镁、碳化硅及氧化锌等。氮化铝热导率高，价格昂贵，氧化铍毒性大，虽二者热导率很高，但在实际中很少使用；氮化硅热导率高，价格比氮化铝低，为进一步降低填料成本，选择氧化铝填料作辅助填料，二者都具有耐高温、电绝缘性优良的特色。故本文中使用二者的混合填料，比例由实验确定。

2.2　涂层性能研究

2.2.1　涂层力学性能[4,5]

经表面处理过的氮化硅和氧化铝混合导热填料加入到环氧改性有机硅树脂中能提高树脂的热导率。随填料用量不断加大，热导率逐步上升，力学性能却不断下降。所以，填料的加入量不能过大，否则会严重损害基体的力学性能。本研究中采用40 %(质量分数，下同)的填料，在该用量下涂层的力学性能见表2所示。

表2　导热涂层力学性能

Table 2　Mechanical properties of heat conductive coating

No.	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Elongation at break/ %	Adhesive strength/ ($N \cdot cm^{-2}$)
1	7.89	4.36	1.80	625.1
2	9.21	5.18	1.40	587.5
3	8.47	4.78	0.98	613.8
4	6.84	5.05	1.20	489.6
5	7.68	4.25	1.00	536.4
Average	8.02	4.72	1.27	572.2

从表2可见，与纯树脂浇注体力学性能相比，涂层拉伸强度下降，模量上升，而断裂延伸率急剧降低，由21 %下降到1.27 %。断裂延伸率降低的主要原因是由于加入的无机导热填料使树脂脆性增大所致。使用651固化后涂层的室温附着力达到572.2 $N \cdot cm^{-2}$，证明涂层与基材有良好的黏接性。

2.2.2　热导率

固体内部导热载体分为电子、声子、光子三种。金属晶体因存在大量自由电子其热导率很高。晶体导热是通过排列整体的晶粒热振动来实现的，通常用声子概念来描述。非金属材料中，晶体由于微粒远程有序性比非晶体大得多，故导热性也较好。聚合物因声子自由程很小，故导热率很低。对填充型导热胶黏剂来讲，热导率取决于导热填料和树脂基体与导热填料的共同作用。分散于树脂中的不同形状的导热填料用量较小时，虽均匀分散于树脂中，但若彼此间未能形成接触和相互作用，材料导热性提高不大；当填料用量提高到某一临界值时，填料间形成接触和相互作用，体系内形成了类似网状或链状的结构形态，即形成导热网链，热导率提高很快。

混合导热填料中氮化硅和氧化铝的比例对于涂层的热导率有影响，影响结果如图1所示。从图1可见，并非100 %氮化硅用量时体系的热导率最高，随氧化铝用量增加，体系热导率缓慢增加，10 %用量时热导率达1.20 W/mK，20 %用量时热导率达到最高值，即1.25 W/mK，随后迅速降低。可能原因是氧化铝粒径小，与较大粒径的氮化硅混合使用时，小粒径氧化铝无规分布在大粒径氮化硅粒子间隙，使大粒子之间形成更多的接触点，而传

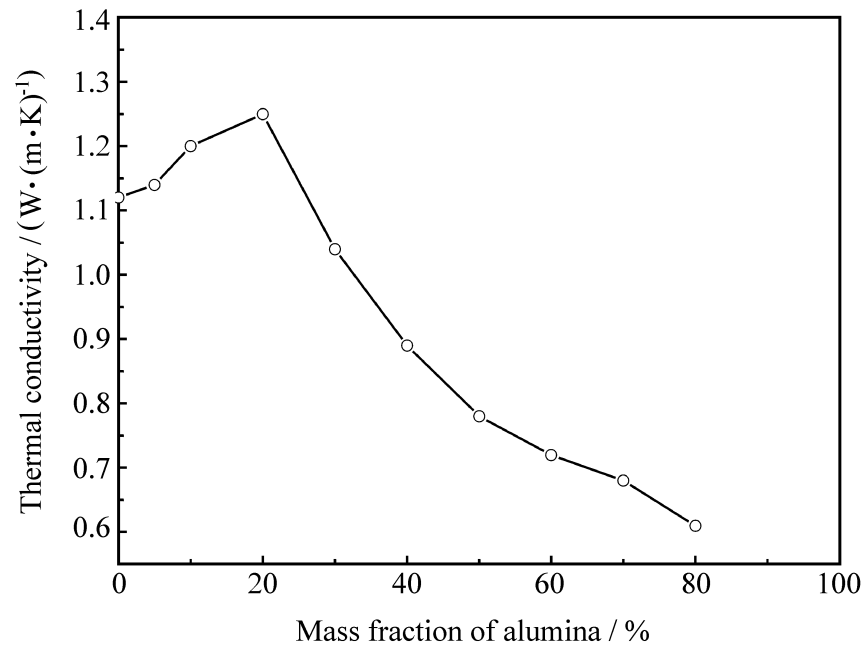

图1　40 %总填料用量下氧化铝质量分数对热导率的影响

Fig.1　Thermal conductivity as a function of mass fraction of alumina of 40 % total fillers

热主要靠导热粒子之间的热传导来完成, 由于大小粒子之间的协同效应而获得更高的热导率。随氧化铝用量进一步增加, 大粒子数量减少, 大粒子氮化硅由于粒径大而比表面积小, 比树脂包裹的程度小, 相互间容易彼此相互接触, 形成导热通路的几率较大, 能形成更多、更厚的导热通路, 粒子间传热的热阻较小[6]; 而小粒子氧化铝因比表面积大而被树脂包裹得很厉害, 粒子间传热的热阻较大, 故从粒子大小角度考虑大粒子对减少热阻有利。另外, 氮化硅热导率比氧化铝大得多, 随氧化铝比例增加, 体系热导率迅速减少。本研究中将氧化铝用量定为总填料用量20 % 左右组成混杂填料, 在此用量下可使体系获得最高热导率, 还可达到降低成本、改善力学性能的目的[7]。

2.2.3 电学性能[8]

上述混杂氮化硅和氧化铝填料用量对涂层介电常数的影响如图2 所示。可见随用量增加涂层介电常数升高, 氮化硅(介电常数8.0) 和氧化铝(介电常数7.0) 的介电常数比树脂的高; 故随其用量增加体系的介电常数也不断增加, 用量为40 % 时介电常数由最初的3.5 升高到5.7, 增加了63 %, 然而, 仍然满足绝缘性能的要求。

将实验测试值与理论模型计算值进行比较, 由图2 发现二者在填料用量范围内测试值基本围绕预测值上下波动, 证明该理论模型能较好地预测体系的介电常数。

理论模型计算按下式进行[7]:

$$e = e_1 + 2fe_1e_2/[2e_1 + (1 - f)e_2] \qquad (1)$$

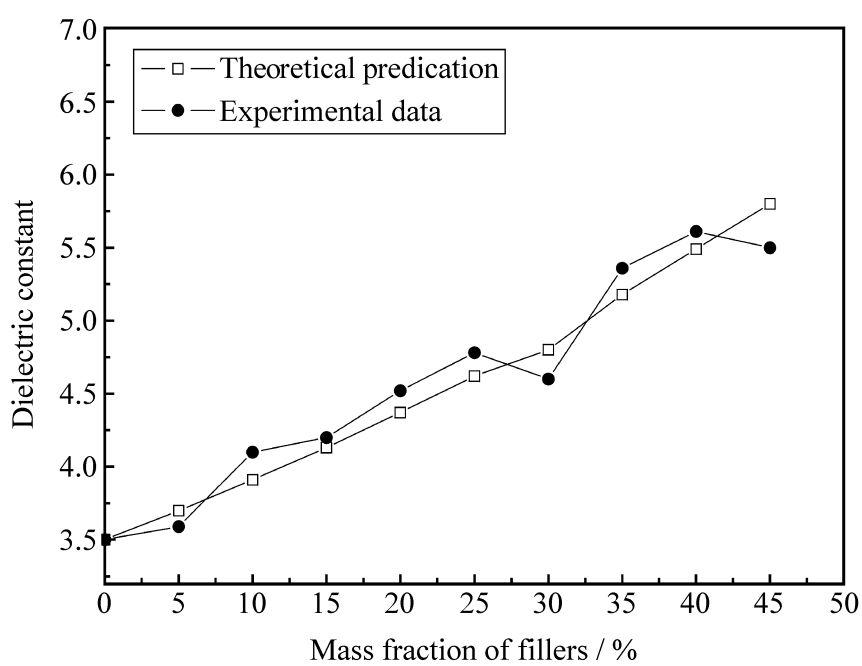

图2 混杂导热填料用量对涂层介电常数的影响

Fig.2 Effect of hybrid fillers volume fraction on dielectric constant of the coating

式中: e、e_1、e_2 分别为复合材料、树脂、无机粒子的介电常数; f 为粒子体积分数。

氮化硅和氧化铝陶瓷均具有很高的体、表电阻, 常用作绝缘场合的散热器件, 将两者的混合粉末加入到环氧改性有机硅树脂中, 对树脂的体、表电阻降低不大。在40 % 用量时, 涂层的体积、表面电阻率分别为3×10^{13} Ω·cm 和4.3×10^{13} Ω。

可见该导热涂层具有很高的体、表电阻率和不太高的介电常数, 可适合在电气绝缘场合下使用。

2.2.4 耐热性研究

在室温到800 ℃范围内采用热失重分析来研究上述导热涂层的热稳定性。复合涂层的热稳定性见图3。可见在250 ℃时涂层热失重仅0.6 %, 300 ℃开始缓慢分解, 450 ℃后急剧分解。该导热涂层可在200 ℃下长期使用, 完全满足电气绝缘场合的H 级耐热要求。这主要源于有机硅树脂的优良耐高温性。此外, 加入耐高温陶瓷粉末, 无机物分子和树脂分子间的相互作用力进一步提高了涂层的热稳定性[9-11]。

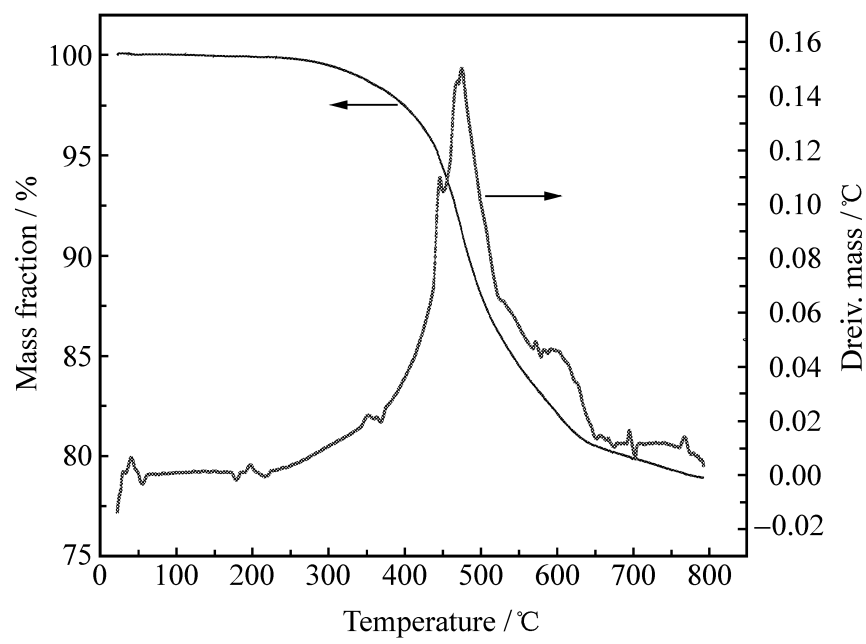

图3 所制备复合涂层的热稳定性

Fig.3 TGA of the developed heat conductive coating

2.2.5 涂层传热性能研究[12]

为研究该导热涂层的实际传热效果, 制备尺寸为40 mm×30 mm×1 mm 的试样, 同时制备未加导热填料的环氧改性有机硅树脂涂层试样作为对比试样。在热阻仪器上分别给两试样在同样时间内施加同等热量, 在一系列不同时间点测试两试样加热面温度, 试验结果如表3 所示。

由表3 可见, 随加热时间延长, 两涂层加热面温度均先上升到一最大值后, 再减小, 最后趋于一稳定值。在300 s 测试时间内, 导热涂层(Coating

表3　制备涂层导热性能

Table 3　Heat conductive property of the thermal conductive coating

Time/s	5	10	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Temperature of coating A/℃	45	60	65	70	72	68	67	63	62	61	60	61
Temperature of coating B/℃	42	55	55	60	62	59	56	52	50	47	45	45

Coating A standing for the coating without heat conductive fillers, while coating B for thermal conductive coating.

B) 的温度始终低于非导热涂层(Coating A) 的温度，二者温差由最初5 s 的3 ℃增加到180～300 s 的10～16 ℃。说明该导热涂层相对于非导热涂层具有较高的热传导能力，可以用作散热涂层使用。

3　结　论

(1) 环氧改性有机硅树脂具有耐高温、高力学性能及电绝缘性良好、工艺性好等特点，加入绝缘导热无机填料可以制备导热绝缘耐高温涂料。

(2) 在40 %总填料用量及氧化铝占总用量的20 %时，涂层获得最大热导率1.25 W·(m·K)$^{-1}$；此用量下拉伸性能及断裂延伸率下降，室温附着力达572.2 N/cm^2；涂层可长期在200 ℃下使用。此外，涂层介电常数5.7，体、表电阻率分别为3 × 10^{13} Ω·cm 及4.3 ×10^{13} Ω，显示出良好的电绝缘性。

(3) 与不加导热填料的同样涂层相比，该导热涂层因内部的低热阻显示出良好的传热能力，适合作为绝缘场合的导热涂层使用。

参考文献:

[1] Leivo E M, Kellberg T H, Kolari M J. Structure and thermal conductivity of flame sprayed polyamide 11 coatings filled with AlN、Al_2O_3 ceramics [C] // ASM Thermal Spray Society, Thermal Spray 2001 New Surfaces for a New Mllennium. Singapore: ASM International, 2001: 327-330.

[2] Lu X, Xu G, Hofstra P G. Moisture-absorption, dielectric relaxation, and thermal conductivity studies of polymer composites [J]. J Polym Sci, 1998, 36(13): 2259-2265.

[3] Ogawa T S. Ceramics-containing fluoropolymer coatings for cooking utensils or heating rolls of copying machines: JP Patent, Kokai Tokyo Koho, 01 236 255 [P]. 1989-06-18.

[4] 郭亚林，梁国正，丘哲明. 一种新型热防护涂料研究[J]. 宇航学报, 2005, 26(5): 635-638.
Guo Yalin, Liang Guozheng, Qiu Zheming. Study on a new thermal protection coating [J]. Journal of Astronautics, 2005, 26(5): 635-638.

[5] Xu Y S, Chung D D, Mroz C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites [J]. Composites Part A, 2001, 32(5): 1749-1757.

[6] Chung D D L. Thermal interface materials [J]. J Mater Eng Perform, 2001, 13(10): 56-59.

[7] 孟军锋，何敏婷. 特种涂料用环氧改性有机硅树脂[J]. 现代涂料与涂装, 2002, 5(5): 12-15.
Meng Junfeng, He Minting. Epoxy modified silicone resin for special coatings [J]. Modern Paint and Finishing, 2002, 5(5): 12-15.

[8] Kananu S K. Dielectric properties of matrix composite materials with high volume concentrations of inclusions [J]. Int J Eng Sci, 2003, 41(5): 1287-1312.

[9] James R G, Yvonne Y V, Steven B. The electrical and thermal conductivity of woven pristine and intercalated graphite fiber-polymer composites [J]. Carbon, 2003, 41(12): 2187-2193.

[10] everin S, Efim L, Jacob I. Thermal resistance and apparent thermal conductivity of thin plasma-sprayed mullite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(11): 3404-3410.

[11] 王震宇，韩恩厚，柯　伟. 可膨胀石墨改性APP/PER/EN防火涂料热降解行为[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 52-59.
Wang Zhenyu, Han Enhou, Ke Wei. Thermal degradation of expandable graphite modified APP/PER/EN flame retardant coating [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 52-59.

[12] artan J, Semmar N, Leborgne C. Thermal properties characterization of conductive thin films and surfaces by pulsed lasers [J]. Applied Surface Science, 2005, 247(1/4): 57-63.