



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460557 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 14

(21) 申请号 200780020447. 3

C08K 9/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 01. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/397, 000 2006. 04. 03 US

EP 1300439 A1, 2003. 04. 09, 说明书第 0005-0037 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 12. 02

US 2005/0245644 A1, 2005. 11. 03, 说明书第 0009-0081 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/000087 2007. 01. 03

US 2005/0274450 A1, 2005. 12. 15, 说明书第 0009 段 -0052 段.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/114874 EN 2007. 10. 11

审查员 姜海燕

(73) 专利权人 西门子能源公司

地址 美国佛罗里达州

(72) 发明人 J·D·B·史密斯 G·斯蒂芬斯

J·W·伍德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006. 01)

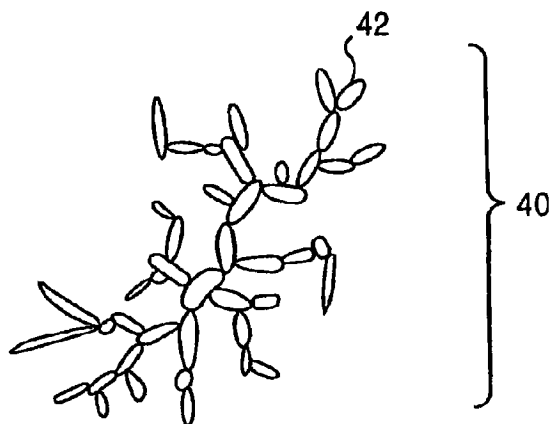
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

HTC 树枝状填料的形成

(57) 摘要

在一个实施方案中, 本发明提供一种在主体树脂基质之内形成 HTC 树枝状填料 40 的方法, 包括向所述主体树脂基质中添加 HTC 种子 42。所述 HTC 种子经过表面官能化, 以基本上不彼此反应。然后所述种子聚集 HTC 构造块 42, 且所述 HTC 构造块同样经过表面官能化以基本上不彼此反应。然后用所述 HTC 种子组装所述 HTC 构造块, 以在所述主体树脂基质之内产生 HTC 树枝状填料 40。



1. 在主体树脂基质之内形成高导热率树枝状填料的方法,包括:

向所述主体树脂基质中添加高导热率种子,其中所述高导热率种子选自硅氧化物、氮化硼、氧化铝、氧化镁、氮化铝和氮化硅,其中所述高导热率种子已进行了表面官能化,以不彼此反应,其中所述表面官能化涉及向所述高导热率种子上移植至少一个官能化的有机基团;

聚集高导热率构造块,其中所述高导热率构造块选自氮化硼、氧化铝和氧化硅,其中所述高导热率构造块已进行了表面官能化以不彼此反应,其中所述表面官能化涉及向所述高导热率构造块上移植至少一个官能化的有机基团;

使所述高导热率种子与所述高导热率构造块反应和相互作用,以在所述主体树脂基质之内产生高导热率树枝状填料,其中所述反应是使所述高导热率构造块的表面官能团与所述高导热率种子的表面官能团反应,其中所述相互作用是所述高导热率构造块与高导热率种子间的颗粒-颗粒物理相互作用,

其中所述高导热率树枝状填料占所述主体树脂基质的 5-40 体积%,

其中构成所述高导热率树枝状填料的高导热率种子与高导热率构造块的体积比为 2 : 1-1 : 4。

2. 权利要求 1 的方法,其中通过将具有所述添加的高导热率种子的所述主体树脂浸渍到含有所述高导热率构造块的多孔介质中,聚集所述高导热率构造块。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述多孔介质为复合材料带。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述多孔介质为天然的有机和无机聚合物纤维基质和织物中的至少一种。

5. 权利要求 1 的方法,其中通过将所述高导热率构造块混合到所述主体树脂基质中来聚集所述高导热率构造块。

6. 权利要求 5 的方法,其中在聚集之后使所述高导热率构造块与所述高导热率种子的反应以慢化学反应继续进行。

7. 权利要求 5 的方法,其中在添加促进剂之后所述高导热率构造块与所述高导热率种子的反应发生并继续进行。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述高导热率种子经过表面官能化以具有平均多于一个表面官能团。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述高导热率构造块经过表面官能化以具有平均多于一个表面官能团。

10. 权利要求 1 的方法,其中至少 5%的所述高导热率种子被移植到所述主体树脂基质。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述高导热率种子在所述高导热率构造块的所述聚集之前被移植到所述主体树脂基质。

12. 在树脂浸渍的多孔介质中形成高导热率树枝状结构的方法,包括:

获得主体树脂;

向所述主体树脂中添加高导热率种子,其中所述高导热率种子选自硅氧化物、氮化硼、氧化铝、氧化镁、氮化铝和氮化硅,其中所述高导热率种子已经进行了表面官能化以不彼此反应,其中所述表面官能化涉及向所述高导热率种子上移植至少一个官能化的有机基团,

且其中至少 5% 的所述高导热率种子被移植到所述主体树脂；

将高导热率构造块插入多孔介质，其中所述高导热率构造块选自氮化硼、氧化铝和氧化硅，其中所述高导热率构造块已经进行了表面官能化以不彼此反应，其中所述表面官能化涉及向所述高导热率构造块上移植至少一个官能化的有机基团；

将所述主体树脂浸渍到所述多孔介质中，其中所述主体树脂从所述多孔介质拾取高导热率构造块；

使所述高导热率构造块与所述高导热率种子反应和相互作用，以在所述主体树脂内产生高导热率树枝状填料，其中所述反应是使所述高导热率构造块的表面官能团与所述高导热率种子的表面官能团反应，其中所述相互作用是所述高导热率构造块与高导热率种子间的颗粒-颗粒物理相互作用；

固化所述主体树脂，

其中所述高导热率树枝状填料占所述主体树脂的 5-40 体积%，

其中构成所述高导热率树枝状填料的高导热率种子与高导热率构造块的体积比为 2 : 1-1 : 4。

13. 权利要求 12 的方法，其中所有所述高导热率种子都与所述高导热率构造块起反应。

14. 权利要求 12 的方法，进一步包括将额外的高导热率构造块直接混合到所述主体树脂中。

15. 权利要求 12 的方法，其中所有所述高导热率种子都被移植到所述主体树脂。

16. 权利要求 12 的方法，其中所述多孔介质为复合材料带。

17. 权利要求 12 的方法，其中所述多孔介质为天然的有机和无机聚合物纤维基质和织物中的至少一种。

HTC 树枝状填料的形成

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本发明是 Smith 等人名为 " HTC Materials Incorporated into Resins " 的美国申请 11/152, 984 的部分延续, 其通过引用并入本发明。

发明领域

[0003] 本发明的领域涉及在树脂基质中形成树枝状结构。

背景技术

[0004] 使用任何形式的电气设备都需要对导体进行电绝缘。随着尺寸的不断缩小和对所有电气和电子系统的流水线化, 产生了对更好更紧凑的绝缘体和绝缘系统的相应需要。

[0005] 各种环氧树脂材料由于其是可以很容易地粘附在表面上的坚固和柔性的电绝缘材料的实用优点, 已被广泛用于电绝缘系统。传统的电绝缘材料如云母薄片和玻璃纤维可利用这些环氧树脂进行表面涂覆和粘结, 以制造具有更高机械强度、耐化学性和电绝缘性能的复合材料。在很多情形下, 环氧树脂已经取代了传统的清漆, 尽管所述材料在某些高压电气设备中仍继续应用。

[0006] 好的电绝缘体, 由于其本身的性质, 往往也是好的绝热体, 而这是不合乎需要的。特别是对于空气冷却的电气设备和零件来说, 绝热特性会降低零件以及设备总体的效率和耐久性。可取的是制造具有最大电绝缘和最小绝热特性的电绝缘系统。

[0007] 电绝缘往往以绝缘带的形式出现, 它们本身具有各种层。为这类绝缘带所共有的是粘结在与纤维层界面处的纸层, 上述两个层往往都用树脂浸渍。一类很受欢迎的绝缘材料是云母带。对云母带的改进包括如美国专利 US6, 103, 882 中所教导的催化云母带。云母带可被缠绕在导体周围以提供极好的电绝缘。图 1 显示了这样一个例子。这里所显示的是一个线圈 13, 包括多匝导体 14, 其在此处所示例子中被组装成电木线圈。线匝绝缘 15 是由纤维状材料例如玻璃或热处理过的玻璃和涤纶制备的。线圈的对地绝缘是通过在电木线圈 14 周围缠绕一或多层复合材料云母带 16 提供的。所述复合材料带可以是与可弯片基 18 结合在一起的小云母薄片的纸或毡, 其中所述可弯片基 18 由例如玻璃纤维布或聚对苯二甲酸乙二醇酯垫或膜构成, 云母层 20 由液体树脂粘合剂粘于其上。通常, 根据电压要求在线圈周围缠绕多层所述复合材料 16。可以向线圈上施加由坚固纤维状材料例如玻璃纤维构成的外带 21 的包裹。

[0008] 通常, 在线圈周围缠绕多层云母带 16, 对于高压线圈通常使用 16 层或 16 层以上。然后将树脂浸入所述带层中。树脂甚至可以独立于所述绝缘带被用作绝缘。不幸的是, 这种数量的绝缘仅进一步加重了散热的复杂性。需要的是导热比习用方法的电绝缘更好但不会牺牲电绝缘性以及包括机械性能和热性能在内的其它性能要素的电绝缘。

[0009] 现有技术还存在其它难点, 其中某些将通过进一步的阅读表现出来。

[0010] 发明概述

[0011] 高导热率 (HTC) 有机 - 无机杂化材料可以由离散的两相有机 - 无机复合材料、由

基于分子合金的有机-无机连续相材料、和由离散的有机-树枝状化合物复合材料形成，~~其中在所述树枝状化合物核-壳结构之内~~所述有机-无机界面是非离散的。可以形成连续相材料结构，其通过保证结构单元的长度规模比担负热传输的声子 (phonon) 分布短或与之相当而增强了声子输送和降低了声子散射，和 / 或如通过提高所述基质的总的结构有序性和 / 或通过有效消除或减少所述复合材料内的界面声子散射而减少了声子散射中心的数目。

[0012] 通过在线性或交联聚合物 (包括热塑性塑料) 和热固性树脂中并入无机、有机或有机-无机杂化的纳米颗粒，可以形成连续的有机-无机杂化物，在所述聚合物和热固性树脂中纳米颗粒尺寸等于或小于所述聚合物或网络链段长度 (一般为 1-50nm 或更大) 的数量级。这些各种类型的纳米颗粒将包含反应性表面，以形成紧密共价连接的杂化型有机-无机均匀材料。对于可以彼此反应或者与基质聚合物或反应性树脂反应形成连续材料的无机-有机树枝状化合物来说，存在类似的要求。对离散和非离散的有机-无机杂化物来说，都可以利用溶胶-凝胶化学来形成连续的分子合金。产生的材料将显示比传统的电绝缘材料更高的热导率，且可在传统的云母-玻璃带构造中用作粘合树脂，当被用作未反应的真空-压力浸渍树脂和用作独立的材料以在旋转和静态发电厂以及在高压 (约 5kV 以上) 和低压 (约 5kV 以下) 电气设备、部件和产品中满足电绝缘应用时。

[0013] 具有规定物理性质和性能特征的工程电绝缘材料基于在存在有机基质材料的情况下使用纳米到微米尺寸的无机填料的形成，要求产生可以与所述有机基质形成亲密界面的颗粒表面。这可以通过以下手段实现：将化学基团移植到所述填料的所述表面上，以使所述表面与所述基质化学上和物理上相容，或者所述表面可以包含能与所述有机基质反应以在所述颗粒与所述基质之间形成共价键的化学活性官能团。纳米到微米尺寸的无机填料在存在有机基质材料的情况下的使用要求制造的颗粒除了整体介电和电特性以及热导率之外还要具有规定的表面化学性质。大多数无机材料不允许独立选择结构特性如形状、尺寸和性质以适合不同的电绝缘应用或获得具有性质与性能的正确平衡的复合材料。这可以通过选择具有适当整体性质以及形状和尺寸特性的颗粒，然后对表面和界面性质以及其它特性进行改性以获得对电绝缘应用需要的复合材料性质和性能额外控制来实现。这可以通过所述颗粒的适当表面涂层来实现，其可能包括制造金属和非金属的无机氧化物、氮化物、碳化物和混合体系以及包括反应性表面基团的有机涂层，其中所述反应性表面基团能够与在所述电绝缘系统中充当所述基质材料的适当有机基质反应。产生的呈未反应的或部分反应的形式杂化材料和复合材料可在云母-玻璃带构造中用作粘合树脂，在传统的云母带构造、其它玻璃纤维、碳纤维以及叠层型和织物复合材料中用作未反应的真空-压力浸渍树脂和用作独立的材料来满足在旋转和静态发电厂以及高压和低压电气设备、部件和产品中的电绝缘应用。

[0014] 为提高声子通过高导热率 (HTC) 浸渍介质的传输，需要将所述 HTC 材料之间的平均距离缩短到小于平均声子行程长度，或者需要一种其中声子平均自由程很大的介质。这降低了声子散射和产生了声子远离热源的更大净流量或通量。如果所述树脂材料粘性较小，则其可被渗透到基质介质如多层绝缘带中。

[0015] 由于相邻和邻接的 HTC 颗粒的固有紧密性以及它们的总体有序度，HTC 树枝状结构能成为良导热体。这些结构可以为数百和数千颗粒长且可以有支链，与相同树脂内的其它树枝状结构之间具有许多互连，它们一起构成浸透网络。为形成所述树枝状填料，表面

官能化的 HTC 材料彼此反应,或者所述填料由于颗粒间力的结果自组装。树枝状结构的支链越多,所述颗粒相在所述填充的树脂中的互连性越好。因此具有许多连接颗粒结构和颗粒-颗粒相互作用将产生具有更大热导率的填充的树脂。

[0016] 所述树枝状结构是由拾取 (pick up) HTC 构造块的 HTC 种子在所述树脂之内形成的。更多的种子结合到已经拾取的构造块上,所述树枝状结构如此生长。所述 HTC 种子和构造块是本文所述的所述 HTC 材料,且它们既通过物理作用又通过表面官能化基团的存在而彼此结合在一起。如下所述,根据树脂的应用它们两个可以通过各种技术结合。

[0017] 本发明的这些和其它目的、特征和优点可由在主体树脂基质之内形成 HTC 树枝状填料的方法的具体实施方案提供,其中所述方法包括向所述主体树脂基质中添加 HTC 种子。所述 HTC 种子经过了表面官能化,以基本上不彼此反应。然后所述种子聚集 HTC 构造块,且所述 HTC 构造块同样经过了表面官能化以基本上不彼此反应。然后用所述 HTC 种子组装所述 HTC 构造块,以在所述主体树脂基质之内产生 HTC 树枝状填料。

[0018] 在具体实施方案中,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子反应,意味着它们两者之间的表面官能化的基团彼此相互反应。在其它实施方案中,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子相互作用,意味着存在物理的颗粒-颗粒相互作用。

[0019] 在其它实施方案中,通过将添加有 HTC 种子的所述主体树脂浸渍到含有所述 HTC 构造块的多孔介质中,聚集所述 HTC 构造块。所述多孔介质可以为复合材料带,也可以为天然有机或无机聚合物纤维基质,或织物。

[0020] 在进一步的其它实施方案中,通过将所述 HTC 构造块混合到所述主体树脂基质中来聚集所述 HTC 构造块。在相关实施方案中,在聚集之后使所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子的反应以慢化学反应进行。并且在添加促进剂如环烷酸锌、乙酰丙酮铬、三苄基氯化锡、三苄基醋酸锡和 / 或钛酸四丁酯之后,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子的反应继续进行。

[0021] 在更进一步的其它相关实施方案中,所述 HTC 种子经过表面官能化以具有平均一个以上表面官能团。或者,所述 HTC 构造块经过表面官能化以具有平均一个以上表面官能团。所述 HTC 种子可以选自氧化硅、氮化硼、氧化铝、氧化镁、氮化铝和氮化硅,且所述 HTC 构造块可以选自氮化硼、氧化铝和氧化硅。

[0022] 在其它相关实施方案中,一定百分比的所述 HTC 种子被移植到所述主体树脂基质,且所述 HTC 种子可以在所述 HTC 构造块的聚集之前被移植到所述主体树脂基质。所述 HTC 树枝状填料占所述主体树脂基质的 5-40 体积%,且 HTC 种子与含有所述 HTC 树枝状填料的 HTC 构造块的体积比在约 2:1-1:4 的范围内。

[0023] 在另一实施方案中,本发明提供一种在树脂浸渍的多孔介质中形成 HTC 树枝状结构的方法,包括获得主体树脂和向所述主体树脂中添加 HTC 种子。所述 HTC 种子基本上不彼此反应,且一定百分比的所述 HTC 种子被移植到所述主体树脂。此百分比可以变化,但应当至少为 5%。然后将 HTC 构造块插入多孔介质,其中所述 HTC 构造块基本上不彼此反应。此方法还包括将所述主体树脂浸渍到所述多孔介质中,在其中所述主体树脂从所述主体介质拾取 HTC 构造块,并使所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子反应和相互作用以在所述主体树脂基质内产生 HTC 树枝状填料。然后固化所述主体树脂。

[0024] 在相关实施方案中,基本上所有所述 HTC 种子都与所述 HTC 构造块起反应。该方法还可以进一步包括将额外的构造块直接混合到所述主体树脂中。在其它具体实施方案中,

基本上所有所述 HTC 种子都被移植到所述主体树脂,且所述多孔介质为复合材料带。

[0025] 本发明还存在其它实施方案,其在进一步阅读以下详细说明之后将可明显看出。

[0026] 附图简述

[0027] 下面将参照以下附图通过举例对本发明进行更详细地解释:

[0028] 图 1 显示了绝缘带被重重缠绕在定子线圈上的应用。

[0029] 图 2 显示在本发明的加载的树脂中传播的声子。

[0030] 图 3 显示了穿过定子线圈的热流。

[0031] 图 4 显示了树枝状结构的一个例子。

[0032] 发明详述

[0033] 高导热率 (HTC) 复合材料包括结合有填料的树脂主体网络,其中所述填料为两相有机-无机杂化材料。所述有机-无机杂化材料由两相有机-无机复合材料、由基于分子合金的有机-无机连续相材料、和由离散的有机-树枝状化合物复合材料形成,其中在所述离散的有机-树枝状化合物复合材料中所述有机-无机界面与所述树枝状化合物核-壳结构是非离散的。通过保证所述结构单元的长度规模比担负热传输的声子分布短或与之相当而提高了声子传输和降低了声子散射。

[0034] 两相有机-无机杂化物可以通过在线性或交联聚合物(热塑性塑料)和热固性树脂中并入无机微米、介观或纳米颗粒形成。主体网络包括聚合物和其它类型的树脂,其定义如下。一般而言,充当主体网络的所述树脂可以是与所述颗粒相容和如果需要的话能与引入到所述填料表面上的基团反应的任何树脂。纳米颗粒的尺度量级一般等于或小于所述聚合物网络链段的长度。例如 1-30nm。所述无机颗粒包含反应性表面以形成共价键连接的杂化有机-无机均匀材料。所述颗粒可以为氧化物、氮化物、碳化物,以及所述氧化物、氮化物和碳化物的杂化化学计量的和非化学计量的混合物,其更多例子如下。

[0035] 所述无机颗粒被表面处理以引入能参与与所述主体网络的反应的各种表面官能团。所述表面官能团包括但不限于羟基、羧基、胺基、环氧基、硅烷基和乙烯基。所述基团可以采用湿化学方法、非平衡等离子体方法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发方法施加。

[0036] 所述离散的有机-树枝状化合物复合材料可以彼此反应或与所述树脂基质反应以形成单一材料。所述树枝状化合物的表面可以包含与上述那些类似的反应性基团,其将使得可以发生树枝状化合物-树枝状化合物或树枝状化合物-有机基质反应。所述树枝状化合物将具有无机壳和含有所述所需反应性基团的有机核。它也可以具有带无机壳的有机核,其中所述无机壳也包含如羟基或硅烷基等能参与类似于常见的溶胶-凝胶化学中涉及的那些无机反应的反应性基团。

[0037] 对于非离散的有机-无机杂化物的使用来说,可以利用溶胶-凝胶化学来形成连续的分 子合金。可以使用涉及含水或无水反应的凝胶溶胶-化学性质。用于形成有机-无机杂化物的其它化合物包括多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)、原硅酸四乙酯 (TEOS) 和原钛酸四丁酯 (TBOT) 以及相关单体和低聚杂化化合物等被有机官能化的无机化合物。在 POSS 的例子中,分子围绕构造块 $R-SiO_{1.5}$ 建立,其中选择所述 R 基与其它有机化合物和所述主体网络相容和 / 或反应。所述基体化合物可以结合以产生与聚合物链段和线圈结构的尺寸相当的更大分子。POSS 可被用于生成有机-无机杂化物且可被移植到现有的聚合物和

网络中以控制包括热导率在内的性质。所述材料可以从例如 Aldrich™ Chemical Co.、HybridPlastics™ Inc. 和 Gelest™ Inc. 等供应商获得。

[0038] 如上所述,重要的是控制所述材料的结构形式以降低声子散射。这可能通过使用已知其基质显示高导热率的纳米颗粒和保证粒径及其与所述树脂的界面特性足以支持此效果,以及满足减少声子散射所要求的长度规模,得到进一步促进。选择更高度有序的结构也将有益于此,包括同时具有较短和较长范围周期的反应的树枝状晶格以及可以由主体树脂如液晶环氧树脂类和聚丁二烯形成的梯状物或有序网络结构。

[0039] 所述填充的树脂可在各种工业如电路板和绝缘胶带中用作粘合树脂。一类具体的绝缘带是用于发电机领域的云母-玻璃带。在这些类型的带中,树脂可被用作粘合树脂,或如本领域已知的那样用作浸渍树脂。所述填充的树脂还可不用胶带而用于发电机领域以满足转动和静止电气装置零件中电绝缘应用。

[0040] 所述带可以在应用于电学目的之前或之后用树脂浸渍。树脂浸渍技术包括 VPI 和 GVPI,下面进行详述。在 VPI 中,一旦胶带被层叠和浸渍之后即被压缩。一旦就位,压缩的胶带中的树脂就被固化,这有效地锁定了 HTC 材料的位置。在某些实施方案中,树脂被分两步固化,这对本领域普通技术人员来说是显而易见的。然而,加载的 HTC 材料的最佳压缩有利于在压缩阶段期间完全未固化的树脂。

[0041] 图 2 显示了本发明的一个实施方案。其中显示了加载到树脂基质 32 中的 HTC 材料 30。穿过所述基质运动的声子 34 具有平均行程长度 n ,这就是所述声子平均自由程。根据所述树脂基质的确切组成,此行程长度可以变化,但对于诸如环氧树脂之类的树脂来说其通常为 2-100nm,更典型地 5-50nm。因此,加载的 HTC 材料之间的平均距离平均应当小于此长度。请注意,所述 HTC 材料之间的距离可以在所述带的厚度对横向上变化,且通常是所述厚度方向的间隔需要优化。

[0042] 在声子 34 穿过所述树脂 32 运动时,它们往往趋向于沿所述嵌入的 HTC 材料 30 通过。由于所述 HTC 原材料的热导率为 10-1000W/mK,而所述树脂的热导率为约 0.1-0.5W/mK,所以这将提高局部的声子通量。随着声子沿加载的 HTC 材料通过,如果此 HTC 材料与下一 HTC 材料之间的距离小于 n 则声子 36 将传到下一 HTC 材料,由此所述 HTC 材料形成互连的网络。图 2 显示一种理想化的行程。实际上在所述声子通过所述树脂与所述 HTC 材料之间时将存在声子散射,不过,所述材料之间的所述距离越短,在所述 HTC 材料与所述树脂之间的声子传播特性的匹配越好,散射越少。

[0043] 加载在所述树脂中的 HTC 材料量实际上可能十分低,例如如图 2 所示为约 10%。因此,加载的 HTC 材料之间的平均距离或长度规模可能稍大于 n ,但是,大部分仍将小于 n ,因此仍在本发明的实施方案之内。在特定实施方案中,与下一 HTC 材料的距离小于 n 的材料百分比为 50%以上,在特定实施方案中为 75%以上。在特定实施方案中,所述 HTC 材料的平均长度大于 n ,这能进一步促进声子传输。

[0044] n 越短则加载的 HTC 材料的浓度越大,反之,所述粒径越大,则所需的 HTC 材料越少。特定实施方案使用占所述树脂和填料总体积 5-60%的加载的 HTC 材料,在特定实施方案中为 25-40%。当所述树脂被浸渍到所述带中时,其将充满所述带纤维与基材之间的空间。但是,在这里所述带内的所述 HTC 分布往往不是最优化的,且 HTC 材料之间的平均距离甚至可能大于 n 。而本发明的实施压缩了所述树脂浸渍的带和缩小了所述加载的 HTC 材料

之间的距离。

[0045] 在加载的树脂被渗透到带中时,所述带的纤维或颗粒阻碍了某些所述 HTC 材料,特别当所述树脂 30%或 30%以上为填料时。但是,通过压缩所述带,会发生相反情况,随着所述 HTC 材料将自己附着到整个结构的不动部分上将会有更多的填料被保留在所述带之内。所述 HTC 填料甚至被彼此钉住。在所给实施方案中,暗示了所述填料不与所述树脂基质反应,但是,在某些实施方案中所述填料会与所述树脂形成共价键并形成更均匀的基质。在均匀基质中,在压缩期间结合在填料上的所述树脂分子将比未结合的树脂分子更容易被留住。

[0046] 树脂被用于许多工业,且具有大量的应用。树脂的不同特性不仅影响其应用,还影响使用它们的产品的品质和效率。例如,当树脂被用于电绝缘应用时,它们的介电强度和耐压特性必须很高,热稳定性和耐热性同样也必须很高。然而,与这些宗旨往往相反,树脂通常会具有低热导率。本发明平衡了树脂和引入了它们的绝缘系统的各种物理性能以制造一种具有比传统的电绝缘材料更高的热导率并同时保持足够的、甚至提高的关键物理性能如介电强度、耐压性、热稳定性和耐热性、机械强度和粘弹响应的体系。由热和机械循环作用引起的应力导致的分层和微孔生成被减少或消除。在此,术语树脂是指所有树脂和环氧树脂,包括改性环氧树脂、聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚醚酰亚胺、双马来酰亚胺、有机硅树脂、聚硅氧烷、聚丁二烯、氰酸酯、烃等,以及这些树脂的均匀混合物。树脂的此定义包括添加剂如交联剂、促进剂及其它催化剂和加工助剂。某些树脂,如液晶热固性材料(LCT)和 1,2-乙烯基聚丁二烯结合了低分子量特性与良好的交联性质。所述树脂可以是有机基质的,如有和没有杂原子的烃,无机基质的,含硅酸盐和/或硅铝酸盐组分,以及有机与无机基质的混合物。有机基质的例子包括聚合物或反应性热固性树脂,如果需要的话,其可以与引入到无机颗粒表面上的反应性基团反应。也可向所述树脂中添加交联剂以控制最终的交联网络的结构和链段长度分布,其可以对热导率有正面影响。此热导率的提高也可通过使用其它树脂添加剂如催化剂、促进剂及其它加工助剂进行改性而获得。某些树脂,如液晶热固性材料(LCT)和 1,2-乙烯基聚丁二烯结合了低分子量特性与良好的交联特性。这些类型的树脂往往导热性更好,因为它们子结构的提高的微观和宏观有序化改善了声子的传输从而可能导致热传导增强。声子传输地越好,传热就越好。

[0047] 当本发明的高导热率填料与树脂混合时,它们形成连续的产品,因为在所述树脂与所述填料之间不存在界面。有时,在所述填料与所述树脂之间会形成共价键。不过,连续在某种程度上是主观的,取决于观察者采用的尺度。在宏观尺度上产品是连续的,但在纳米尺度上在所述填料与所述树脂网络之间可能仍存在不同的相。因此,当谈及高导热率填料与所述树脂混合时,它们在宏观尺度上形成连续的有机-无机复合材料,而在微观尺度上同一混合物可被称为杂化物。

[0048] 如上所述,所述填充的树脂可以不用胶带而用于发电机领域以满足转动和静止电气设备零件中的电绝缘应用。高导热率材料在发电机中的应用很多。在定子线圈之内,除了主绝缘(groundwall)之外为优化设计还存在其它必须具有高导热率的部件材料。同样还有与线圈相关的其它部件,以最大化散热。定子设计的改进要求也必须对转子设计进行改进,以使发电机效率最大化。

[0049] 在定子中可以应用这里所述的高导热率技术的部件和材料的这些位置的例子包

括束间绝缘、内部电晕防护 (ICP) 系统、外部电晕防护 (OCP) 系统、包括填充和预加压的激励级的底部、中央和顶部填料 (PSDS- 顶端波状弹簧); 侧面填料、叠层、和侧面 PSDS、线圈中央隔板或刀、线圈换位填料、定子楔、芯绝缘、金刚石隔离物、支柱或支架、端缠绕粘合树脂和可压缩的填料、连接器绝缘、平行环绝缘和平行环支撑结构。在转子中, 例子包括室衬或槽衬、匝间绝缘、匝对地整体的绝缘、端盖绝缘、盲端、径向销和导线和槽顶部封隔器或 "U"。

[0050] 为清楚起见, 参照图 3, 显示了穿过定子线圈的热流 11 的横截面视图。此图描述的定子线圈包括铜股线 5、交叉股线 6、底部、中央和顶部填料 4, 主绝缘 7, 以及中央隔板 8 和其它部件。

[0051] 上述部件或材料可通过各种手段制造, 包括层压、挤出、模制和其它本领域技术人员熟知的工艺。用于定子线圈的构造材料为铜和绝缘体。所述铜是束形式的, 其通常被绝缘、组装和转变成电木线圈或电堆。所述电木线圈与主绝缘绝缘, 但存在与之相联系的电应力控制层。影响定子线圈热传导率的主要部件是所述主绝缘, 但其它部件也能从类似的改进中受益。例如, 在定子线圈构造中采用的所述应力控制及其它系统可一般为从铜到定子芯的绝缘厚度的 10-20%。在有些情况下, 建议通过向所述材料中引入结构变化将所述热导率和电导率调节到期望的值。

[0052] 又例如, 内应力控制层可以由低导电率层构成, 其可以直接或通过电阻连接到所述铜或与之绝缘。在所述情形下, 可以在施加所述低导电率层之前向所述电木线圈表面施加一绝缘层。为了连接或使所述表面平滑可以向所述电木线圈上施加绝缘带或片, 以填充空隙区。然后在所述低导电率层之后可以施加额外的一或多层具有所要求性质的材料。这可用于电学目的如应力控制或绝缘。

[0053] 在施加了主绝缘之后, 向所述线圈的表面施加一或多层低导电率层以保证与芯部的良好连接, 消除局部放电和阻止反弹 (bounce) 作用, 同时避免芯叠片短路。在专利文献中还记述了其中此低导电率层具有施加于其上的绝缘层的应用。由此所述外电晕防护系统可以包括低导电率绝缘和部分绝缘层。

[0054] 为控制定子端部区域的电应力, 还在所述线圈直线部分的端部和向所述端部绕组或渐开线区域之内施加了应力控制层。其通常由加载碳化硅的带或涂料构成, 以一或几个层施加, 有时为步进层。其还可以结合有绝缘层或一层或多层较高电阻率层。在此应用中, 所述高导热率材料将显著提高系统的热传导率。选择什么时候使用高导热率材料将取决于所述普通绝缘材料和所述主绝缘的机械设计和热传导率性质。

[0055] 在某些类型的设计中, 为了不同的功能如强化和提高机械支撑, 在端部区域使用了玻璃带和收缩材料。此外, 所述端部绕组区域的机械支撑还涉及使用树脂、金刚石隔离物, 适合的可浸渍材料如毡或布、以及其中可载入树脂的材料如袋、囊或软管。在这些部件和材料中, 高导热率材料的使用将显著提高系统的热传导率。选择在哪里和什么时候使用高导热率材料将取决于所述普通绝缘材料和所述主绝缘的机械设计和热传导率性质。

[0056] 在直冷转子中, 冷却气体或介质与铜发生直接接触。直冷有两种主要设计方案 - 径向冷却和轴向冷却。所述端部绕组区域可以具有不同的冷却方法。在径向冷却设计中, 气体沿每个槽底部的子槽或中空匝通过。然后径向通过在实心铜匝中的冷却槽和在所述的槽的顶部排出。在轴向冷却设计中, 所述匝是中空的且横截面通常为方形或长方形。气

体从位于所述空心导体的侧壁中的各个端部通孔进入,沿所述铜管的内部通过,从位于转子中心部的铜内的通孔径向地排出。

[0057] 在转子的这些设计中,在该设计上使用高导热率材料的效果都是很显著的。实际上,在间接冷却的机械中可能更加显著。所述转子线圈一般通过模制的环氧树脂玻璃层压制品与地绝缘,其中所述层压制品是线槽绝缘衬片或楔角(angle)形式的。匝间绝缘可以为层压制品或楔角。可以理解,使用本文所述的方法可将所述部件制成高度热传导性的。

[0058] 本发明的一个实施方案将高导热率(HTC)材料添加到了树脂中以提高所述树脂的热传导率。在某些实施方案中,作为具有较高热导率的折衷所述树脂的其它物理性能被降低,但在另外的实施方案中,所述其它物理性能中的某些不会受到显著影响,且在某些特定实施方案中这些其它性质将获得提高。在特定实施方案中,所述 HTC 材料被添加到具有有序子结构的树脂如 LCT 环氧树脂中。在添加到这些类型的树脂中时,与用于不具有有序子结构的树脂相比 HTC 材料的用量可得到降低。

[0059] 载入所述树脂的所述 HTC 材料可以是添加后能与所述树脂物理地和/或化学地相互作用或反应以提高热导率的各种物质。在一个实施方案中,所述 HTC 材料为树枝状化合物,而在另一个实施方案中它们为包括纵横比(平均横向尺寸与平均纵向尺寸之比)为 3-100 或更高、特别是 10-50 的高纵横比颗粒在内的具有规定尺寸或形状的纳米或微米无机填料。

[0060] 在一个相关实施方案中,所述 HTC 材料可具有规定的大小与形状分布。在两种情形下都选择所述填料颗粒的浓度和相对浓度来实现不管有没有体积填充都将带来高导热率的体连接(或所谓的浸透)结构,和获得一种结构稳定的具有提高的热导率的离散的两相复合材料。在另一相关实施方案中,所述 HTC 材料的取向增大了热导率。在又一实施方案中,所述 HTC 材料的表面涂层提高了声子传输。这些实施方案可独立于其它实施方案,也可整体相关。例如,将树枝状化合物与其它类型的高度结构化材料如热固性和热塑性材料结合在一起。它们被均匀分布在树脂基质中,由此所述 HTC 材料降低声子散射和为声子提供微观桥接以在所述 HTC 材料之间产生良好的热传导界面。所述高度结构化材料被对准从而在单个方向或多个方向上热导率被增大以制造局部或整体各向异性的电绝缘材料。在另一实施方案中,通过用具有高导热率的金属氧化物、碳化物或氮化物和混合体系表面涂覆较低热导率的填料获得了 HTC,其中所述金属氧化物、碳化物或氮化物和混合体系被物理或化学附着于具有规定整体性质的填料上,所述附着可以通过例如化学气相沉积和物理气相沉积等工艺以及通过等离子体处理来实现。

[0061] 在相关实施方案中,所述 HTC 材料与所述树脂形成基本均一的混合物,基本上无不希望的微观界面、可变颗粒润湿和微空隙结构形成。这些均一材料构成连续相材料,其在比传统电绝缘材料中的声子波长或声子平均自由程短的长度规模上是非离散的。在某些实施方案中,可以在所述树脂结构中有意设置界面以便控制介电击穿。在绝缘材料中,只要条件满足将会产生介电击穿。通过控制两相体系中的所述界面的性质和空间分布,可以提高介电击穿强度和长期耐电性。介电强度的提高将部分由于提高的致密度、微空隙的去除和高水平的内部机械抗压强度而产生。

[0062] 本发明的树脂可被用来浸渍其它复合材料结构如云母带以及玻璃和聚酯带。除了一般用于电绝缘的标准云母(白云母,金云母)之外,还有黑云母以及几种其它的云母状硅

铝酸盐材料如高岭土、埃洛石、蒙脱土和绿泥石。蒙脱土在其结构中具通过网格,其中很容易插入聚合物树脂、金属阳离子和纳米颗粒以产生高介电强度的复合材料。

[0063] 在其它实施方案中,本发明被用作需要绝缘的表面上的连续涂层;请注意"连续涂层"是对宏观尺度应用的描述。在连续涂层中,树脂在材料上形成涂层而不需要带或其它基材。在与基材一起使用时,HTC材料可以通过各种不同的方法与树脂结合在一起。例如,它们可以在树脂被加入基材中之前添加,或者HTC材料可以被加入基材然后树脂被浸渍于其上,或者可以先加入树脂,接着是HTC材料,然后又额外浸渍树脂。对本领域普通技术人员来说,其它制备和加工方法将是显而易见的。

[0064] 在一个实施方案中,本发明使用了新的有机-无机材料,其能提供更高的热导率并保持或提高其它主要性质和性能特征。这种材料可应用于高导热率会带来在提高的额定功率、降低的绝缘厚度、更紧凑的电气设计和高热传导方面的优点的其它高压和低压电绝缘的情形。本发明添加纳米、介观和微米无机HTC材料如氧化铝、氧化镁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氧化锌和金刚石,以及其它材料,以产生更高的热导率。这些材料可以具有各种结晶和形态形式,且它们可以直接或借助于充当载液的溶剂用于所述基质材料。所述溶剂混合物可被用于将所述HTC材料混入不同基材如云母带的基质。相比之下,构成本发明的另一实施方案的分子杂化材料不包含离散界面,且具有由有机相内的无机相带来的所述优点。这些材料还可带来其它物理性能如热稳定性、拉伸强度、抗弯强度、碰撞强度、可变频率和随温度而变的机械模量和损耗以及一般粘弹响应等的提高。

[0065] 在另一实施方案中,本发明包括离散的有机-树枝状化合物复合材料,其中所述有机-无机界面与树枝状化合物核-壳结构是非离散的。树枝状化合物是一类建立在中心核上的三维纳米级核-壳结构。所述核可以是有机或无机材料的。通过建立在中心核上,所述树枝状化合物通过顺序添加同心的壳而形成。所述壳包括支链分子团,且每个支链壳被称为一级(a generation)。通常,采用的级数为1-10,且在较外壳中的分子团数随着所述级呈指数增多。所述分子团的组成可以精确地人工合成,且外部的分子团可以为反应性官能团。树枝状化合物能够与树脂基质以及彼此之间互相连接。因此,它们可作为HTC材料被添加到树脂中,或者在其它实施方案中,可以本身形成所述基质而不用被添加到传统的树脂中。

[0066] 所述分子团可按照它们彼此之间或与树脂反应的能力来选择。但是,在其它实施方案中,将根据它们自己在热导率方面给予帮助的能力来选择所述树枝状化合物的核结构。例如,如下所述的金属氧化物。

[0067] 通常,所述树枝状化合物越大,其作为声子传送单元的能力越大。但是,其渗透所述材料的能力及其浸透潜力都会受到其尺寸的不利影响,因此要寻找最佳尺寸来达到所要求的结构与性能的平衡。像其它HTC材料一样,树枝状化合物中也可添加溶剂来促进它们对基材如云母或玻璃带的浸渍。在许多实施方案中,将以具有各种不同分子团的各种级来使用树枝状化合物。

[0068] 市售的有机树枝状聚合物包括聚酰胺型胺树枝状化合物(PAMAM)、聚丙烯-亚胺型树枝状化合物(PPI)和PAMAM-OS,其中所述PAMAM-OS是具有PAMAM内部结构和有机硅外壳的树枝状化合物。前两种可从Aldrich Chemical™获得,后者可从Dow-Corning™获得。

[0069] 对于可以彼此反应或者与基质聚合物或反应性树脂反应形成单一材料的无

机-有机树枝状化合物来说,存在类似的要求。在这种情况下,所述树枝状化合物的表面包含与上述那些类似的反应性基团,其将使得发生树枝状化合物-树枝状化合物、树枝状化合物-有机物、树枝状化合物-杂化物,和树枝状化合物-HTC 基质反应。在这种情况下,所述树枝状化合物将具有无机的核和有机的壳,或反之包含有机或无机的反应性基团或所需的配位体。因此同样可能具有带无机壳的有机核,其中所述无机壳也包含反应性基团如羟基、硅烷醇基、乙烯基-硅烷基、环氧硅烷基及其它能参与类似于常见的溶胶-凝胶化学中涉及的那些无机反应的基团。

[0070] 在所有情形下,通过保证所述结构单元的长度规模比担负热传输的声子分布短或与之相当提高声子传输和降低声子散射。更大的 HTC 微粒材料可实际上凭借自己就能提高声子传输,但是,较小的 HTC 材料能改变所述树脂基质的性质,从而实现声子散射的改变。这可以通过使用已知其基质显示高导热率的纳米颗粒和保证粒径和界面特性足以支持此效果以及满足降低声子散射所要求的长度规模得到进一步地促进。同时还必须考虑选择更高度有序的结构,其包括既具有较短又具有较长范围周期的反应的树枝状化合物晶格和可由基质如液晶环氧树脂和聚丁二烯形成的梯状或有序网络结构。现有技术的树脂基质的最大热导率为约 0.15W/mK。本发明能提供热导率为 0.5-5W/mK 甚至更大的树脂。

[0071] 通过在线性或交联聚合物和热固性树脂中并入无机纳米颗粒,可以获得连续的有机-无机杂化物,其中纳米颗粒的尺寸量级等于或小于所述聚合物或网络链段长度(一般为 1-50nm)。其发生的路线或机制包括但不限于以下三种:(i) 侧链移植,(ii) 全纳移植(inclusive grafting),例如在两个聚合物链端之间,(iii) 涉及至少两个且一般为几个聚合物分子的交联移植。这些无机纳米颗粒将包含反应性表面,以形成紧密共价连接的杂化型有机-无机均匀材料。这些纳米颗粒可以为金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物,以及某些非金属氧化物、氮化物和碳化物。例如,氧化铝、氧化镁和氧化锌以及其它金属氧化物,氮化硼和氮化铝以及其它金属氮化物、碳化硅及其它碳化物、天然或人造金刚石,各个类型的任何不同物理形式及其它金属碳化物,以及杂化化学计量的和非化学计量的混合氧化物、氮化物和碳化物。其更具体的例子包括 Al_2O_3 、AlN、MgO、ZnO、BeO、BN、 Si_3N_4 、SiC 和 SiO_2 , 及混合的化学计量的和非化学计量的组合。此外,这些纳米颗粒将被表面处理以引入能参与与所述主体有机聚合物或网络的反应的各种表面官能团。还可以用 HTC 材料涂覆非 HTC 材料,如二氧化硅和其它体填充材料。在使用更昂贵的 HTC 材料时这是一种可选的方案。

[0072] 所述 HTC 材料在所述树脂中的体积百分比可以最高为约 60 体积%或以上,更特别是最高约 35 体积%。越高的体积填充往往以给予基质越高的结构稳定性。但是,通过控制尺寸和形状分布、颗粒的关联度和对准度,所述 HTC 材料可以仅占 1 体积%或更少。不过,出于结构稳定性原因,添加量大于发生浸透所需的最小量可能是有益的。由此,树脂可以承受物理应变和形变而不破坏所述浸透结构和所述 HTC 特性。

[0073] 添加的表面官能团可包括能用于与所述主体有机聚合物或形成网络的树脂体系进行的化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧化物基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可以天然存在于无机填料表面上,也可采用湿化学方法、包括等离子聚合在内的非平衡等离子沉积、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发方法施加。所述基质聚合物或反应性树脂可以与所述纳米颗粒相容,且如果需要的话能与在所述纳米颗粒表面引入的所

述反应性基团反应的任何系统。它们可以为环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、液晶环氧树脂、氰酸酯以及具有各种交联剂的其它低分子量聚合物和树脂。

[0074] 对于非离散的有机-无机杂化物来说,可以利用溶胶-凝胶化学来形成连续的分子合金。在这种情况下可以考虑涉及含水或无水反应的溶胶-凝胶化学性质。

[0075] 本发明的产品显示比传统的电绝缘材料更高的热导率,且可在云母-玻璃带构造中用作粘合树脂,在传统的云母带构造中用作未反应的真空-压力浸渍树脂和用作独立的材料来满足在旋转和静态发电厂以及高压和低压电气和电子设备、部件和产品中的电绝缘应用。本发明的产品可以彼此结合,也可以现有技术 HTC 材料和其它材料结合。

[0076] 可以根据其自聚集成期望的结构、纤丝和枝化枝晶的能力选择微米和纳米 HTC 颗粒。可以因为其天生地自组装能力而选择颗粒,不过此过程也可通过外力来改进,如电场、磁场、声波、超声、pH 调节、使用表面活性剂和其它方法影响颗粒包括电荷分布在内的颗粒表面带电状态的改变。在一个具体实施方案中,使颗粒如氮化硼、氮化铝、金刚石自组装成期望的形状。如此,可以由高热导率材料一开始就制成或在并入基质过程中组装成期望的聚集体结构。

[0077] 在许多实施方案中,所述 HTC 材料的尺寸和形状在相同应用中是变化的。在相同产品中使用了一定的尺寸和形状范围。各种或长或短的可变纵横比的 HTC 材料将提高树脂基质的热传导率,而且可能提供提高的物理性质和性能。但是,应当注意的一个方面是颗粒长度不要太长以至造成基材/绝缘层之间的桥接。同样,各种形状和长度通过提供更均匀的体积填充和堆积密度产生更均一的基质还将提高所述 HTC 材料的浸透稳定性。对于混合尺寸和形状的情形,在一个实施方案中,较长的颗粒更接近棒状,而较小的颗粒更接近球状、小片状或盘状甚至立方体状。例如含 HTC 材料的树脂可以包括约 55-65 体积%的直径为 10-50nm 的球状体和约 15-25 体积%的长 10-50 μm 的棒,以及 10-30 体积%的树脂。

[0078] 在另一实施方案中,本发明提供基于有机-无机复合材料的新的电绝缘材料。在不损害其它绝缘性能如介电性能(介电系数和介电损耗)、电导率、耐电强度和耐压性、热稳定性、拉伸模量、挠曲模量、冲击强度和耐热性以及其它因素如粘弹特性和热膨胀系数以及总的绝缘性的基础上,优化了热传导率。构造和选择有机和无机相以实现性质和性能的适当平衡。

[0079] 在一个实施方案中所述具有期望形状和大小分布的纳米、介观和微米无机填料的表面涂层与选择的表面特性和整体填料性质彼此互补。这使得在保持要求的整体性质的同时能独立控制所述填料相在所述有机基质中的浸透结构和所述互连性质。此外还可使用作为单一或二级涂层的有机和无机涂层来保证所述颗粒表面与所述有机基质的相容化和使得可以与所述主体有机基质发生化学反应。

[0080] 对于形状,本发明采用趋于天然的棒和小片的单个颗粒形状以增强浸透,最优选的实施方案为棒,除了那些天然形成的还包括人造加工的材料。棒定义为平均纵横比为大约 5 或更大、优选 10 或更大、更优选不大于 100 的颗粒。在一个实施方案中,所述棒的轴向长度大约在 10nm-100 微米的范围。较小的棒能更好地浸透树脂基质,对所述树脂粘度的副作用也更少。

[0081] 许多微米和纳米颗粒形成球和盘的形状,在一定条件下它们均匀分散的能力降低因此可能会导致聚集的细丝状结构,而此结构会降低发生浸透的浓度。通过提高所述浸透,

可以提高树脂的热性质,或者,可以减少需要添加到树脂中的 HTC 材料的量。同样,提高的浸透还会导致所述 HTC 材料在树脂之内的更均匀分布而不是需避免的聚结,产生不太可能具有不期望的界面、不完全的颗粒润湿和形成微空位的更均一的产品。同样,由更高纵横比的颗粒形成的聚集的细丝状或枝晶结构,而不是小球状(致密)聚集体或团聚体,也带来了提高的热导率。

[0082] 另外,可以向 HTC 材料施加流体流动场和电磁场以在所述环氧树脂之内对其进行分配和结构组织。通过使用交变或静电电场,可以使所述棒和小片形状在微观上对准。这产生了在不同方向上具有不同热性质的材料。电场的建立可以通过本领域中已知的各种技术来实现,例如附加横跨绝缘的导电体的电极或者在材料或绝缘系统的中央使用导体。

[0083] 可以形成有机表面涂层和无机表面涂层如金属氧化物、氮化物、碳化物和混合系统,它们在与选择的颗粒大小和形状相结合时能提供规定的浸透结构并控制绝缘系统的整体热导率和电导率,同时可以选择颗粒介电常数来控制所述系统的介电常数。另一类涂层是天然或人造的微米颗粒和纳米颗粒金刚石涂层。在多晶和单晶纳米微粒形式中,所述颗粒可以与载体颗粒,例如二氧化硅,的表面相关联。二氧化硅本身并不是强热传导材料,但添加了表面涂层后它可以变成具有更高热导率的材料。不过,二氧化硅及其它此类材料具有例如容易形成如上所述的棒状颗粒的有益性质。如此,不同的 HTC 性质可被结合到一个产品中。这些涂层也可应用于云母带结构,其既包括所述云母也包括玻璃组分,有或者没有树脂填充。

[0084] 反应性表面官能团可以由无机涂层固有的表面基团构成也可通过施加额外的有机涂层来获得,两者都可包括羟基、羧基、胺基、环氧化物基、硅烷基、乙烯基和其它能用于与主体有机基质的化学反应的基团。这些单个或多个表面涂层以及表面官能团可以采用湿化学方法、包括等离子聚合在内的非平衡等离子方法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发方法施加。

[0085] 在另一实施方案中,本发明提供基于有机-无机复合材料的新的电绝缘系统。所述不同无机和有机组分之间的界面被制成化学或物理亲密的以保证所述不同相之间的高度物理连续性,和提供机械强度高且在所述电绝缘系统在高压和低压应用中使用不易于破坏的界面。这种材料可应用于提高的界面完整性将带来在提高的额定功率、绝缘系统更高的电压应力、降低的绝缘厚度方面的优点以及将实现高热传导的高压和低压电绝缘的情形。

[0086] 一个具体的实施方案使用了各种表面处理,纳米、介观和微米无机填料,以引入各种能够使所述无机表面与所述有机基质相容或使得与主体有机基质发生化学反应的表面官能团。这些表面官能团可以包括能用于与主体有机基质的化学反应的羟基、羧基、胺基、环氧化物基、硅烷基或乙烯基。这些官能团可以采用湿化学方法、非平衡等离子体方法、化学气相和物理气相沉积、激光束、溅射离子镀以及电子和离子束蒸发方法施加。

[0087] 在许多实施方案中,所述表面处理过的材料可在云母-玻璃带构造中用于粘合树脂,在传统的云母带构造中用于未反应的真空-压力浸渍(GVPI&VPI)树脂和用于独立的电绝缘涂层或体材料来满足在旋转和静态发电厂以及高压和低压电气设备、部件和产品中的电绝缘或传导应用。而且,所有化学反应都就是添加的结果,而不是缩合反应,以避免挥发性副产品。

[0088] 近来通过使用液晶聚合物在环氧树脂方面作出了改进。通过将环氧树脂与液晶单体混合或将液晶基元 (mesogen) 结合到环氧树脂分子如 DGEBA 中, 可以制造出含聚合物或单体的液晶热固性 (LCT) 环氧树脂, 其中所述聚合物或单体能被交联以形成具有显著提高的机械性能的有序网络。参见美国专利 5, 904, 984, 其通过引用引入本文。LCT 的另一好处在于它们还具有比标准环氧树脂提高的热导率, 以及更低的热膨胀系数 (CTE) 值。

[0089] 使 LCT 环氧树脂更有吸引力的是它们还比标准环氧树脂更能导热。美国专利 US6, 261, 481 教导了可制造热导率大于传统环氧树脂的 LCT 环氧树脂, 其通过引用引入本文。例如, 标准的双酚 A 环氧树脂在横向 (平面) 和厚度方向上热导率值都为 0.18-0.24 瓦每米绝对温度 (W/mK)。相比之下, LCT 环氧树脂在用于实际应用时热导率值在横向上不超过 0.4W/mK, 而在厚度方向上不超过 0.9W/mK。

[0090] 在用于施加到纸上的 HTC 材料时, 术语基材是指形成绝缘纸的主体材料, 而纸基质是指由所述基材制成的更完整的纸组分。在讨论本发明的此实施方案时, 这两个术语多少可以通用。热导率的提高不应显著削弱基材的电特性, 如损耗因子, 或基材的物理性能, 如拉伸强度和粘结性。在某些实施方案中, 如具有表面涂层的, 物理性能甚至可得到提高。此外, 在某些实施方案中所述主体纸基质的电阻率也可通过 HTC 材料的添加得到提高。

[0091] 除了一般用于电绝缘的标准云母 (白云母, 金云母) 之外, 还有黑云母以及几种其它的云母状硅铝酸盐材料如高岭土、埃洛石、蒙脱土和绿泥石。蒙脱土在其结构中具有网格, 其中很容易插入 HTC 材料如金属阳离子、有机化合物和单体以及聚合物以产生高介电强度的复合材料。

[0092] 绝缘纸只是可以浸渍本发明的树脂的一类多孔介质。由其制造的许多其它材料和组分在许多工业中 (某些将在下面论及) 可以使用不同类型的多孔介质来将所述树脂浸入。例如, 有玻璃纤维基质或织物, 以及聚合物基质或织物, 其中所述织物一般可以为布、垫或毡。作为玻璃织物层压制品的具有平面分层的电路板将是可以从使用本发明的树脂中受益的一种产品,

[0093] 用于定子线圈的树脂浸渍类型已知为 VPI 和 GVPI。带被缠绕在线圈周围, 然后通过真空-压力浸渍 (VPI) 注入低粘度液体绝缘树脂。该过程如下: 排空含所述线圈的室以除去截留在所述云母带中的空气和水分, 然后在压力下引入所述绝缘树脂以用树脂完全浸渍所述云母带, 由此消除空隙, 在云母主体内产生树脂绝缘。在某些实施方案中, 为所述 VPI 过程所特有的是约 20% 的压缩。在这完成之后, 所述线圈被加热以固化所述树脂。所述树脂可以包含促进剂, 或者所述带中可以具有促进剂。作为其变体, 整体 VPI (GVPI) 涉及缠绕干绝缘的线圈, 然后对整个定子而不是单独的线圈进行真空压力浸渍的过程。在所述 GVPI 工艺中, 所述线圈在用所述树脂浸渍之前被压缩, 因为所述干线圈在浸渍之前被插入其最终位置。尽管上面讨论了各种压缩方法, 但对于本发明的实际压缩阶段仍可使用所述 VPI/GVPI 浸渍工艺。

[0094] 在一个实施方案中, 本发明提供一种高导热率树脂, 其包括主体树脂基质和高导热率填料。所述高导热率填料与所述主体树脂基质形成一种连续有机-无机复合材料, 且所述高导热率填料长为 1-1000nm, 纵横比在 3-100 之间, 更优选地纵横比为 10-50。

[0095] 在一个相关实施方案中, 所述高导热率填料由两相有机-无机复合材料构成, 其中所述两相有机-无机复合材料可以包括多面体低聚倍半硅氧烷、原硅酸四乙酯和原钛酸

四丁酯。在所述高导热率填料上存在反应性表面基团。在另一实施方案中,所述高导热率填料由有机-无机连续相材料构成。在又一实施方案中,其由离散的有机-树枝状化合物复合材料或由离散的有机-无机树枝状化合物复合材料构成。

[0096] 在另一实施方案中,本发明提供一种连续的有机-无机树脂,其包括主体树脂网络和均匀分散在所述主体树脂网络内且基本上与所述主体树脂网络完全共反应(co-reacted)的无机高导热率填料。所述高导热率填料长为1-1000nm,纵横比为10-50。所述高导热率填料选自氧化物、氮化物和碳化物中的至少一种,且被表面处理过以引入使得可具有与所述主体树脂网络基本上完全的共反应性(co-reactivity)的表面官能团。所述表面官能团可通过诸如表面润湿或反应性化学移植等方法施加。其它反应性化学移植技术包括非平衡等离子体法、化学气相和物理气相沉积、溅射离子镀、激光束以及电子和离子束蒸发法。所述连续有机-无机树脂包括最多60体积%的所述高导热率填料,在特定实施方案中为至少35体积%,且可以包含交联剂。

[0097] 在相关实施方案中所述氧化物、氮化物和碳化物包括 Al_2O_3 、AlN、MgO、ZnO、BeO、BN、 Si_3N_4 、SiC和 SiO_2 ,及其混合的化学计量的和非化学计量的组合。并且,所述官能团包括羟基、羧基、胺基、环氧化物基、硅烷基和乙烯基中的至少一种。而所述主体树脂网络包括环氧树脂、聚酰亚胺环氧树脂、液晶环氧树脂和氰酸酯。

[0098] 在又一实施方案中,本发明提供一种浸渍有高导热率树脂的多孔介质,其包括多孔介质和加载了高导热率材料的树脂。所述高导热率材料构成所述树脂的5-60体积%,且为二氧化硅、氧化铝、氧化镁、碳化硅、氮化硼、氮化铝、氧化锌和金刚石以及树枝状化合物中的至少一种,上述所有材料大小均为约1-1000nm,纵横比为10-50。

[0099] 在一相关实施方案中,所述高导热率材料占所述树脂的5-40体积%。所述多孔基质可以为纸,如云母-玻璃绝缘纸,或其它材料如电路板中使用的那些。在另一相关实施方案中,所述多孔介质为天然或人造的呈基质或织物形式的有机或无机聚合物纤维。在宏观上,所述多孔介质可以为,例如,布、垫或毡。

[0100] 由于相邻和邻接的HTC颗粒的固有紧密性,HTC树枝状结构能成为良好导热体。图4显示了由许多HTC颗粒42构成的树枝状结构40的一个例子。应当注意,在这里树枝状化合物不同于树枝状结构。树枝状填料基本上是形成分支结构而非聚集体大块的颗粒聚集体。单独地这些结构可以由形成许多长的或扩展的支链的数百和数千个颗粒构成,与相同树脂内的其它树枝状结构之间具有许多互连。

[0101] 直接在树脂内形成树枝状结构的一个缺陷是,随着所述填充的树脂的期望物理性能随所述树枝状结构的尺寸的增大而提高,相关的不期望的性质如粘度也会提高。如果粘度提高,则粘着性质也可能被减弱。具有大树枝状结构的主体树脂变得不能用于浸渍,而且根据被浸渍的多孔介质的空隙或孔径,所述树枝状结构本身甚至可能会被滤出所述树脂。通过利用本发明,可以使用粘度更小的树脂,并仍可在所述系统中形成树枝状结构。

[0102] 为形成所述树枝状填料,表面官能化的或非官能化的HTC材料本身或彼此相互作用。材料的表面官能化可通过本领域已知的工艺来完成,其涉及向所述HTC材料上移植至少一个官能化的有机基团。所述官能化的基团可以是各种反应性基团,包括但不限于OH、NH或另一羧基。官能化的例子包括硅烷移植或自由基移植。在更具体的实施方案中,所述硅烷移植涉及选自4-三甲氧基甲硅烷基四氢化邻苯二甲酸酐(TSPA)和3-甲基丙烯酰氧

基丙基三甲氧基硅烷 (MOTPS) 的反应物。在另一具体实施方案中,所述自由基移植涉及反应物硝酸铈铵。

[0103] 树枝状结构的支链越多,所述填充的树脂的依赖颗粒连接性的物理性能越好。因此每个 HTC 颗粒具有许多颗粒-颗粒相互作用和官能化基团将产生具有更大热导率的填充的树脂。所述颗粒-颗粒相互作用可能涉及种子形状,其能将所述构造块物理锁定到其中。

[0104] 所述树枝状结构是由拾取 (pick up) HTC 构造块的 HTC 种子在所述树脂之内形成的。更多的种子结合到已经拾取的构造块上,如此所述树枝状结构得以生长。所述 HTC 种子和构造块是本文所述的 HTC 材料,且它们既通过物理作用又通过表面官能化的基团而彼此分离。如下所述,根据树脂的应用它们两个可以通过各种技术结合。

[0105] 为保持所述组分分离,所述附着的官能团在反应性上应当选择在所述种子与构造块之间不同。这样,一方面可以使所述种子不彼此反应,但另一方面可与所述构造块反应,因为所述种子和构造块可以由具有相同尺寸和具有不同官能团的相同材料构成。

[0106] 可以选择所述 HTC 树枝状填料组分使所述 HTC 种子与 HTC 构造块具有最小的与它们自己的共反应性。此最小的共反应性并不一定意味着作为一种组分在达到期望的尺寸和/或形状之前所述填料组分没有与它们自己共反应。因此,所述组分,在某些实施方案中特别是所述构造块,可以为单个颗粒的小簇。这可以通过具有成比例地少量内活性官能化的基团来控制。例如,具有项链结构的纳米二氧化硅簇。

[0107] 所述填料组分可以各种方式结合。所述种子在所述树脂被使用之前与所述主体树脂结合。实例应包括连续挤出和浸渍。对于连续挤出,所述构造块在使用之前与树脂结合。对于浸渍,所述构造块可以在所述树脂添加之前被添加到包括在所述多孔介质内的所述树脂中,以及所述两个的结合。对于所述构造块在使用之前被加入树脂中的情形,将所述组分彼此结合在一起的反应应当是一种慢化学反应,这意味着所述反应将费时几分钟到几小时。所述构造块可以在树脂浸渍之前通过一种载液介质如溶剂或树脂借助于真空压力浸渍或通过热层压技术如挤出、封装或拉挤成型被插入所述多孔介质。用于将所述构造块插入所述多孔介质的其它技术对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0108] 当带种子的树脂被用于浸渍和所述构造块在浸渍之前被加入所述多孔介质时,所述树脂中的所述种子拾取所述构造块和所述组分被混合和反应。这具有双重好处,即直至所述树脂被使用时才开始所述组分反应,以及为所述浸渍保持低粘度。随着种子积聚构造块,其继而吸引更多的种子,形成了簇。所述簇可随后相互连接形成树枝型网络。

[0109] 在某些实施方案中,使所述 HTC 种子颗粒小于所述构造块材料将由于降低的粘度而有助于树脂浸渍。在这种实施方案中,所述 HTC 种子颗粒的尺寸范围可以在 1-100nm 的范围内。在构造块材料在浸渍之前添加到树脂的实施方案中,它们可为同等尺寸的。然而,在构造块在浸渍过程中被拾取的实施方案中,它们可以比所述种子颗粒大得多,平均尺寸范围为 50-400nm。

[0110] 种子对构造块的比(以总体积计)可以根据期望的结果而改变。对于形成最大树枝状结构,种子对构造块的比(以体积计)应当稍高以促使与构造块和彼此之间发生更多的反应。显然,如果所述种子颗粒小于所述构造块,这将导致更多的种子颗粒总数,而且如果所述种子颗粒与构造块的密度相似还将导致按体积计更多的种子颗粒。

[0111] 在具体实施方案中,理想的是形成最大的树枝状结构。这将在所述主体树脂基质

中产生最大的热导率。可以使用促进剂如环烷酸锌、乙酰丙酮铬、苄基二甲胺、三苄基氯化锡、三苄基醋酸锡和钛酸四丁酯来加速和提高所述组分之间的反应数。

[0112] 在一个实施方案中,本发明提供了一种在主体树脂基质内形成 HTC 树枝状填料的方法,其包括向所述主体树脂基质添加 HTC 种子。所述 HTC 种子经过表面官能化,以基本上不彼此反应。然后所述种子聚集 HTC 构造块,且所述 HTC 构造块同样经过表面官能化以基本上不彼此反应。然后用所述 HTC 种子组装所述 HTC 构造块,以在所述主体树脂基质之内产生 HTC 树枝状填料。

[0113] 在具体实施方案中,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子反应,意味着它们两种之间的表面官能化的基团彼此相互反应。在其它实施方案中,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子相互作用,意味着存在物理的颗粒-颗粒相互作用。

[0114] 在其它实施方案中,通过将添加有 HTC 种子的所述主体树脂浸渍到含有所述 HTC 构造块的多孔介质中,聚集所述 HTC 构造块。所述多孔介质可以为复合材料带,也可以为天然的有机或无机聚合物纤维基质,或织物。

[0115] 在进一步的其它实施方案中,通过将所述 HTC 构造块混合到所述主体树脂基质中来聚集所述 HTC 构造块。在相关实施方案中,在聚集之后使所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子以慢化学反应进行反应。并且在添加促进剂如环烷酸锌、乙酰丙酮铬、三苄基氯化锡、三苄基醋酸锡和 / 或钛酸四丁酯之后,所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子的反应继续进行。

[0116] 在更进一步的其它相关实施方案中,所述 HTC 种子经过表面官能化以具有平均一个以上表面官能团。或者,所述 HTC 构造块经过表面官能化以具有平均一个以上表面官能团。所述 HTC 种子可以选自硅氧化物、氮化硼、氧化铝、氧化镁、氮化铝和氮化硅,且所述 HTC 构造块可以选自氮化硼、氧化铝和氧化硅。

[0117] 在其它相关实施方案中,一定百分比的所述 HTC 种子被移植到所述主体树脂基质,且所述 HTC 种子可以在所述 HTC 构造块的所述聚集之前被移植到所述主体树脂基质。所述 HTC 树枝状填料占所述主体树脂基质的 5-40 体积%,且 HTC 种子与含有所述 HTC 树枝状填料的 HTC 构造块的体积比在约 2:1-1:4 的范围内。

[0118] 在另一实施方案中,本发明提供一种在树脂浸渍的多孔介质中形成 HTC 树枝状结构的方法,其包括获得主体树脂和向所述主体树脂中添加 HTC 种子。所述 HTC 种子基本上不彼此反应,且一定百分比的所述 HTC 种子被移植到所述主体树脂。此百分比可以变化,但应当至少为 5%。然后将 HTC 构造块插入多孔介质,其中所述 HTC 构造块基本上不彼此反应。此方法还包括将所述主体树脂浸渍到所述多孔介质中,在其中所述主体树脂从所述主体介质拾取 HTC 构造块,并使所述 HTC 构造块与所述 HTC 种子反应和相互作用以在所述主体树脂基质内产生 HTC 树枝状填料。然后固化所述主体树脂。

[0119] 在相关实施方案中,基本上所有所述 HTC 种子都与所述 HTC 构造块起反应。该方法还可以进一步包括将额外的构造块直接混合到所述主体树脂中。在其它具体实施方案中,基本上所有所述 HTC 种子都被移植到所述主体树脂,且所述多孔介质为复合材料带。

[0120] 尽管已经详细记述了本发明的具体实施方案,但本领域技术人员应当清楚在本公开的整体教导下可以发展出各种变体和对那些细节的替换物。因此,所公开的具体方案都仅仅是说明性的,并不限制由所附权利要求的整个幅度及其任意等价物给出的本发明的范围。

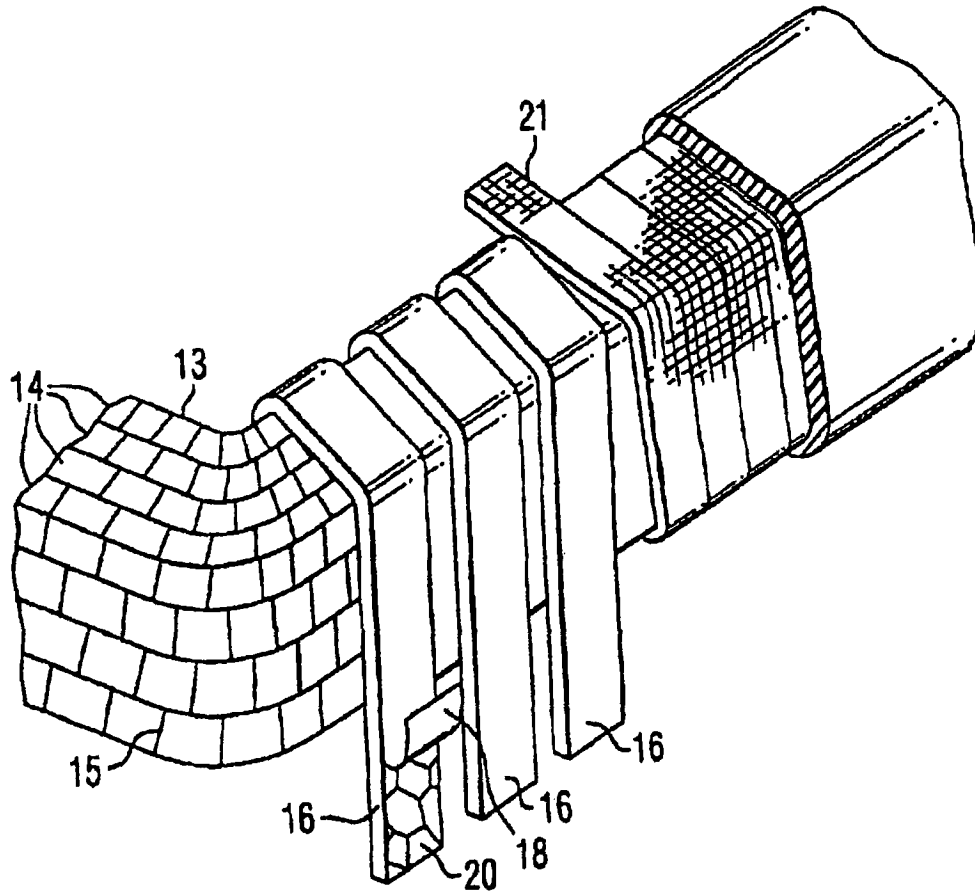


图1 现有技术

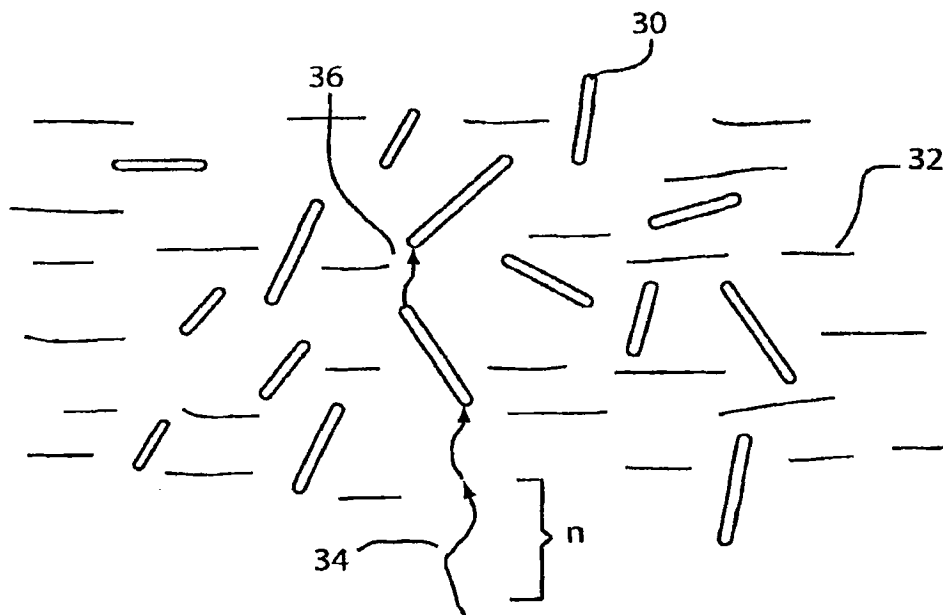


图2

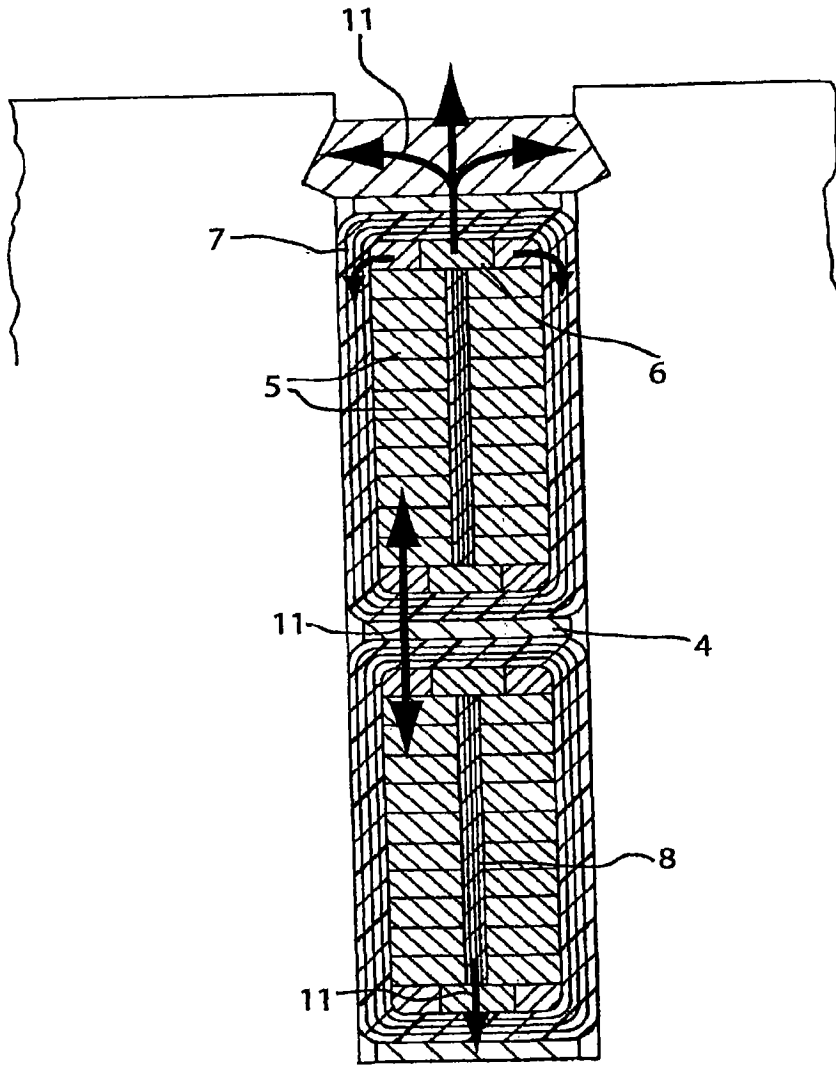


图 3

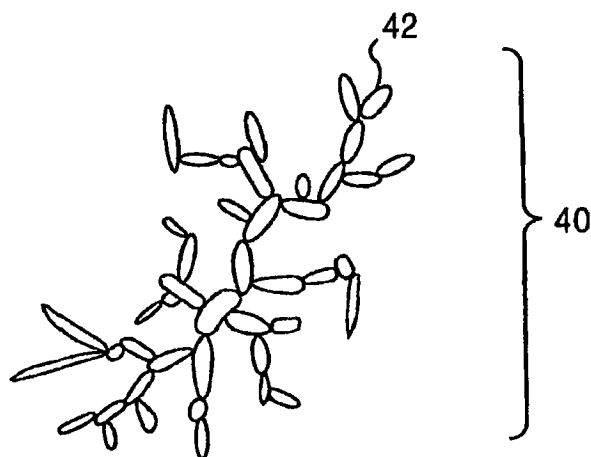


图 4