

## 酰胺化氮化硼-氧化石墨烯导热绝缘油墨的研制

官燕燕<sup>1</sup>, 屈贞财<sup>2</sup>, 陈海生<sup>1</sup>, 叶义成<sup>3</sup>

(1.中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436;

2.江门市(鹤山)精细化工产业园, 广东 江门 529700;

3.中荣印刷集团股份有限公司, 广东 中山, 528436)

**摘要:** **目的** 研制兼具导热和绝缘特性的油墨, 以拓展油墨在电子器件领域的应用。**方法** 以氮化硼(BN)晶体和尿素为原料, 采用球磨法合成了氨基化氮化硼(BN-NH<sub>2</sub>)纳米片, 并在羧基活化剂的参与下, 利用氧化石墨烯(GO)上的羧基与BN-NH<sub>2</sub>上的氨基共价反应, 制备酰胺化氮化硼-氧化石墨烯纳米复合填料(BN-GO), 辅以高分子树脂、单体、颜料及各类助剂, 研制导热绝缘油墨。利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、激光拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪和X射线光电子能谱仪等手段对BN-NH<sub>2</sub>纳米片的形貌结构、晶型晶面和BN-GO的价键结构进行表征, 最后对油墨的印刷适性、导热性能和绝缘性能进行测试。**结果** 实验成功制备了氨基化氮化硼(BN-NH<sub>2</sub>)纳米片和酰胺化氮化硼-氧化石墨烯纳米复合填料(BN-GO), 当BN-GO的质量分数为3.0%时, 所制备的导热绝缘油墨的印刷适性良好, 印刷打样后的导热系数可提升至1.45 W/(m·K), 体积电阻率高达 $9.86 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , 相较于空白油墨试样, 分别提升了4.8倍和3.7倍。**结论** 所研制导热绝缘油墨可在保持良好印刷适性的同时赋予油墨优良的导热性能。

**关键词:** 氮化硼; 氧化石墨烯; 导热系数; 绝缘; 油墨

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)09-0183-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.09.022

## Development of Amidated Boron Nitride-Graphene Oxide Thermal Conductive and Insulating Ink

GUAN Yan-yan<sup>1</sup>, QU Zhen-cai<sup>2</sup>, CHEN Hai-sheng<sup>1</sup>, YE Yi-cheng<sup>3</sup>

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Guangdong Zhongshan 528436, China;

2. Jiangmen City (Heshan) Fine Chemical Industry Park, Guangdong Jiangmen 529700, China;

3. Zhongrong Printing Group Co., Ltd., Guangdong Zhongshan, 528436, China)

**ABSTRACT:** The work aims to develop ink with both thermal conduction and insulation characteristics to expand the application of ink in electronic devices. Aminated boron nitride (BN-NH<sub>2</sub>) was synthesized from boron nitride (BN) crystals and urea through ball-milling. With the participation of carboxyl group activator, amidated boron nitride-graphene oxide nanocomposite fillers were prepared through the covalent reaction between the carboxyl group on graphene oxide (GO) and the amino group on BN-NH<sub>2</sub>. The thermal conductive and insulating ink was developed with the supplement of polymer resins, monomers, pigments and various additives. The morphology, crystal face of BN-NH<sub>2</sub> nanosheets and va-

收稿日期: 2022-11-04

基金项目: 中山市社会公益项目(2021B2040); 广东省高校重点领域专项(2022ZDZX1075)

作者简介: 官燕燕(1982—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为包装印刷材料与技术。

通信作者: 屈贞财(1986—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为导热/阻燃复合材料、绿色印刷包装功能材料。

lence bond structure of BN-GO were characterized by means of scanning electron microscope, X-ray diffractometer, laser raman spectrometer, Fourier transform infrared spectrometer and X-ray photoelectron spectrometer. Finally, the printability, thermal conductivity and insulating properties of the ink were tested. The results showed that aminated boron nitride (BN-NH<sub>2</sub>) and amidated boron nitride-graphene oxide nanocomposite fillers (BN-GO) were successfully synthesized. When the addition amount of BN-GO was 3.0wt.%, the thermal conductive and insulating ink had good printability. After printing and proofing, the thermal conductivity could be increased to 1.45 W/(m·K), and the volume resistivity could be as high as  $9.86 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , which was 4.8 times and 3.7 times higher than the blank ink samples, respectively. The thermal conductive and insulating ink developed can give the ink excellent thermal conductivity while maintaining good printability.

**KEY WORDS:** boron nitride; graphene oxide; thermal conductivity; insulation; ink

随着新一代 5G 技术和人工智能技术的高速发展, 电子元器件的尺寸更小、集成度更高、功能更全, 逐渐向微型化、便捷化和高安全性方向发展, 随之而来的散热问题成为制约器件发展的重要难题<sup>[1]</sup>。过高的热量聚集会造成器件的老化变形、短路故障和使用寿命减退等问题。研究表明, 当电子元器件的工作温度超过最大允许工作温度 20 °C 后, 其故障发生率高达 100%<sup>[2]</sup>。为了保障电子元器件稳定、安全、正常地工作, 快速散热成为延长其工作寿命的关键。为了彻底解决电子元器件的散热问题, 除了自身材料应具备优良的导热性外, 其外层用于装潢和标识信息的油墨也需具备优良的散热能力。通常, 油墨印刷后会形成致密的墨膜, 墨膜会牢牢地附着在电子元器件表面, 成为阻碍热量散失的屏障<sup>[3]</sup>。研制一种既能满足电子产品的印刷要求, 又能够及时将热量散发出去的导热油墨成为油墨行业的重要研发任务。

在导热油墨的各组分中, 高效散热材料是导热油墨的核心和关键。继二维石墨烯成功引入导热领域<sup>[4]</sup>后, 六方氮化硼、纳米金刚石、碳纳米管、纳米氮化硅、Mxene 等材料也被用于电子元器件的散热, 取得了较好的研究成果<sup>[5]</sup>。在这些导热材料中, 碳基材料的导热性能最好, 如单层石墨烯的理论导热系数可达到  $5\ 300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[6]</sup>, 但是它不满足电子元器件的绝缘需求, 其安全性较低。相比之下, 氮化硼具有成本低、可剥离、热稳定性高、电绝缘性好、尺寸效应独特等显著优势, 成为绝缘导热领域的研究热点<sup>[7]</sup>。由于氮化硼的导热系数明显低于碳基材料的导热系数, 因此, 如果能将氮化硼与石墨烯巧妙结合, 不仅可以降低成本, 还能赋予材料优良的导热和绝缘能力, 对电子元器件的安全使用具有重大的理论和现实意义<sup>[8]</sup>。

传统的直接物理共混石墨烯和氮化硼的方式, 已经被研究证实会产生严重的团聚现象, 因此, 通过化学作用将二者结合起来成为新的研究方向。由于纯的石墨烯和氮化硼缺少活性反应基团, 因此不能直接反应, 这就需要进行功能化处理, 使其带上活性基团。氧化石墨烯是石墨烯经过氧化处理后的衍生物, 带有大量的活性基团(羧基和羟基), 其导热系数较低, 小于  $0.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 其绝缘性良好(约为  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ )。

基于此, 文中通过将氨基化的氮化硼与氧化石墨烯进行共价反应, 以降低氧化石墨烯中的氧含量, 提升其导热性, 再结合氮化硼的绝缘性, 制备出兼具导热和绝缘特性的功能性填料。实验首先通过球磨氮化硼晶体和尿素制备氨基化的氮化硼(BN-NH<sub>2</sub>), 利用 BN-NH<sub>2</sub> 上的氨基与氧化石墨烯(GO)上的羧基形成酰胺键, 合成酰胺化氮化硼-氧化石墨烯复合填料(BN-GO), 再辅以高分子树脂、稀释单体、颜料及各类助剂, 制备导热绝缘油墨。最后探究不同 BN-GO 添加比例对油墨综合性能的影响, 以期为高导热绝缘油墨的研究和开发提供一定的实验参考。

## 1 实验

### 1.1 原料

主要原料: 氮化硼(AR, 99.9%), 浙江亚美纳米科技有限公司; 尿素(AR, 99%), 河南濮阳迈奇化学股份有限公司; 氧化石墨烯(厚度 0.8~1.2 nm), 浙江智钛纳微新材料有限公司; 碳化二亚胺(AR)、N-羟基琥珀酰亚胺(AR), 北京中生瑞泰科技有限公司; 钛白粉, NR950, 南京钛白化工有限公司; 碳酸钠(AR), 北京康普汇维科技有限公司; 光引发剂, 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO), 德国巴斯夫化工有限公司; 新戊二醇二丙烯酸酯(NPDGA, AR), 上海麦克林生化科技有限公司; 聚氨酯丙烯酸酯(AgiSyn271), 上海光易化工有限公司; 环氧丙烯酸酯(B-100), 广东博兴新材料有限公司; 各类油墨助剂, 中荣印刷集团股份有限公司。

### 1.2 设备

主要设备: D8 X 射线衍射仪(XRD, DISCOVER), 德国布鲁克公司; DS240-10H 型超声波清洗机, 浙江鼎实科技有限公司; SIGMA-300 扫描电镜(SEM), 德国蔡司集团; FJ200 型高速分散机, 上海沪析实业有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 广州标际检测技术有限公司; ZNN-D6 旋转黏度计, 上海捷沪仪器仪表有限公司; X 射线光电子能谱(XPS, Axis Supra), 德国耐驰公司;

HWXT-9053A 恒温干燥箱, 深圳市澳德玛电子科技有限公司; WT-2022 型电子天平, 常州万泰天平仪器有限公司; Finder One 激光拉曼光谱仪 (Raman), 深圳市三莉科技有限公司; TG18G 台式高速离心机, 江苏新春兰科学仪器有限公司; QXD 型刮板细度计, 深圳市锐进科技有限公司。

### 1.3 试样的制备

1) BN-NH<sub>2</sub> 纳米片的制备。参照文献[9]的方法, 并进行适当改进。首先准确称量 2.0 g 氮化硼晶体和 100.0 g 尿素加入球磨罐中, 随后向球磨罐中加入 150 mL 去离子水和 112.2 g 的直径分别为 2、5、10 mm 的钢珠 (比例为 4:2:1), 然后以 800 r/min 的转速球磨 8 h。待球磨结束后, 将反应液在 1 000 r/min 的条件下离心 15 min, 收集上层悬浮液继续在 5 000 r/min 的条件下离心 30 min, 取下层沉淀物, 并置于干燥箱中干燥, 得到氨基化氮化硼纳米片。在不加入尿素的情况下, 采用相同的球磨方法对氮化硼晶体进行剥离, 得到氮化硼纳米片, 作为对照实验。

2) BN-GO 复合填料的制备<sup>[10]</sup>。将 20.0 mg GO 与 40 mL 去离子水混合, 并通过搅拌使其分散均匀。然后在 35 °C、200 W 下超声 10 min, 得到氧化石墨烯分散液。随后将氧化石墨烯分散液转移至三口烧瓶中, 加入 40.0 mg 氨基化氮化硼连续搅拌, 使用质量分数为 10.0% 的碳酸钠溶液调节其 pH 值在 7~9 之间, 依次加入 20.0 mg 的碳二亚胺和 30.0 mg 的 N-羟基琥珀酰亚胺, 以 300 r/min 的速度持续搅拌反应 4 h。最后抽滤 15 h, 并置于干燥箱中, 得到酰胺化氮化硼-氧化石墨烯纳米填料。

3) 导热绝缘油墨的制备<sup>[11]</sup>。首先将占油墨总质量 30%~50% 的高分子树脂 (聚氨酯丙烯酸酯+环氧丙烯酸酯)、30%~50% 的新戊二醇二丙烯酸酯、1%~10% 的 TPO、10%~30% 的钛白粉、1%~10% 的 BN-GO、0.1%~5% 的助剂进行称量, 依次加入 500 mL 的烧杯中。随后, 将混合物置于高速分散机 (2 500 r/min) 下分散 60 min。接着, 用三辊研磨机进一步对油墨粗浆料粉碎研磨 2 h。最后使用 300 目纱网进行过滤, 即可制备导热绝缘油墨。

### 1.4 表征与测试

1) 采用 SEM 表征氮化硼和氨基化氮化硼的形貌。先用乙醇分散试样, 然后用滴管吸取分散液滴, 将其滴在干燥洁净的硅片上晾干, 随后在 10 mA 电流下喷金 15 s。在工作电压 15 kV、光阑 30 μm、工作距离 8.5 mm 的参数下进行试样表面形貌观察。

2) 采用 XRD 测试样品的晶型。在 2θ 广角衍射下, 使用 Cu Kα 辐射 (λ=0.154 nm) 为激发源, 扫描范围为 5°~80°, 扫描速率为 5 (°)/min。

3) 采用 Raman 光谱仪测试样品的晶面, 选择 535 nm

氩激光作为激发光源, 波数范围为 200~3 000 cm<sup>-1</sup>。

4) 采用 FT-IR 表征氨基化氮化硼和酰胺化氮化硼-石墨烯的化学键及元素吸收。首先对试样进行溴化钾压片处理, 扫描波数范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。

5) 使用 XPS 观察试样的价键状态, 选择 1 486.8 eV AlKα 辐射为激发源, 扫描范围为 0~1 200 eV。

6) 将实验制备的 GO、BN 和 BN-GO 分别以相对于油墨总质量的 0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0% 的比例添加到油墨中, 并在 1 000 r/min 的转速下高速分散 15 min, 以制备导热绝缘油墨。首先测试了油墨的流平性<sup>[12]</sup>、黏度<sup>[13]</sup>和细度<sup>[14]</sup>等基本性能, 随后将其印刷打样在铝塑膜上, 测试油墨的固化速率<sup>[15]</sup>和干燥后的附着力<sup>[16]</sup>。

7) 使用激光闪射法测试印刷品的导热系数<sup>[17]</sup>。

8) 参照 GJB 6401—2008<sup>[18]</sup>的方法测试印刷膜的体积电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基化氮化硼的制备表征

为了证实已成功制备氨基化氮化硼, 分别使用 FT-IR、SEM、XRD 和 Raman 对纯 BN 和 BN-NH<sub>2</sub> 进行对比分析。氮化硼纳米片处理前后的红外光谱如图 1 所示, 可以看出, 纯 BN 仅在 1 310、754 cm<sup>-1</sup> 处存在 B-N 的拉伸振动峰和弯曲振动峰, 而 BN-NH<sub>2</sub> 在 3 350、3 199 cm<sup>-1</sup> 处分别存在 O-H 和 N-H 的拉伸振动峰, 表明-NH<sub>2</sub> 被接枝在 BN 表面, 形成了 BN-NH<sub>2</sub>。

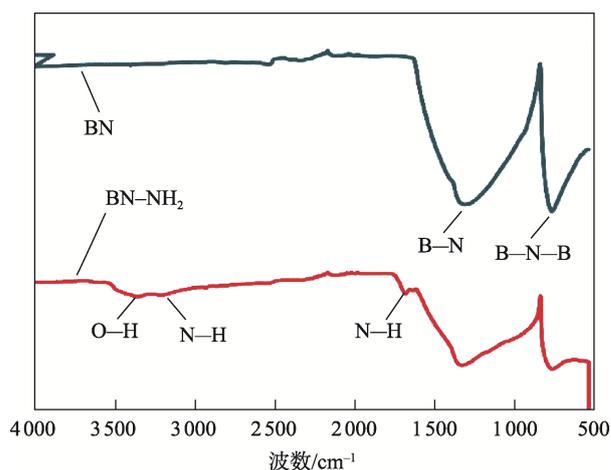


图 1 BN 和 BN-NH<sub>2</sub> 的红外光谱  
Fig.1 Infrared spectra of BN and BN-NH<sub>2</sub>

氮化硼纳米片处理前后的微观尺寸和表面相貌如图 2 所示。从图 2a 可以看出, 通过球磨剥离的氮化硼纳米片具有较大的比表面积, 其表面光滑; 经过氨基修饰后的氨基化氮化硼纳米片, 其表面明显聚集了很多细小颗粒物, 且不规则地分布在氮化硼表面边缘, 使氮化硼原本光滑的表面变得粗糙和杂乱 (见图 2b)。

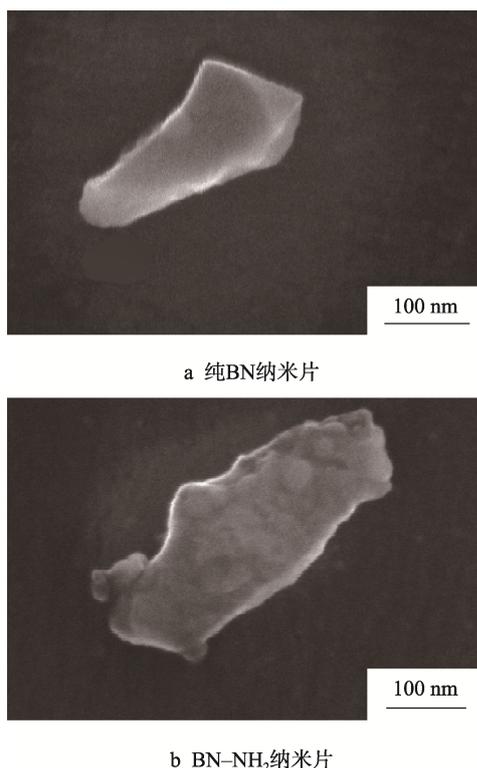


图2 纯BN及BN-NH<sub>2</sub>的微观形貌  
Fig.2 Morphology of pure BN and BN-NH<sub>2</sub>

纯BN和BN-NH<sub>2</sub>的XRD图谱如图3所示。由图3可知,纯BN的晶型完整,其XRD谱图在26.8°、41.7°、43.9°、50.3°、55.2°处有衍射峰,分别对应BN的(002)、(100)、(101)、(102)、(104)晶面<sup>[19]</sup>。相比之下,BN-NH<sub>2</sub>的XRD衍射峰强度明显降低,对应(002)、(100)和(101)晶面的2θ角,逐渐向角度增大的方向移动。这是因为引入氨基后,BN纳米片的晶型受到一定程度的破坏,其边缘处的晶胞开始收缩,并变得粗糙(图2b),晶面间距减小,衍射角逐渐变大<sup>[20]</sup>。

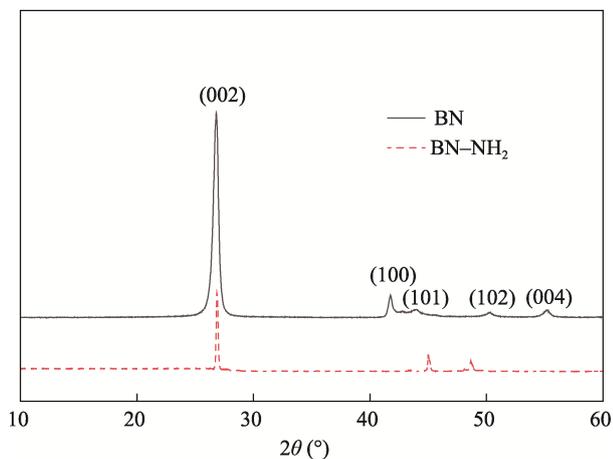


图3 BN和BN-NH<sub>2</sub>的XRD衍射图  
Fig.3 XRD diffraction patterns of BN and BN-NH<sub>2</sub>

BN和BN-NH<sub>2</sub>的拉曼光谱如图4所示。从图4可以看出,纯BN在1345 cm<sup>-1</sup>处有很强的拉曼吸收峰,而BN-NH<sub>2</sub>的拉曼吸收峰强度明显变弱,从1345 cm<sup>-1</sup>移动至1331 cm<sup>-1</sup>。这是由于氨基的表面接枝引起BN的能量发生变化,致使拉曼光谱向低波数发生红移,这一结果与图3的XRD分析结果完全一致,表明实验成功制备了氨基化氮化硼。

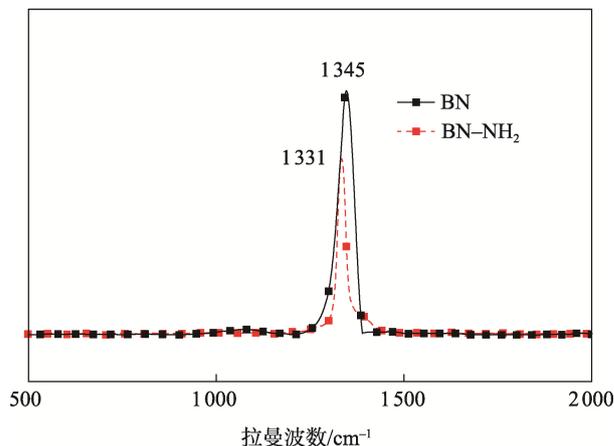


图4 BN和BN-NH<sub>2</sub>的拉曼光谱  
Fig.4 Raman spectra of BN and BN-NH<sub>2</sub>

## 2.2 酰胺化氮化硼-石墨烯纳米填料(BN-GO)的表征

使用红外光谱(FT-IR)对氧化石墨烯(GO)和酰胺化氮化硼-石墨烯纳米填料(BN-GO)的红外吸收进行了测试,结果如图5所示。从图5可以看出,氧化石墨烯(GO)主要由碳链构成,因而红外吸收峰较少,仅在3400 cm<sup>-1</sup>处显示羧基中的伸缩振动峰。相比之下,BN-GO除了具有相同的羟基振动峰外,还在1640和1440 cm<sup>-1</sup>具有明显的红外吸收峰,对应于BN-GO结构中的-CO-NH-和-C-N-,证明BN-NH<sub>2</sub>与GO发生了反应,形成了酰胺键,表明酰胺化氮化硼-石墨烯纳米填料(BN-GO)被成功合成。

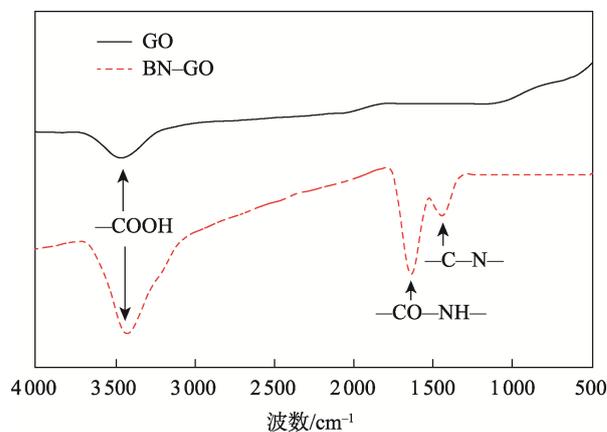
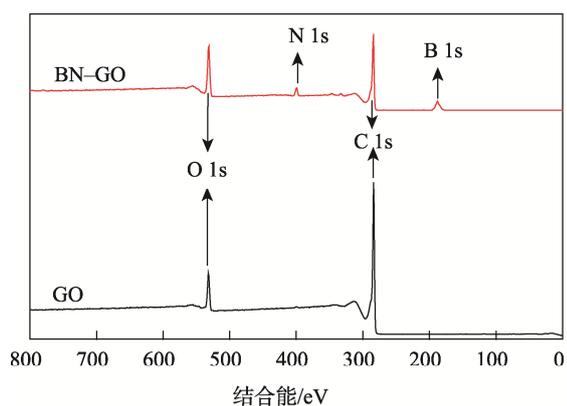
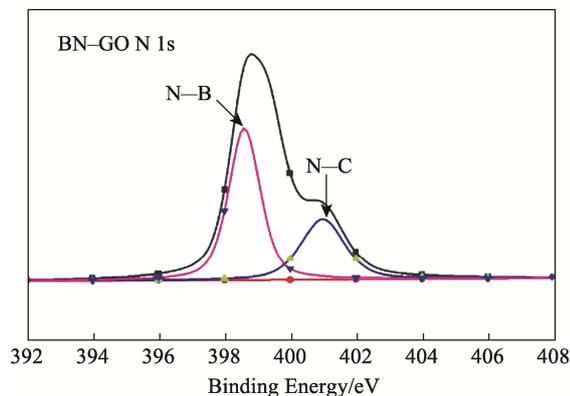


图5 GO和BN-GO的红外光谱  
Fig.5 Infrared spectra of GO and BN-GO

GO 和 BN-GO 的 XPS 谱图如图 6 所示。由图 6a 可知, 与纯 GO 的 XPS 光谱相比, BN-GO 的 XPS 光谱上除了自身的 C 和 O 元素外, 还存在微弱的 B 和 N 元素峰。这可能是因 GO 具有一定的成膜性, 遮盖了 BN 的元素峰, 使其变弱。BN-GO 的 N1s 谱图如图 6b 所示, 可以看出, 位于 398.5 和 400.9 eV 的 2 个峰分别对应 N-B 和 N-C 键的 XPS 结合能<sup>[21]</sup>。N-C 键结合能的发现, 再一次证明 GO 与 BN-NH<sub>2</sub> 之间存在酰胺键连接。



a GO和BN-GO的XPS总谱图



b GO和BN-GO的N1s谱图

图 6 试样 GO 和 BN-GO 的 XPS 能谱图  
Fig.6 XPS energy spectra of samples GO and BN-GO

## 2.3 导热绝缘油墨的印刷适性测试

导热绝缘油墨的印刷适性测试结果见表 1。由表 1 可知, 随着 BN-GO 的加入, 导热绝缘油墨的流变性变差, 固化速率和附着力逐渐下降, 而黏度和细度均有所上升。因为 BN-GO 为细小微粒, 在油墨中极易团聚, 尤其是在树脂的作用下, 会形成粒径较大的小微球, 从而影响油墨的流平和铺展, 促使油墨的细度上升<sup>[22]</sup>。此外, BN-GO 作为固体填料, 在加入油墨后必然会使油墨体系的固含量增加、黏度增大。由于加入 BN-GO 后会形成物理屏障作用, 阻碍了高分子树脂和稀释单体之间的交联固化反应, 进而降低了体系的固化速率和固化程度, 油墨干燥后的附着力也随之下降。当 BN-GO 的质量分数大于 3.0% 后, 油墨的流平性开始变差, 细度  $\geq 20 \mu\text{m}$ , 黏度  $> 70 \text{ s}$ , 固化速率  $< 20 \text{ m}/30 \text{ s}$ , 附着力降为 4B。

## 2.4 导热绝缘油墨的导热性能测试

对不同添加量的 BN-GO 导热绝缘油墨进行打样印刷, 样品为  $50 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 0.088 \text{ mm}$  的铝塑膜, 印刷厚度为  $10 \mu\text{m}$ 。测试干燥后墨膜的导热系数, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 空白油墨印刷干燥后的导热系数非常低, 仅为  $0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。随着填料的质量分数从 1.0% 上升至 3.0% 时, 添加 GO 的油墨导热系数从  $0.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  上升至  $0.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 而添加了 BN 的油墨导热系数从  $0.78 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  提升至  $1.23 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。相比之下, 添加了 BN-GO 的油墨具有较高的导热系数, 其导热系数从  $0.82 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  提升至  $1.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这是因为氧化石墨烯的自身导热系数很低, 氮化硼纳米片的导热系数低于石墨烯的导热系数, 而 BN-GO 结合了氮化硼和石墨烯的优点, 展现出更高的导热系数。当填料的质量分数超过 3.0% 后, 印刷墨膜的导热系数开始下降。由于 GO、BN 和 GO-BN 均为粉末状微粒, 其尺寸效应独特、极易团聚成块。特别是与树脂连接料混合后, 其黏度上升、细度下降, 对油墨的印刷适性会造成不利影响, 进而使填料粒子无法形成通畅的导热通路, 致使其导热系数下降。

表 1 不同比例 BN-GO 基导热绝缘油墨的印刷适性

Tab.1 Printability of different proportions of BN-GO based thermal conductive and insulating ink

试样编号	BN-GO 的质量分数/%	流平性	细度/ $\mu\text{m}$	黏度 (涂 4#杯, 25 °C/s)	固化速率/ $[\text{m}\cdot(30 \text{ s})^{-1}]$	附着力
1	0	良好	5	57	30	5B
2	1.0	良好	5	60	30	5B
3	2.0	良好	10	65	25	5B
4	3.0	较好	15	70	20	5B
5	4.0	较差	20	78	17.5	4B
6	5.0	差	25	88	15	4B

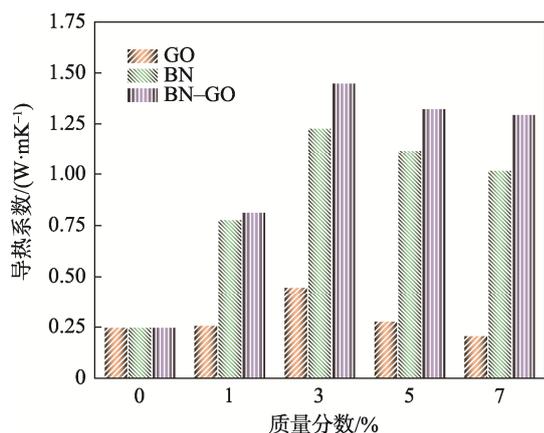


图7 导热绝缘油墨的导热系数测试  
Fig.7 Thermal conductivity test of thermal conductive and insulating ink

## 2.5 导热绝缘油墨的绝缘性能测试

进一步对2.4节中墨膜的体积电阻率进行测试,探究其绝缘性能。图8列出了不同添加比例填料对油墨绝缘性能的影响。可以看出,由于油墨中的高分子树脂和稀释单体的导电性较差,墨膜的体积电阻率均高于 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ,具有绝缘性。随着GO、BN和BN-GO的加入,墨膜的体积电阻率快速上升。可以看出,当填料的质量分数仅为1.0%时,含BN的墨膜体积率最高,为 $6.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是因为氮化硼纳米片自身的绝缘性较好,而GO和BN-GO中通常含有部分未被完全氧化的石墨烯,绝缘性会受到影响。当填料的质量分数从1.0%增至3.0%时,添加GO的墨膜体积电阻率从 $4.56 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 上升至 $7.65 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ,而添加了BN的墨膜的体积电阻率从 $6.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 上升至 $9.64 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。值得注意的是,添加了BN-GO的墨膜的体积电阻率从 $5.65 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 上升至 $9.86 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这可能是因氮化硼粉末出现了轻度团聚,影响了墨膜的绝缘性。随后,当填料的添加量继续增加时,由于油墨体系的分散性逐渐变差,因此墨膜的体积电阻率的上升速度变缓。

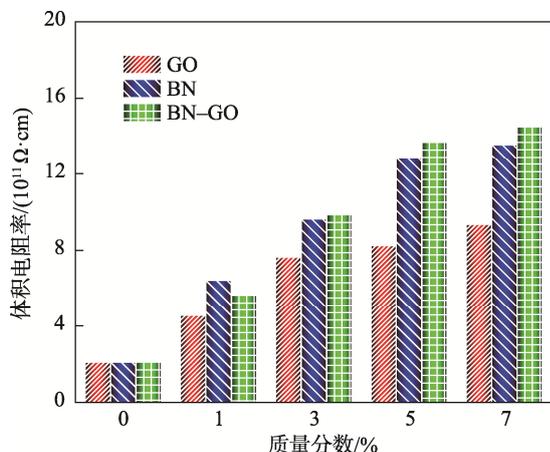


图8 导热绝缘油墨的体积电阻率测试  
Fig.8 Volume resistivity test of thermal conductive and insulating ink

## 3 结语

通过高能球磨的剪切作用,将尿素上的氨基( $-\text{NH}_2$ )接枝到氮化硼(BN)的表面,制备了氨基化氮化硼( $\text{BN}-\text{NH}_2$ )。在羧基活化剂的作用下, $\text{BN}-\text{NH}_2$ 与氧化石墨烯(GO)发生了共价反应,形成了酰胺键连接的氮化硼-氧化石墨烯纳米复合填料( $\text{BN}-\text{GO}$ ),不仅提升了BN和GO复合的稳定性,还兼具了石墨烯的高导热和氮化硼的优良绝缘性,极大地增强了填料的应用能力。以制备的BN-GO复合填料为功能性基元,研制了导热绝缘功能性油墨,测试了油墨的印刷适性和导热绝缘性能,发现BN-GO的加入会显著提升油墨的导热系数和体积电阻率。当填料的质量分数为3.0%时,可获得印刷适性良好,导热系数和体积电阻率分别为 $1.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $9.86 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的导热绝缘油墨。所研制的导热绝缘油墨可用于PCB电路板、覆铜板、5G电子、智能制造技术的热管理领域,有望提升电子产品的工作寿命和使用安全性,从而实现油墨技术向高精度领域的拓展应用。

### 参考文献:

- 郭金童. 电力电子器件及其装置的散热结构优化研究[J]. 科技风, 2022(2): 41-43.  
GUO Jin-tong. Research on Optimization of Heat Dissipation Structure of Power Electronic Devices and Their Devices[J]. Technology Wind, 2022(2): 41-43.
- 李广义, 张俊洪, 高键鑫. 大功率电力电子器件散热研究综述[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(11): 8-14.  
LI Guang-yi, ZHANG Jun-hong, GAO Jian-xin. Summary of Research on Heat Dissipation of High-Power Power Electronic Devices[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2020, 41(11): 8-14.
- 闫小星, 钱星雨, 包文斯. 玻璃纤维粉对添加变色油墨的水性涂料漆膜性能的影响[J]. 林业工程学报, 2020, 5(3): 169-174.  
YAN Xiao-xing, QIAN Xing-yu, BAO Wen-si. Effect of Glass Fiber Powder on the Properties of the Waterborne Coatings with Color-Changing Ink on the Chinese Fir Surface[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(3): 169-174.
- 姬安, 王希, 徐长妍, 等. 石墨烯/炭黑导电油墨的制备与性能研究[J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 97-102.  
JI An, WANG Xi, XU Chang-yan, et al. Preparation and Characterization of Graphene/Carbon Black Conductive Ink[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(1): 97-102.

- [5] 李伟斌, 焦蓬, 殷志敏. 柔性导热材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1): 35-38.  
LI Wei-bin, JIAO Peng, YIN Zhi-min. Research Progress on Flexible Thermal Conductive Material[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(S1): 35-38.
- [6] BELIN T, EPRON F. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 119(2): 105-118.
- [7] 孙英纯, 王超, 吴燕, 等. 纳米碳化硼对水性聚氨酯木器涂料性能的影响[J]. 林业工程学报, 2020, 5(4): 181-185.  
SUN Ying-chun, WANG Chao, WU Yan, et al. Effect of Nano-Boron Carbide on the Properties of Waterborne Polyurethane Wood Coatings[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(4): 181-185.
- [8] 黄东升, 陈难难, 戴伟, 等. 氨基化磁性碳纳米管的制备及其染料吸附性能[J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 100-106.  
HUANG Dong-sheng, CHEN Nan-nan, DAI Wei, et al. Preparation and Adsorption Properties of Aminated Magnetic Carbon Nanotubes[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 100-106.
- [9] AN Dong, CHENG Shuai-shuai, XI Shuang, et al. Flexible Thermal Interfacial Materials with Covalent Bond Connections for Improving High Thermal Conductivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123151.
- [10] AN Dong, CHENG Shuai-shuai, ZHANG Zhi-yi, et al. A Polymer-Based Thermal Management Material with Enhanced Thermal Conductivity by Introducing Three-Dimensional Networks Andcovalent Bond Connections[J]. Carbon, 2019, 155: 258-267.
- [11] 刘莉, 单浩然, 贾晓珂, 等. 紫外光固化桐油基水性聚氨酯木器涂料的制备[J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 115-121.  
LIU Li, SHAN Hao-ran, JIA Xiao-ke, et al. Study on UV Curable Tung Oil Based Waterborne Polyurethane Wood Coatings[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 115-121.
- [12] GB/T 13477.6—2002, 建筑密封材料试验方法[S].  
GB/T 13477.6-2002, Test Methods for Building Sealing Materials[S].
- [13] GB/T 13217.4—2020 油墨黏度检验方法[S].  
GB/T 13217.4-2020, Test Method for Viscosity of Liquid Ink[S].
- [14] GB/T 13217.3—2008, 液体油墨细度检验方法[S].  
GB/T 13217.3-2008, Test Method for Fineness of Grind of Liquid Ink[S].
- [15] GB/T 13217.5—2008, 液体油墨初干性检验方法[S].  
GB/T 13217.5-2008, Test Method for Initial Dryness of Liquid Ink [S].
- [16] GB/T 9286—1998, 色漆和清漆漆膜的划格试验[S].  
GB/T 9286-1998, Paints and Varnishes-Cross Cut Test for Films[S].
- [17] GJB 1201.1—1991, 固体材料高温热扩散率试验方法激光脉冲法[S].  
GJB 1201.1-1991, Test Method for Thermal Diffusivity of Solid Materials at High Temperature Laser Pulse Method[S].
- [18] GJB 6401—2008, 漆膜高温电阻率测试方法[S].  
GJB 6401-2008, Test Method for High Temperature Resistivity of Paint Films[S].
- [19] HU Zhuo-rong, WANG Shan, CHEN Guo-kang, et al. An Aqueous-Only, Green Route to Exfoliate Boron Nitride for Preparation of High Thermal Conductive Boron Nitride Nanosheet/Cellulose Nanofiber Flexible Film[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 287-295.
- [20] QU Zhen-cai, WU Kun, XU Chang-an, et al. Facile Construction of a Flexible Film with Ultrahigh Thermal Conductivity and Excellent Flame Retardancy for a Smart Fire Alarm[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(9): 3228-3240.
- [21] QU Zhen-cai, WANG Kun-xin, XU Chang-an, et al. Simultaneous Enhancement in Thermal Conductivity and Flame Retardancy of Flexible Film by Introducing Covalent Bond Connection[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 129729.
- [22] 官燕燕, 陈海生, 皮阳雪, 等. UV-LED 导热油墨的研制及应用研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(6): 159-164.  
GUAN Yan-yan, CHEN Hai-sheng, PI Yang-xue, et al. Research on Development and Application of UV-LED Thermal Ink[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(6): 159-164.