



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107162594 A

(43)申请公布日 2017.09.15

(21)申请号 201710398136.6

(22)申请日 2017.05.31

(71)申请人 杭州高烯科技有限公司

地址 311113 浙江省杭州市余杭区良渚街
道七贤桥村(8幢)1楼北侧

(72)发明人 高超 郭燕

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.

C04B 35/52(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/645(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜及其制
备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜及其制备方法。将聚酰亚胺基碳膜用等离子体进行亲水处理,在其表面均匀涂覆一层氧化石墨烯水溶液,再覆盖另一张同样均匀涂覆了一层氧化石墨烯水溶液的聚酰亚胺基碳膜,反复此操作,待其干燥后,聚酰亚胺基碳膜之间通过氧化石墨烯实现粘接从而形成厚膜。通过进一步低温热压使得聚酰亚胺基碳膜之间粘结更加紧实,最终经过低温加热预还原,高温高压热处理修复缺陷即可得到高导热的聚酰亚胺基厚碳膜。该高导热的聚酰亚胺基厚碳膜的厚度大于100 μm ,面向热导率甚至能达到1700W/mK以上,在高频率高热流密度器件中有较大的使用前景。

1. 一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜, 其特征在于, 聚酰亚胺碳基复合碳膜的厚度大于 $100\mu\text{m}$, 孔隙率为 $10\sim 40\%$, 无分层现象, 任意两个相邻的石墨片层间距小于 20nm 。

2. 一种权利要求1所述的一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜的制备方法, 其特征在于, 包含如下步骤:

(1) 将平均尺寸大于 $50\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯配制成浓度为 $1\sim 10\text{mg/mL}$ 氧化石墨烯水溶液。

(2) 将聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理, 使之具有亲水性。

(3) 将多张步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合, 具体为: 在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液, 然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

(4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干, 烘箱的温度低于等于 40°C 。

(5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中, 以 $0.1\sim 5^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温到 200°C 后进行热压, 重复以下热压过程 $1\sim 5$ 次: 维持压力 20MPa , 维持 1h , 释放压力至 0MPa , 对热压腔抽真空 5min 至真空度为 $-100\sim 10\text{KPa}$; 然后再以 $0.1\sim 5^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温 300°C , 保温 0.5h 后进行热压, 重复以下热压过程 $1\sim 5$ 次: 维持压力 60MPa , 维持 1h , 逐渐释放压力至 0MPa , 对热压腔抽真空 5min 至真空度为 $-100\sim 10\text{KPa}$; 热压过程结束后自然降温。

(6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以 $1\sim 20^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温到 $2400\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 进行进一步热压, 保温保压 $0.5\sim 8\text{h}$; 压力为 60MPa 。降温压制后, 得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。

3. 根据权利要求2所述的一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜的制备方法, 其特征在于, 所述的步骤1的氧化石墨烯的碳氧比 $1.8\sim 2.1$ 。

一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新型导热材料及方法,尤其涉及一种利用氧化石墨烯粘接剂制备厚度较大的高导热的聚酰亚胺基碳膜。

背景技术

[0002] 碳膜的特性是比重轻、耐酸碱、耐有机溶剂,传热和导电性好,耐热冲击、耐磨损,自润滑性、机械加工性和生体相容性好、异向性大。因而,在空间技术领域、核工业、电子信息技术领域等被广泛应用。

[0003] 目前主要采用化学气相沉积和高分子碳化法制备碳膜。化学气相沉积的主要缺点是成本较贵,同时沉积较厚的碳膜需要很长的周期,技术上很难实现。高分子碳化法制备碳膜材料是一种很有前景的方法,工艺简单,能耗少,制备的薄膜结构紧密,有很好的力学强度。聚酰亚胺作为一种含有大量芳香杂环结构的合成树脂,具有碳化产率较高,结构致密,同时具有很好的成型工艺,可以制备成薄膜、块体、异型体等复杂构件,但是目前仍然存碳化温度高、耗能大、碳化周期长、碳化膜碳化率较低,制备的碳化膜脆性较大且易碎等问题。

[0004] 但是目前,经过高分子碳化法制备的高导热的碳膜通常厚度为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,而厚度在一百微米以上的聚酰亚胺基碳膜或者块材,由于在碳化和石墨化过程中尺寸收缩严重、内应力太大、碳化率不高以及其中的石墨片层间距偏大或不均匀等问题,其面向导热率通常不高于 800W/mK 。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种高导热的聚酰亚胺基复合碳膜,所制备的聚酰亚胺基复合碳膜的厚度大于 $100\mu\text{m}$,孔隙率为 $10\sim 40\%$,无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距小于 20nm 。

[0007] 进一步地,所述制备方法包含如下步骤:

[0008] (1) 将平均尺寸大于 $50\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯配制成浓度为 $1\sim 10\text{mg/mL}$ 氧化石墨烯水溶液。

[0009] (2) 将商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0010] (3) 将多张步骤2中的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0011] (4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度低于等于 40°C 。

[0012] (5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,以 $0.1\sim 5^\circ\text{C/min}$ 的速率升温到 200°C 后进行热压,重复以下热压过程 $1\sim 5$ 次:维持压力 20MPa ,维持 1h ;逐渐释放压力至 0MPa ,对热压腔抽真空 5min 至真空度为 $-100\sim -10\text{KPa}$;然后再以 $0.1\sim 5^\circ\text{C/min}$ 的速率升温 300°C ,保温 0.5h ,然后进行热压,重复以下热压过程 $1\sim 5$ 次:维持压力 60MPa ,维持

1h,逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-100~10KPa;热压过程结束后自然降温。

[0013] (6)将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以1-20℃/min的速率升温到2400~3000℃进行进一步热压,保温保压0.5~8h;压力为60MPa。降温压制后,得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0014] 进一步地,所述的步骤1的氧化石墨烯的碳氧比1.8~2.1。

[0015] 本发明将聚酰亚胺基碳膜进行亲水处理后,在其表面均匀喷涂一层浓度为1~10mg/mL的氧化石墨烯水溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起,待其干燥后聚酰亚胺基碳膜可通过氧化石墨烯实现粘结,通过进一步低温热压使得聚酰亚胺基碳膜之间粘结更加紧实,最终再经过高温高压热压处理的方式,提高碳膜的石墨化程度,修复结构缺陷,提高了石墨片的取向程度,使得碳膜最高程度的形成三维石墨结构,保证了导热通路的畅通,得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。

附图说明

[0016] 图1为使用4mg/mL氧化石墨烯水溶液粘接成的聚酰亚胺复合膜的SEM截面图

具体实施方式

[0017] 本发明公开了一种利用氧化石墨烯的自粘接性能制备高导热的石墨烯厚膜及其制备方法。为实现氧化石墨烯膜的粘结,本发明将聚酰亚胺基碳膜进行亲水处理后,在其表面均匀喷涂一层浓度为1~10mg/mL的氧化石墨烯水溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起,待其干燥后聚酰亚胺基碳膜可通过氧化石墨烯实现粘结,通过进一步低温热压使得聚酰亚胺基碳膜之间粘结更加紧实,最终再经过高温高压热压处理的方式,提高碳膜的石墨化程度,修复结构缺陷,提高了石墨片的取向程度,使得碳膜最高程度的形成三维石墨结构,保证了导热通路的畅通,得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。其厚度大于100μm,孔隙率为10~40%,热导率为1000~1700W/mK,具有很大的实际应用价值。

[0018] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步的描述。本实施例只用于对本发明做进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据上述发明的内容做出一些非本质的改变和调整,均属于本发明的保护范围。

[0019] 实施例1:

[0020] (1)将平均尺寸大于50μm的氧化石墨烯配制成浓度为4mg/mL氧化石墨烯水溶液。

[0021] (2)将厚度为25μm的商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0022] (3)将四张尺寸为10cm*10cm经过步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0023] (4)将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度为40℃。

[0024] (5)将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,以0.1℃/min的速率升温到200℃后进行热压,重复以下热压过程1次:维持压力20MPa,维持1h;逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-100KPa;然后再以0.1℃/min的速率升温300℃,保

温0.5h,然后进行热压,重复以下热压过程1次:维持压力60MPa,维持1h,逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-100KPa;热压过程结束后自然降温。

[0025] (6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以1℃/min的速率升温到2400℃进行进一步热压,保温保压8h;压力为60MPa。降温压制后,得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0026] 经过以上步骤,聚酰亚胺基碳膜先通过氧化石墨烯的粘接作用形成整体结构,再经过进一步低温热压和高温热压修复缺陷提高石墨化程度,最终得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。经测试,原聚酰亚胺基碳膜的厚度为25μm,密度为2.01g/cm³,孔隙率为8.6%,导热率为1763.2W/mK;此时,聚酰亚胺基复合碳膜的厚度为106μm,密度为1.98g/cm³,孔隙率为10%,导热率为1702.4W/mK,如图1所示,此聚酰亚胺基复合碳膜无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距小于20nm。

[0027] 实施例2:

[0028] (1) 将平均尺寸大于50μm的氧化石墨烯配制成浓度为4mg/mL氧化石墨烯水溶液。

[0029] (2) 将厚度为25μm的商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0030] (3) 将十张尺寸为10cm*10cm经过步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0031] (4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度为40℃。

[0032] (5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,进行以下处理:

[0033] (5.1) 以5℃/min的速率升温到200℃后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力20MPa,维持1h;逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为10KPa;

[0034] (5.2) 然后再以5℃/min的速率升温300℃,保温0.5h,然后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力60MPa,维持1h,逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为10KPa;

[0035] 热压过程结束后自然降温。

[0036] (6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以20℃/min的速率升温到3000℃进行进一步热压,保温保压0.5h;压力为60MPa。降温压制后,得到的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0037] 经过以上步骤,此时,聚酰亚胺基复合碳膜的厚度为260μm,密度为1.88g/cm³,孔隙率为14.5%,导热率为1632.5W/mK,此聚酰亚胺基复合碳膜无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距不小于20nm。

[0038] 实施例3:

[0039] (1) 将平均尺寸大于50μm的氧化石墨烯配制成浓度为1mg/mL氧化石墨烯水溶液。

[0040] (2) 将厚度为25μm的商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0041] (3) 将十张尺寸为10cm*10cm经过步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0042] (4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度为40℃。

[0043] (5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,以2℃/min的速率升温到200℃后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力20MPa,维持1h;逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-50KPa;然后再以2℃/min的速率升温300℃,保温0.5h,然后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力60MPa,维持1h,逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-50KPa;热压过程结束后自然降温。

[0044] (6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以5℃/min的速率升温到2800℃进行进一步热压,保温保压2h;压力为60MPa。降温压制后,得到的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0045] 经过以上步骤,此时,聚酰亚胺基复合碳膜的厚度为258μm,密度为1.85g/cm³,孔隙率为15.9%,导热率为1615.2W/mK,此聚酰亚胺基复合碳膜无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距不小于20nm。

[0046] 实施例4:

[0047] (1) 将平均尺寸大于50μm的氧化石墨烯配制成浓度为10mg/mL氧化石墨烯水溶液。

[0048] (2) 将厚度为25μm的商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0049] (3) 将十张尺寸为10cm*10cm经过步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0050] (4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度为40℃。

[0051] (5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,以2℃/min的速率升温到200℃后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力20MPa,维持1h;逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-50KPa;然后再以2℃/min的速率升温300℃,保温0.5h,然后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力60MPa,维持1h,逐渐释放压力至0MPa,对热压腔抽真空5min至真空度为-50KPa;热压过程结束后自然降温。

[0052] (6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以5℃/min的速率升温到2800℃进行进一步热压,保温保压2h;压力为60MPa。降温压制后,得到的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0053] 经过以上步骤,此时,聚酰亚胺基复合碳膜的厚度为271μm,密度为1.84g/cm³,孔隙率为16.4%,导热率为1595.2W/mK,此聚酰亚胺基复合碳膜无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距不小于20nm。

[0054] 实施例5:

[0055] (1) 将平均尺寸大于50μm的氧化石墨烯配制成浓度为4mg/mL氧化石墨烯水溶液。

[0056] (2) 将厚度为30μm的商用聚酰亚胺基碳膜进行氧等离子体进行处理,使之具有亲水性。

[0057] (3) 将一百张尺寸为5cm*5cm经过步骤2处理后的聚酰亚胺基碳膜进行复合,具体为:在聚酰亚胺基碳膜表面均匀涂覆步骤1中的氧化石墨烯溶液,然后将多张聚酰亚胺基碳膜沿厚度方向粘接在一起。

[0058] (4) 将粘接后的聚酰亚胺基复合碳膜放置在烘箱烘干,烘箱的温度为40℃。

[0059] (5) 将烘干后的聚酰亚胺基复合碳膜置于热压机的热压腔中,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 200°C 后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力 20MPa ,维持 1h ;逐渐释放压力至 0MPa ,对热压腔抽真空 5min 至真空度为 -50KPa ;然后再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温 300°C ,保温 0.5h ,然后进行热压,重复以下热压过程5次:维持压力 60MPa ,维持 1h ,逐渐释放压力至 0MPa ,对热压腔抽真空 5min 至真空度为 -50KPa ;热压过程结束后自然降温。

[0060] (6) 将步骤5热压后的聚酰亚胺基复合碳膜在惰性气体氛围下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 2800°C 进行进一步热压,保温保压 2h ;压力为 60MPa 。降温压制后,得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。

[0061] 经过以上步骤,聚酰亚胺基碳膜先通过氧化石墨烯的粘接作用形成整体结构,再经过进一步低温热压和高温热压修复缺陷提高石墨化程度,最终得到高导热的聚酰亚胺基复合碳膜。经测试,得到聚酰亚胺基复合碳膜的厚度为 3.17m ,密度为 $1.54\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为 30% ,导热率为 $1249.5\text{W}/\text{mK}$,此聚酰亚胺基复合碳膜无分层现象,任意两个相邻的石墨片层间距小于 20nm 。

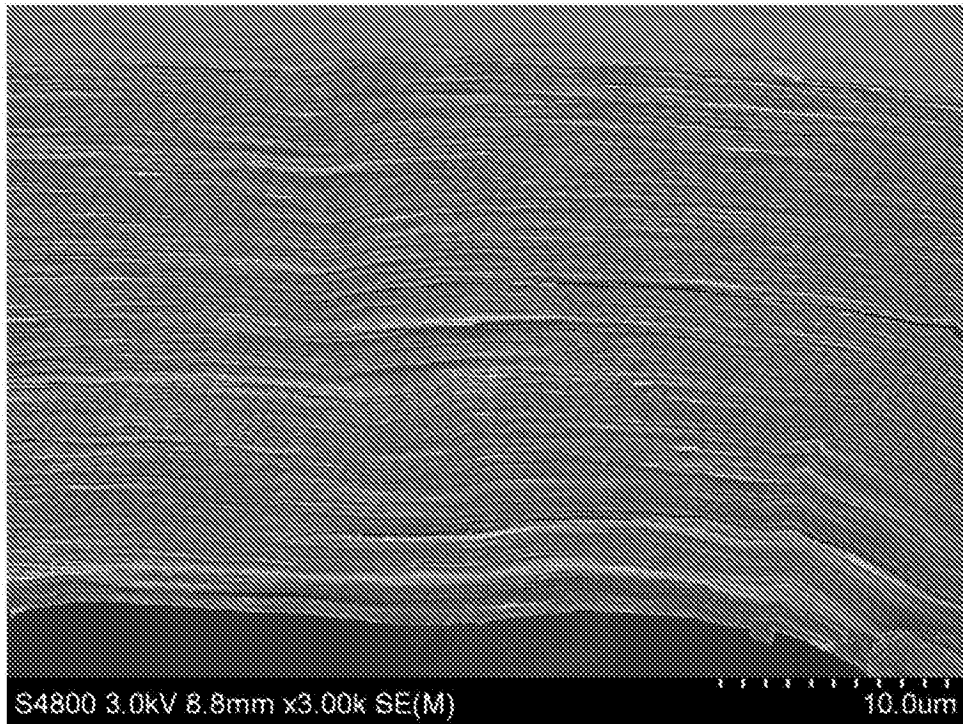


图1