



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073793 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210939968.5

C08L 27/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.05

C08L 27/18 (2006.01)

(71) 申请人 常州富烯科技股份有限公司

C08K 3/04 (2006.01)

地址 213100 江苏省常州市武进区锦程路
36号

C09K 5/14 (2006.01)

(72) 发明人 杨淑洁 胡佳佳 李壮 张鹏
史云凯 周曙

(74) 专利代理机构 北京世衡知识产权代理事务
所(普通合伙) 11686

专利代理师 温泉

(51) Int. Cl.

C08J 7/06 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种石墨烯导热膜及其制备方法和导热垫片

(57) 摘要

本方案公开了一种石墨烯导热膜及其制备方法和导热垫片,该方法包括如下步骤:a.在基材表面涂布氧化石墨烯浆料;b.等待涂布的氧化石墨烯浆料的表层干燥;c.在干燥的表层上设置不贯穿所述表层的孔和/或槽,继续在干燥的表层上涂布氧化石墨烯浆料;d.重复步骤a~c,干燥全部的氧化石墨烯浆料,得到氧化石墨烯膜;e.对所述氧化石墨烯膜进行热处理,制得石墨烯导热膜。制备得到的石墨烯导热膜具有分层结构,制备的厚度及层数可控,得到的石墨烯导热膜不会离散可形成一个整体结构。

1. 一种石墨烯导热膜的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:
 - a. 在基材表面涂布氧化石墨烯浆料;
 - b. 等待涂布的氧化石墨烯浆料的表层干燥;
 - c. 在干燥的表层上设置不贯穿所述表层的孔和/或槽,继续在干燥的表层上涂布氧化石墨烯浆料;
 - d. 重复步骤a~c,干燥全部的氧化石墨烯浆料,得到氧化石墨烯膜;
 - e. 对所述氧化石墨烯膜进行热处理,制得石墨烯导热膜。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述基材的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚四氟乙烯,铜箔,铝膜和玻璃中的一种或几种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯浆料的固含量为1wt.%~10wt.%;优选所述氧化石墨烯浆料的固含量为2wt.%~8wt.%;
所述氧化石墨烯浆料中的溶剂为水,乙醇,甲醇,N,N-二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯烷酮,甲苯,二甲苯,乙酸乙酯和丙酮中的一种或几种;
涂布的氧化石墨烯浆料的厚度为5~300 μm ;优选涂布的氧化石墨烯浆料的厚度为50~200 μm 。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯浆料干燥时的干燥温度为40~150 $^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤c中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿所述表层的孔和/或槽;所述孔的孔径为10~40 μm ,优选所述孔的孔径为50~200 μm ;所述孔的孔间距为500~2000 μm ,优选所述孔的孔间距为800~1200 μm ;所述槽的长度为200~8000 μm ,优选所述槽的长度为500~5000 μm ;所述槽的宽度为20~1000 μm ,优选所述槽的宽度为100~800 μm ;所述槽之间的槽间距为500~2000 μm ,优选所述槽之间的槽间距为800~1000 μm 。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤e中的热处理温度大于等于2400 $^{\circ}\text{C}$,优选所述热处理温度大于等于2800 $^{\circ}\text{C}$ 。
7. 一种石墨烯导热膜,其特征在于,所述石墨烯导热膜由权利要求1至6任一项所述制备方法制得,制得的石墨烯导热膜含有多层石墨烯,多层石墨烯的每相邻两层石墨烯之间具有孔隙结构,所述孔隙结构为不贯穿石墨烯层的孔和/或槽;同时多层石墨烯层上设有贯穿所述多层石墨烯层的至少一个通孔;
所述石墨烯导热膜的厚度为10~200 μm ,优选石墨烯导热膜的厚度为20~150 μm ;所述石墨烯层的厚度为0.5~5 μm ,优选石墨烯层的厚度为1~3 μm 。
8. 一种导热垫片,其特征在于,由权利要求7所述的石墨烯导热膜制备得到,包括如下步骤:
 - 将石墨烯导热膜浸渍在胶粘剂中;
 - 将浸渍后的石墨烯导热膜层层堆叠成块体;
 - 将所得块体固化;
 - 沿堆叠的方向切割所述块体,制得导热垫片。
9. 根据权利要求8所述的导热垫片,其特征在于,所述胶粘剂包括环氧树脂、酚醛树脂,糠醛树脂,聚氨酯,丙烯酸树脂和有机硅胶中的一种或多种;优选所述胶粘剂为有机硅胶;

更优选所述胶粘剂为液体有机硅胶；所述液体有机硅胶包括聚二甲基硅氧烷，聚二甲基环硅氧烷，二甲基二苯基聚硅氧烷， α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷， α , ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷和 α , ω -二羟基聚甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷中的一种或多种。

10. 根据权利要求8所述的导热垫片，其特征在于，所述导热垫片中石墨烯的质量百分含量为25wt.%～75wt.%；优选所述石墨烯的质量百分含量为35wt.%～65wt.%。

一种石墨烯导热膜及其制备方法和导热垫片

技术领域

[0001] 本发明涉及导热和散热材料技术领域,特别涉及一种石墨烯导热膜及其制备方法和导热垫片。

背景技术

[0002] 随着科技的发展,智能手机、笔记本电脑等对散热具有高需求的电子设备,需要散热性更好的导热垫片,来降低电子设备内部所散发出的热量,保证设备的正常运行。随着电子设备对散热需求的进一步提升,所应用的导热垫片的要求也进一步升级。

[0003] 石墨烯导热膜由于其优良的导热性能,是制备导热垫片优秀的材料之一。目前,采用石墨烯导热膜制备导热垫片工艺主要有两种,一是将石墨烯导热膜利用胶粘剂连结,并纵向堆叠为一整体,所采用的为沿厚度方向排列的导热垫片;二是将石墨烯导热膜在平面方向,利用皱褶,涂覆胶粘剂粘结成整体结构。

[0004] 然而,石墨烯内部容易分层,导致所得石墨烯导热垫片容易开裂,这是因为石墨烯导热膜致密化的结构,其内部难以浸入高分子等基体材料。对此,专利文献CN112852159A、CN113147115A、CN113290958A、CN113510979A采用石墨烯泡沫膜制备导热垫片,利用石墨烯泡沫膜内部的孔隙来填充高分子,达到提升导热垫片内部结合力的效果。但是,由于石墨烯泡沫膜内部的孔隙大都是尺寸较小的闭孔,给高分子等基体材料的浸入增加了较大的困难,仅有少量的孔隙能够得到填充。因此,所得导热垫片总伴随着力学性能较差,容易开裂的问题,限制了石墨烯导热垫片的广泛应用。

发明内容

[0005] 本方案的一个目的在于提供一种石墨烯导热膜的制备方法,制备得到的石墨烯导热膜具有分层结构,制备的厚度及层数可控,得到的石墨烯导热膜不会离散可形成一个整体结构。

[0006] 本方案的另一个目的在于提供一种由上述方法制备得到的石墨烯导热膜。

[0007] 本方案的第三个目的在于提供一种导热垫片。

[0008] 为达到上述目的,本方案如下:

[0009] 一种石墨烯导热膜的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0010] a.在基材表面涂布氧化石墨烯浆料;

[0011] b.等待涂布的氧化石墨烯浆料的表层干燥;

[0012] c.在干燥的表层上设置不贯穿所述表层的孔和/或槽,继续在干燥的表层上涂布氧化石墨烯浆料;

[0013] d.重复步骤a~c,干燥全部的氧化石墨烯浆料,得到氧化石墨烯膜;

[0014] e.对所述氧化石墨烯膜进行热处理,制得石墨烯导热膜。

[0015] 优选的,所述基材的材质为聚对苯二甲酸乙二酯(PET),聚丙烯(PP),聚乙烯(PE),聚氯乙烯(PVC),聚四氟乙烯(PTFE),铜箔,铝膜和玻璃中的一种或几种。

[0016] 优选的,所述氧化石墨烯浆料的固含量为1wt.%~10wt.%;优选所述氧化石墨烯浆料的固含量为2wt.%~8wt.%;

[0017] 所述氧化石墨烯浆料中的溶剂为水,乙醇,甲醇,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N-甲基吡咯烷酮(NMP),甲苯,二甲苯,乙酸乙酯和丙酮中的一种或几种;

[0018] 涂布的氧化石墨烯浆料的厚度为5~300 μm ;优选涂布的氧化石墨烯浆料的厚度为50~200 μm 。

[0019] 若单次涂布的氧化石墨烯浆料的厚度小于5 μm ,干燥后的膜过薄,容易破裂;若单次涂布厚度大于300 μm ,内部容易产生气泡。

[0020] 优选的,所述氧化石墨烯浆料干燥时的干燥温度为40~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 若干燥温度高于150 $^{\circ}\text{C}$,则干燥过快,容易造成膜开裂。

[0022] 优选的,在步骤c中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿所述表层的孔和/或槽;所述孔的孔径为10~40 μm ,优选所述孔的孔径为50~200 μm ;所述孔的孔间距为500~2000 μm ,优选所述孔的孔间距为800~1200 μm ;所述槽的长度为200~8000 μm ,优选所述槽的长度为500~5000 μm ;所述槽的宽度为20~1000 μm ,优选所述槽的宽度为100~800 μm ;所述槽之间的槽间距为500~2000 μm ,优选所述槽之间的槽间距为800~1000 μm 。

[0023] 若不贯穿孔和/或不贯穿槽尺寸过小,则相邻两层的石墨烯膜之间的连接效果不好,容易分散,不能形成一个整体;若不贯穿孔和/或不贯穿槽的尺寸过大,则石墨烯膜的分层效果不明显。

[0024] 优选的,所述步骤e中的热处理温度大于等于2400 $^{\circ}\text{C}$,优选所述热处理温度大于等于2800 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 第二方面,提供一种石墨烯导热膜,所述石墨烯导热膜由上述任一项所述制备方法制得,制得的石墨烯导热膜含有多层石墨烯,多层石墨烯的每相邻两层石墨烯之间具有孔隙结构,所述孔隙结构为不贯穿石墨烯层的孔和/或槽;同时多层石墨烯层上设有贯穿所述多层石墨烯层的至少一个通孔;

[0026] 所述石墨烯导热膜的厚度为10~200 μm ,优选石墨烯导热膜的厚度为20~150 μm ;所述石墨烯层的厚度为0.5~5 μm ,优选石墨烯层的厚度为1~3 μm 。

[0027] 若石墨烯导热膜的厚度低于10 μm ,则其力学性能较差,容易断裂;若石墨烯导热膜的厚度高于200 μm ,则石墨烯导热膜容易卷曲、产生褶皱,导致破裂。

[0028] 若石墨烯层的厚度低于0.5 μm ,则容易在内部造成开裂;若石墨烯层的厚度大于5 μm ,则分层效果不明显,应用时不易与高分子等基体材料结合。

[0029] 本申请提供的石墨烯导热膜的内部由多个薄层石墨烯膜相连接构成,形成多个较大的孔隙结构,该结构的石墨烯导热膜内部孔隙相连,能够轻松地填充高分子等基体材料,实现良好结合力。若多个石墨烯薄层不相连接,则多个石墨烯薄层会分散开,不能形成一个整体;若内部孔隙不相连,则由于闭孔结构,高分子基体材料难以填充进去。

[0030] 第三方面,提供一种导热垫片,由上述的石墨烯导热膜制备得到,包括如下步骤:

[0031] 将石墨烯导热膜浸渍在胶粘剂中;

[0032] 将浸渍后的石墨烯导热膜层层堆叠成块体;

[0033] 将所得块体固化;

[0034] 沿堆叠的方向切割所述块体,制得导热垫片。

[0035] 在浸渍步骤中,石墨烯膜层间将浸渍满胶粘剂。

[0036] 固化步骤中,通常采用加温固化或常温固化,固化温度优选150℃以下。

[0037] 切割时,切割方向为沿堆叠的厚度方向切割;切割方式包括线切割,激光切割,超声波切割,刀片切割或冷冻切割;切割的片材厚度一般为0.1~5mm,优选地为0.25~2mm。

[0038] 优选的,所述胶粘剂包括环氧树脂、酚醛树脂,糠醛树脂,聚氨酯,丙烯酸树脂和有机硅胶中的一种或多种;优选所述胶粘剂为有机硅胶;更优选所述胶粘剂为液体有机硅胶;所述液体有机硅胶包括聚二甲基硅氧烷、聚二甲基环硅氧烷、二甲基二苯基聚硅氧烷、 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷和 α , ω -二羟基聚甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷中的一种或多种。

[0039] 优选的,所述导热垫片中石墨烯的含量为25wt.%~75wt.%;优选所述石墨烯含量为35wt.%~65wt.%。

[0040] 本方案的有益效果如下:

[0041] 本方法可以制得厚度及层数可控的具有分层结构的石墨烯导热膜;制得的

[0042] 石墨烯导热膜不会离散,形成一个整体结构;制得的石墨烯导热膜作为复合材料增强体制备导热垫片时,可以直接在其缝隙中注入基体材料,实现复合材料的简便制备,制备得到的导热垫片致密性更好,导热系数更高,并具有良好的可压缩性及压缩回弹性,且适用性更广。

具体实施方式

[0043] 下面对本方案的实施方式作进一步地详细描述。显然,所描述的实施例仅是本方案的一部分实施例,而不是所有实施例的穷举。需要说明的是,在不冲突的情况下,本方案中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0044] 应当理解,本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。

[0045] 常规的石墨烯导热膜的应用场景需要石墨烯导热膜足够致密,不分层,但是常规的石墨烯导热膜往往会因为种种原因,伴有分层的风险,这里所说的分层是指内部石墨烯导热膜内部不可控的分层,且往往随机分为2~3层。

[0046] 本申请公开了一种石墨烯导热膜,该石墨烯导热膜内部包含多层石墨烯层,这些石墨烯层之间既相互连接又存在多个孔隙结构,石墨烯层之间的连接通过在石墨烯层间设置贯穿的孔实现,石墨烯层之间的多个孔隙结构则是设置在石墨烯层上不贯穿石墨烯层的孔和/或槽。

[0047] 本申请所得石墨烯导热膜具有分层的结构,且可通过控制分为多层;其每一层的厚度可以通过每次涂布的厚度实现调控;相邻两层的石墨烯层之间,至少存在一处使它们相连接的区域,以保证石墨烯导热膜的整体性以及不易离散。

[0048] 本申请制备的石墨烯导热膜内部由于具有孔隙结构,所以能够轻松地填充高分子等基体材料,实现高分子材料与石墨烯之间良好结合力。将填充了高分子的石墨烯导热膜层层粘接堆叠形成复合块体,并沿着堆叠方向进行切割成片,即得石墨烯导热垫片。本方案制备所得石墨烯导热垫片,不仅具有纵向高导热性能,而且力学性能良好,不易开裂。

[0049] 一种石墨烯导热膜的制备方法,包括如下步骤:

[0050] a.在基材表面涂布氧化石墨烯浆料;

[0051] b.等待涂布的氧化石墨烯浆料的表层干燥;

[0052] c.在干燥的表层上设置不贯穿所述表层的孔和/或槽,继续在干燥的表层上涂布氧化石墨烯浆料;

[0053] d.重复步骤a~c,干燥全部的氧化石墨烯浆料,得到氧化石墨烯膜;

[0054] e.对所述氧化石墨烯膜进行热处理,制得石墨烯导热膜。

[0055] 一种导热垫片的制备方法,包括如下步骤:

[0056] f.将石墨烯导热膜浸渍在胶粘剂中;

[0057] g.将浸渍后的石墨烯导热膜层层堆叠成块体;

[0058] h.将所得块体固化;

[0059] i.沿堆叠的方向切割所述块体,制得导热垫片。

[0060] 在一个实施例中,涂布氧化石墨烯浆料的基材的材质为聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚四氟乙烯,铜箔,铝膜和玻璃中的一种或几种。

[0061] 在一个实施例中,用于涂布的氧化石墨烯浆料的固含量为1wt.%~10wt.%;优选氧化石墨烯浆料的固含量为2wt.%~8wt.%,如2wt.%,2.5wt.%,3wt.%,3.5wt.%,4wt.%,4.5wt.%,5wt.%,5.5wt.%,6wt.%,6.5wt.%,7wt.%,7.5wt.%,或8wt.%。

[0062] 在一个实施例中,涂布用的氧化石墨烯浆料中用于分散氧化石墨烯的溶剂为水,乙醇,甲醇,N,N-二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯烷酮,甲苯,二甲苯,乙酸乙酯和丙酮中的一种或几种。

[0063] 在一个实施例中,涂布氧化石墨烯浆料时涂布的厚度为5~300 μm ;优选涂布的厚度为50~200 μm ,如50 μm ,55 μm ,60 μm ,65 μm ,70 μm ,75 μm ,80 μm ,85 μm ,90 μm ,95 μm ,100 μm ,110 μm ,120 μm ,130 μm ,140 μm ,150 μm ,160 μm ,170 μm ,180 μm ,190 μm 或200 μm 。

[0064] 在一个实施例中,干燥涂布的氧化石墨烯浆料,干燥的温度为40~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0065] 在一个实施例中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿干燥后的氧化石墨烯浆料表层的孔和/或槽;这些孔的孔径为10~40 μm ,优选这些孔的孔径为50~200 μm ,如50 μm ,55 μm ,60 μm ,65 μm ,70 μm ,75 μm ,80 μm ,85 μm ,90 μm ,95 μm ,100 μm ,110 μm ,120 μm ,130 μm ,140 μm ,150 μm ,160 μm ,170 μm ,180 μm ,190 μm 或200 μm 。

[0066] 在一个实施例中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿干燥后的氧化石墨烯浆料表层的孔和/或槽,这些孔的孔间距为500~2000 μm ,优选所述孔的孔间距为800~1200 μm ,如800 μm ,900 μm ,1000 μm ,1100 μm 或1200 μm 。

[0067] 在一个实施例中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿干燥后的氧化石墨烯浆料表层的孔和/或槽,所开的槽的长度为200~8000 μm ,优选所述槽的长度为500~5000 μm ,如500 μm ,600 μm ,700 μm ,800 μm ,900 μm ,1000 μm ,1500 μm ,2000 μm ,2500 μm ,3000 μm ,3500 μm ,4000 μm ,4500 μm 或5000 μm 。

[0068] 在一个实施例中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿干燥后的氧化石墨烯浆料表层的孔和/或槽,所开的槽的宽度为20~1000 μm ,优选所述槽的宽度为100~800 μm ,如100 μm ,200 μm ,300 μm ,400 μm ,500 μm ,600 μm ,700 μm ,或800 μm 。

[0069] 在一个实施例中,沿氧化石墨烯膜的厚度方向设置不贯穿干燥后的氧化石墨烯浆

料表层的孔和/或槽,所开的槽的槽间距为500~2000 μm ,优选所述槽之间的槽间距为800~1000 μm ,如800 μm ,850 μm ,900 μm ,950 μm 或1000 μm 。

[0070] 在一个实施例中,步骤e中的热处理温度大于等于2400 $^{\circ}\text{C}$,优选所述热处理温度大于等于2800 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0071] 在一个实施例中,制得的石墨烯导热膜含有多层石墨烯,多层石墨烯的相邻两层石墨烯之间具有孔隙结构,该孔隙结构为不贯穿石墨烯层的孔和/或槽;同时多层石墨烯层间设有贯穿所述多层石墨烯层的通孔。

[0072] 在一个实施例中,制得的石墨烯导热膜的厚度为10~200 μm ,优选为20~150 μm ,如20 μm ,25 μm ,30 μm ,35 μm ,40 μm ,45 μm ,50 μm ,55 μm ,60 μm ,65 μm ,70 μm ,75 μm ,80 μm ,85 μm ,90 μm ,95 μm ,100 μm ,110 μm ,120 μm ,130 μm ,140 μm 或150 μm 。

[0073] 在一个实施例中,石墨烯导热膜中的石墨烯层的厚度为0.5~5 μm ,优选为1~3 μm ,如1 μm ,1.1 μm ,1.2 μm ,1.3 μm ,1.4 μm ,1.5 μm ,1.6 μm ,1.7 μm ,1.8 μm ,1.9 μm ,2.0 μm ,2.1 μm ,2.2 μm ,2.3 μm ,2.4 μm ,2.5 μm ,2.6 μm ,2.7 μm ,2.8 μm ,2.9 μm 或3.0 μm 。

[0074] 在一个实施例中,步骤f中所用的胶粘剂包括环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂和有机硅胶中的一种或多种;优选所述胶粘剂为有机硅胶;更优选所述胶粘剂为液体有机硅胶;所述液体有机硅胶包括聚二甲基硅氧烷、聚二甲基环硅氧烷、二甲基二苯基聚硅氧烷、 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷和 α , ω -二羟基聚甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷中的一种或多种。

[0075] 在一个实施例中,石墨烯导热膜的石墨烯层间浸渍满胶粘剂。

[0076] 在一个实施例中,步骤h的固化通常采用加温固化或常温固化,固化温度优选150 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0077] 在一个实施例中,步骤i中的割方向为沿堆叠的厚度方向切割;切割方式无限制,优选地采用线切割、激光切割、超声波切割、刀片切割或冷冻切割;片材厚度一般为0.1~5mm,优选地为0.25~2mm。

[0078] 下面通过具体实施例,对本方法进行说明。

[0079] 本申请在下述各实施例、对比例中采用液体硅胶作为胶粘剂制备导热垫片,为了体现对比效果,以下各实施例切片的厚度均取1mm,测试其应用热阻以及压缩回弹性;

[0080] 参照ASTM E1461测试石墨烯膜的热扩散系数;参照ASTM E1269-2018测试石墨烯膜的比热容;参照GB 4472-1984测试石墨烯膜的密度;参照ASTM D5470测试导热垫片在40psi条件下的导热系数、应用热阻(本征热阻与上下两面接触热阻之和);参照ASTM D575测试导热垫片在50%应变条件下30min后的压缩回弹性能。其导热系数计算公式如下:

[0081] 具有层状空隙结构石墨烯的导热系数采用如式(1)所示的公式计算:

[0082]
$$K = \lambda \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

[0083] 式(1)中,

[0084] K-导热系数,单位W/(m·K);

[0085] λ -热扩散系数,单位 mm^2/s ;

[0086] C_p -比热容,单位J/kg/K;

[0087] ρ -密度,单位 g/cm^3 。

[0088] 实施例1至实施例5中制备石墨烯导热垫片的步骤相同,不同的是石墨烯膜厚度,

石墨烯层厚度,氧化石墨烯浆料中的溶剂,基材材质,氧化石墨烯浆料的固含量,涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置不管穿的孔还是槽,孔径尺寸及槽的尺寸,以及孔间距,槽间距,氧化石墨烯膜的干燥温度及热处理温度。

[0089] 各实施例和对比例制备石墨烯导热膜的步骤如下:

[0090] a.在基材表面涂布氧化石墨烯浆料;

[0091] b.等待涂布的氧化石墨烯浆料的表层干燥;

[0092] c.在干燥的表层上设置不贯穿所述表层的孔和/或槽,继续在干燥的表层上涂布氧化石墨烯浆料;

[0093] d.重复步骤a~c,干燥全部的氧化石墨烯浆料,得到氧化石墨烯膜;

[0094] e.对所述氧化石墨烯膜进行热处理,制得石墨烯导热膜。

[0095] 各实施例和对比例制备导热垫片的步骤如下:

[0096] f.将石墨烯导热膜浸渍在胶粘剂中;

[0097] g.将浸渍后的石墨烯导热膜层层堆叠成块体;

[0098] h.将所得块体固化;

[0099] i.沿堆叠的方向切割所述块体,制得导热垫片。

[0100] 实施例1

[0101] 本实施例中,石墨烯导热膜厚度为 $10\mu\text{m}$,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为 $0.5\mu\text{m}$,氧化石墨烯浆料中的溶剂为水,基材为PET,氧化石墨烯浆料的固含量为 $1\text{wt.}\%$,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置长为 $500\mu\text{m}$,宽为 $100\mu\text{m}$ 的不贯穿槽,槽间距为 $500\mu\text{m}$,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为常温,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为 3000°C ;

[0102] 导热垫片所用液体硅胶为聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为 $75\text{wt.}\%$ 。

[0103] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0104] 热扩散系数: $493.13\text{mm}^2/\text{s}$;

[0105] 比热容: $0.71\text{J}/\text{kg}/\text{K}$;

[0106] 密度: $0.34\text{g}/\text{cm}^3$;

[0107] 导热系数: $119.04\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0108] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0109] 导热系数: $29.23\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0110] 应用热阻: $0.303\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$;

[0111] 压缩率: 70.13% ;

[0112] 压缩回弹率: 73.02% 。

[0113] 实施例2

[0114] 本实施例中,石墨烯导热膜厚度为 $200\mu\text{m}$,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为 $5\mu\text{m}$,氧化石墨烯浆料中的溶剂为乙醇,基材为PP,氧化石墨烯浆料浆料的固含量为 $10\text{wt.}\%$,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置长为 $8000\mu\text{m}$,宽为 $800\mu\text{m}$ 的不贯穿槽,槽间距为 $1000\mu\text{m}$,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为常温,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为 2500°C ;

[0115] 导热垫片所用液体硅胶为聚二甲基环硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为 $25\text{wt.}\%$;

[0116] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0117] 热扩散系数:453.23mm²/s;

[0118] 比热容:0.74J/kg/K;

[0119] 密度:0.30g/cm³;

[0120] 导热系数:100.62W/(m·K);

[0121] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0122] 导热系数:25.23W/(m·K);

[0123] 应用热阻:0.366K·cm²/W;

[0124] 压缩率:82.50%;

[0125] 压缩回弹率:83.22%。

[0126] 实施例3

[0127] 本实施例中,石墨烯导热膜厚度为20μm,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为1μm,氧化石墨烯浆料中的溶剂为甲醇,基材为PE,氧化石墨烯浆料的固含量为2wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为50μm的不贯穿孔,孔间距为800μm,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为常温,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为2500℃;

[0128] 导热垫片所用液体硅胶为二甲基二苯基聚硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为35wt.%;

[0129] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0130] 热扩散系数:589.47mm²/s;

[0131] 比热容:0.72J/kg/K;

[0132] 密度:0.31g/cm³;

[0133] 导热系数:131.56W/(m·K);

[0134] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0135] 导热系数:37.23W/(m·K);

[0136] 应用热阻:0.291K·cm²/W;

[0137] 压缩率:75.00%;

[0138] 压缩回弹率:71.33%。

[0139] 实施例4

[0140] 本实施例中,石墨烯导热膜厚度为90μm,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为2μm,氧化石墨烯浆料溶剂中的溶剂为DMF,基材为PVC,氧化石墨烯浆料的固含量为5wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为120μm的不贯穿孔,孔间距为1000μm,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为80℃,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为3100℃;

[0141] 导热垫片所用液体硅胶为α, ω-二羟基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为50wt.%;

[0142] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0143] 热扩散系数:747.22mm²/s;

[0144] 比热容:0.71J/kg/K;

[0145] 密度:0.32g/cm³;

[0146] 导热系数:169.77W/(m·K);

[0147] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0148] 导热系数:42.67W/(m·K);

[0149] 应用热阻:0.251K·cm²/W;

[0150] 压缩率:77.12%;

[0151] 压缩回弹率:80.07%。

[0152] 实施例5

[0153] 本实施例中,石墨烯导热膜厚度为150μm,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为3μm,氧化石墨烯浆料中的溶剂为甲苯,基材为PTFE,氧化石墨烯浆料的固含量为8wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为200μm的不贯穿孔,孔间距为1200μm,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为100℃,对氧化石墨烯膜进行热处理温度为3400℃;

[0154] 导热垫片所用液体硅胶为α, ω-二乙烯基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为65wt.%;

[0155] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0156] 热扩散系数:701.52mm²/s;

[0157] 比热容:0.70J/kg/K;

[0158] 密度:0.33g/cm³;

[0159] 导热系数:162.05W/(m·K);

[0160] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0161] 导热系数:40.13W/(m·K);

[0162] 应用热阻:0.269K·cm²/W;

[0163] 压缩率:76.22%;

[0164] 压缩回弹率:77.51%。

[0165] 对比例1

[0166] 本对比例中,石墨烯导热膜厚度为90μm,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为2μm,氧化石墨烯浆料中的溶剂为DMF,基材为PVC,氧化石墨烯浆料的固含量为0.5wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为120μm的不贯穿孔,孔间距为1000μm,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为80℃,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为3100℃;

[0167] 导热垫片所用液体硅胶为α, ω-二羟基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为50wt.%;

[0168] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0169] 热扩散系数:372.15mm²/s;

[0170] 比热容:0.71J/kg/K;

[0171] 密度:0.28g/cm³;

[0172] 导热系数:73.98W/(m·K);

[0173] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0174] 导热系数:19.79W/(m·K);

[0175] 应用热阻:0.375K·cm²/W;

[0176] 压缩率:78.67%;

[0177] 压缩回弹率:71.22%;

[0178] 浆料的固含量过低,制成的石墨烯膜过薄,在堆叠的过程中容易破裂,在制备的石墨烯导热垫片中定向排列不稳定,导热系数较低。

[0179] 对比例2

[0180] 本对比例中,石墨烯导热膜厚度为 $90\mu\text{m}$,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为 $2\mu\text{m}$,氧化石墨烯浆料中的溶剂为DMF,基材为PVC,氧化石墨烯浆料的固含量为25wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为 $120\mu\text{m}$ 的不贯穿孔,孔间距为 $1000\mu\text{m}$,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为 80°C ,对氧化石墨烯膜进行热处理的温度为 3100°C ;

[0181] 导热垫片所用液体硅胶为 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为50wt.%;

[0182] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0183] 热扩散系数: $479.14\text{mm}^2/\text{s}$;

[0184] 比热容: $0.74\text{J}/\text{kg}/\text{K}$;

[0185] 密度: $0.30\text{g}/\text{cm}^3$;

[0186] 导热系数: $106.37\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0187] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0188] 导热系数: $25.31\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0189] 应用热阻: $0.343\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$;

[0190] 压缩率:75.67%。

[0191] 压缩回弹率:73.22%;

[0192] 浆料的固含量过高,制成的石墨烯膜过厚,分层效果不明显,在制备的石墨烯导热垫片中与胶粘剂粘接效果不好,垫片易开裂。

[0193] 对比例3

[0194] 本对比例中,石墨烯导热膜厚度为 $90\mu\text{m}$,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为 $2\mu\text{m}$,氧化石墨烯浆料中的溶剂为DMF,基材为PVC,氧化石墨烯浆料的固含量为5wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为 $120\mu\text{m}$ 的不贯穿孔,孔间距为 $1000\mu\text{m}$,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为 80°C ,对氧化石墨烯膜进行热处理温度为 3100°C ;

[0195] 导热垫片所用液体硅胶为 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为10wt.%;

[0196] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0197] 热扩散系数: $747.22\text{mm}^2/\text{s}$;

[0198] 比热容: $0.71\text{J}/\text{kg}/\text{K}$;

[0199] 密度: $0.32\text{g}/\text{cm}^3$;

[0200] 导热系数: $169.77\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0201] 所得石墨烯导热垫片的性能如下:

[0202] 导热系数: $12.36\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

[0203] 应用热阻: $0.495\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$;

[0204] 压缩率:88.33%;

[0205] 压缩回弹率:81.34%;

[0206] 石墨烯占比低,胶粘剂占比高,垫片导热性能差。

[0207] 对比例4

[0208] 本对比例中,石墨烯导热膜厚度为90 μm ,石墨烯导热膜中的石墨烯层厚度为2 μm ,氧化石墨烯浆料中的溶剂为DMF,基材为PVC,氧化石墨烯浆料的固含量为5wt.%,在涂布后的氧化石墨烯浆料干燥表层设置直径为120 μm 的不贯穿孔,孔间距为1000 μm ,形成氧化石墨烯膜的干燥温度为80 $^{\circ}\text{C}$,对氧化石墨烯膜进行热处理温度为3100 $^{\circ}\text{C}$;

[0209] 导热垫片所用液体硅胶为 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷,导热垫片中石墨烯的质量百分含量为90wt.%;

[0210] 经过测试,石墨烯膜的性能如下:

[0211] 热扩散系数:747.22 mm^2/s ;

[0212] 比热容:0.71J/kg/K;

[0213] 密度:0.32g/ cm^3 ;

[0214] 导热系数:169.77W/(m $\cdot$ K);

[0215] 胶粘剂含量过低,石墨烯导热垫片不成形。

[0216] 本发明所述实施例中,采用的液体硅胶作为胶黏剂的代表,其他类型的胶黏剂,同样适用。

[0217] 根据实施例4和对比例3、4可知,垫片中石墨烯含量越高,所制备的石墨烯垫片导热系数越好,但石墨烯含量超过优选范围,胶粘剂含量较低,导致制备的石墨烯导热膜增强导热垫片,内部结合力不足,会导致样品的开裂分层,甚至样品不成型,胶粘剂含量过高,会导致制备的样品性能过差;根据实施例4,对比例1和对比例2,浆料的固含量过少,会导致石墨烯膜过薄,制备的垫片定向排列性差,导热效果不足;固含量过高,分层效果不明显,垫片易开裂。根据实施例,当各项参数满足优选范围时,所制备的石墨烯膜及利用其增强的石墨烯垫片的性能最佳。

[0218] 本申请制备的导热垫片将上述制备的具有分层结构的石墨烯导热膜作为增强材料,其分层的结构便于在层与层之间浸渍粘结,使得石墨烯导热膜与基体材料之间的结合力更好,大大减少了在实际应用中石墨烯导热膜增强导热垫片的易开裂和分层的问题。

[0219] 由于石墨烯导热膜之间可以充分浸渍粘结剂,结构更为致密,因此由本申请制备的石墨烯导热膜制备得到的导热垫片的可压缩性及压缩回弹性能优良。

[0220] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定,对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无法对所有的实施方式予以穷举,凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。