



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107722631 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(21)申请号 201711128058.4 *C08K 3/22(2006.01)*

(22)申请日 2017.11.15 *C08K 5/14(2006.01)*

(71)申请人 郴州国盛新材科技有限公司 *C08K 7/00(2006.01)*

地址 424200 湖南省郴州市宜章县经济开 *C08K 9/12(2006.01)*

发区产业承接园 *C09K 5/14(2006.01)*

(72)发明人 李丽萍

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 任重 单香杰

(51) Int. Cl.

C08L 83/04(2006.01)

C08L 83/05(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

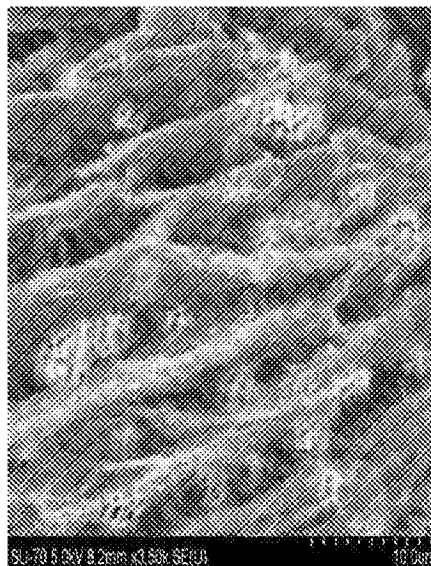
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热
硅脂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂及其制备方法,首先将碳纳米管/微膨石墨复合材料和氧化锌通过高速混合机混合均匀,加入到乙醇溶液中,超声搅拌待乙醇蒸发完全,得导热填料;最后将导热填料、硅油、交联剂、硅烷表面活性剂和抗氧剂加入到密炼机内密炼即可得到复合导热硅脂,本发明首先采用微晶石墨和鳞片石墨混合制备微膨石墨材料,在制备微膨石墨之后,利用CVD沉积法沉积碳纳米管于微膨石墨的表面及孔洞结构中,制备得到的碳纳米管/微膨石墨复合材料作为导热填料,导热填料经过偶联剂改性,与硅油相容性好、填料不团聚、界面接触性好。制备的导热硅脂热稳定性优异,析油值低,长时间使用无干裂、粉化现象。



1. 一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

S1. 准确称取35~65份碳纳米管/微膨石墨复合材料和5~25份0.5~2 μ m的氧化锌,然后通过高速混合机1800~3000r/min、10~20min混合均匀,待用;

S2. 取400份的无水乙醇放入到反应釜内,取3~8%导热填料的偶联剂加入到反应釜内,恒温60~100 $^{\circ}$ C、100~300r/min搅拌10~30min,得乙醇溶液;

S3. 将步骤S1中的导热填料加入到乙醇溶液中,超声搅拌2~4h,待乙醇蒸发完全,得改性复配导热填料;

S4. 将50~80份步骤S3中导热填料、20~40份硅油,硅油质量份的0.1~1%的交联剂、硅油质量份的0.1~1%的硅烷表面活性剂、0.1~0.5份的抗氧剂,加入到密炼机内,在70 $^{\circ}$ C、10r/min,90 $^{\circ}$ C、20r/min,120 $^{\circ}$ C、35r/min情况下各密炼40~60min,得到复合导热硅脂。

2. 根据权利要求1所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管/微膨石墨复合材料的制备步骤具体如下:

将微膨石墨浸渍在硝酸铁水溶液中,超声震荡一定时间后过滤,真空干燥,将干燥后的材料置于炉内,在保护气体氛围下升温至650~700 $^{\circ}$ C,然后通入C₂H₂气体,保温40~50min,然后在保护气体氛围下冷却至室温,得碳纳米管/微膨石墨复合材料;

其中,硝酸铁水溶液的浓度为0.1~0.2mol/L,超声震荡时间为0.5~3h,真空干燥温度为90 $^{\circ}$ C,真空干燥时间为8~12h,保护气氛为氮气、氩气中的一种。

3. 根据权利要求2所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,所述微膨石墨制备步骤包括:

S11. 取鳞片石墨和微晶石墨质量比为2~3:1进行球磨,球磨过程球料比为3~5:1,球磨时间为6~8h,转速为200~300r/min,至粒度200~300目,为混合料;其中,所述鳞片石墨含碳量不低于85%,所述微晶石墨为郴州市鲁塘石墨粉,其碳含量为70~80%;

S12. 将S11所得混合料置于马弗炉中,在保护气体氛围下按升温速率为5~20 $^{\circ}$ C/min升温至350 $^{\circ}$ C~400 $^{\circ}$ C,保温10~30min,空冷至室温待用;

S13. 将S12热处理之后的混合料进行化学插层处理,得可膨胀混合石墨;

S14. 将S13所得可膨胀混合石墨在400~500 $^{\circ}$ C下进行膨化处理2~5min,得微膨石墨。

4. 根据权利要求3所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,步骤S13所述化学插层处理步骤包括:

S131. 将高氯酸与步骤S12所得混合粉体按液固比为10~30:1L/Kg混合搅拌均匀;

S132. 按所述混合粉体与高锰酸钾的质量比为1:2~8加入高锰酸钾,在室温下搅拌均匀后,升温至30~60 $^{\circ}$ C继续搅拌反应1~3.0h;

S133. 加入去离子水使所述反应装置内的温度升高至60~100 $^{\circ}$ C,再继续搅拌反应1~3.0h;

S134. 过滤,然后对过滤物进行洗涤、干燥,得可膨胀混合石墨。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,所述硅油具体组成为:二甲基硅油:甲基苯基硅油:羟基硅油:含氢硅油=1:1:1:1,其中二甲基硅油25 $^{\circ}$ C时粘度为100~1000cps,甲基苯基硅油25 $^{\circ}$ C时粘度为100~500cps,羟基硅油25 $^{\circ}$ C时粘度为100~500cps,含氢硅油25 $^{\circ}$ C时粘度为100~500cps。

6. 根据权利要求1~4任一项所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,步骤S1中氧化锌为D50为0.5~2um。

7. 根据权利要求1~4任一项所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述的偶联剂为: γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570): γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560): γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)=1:1:1。

8. 根据权利要求1~4任一项所述的复合导热硅脂的制备方法,其特征在于,步骤S4所述的交联剂按过氧化二异丙苯(DCP)与三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)质量份1:1组合得。

9. 权利要求1所述复合导热硅脂的制备方法制备得到的碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂。

一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂及其制备方法,主要适用于大功率电器封装散热等领域。

背景技术

[0002] 导热硅脂是一种高导热有机硅材料,可在-50~300℃温度下长期保持膏状,广泛应用于大功率电子元器件发热体与散热基座之间,有效地降低了界面接触热阻。随着电子元器件向大功率化、集约化发展,对导热系数高、热稳定性优异、析油值低的高性能导热硅脂需求越来越大。

[0003] 微膨胀石墨作为一类成本极为低廉的石墨层间化合物(GIC),由于具有丰富的多尺度孔隙结构,较大的比表面积,结构松散,多孔而弯曲,表面能提高、吸附石墨力增强,蠕虫状石墨之间可自行嵌合,柔软性、回弹性和可塑性均得到很大的提升。其优异的导热性、柔软性、回弹性和可塑性,为制备性能优异的导热材料提供了方向。氧化锌可以有效地填充在碳化硅之间形成的空隙中,填充到硅油内可以得到性能优异的导热硅脂。但是现有技术中还没有关于将微膨石墨应用于导热硅脂材料中研究,如何将微膨石墨应用在导热硅脂材料中并发挥其优异导热性、柔软性、回弹性和可塑性,值得我们进行研究。

发明内容

[0004]

本发明的目的是针对现有技术存在的问题,提供一种用于大功率大功率电子元器件封装散热用的一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现:

一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法,具体包括以下步骤:

S1. 准确称取35~65份碳纳米管/微膨石墨复合材料和5~25份0.5~2um的氧化锌,然后通过高速混合机1800~3000r/min、10~20min混合均匀,待用;

S2. 取400份的无水乙醇放入到反应釜内,取3~8%导热填料的偶联剂加入到反应釜内,恒温60~100℃、100~300r/min搅拌10~30min,得乙醇溶液;

S3. 将步骤S1中的导热填料加入到乙醇溶液中,超声搅拌2~4h,待乙醇蒸发完全,得改性复配导热填料;

S4. 将50~80份步骤S3中导热填料、20~40份硅油,硅油质量份的0.1~1%的交联剂、硅油质量份的0.1~1%的硅烷表面活性剂、0.1~0.5份的抗氧剂,加入到密炼机内,在70℃、10r/min,90℃、20r/min,120℃、35r/min情况下各密炼40~60min,得到复合导热硅脂。

[0007] 优选地,所述碳纳米管/微膨石墨复合材料的制备步骤具体如下:

将微膨石墨浸渍在硝酸铁水溶液中,超声震荡一定时间后过滤,真空干燥,将干燥后的材料置于炉内,在保护气体氛围下升温至650~700℃,然后通入C₂H₂气体,保温40~50min,然

后在保护气体氛围下冷却至室温,得碳纳米管/微膨石墨复合材料;

其中,硝酸铁水溶液的浓度为0.1~0.2mol/L,超声震荡时间为0.5~3h,真空干燥温度为90℃,真空干燥时间为8~12h,保护气氛为氮气、氩气中的一种。

[0008] 进一步优选地,所述微膨石墨制备步骤包括:

S11.取鳞片石墨和微晶石墨质量比为2~3:1进行球磨,球磨过程球料比为3~5:1,球磨时间为6~8h,转速为200~300r/min,至粒度200~300目,为混合料;其中,所述鳞片石墨含碳量不低于85%,所述微晶石墨为郴州市鲁塘石墨粉,其碳含量为70~80%;

S12.将S11所得混合料置于马弗炉中,在保护气体氛围下按升温速率为5~20℃/min升温至350℃~400℃,保温10~30min,空冷至室温待用;

S13.将S12热处理之后的混合料进行化学插层处理,得可膨胀混合石墨;

S14.将S13所得可膨胀混合石墨在400~500℃下进行膨化处理2~5min,得微膨石墨。

[0009] 进一步优选地,步骤S13所述化学插层处理步骤包括:

S131.将高氯酸与步骤S12所得混合粉体按液固比为10~30:1L/Kg混合搅拌均匀;

S132.按所述混合粉体与高锰酸钾的质量比为1:2~8加入高锰酸钾,在室温下搅拌均匀后,升温至30~60℃继续搅拌反应1~3.0h;

S133.加入去离子水使所述反应装置内的温度升高至60~100℃,再继续搅拌反应1~3.0h;

S134.过滤,然后对过滤物进行洗涤、干燥,得可膨胀混合石墨。

[0010] 优选地,所述硅油具体组成为:二甲基硅油:甲基苯基硅油:羟基硅油:含氢硅油=1:1:1:1,其中二甲基硅油25℃时粘度为100~1000cps,甲基苯基硅油25℃时粘度为100~500cps,羟基硅油25℃时粘度为100~500cps,含氢硅油25℃时粘度为100~500cps。

[0011] 优选地,步骤S1中氧化锌为D50为0.5~2um。

[0012] 优选地,步骤S2中所述的偶联剂为:γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570):γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560):γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)=1:1:1。

[0013] 优选地,步骤S4所述的交联剂按过氧化二异丙苯(DCP)与三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)质量份1:1组合得。

[0014] 本发明还提供上述复合导热硅脂的制备方法制备得到的碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂。

[0015] 相对现有技术,本发明有益效果如下:

本发明首先采用微晶石墨和鳞片石墨混合制备微膨石墨材料,中国的微晶石墨储量,价格便宜,大多为低附加值利用,本发明为微晶石墨提供了一种高附加值利用途径。然后在制备微膨石墨之后,利用CVD沉积法沉积碳纳米管于微膨石墨的表面及孔洞结构中,制备得到的碳纳米管/微膨石墨复合材料作为导热填料。导热填料经过偶联剂改性,与硅油相容性好、不团聚、界面接触性好。制备的导热硅脂热稳定性优异,析油值低,长时间使用无干裂、粉化现象。同时,制备工艺简单、周期短,对提升行业产品质量具有重要意义。

附图说明

[0016] 附图1为实施例1得到微膨石墨材料扫描电镜图。

[0017] 附图2为实施例2得到碳纳米管/微膨石墨复合材料扫描电镜图。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例进一步说明本发明。下述实施例仅用于示例性说明，不能理解为对本发明的限制。除非特别说明，下述实施例中使用的原材料和设备为本领域常规使用的原材料和设备。

[0019] 本发明所有实施例中硅油具体组成为：二甲基硅油：甲基苯基硅油：羟基硅油：含氢硅油=1:1:1:1，其中二甲基硅油25℃时粘度为100~1000cps，甲基苯基硅油25℃时粘度为100~500cps，羟基硅油25℃时粘度为100~500cps，含氢硅油25℃时粘度为100~500cps。偶联剂优选采用： γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)： γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)=1:1:1。交联剂按过氧化二异丙苯(DCP)与三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)质量份1:1组合得。抗氧剂为二异辛基苯胺。硅烷表面活性剂为三硅氧烷表面活性剂。

[0020] 实施例1

本实施例提供一种微膨石墨材料的制备方法，包括以下步骤：

S11. 取含碳量70%的微晶石墨原料和含碳量85%的鳞片石墨原料，鳞片石墨和微晶石墨质量比为2:1，破碎粉磨，至粒度为300目的混合石墨粉；

S12. 将S11所得混合料置于马弗炉中，在氮气气氛下缓慢升温至350℃，保温30min，空冷至室温待用；

S13. 将S12热处理之后的混合料进行化学插层处理，得可膨胀混合石墨，其中化学插层处理具体步骤如下：S131. 将高氯酸与微晶石墨粉体按液固比为10:1L/Kg混合搅拌均匀；S132. 按微晶石墨粉体与强氧化剂的质量比为2:1加入强氧化剂，在室温下搅拌均匀后，升温至30℃继续搅拌反应3h；S133. 加入去离子水使反应装置内的温度升高至60℃，再继续搅拌反应3h；S134. 过滤，然后对过滤物进行洗涤干燥，得可膨胀混合石墨；

S14. 将S13所得可膨胀混合石墨放入马弗炉中在400℃进行膨胀2min，得微膨石墨材料。

[0021] 实施例2

本实施例提供一种碳纳米管/微膨石墨复合材料的制备方法，包括以下步骤：

以实施例1制备得到的微膨石墨为原料，将微膨石墨浸渍在0.1mol/L硝酸铁水溶液中，超声震荡2h后过滤，然后在90℃下真空干燥10h，将干燥后的材料置于管式炉，在氮气氛围下升温至700℃，然后通入C₂H₂气体，保温40min，然后在氮气氛围下冷却至室温，得碳纳米管/微膨石墨复合材料。

[0022] 实施例3

本实施例提供一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法，采用实施例2中碳纳米管/微膨石墨复合材料，具体步骤如下：

S1. 准确称取35份碳纳米管/微膨石墨复合材料和5份0.5~2 μ m的氧化锌，然后通过高速混合机1800r/min、10min混合均匀，待用；

S2. 取400份的无水乙醇放入到反应釜内，取3%导热填料的偶联剂加入到反应釜内，恒温60℃、100r/min搅拌10min，得乙醇溶液；

S3. 将步骤S1中的导热填料加入到乙醇溶液中, 超声搅拌2h, 待乙醇蒸发完全, 得改性复配导热填料;

S4. 将50份步骤S3中导热填料、20份硅油, 硅油质量份的0.1%的交联剂、硅油质量份的0.1%的硅烷表面活性剂、0.1份的抗氧剂, 加入到密炼机内, 在70℃、10r/min, 90℃、20r/min, 120℃、35r/min情况下各密炼40min, 得到复合导热硅脂。

[0023] 经检测, 所制备的导热硅脂的导热系数为4.6W/(m·K), 经过250℃、5000h的连续热处理, 结果显示导热硅脂涂层仍保持膏状, 热处理后导热系数为4.5W/(m·K), 热稳定性好。

[0024] 实施例4

本实施例提供一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法, 采用实施例2中碳纳米管/微膨石墨复合材料, 具体步骤如下:

S1. 准确称取65份碳纳米管/微膨石墨复合材料和15份0.5~2um的氧化锌, 然后通过高速混合机2000r/min、15min混合均匀, 待用;

S2. 取400份的无水乙醇放入到反应釜内, 取8%导热填料的偶联剂加入到反应釜内, 恒温100℃、300r/min搅拌30min, 得乙醇溶液;

S3. 将步骤S1中的导热填料加入到乙醇溶液中, 超声搅拌4h, 待乙醇蒸发完全, 得改性复配导热填料;

S4. 将80份步骤S3中导热填料、30份硅油, 硅油质量份的1%的交联剂、硅油质量份的1%的硅烷表面活性剂、0.5份的抗氧剂, 加入到密炼机内, 在70℃、10r/min, 90℃、20r/min, 120℃、35r/min情况下各密炼60min, 得到复合导热硅脂。

[0025] 经检测, 所制备的导热硅脂的导热系数为4.9W/(m·K), 经过250℃、5000h的连续热处理, 结果显示导热硅脂涂层仍保持膏状, 热处理后导热系数为4.8W/(m·K), 热稳定性好。

[0026] 实施例5

本实施例提供一种碳纳米管/氧化锌/微膨石墨复合导热硅脂的制备方法, 采用实施例2中碳纳米管/微膨石墨复合材料, 具体步骤如下:

S1. 准确称取50份碳纳米管/微膨石墨复合材料和25份0.5~2um的氧化锌, 然后通过高速混合机2000r/min、15min混合均匀, 待用;

S2. 取400份的无水乙醇放入到反应釜内, 取6%导热填料的偶联剂加入到反应釜内, 恒温90℃、200r/min搅拌20min, 得乙醇溶液;

S3. 将步骤S1中的导热填料加入到乙醇溶液中, 超声搅拌3h, 待乙醇蒸发完全, 得改性复配导热填料;

S4. 将60份步骤S3中导热填料、20份硅油, 硅油质量份的0.5%的交联剂、硅油质量份的0.5%的硅烷表面活性剂、0.4份的抗氧剂, 加入到密炼机内, 在70℃、10r/min, 90℃、20r/min, 120℃、35r/min情况下各密炼50min, 得到复合导热硅脂。

[0027] 经检测, 所制备的导热硅脂的导热系数为4.8W/(m·K), 经过250℃、5000h的连续热处理, 结果显示导热硅脂涂层仍保持膏状, 热处理后导热系数为4.6W/(m·K), 热稳定性好。

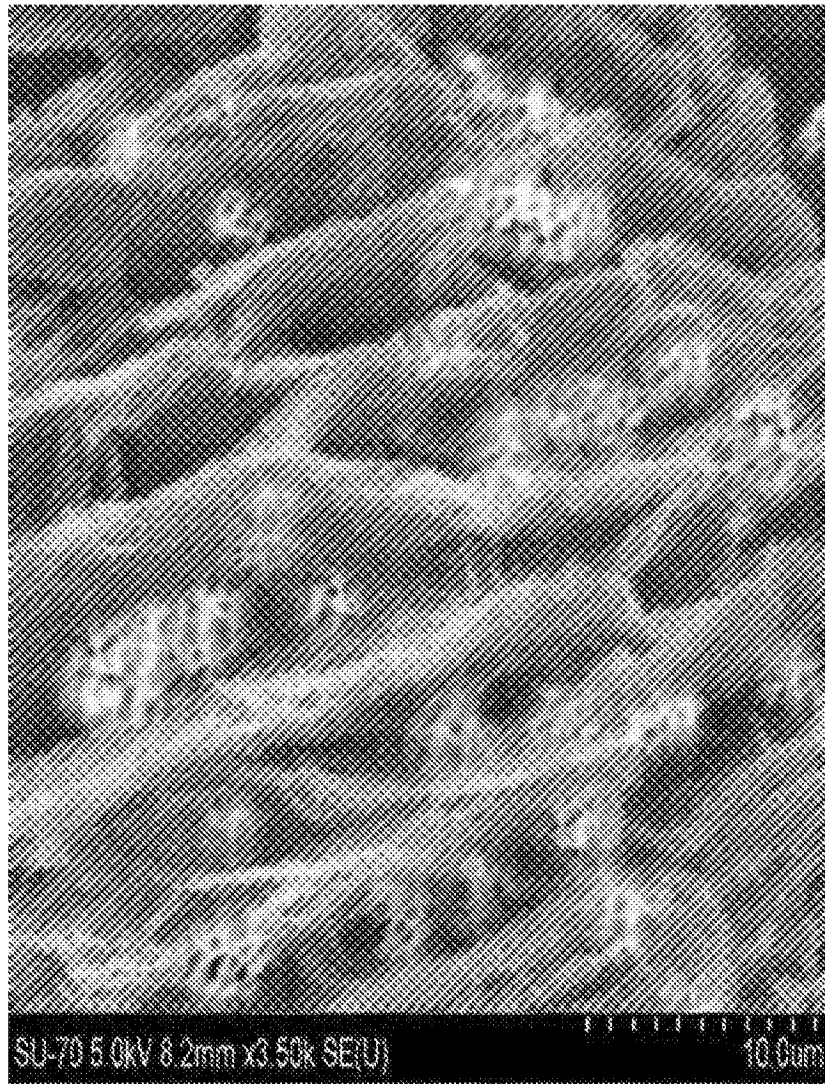


图1

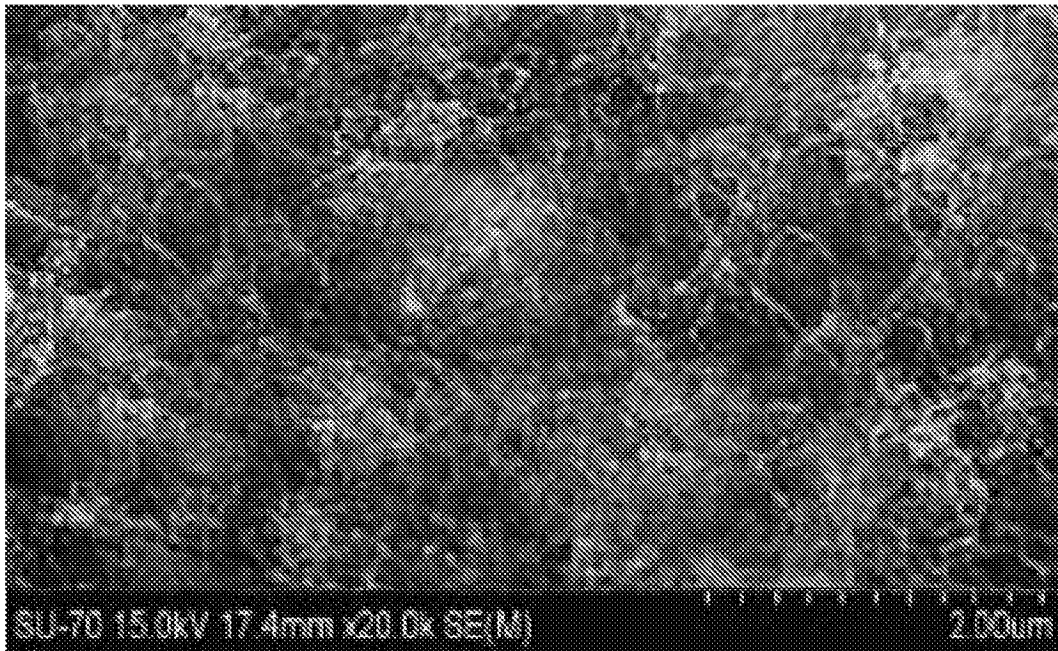


图2