



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102433098 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201110277180. 4

EP 2295513 A2, 2011. 03. 16, 全文 .

(22) 申请日 2011. 09. 19

CN 102102001 A, 2011. 06. 22, 说明书第  
6, 10, 12-13, 17 段 .

(73) 专利权人 常州合润新材料科技有限公司  
地址 213164 江苏省常州市武进区常武中路  
801 号  
专利权人 常州大学

CN 102010685 A, 2011. 04. 13, 全文 .  
贺曼罗 . 《环氧树脂胶粘剂》. 《环氧树脂胶  
粘剂》. 中国石化出版社, 2004, ( 第 1 版 ), 93, 98.

审查员 杨宇

(72) 发明人 陶宇 吴海平 夏艳平

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

*C09J 163/02* (2006. 01)

*C09J 9/00* (2006. 01)

*C09J 11/04* (2006. 01)

*C09C 1/46* (2006. 01)

*C09C 3/12* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102102001 A, 2011. 06. 22, 说明书第  
6, 10, 12-13, 17 段 .

KR 100929136 B1, 2009. 12. 01, 全文 .

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂  
及制备方法

(57) 摘要

本发明属于导热胶制备技术领域, 特别涉及一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂。本发明的目的是为了克服现存导热胶的导热率低, 粘结强度低等缺点, 采用球磨法制备得到的石墨烯经过表面处理后作为导热填料制备了一种高性能导热胶粘剂, 并提供导热胶粘剂组合物的制备方法, 本发明制备的导热胶粘剂能广泛应用于液晶显示器件等领域, 具有非常显著的效果。

1. 一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,组分按重量份数计算,组成如下:环氧树脂 100 份;固化剂 10~15 份;固化促进剂 2~3 份;石墨烯 5~10 份;稀释剂 40~50 份;触变剂 2~3 份;

所述固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐;

所述石墨烯的制备方法如下:

方法一:以天然石墨粉为原料,称取 150-200g 石墨粉于 2 或者 4 只球磨罐中,球磨时间为 120h~240h、球磨速度为 300r/min~600r/min、球磨运行方式:交替,运行时间与运行间隔时间比 10:1,球磨结束后,得到的固体粉末为石墨烯;

方法二:以氧化石墨为原料,称取 150-200g 石墨粉于 2 或者 4 只球磨罐中,球磨时间为 80h~150h、球磨速度为 300r/min~600r/min、球磨运行方式:交替,运行时间与运行间隔时间比 10:1,球磨结束后,得到的固体粉末为石墨烯;

所述石墨烯的表面改性方法:称取石墨烯质量的 1~5% 的增韧型硅烷偶联剂,溶于去离子水中,溶液调节 PH 值至 3~5,与石墨烯的水溶液混合,石墨烯的水溶液浓度在 0.1~0.5g/ml,在 80~90℃ 反应条件下,直至石墨烯在溶液形成明显的分层,抽滤,烘干得到改性的石墨烯。

2. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,其特征在于:所述环氧树脂为双酚 F 型液体环氧树脂。

3. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,其特征在于:所述固化促进剂为苯基-二甲脲,三乙胺,二乙基四甲基咪唑,甲基咪唑,端叔胺超支化聚合物或上述物质的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,其特征在于:所述增韧型硅烷偶联剂为 SL-101。

5. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,其特征在于:所述稀释剂为二丙二醇甲醚、丙烯酸缩水甘油醚、1,4 丁二醇二缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、邻苯二甲酸二丁酯、丙酮、松节油或上述物质的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂,其特征在于:所述触变剂为气相二氧化硅或氢化蓖麻油。

7. 如权利要求 1 所述的一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂的制备方法,其特征在于:称量环氧树脂、触变剂并将它们混合,混合的方式是机械搅拌,搅拌速率为 1000 转/分,时间为 10 分钟,然后在搅拌状态下向混合物中依次加入称量好的石墨烯、稀释剂,添加结束后继续搅拌 10 分钟,待混合均匀后向混合物中加入固化剂及固化促进剂,机械搅拌 5 分钟后将混合物转入高速剪切混合机中进行混合,混合速率为 2000 转/分,时间为 30s,重复在高速剪切混合机中的混合过程 3 次得到混合均匀的胶状物即为导热胶粘剂。

## 一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于导热胶制备技术领域,特别涉及一种填充石墨烯各向同性高性能导热胶粘剂。

### 背景技术

[0002] 随着工业生产和科学技术的发展,人们对导热材料也提出了新的要求,希望其具有新的综合性能,在电气电子领域由于集成技术和组装技术的迅速发展,电子元件、逻辑电路的体积成千成万倍地缩小,则需要高性能的导热材料。

[0003] 传统的散热材料如金属,由于其抗腐蚀能力差、难加工、电绝缘性差、难于加工成型、无法适应不同形状导热界面的缺点,限制了其在特定领域的应用,由于胶黏剂自身的热导热率低、导热性能不好以及耐热性能不高等缺点,所以如何提高胶黏剂的导热性能以及热稳定性能越来越受到重视。

[0004] 因此,导热填料的种类是改善导热胶性能的关键,胶黏剂导热率取决于树脂基体和导热填料;导热填料主要有两大类:(1)金属粉填充胶黏剂:如,银、铜、锡、铝粉等进行填充来制备导热胶黏剂,(2)石墨、碳纳米管填充胶黏剂;碳纳米管作为一种新型的复合材料增强体,是由石墨层片卷成的管状结构,直径在 0.4 ~ 100nm 之间,碳纳米管环氧树脂导热胶,能够散发发热元件的热量,目前市场上出现的导热胶的填料主要集中在,如 Al, Cu, Ag 等金属粉类填料;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 等金属氧化物类填料;SiC, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等非金属导热填料,为了提高导热胶的导热率,导热填料在导热胶中的重量百分比大概在 70wt% 到 90wt% 之间,相对而言,导热胶中树脂体系所占的百分比就很小,这就导致现存的导热胶的粘结强度普遍不好。

[0005] 石墨烯是一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成的,是目前已知的最薄的二维碳材料,厚度仅仅为 0.35nm,正是这种特殊的二维结构赋予其特殊的物理现象,表现出了很多的优异性质,到目前为止,石墨烯的强度是已知材料中最好的,高达 130GPa,是普通钢材的 100 多倍;其热导率可达 5000W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>,比表面积为 2630m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>;与其他的碳材料相比,石墨烯的主要性能指标更好,同时避免了其他类型的碳材料在研究的过程中所遇到的手性控制、金属型和半导体型分离以及催化剂杂质等问题。

[0006] 将石墨烯作为导热胶的导热填料,首先可以使得导热胶的导热率得到大大提高,目前国内外对石墨烯的制备方法这方面的研究颇多,如 201010179119.1 《高效率低成本机械剥离制备石墨烯或氧化石墨烯的方法》。石墨烯的高导热率已经在《石墨烯纳米带热导率的分子动力学模拟》、《石墨烯的功能化及相关应用》等文章中所提及;而关于石墨烯填充导热胶的制备方面的文章和专利还未见报道,其次由于石墨烯是单层原子厚度的石墨,填充量可以大大减少;同时石墨烯中各个碳原子之间的连接非常的柔韧,当从外界施加一定力时,碳原子面弯曲变形,具有非常稳定的结构,这样就可以大大提高导热胶的粘结性能。在研究的过程中,还发现石墨烯是一种透明的导体,可以大大提高导热胶的透明性,使得石墨烯填充的导热胶的应用范围更为广泛。

[0007] 本发明中采用球磨法制备得到的石墨烯经过表面处理后作为导热填料制备了一种高性能导热胶粘剂,能广泛应用于液晶显示器件等领域,具有非常显著的效果。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服现存导热胶的导热率低,粘结强度低等缺点,提供一种力学强度高、耐热性能好、粘结强度高,导热率高的高性能导热胶组合物,并提供导热胶粘剂组合物的制备方法。

[0009] 本发明的导热胶胶粘剂,组分按重量份数计算,组成如下:

[0010] 环氧树脂 100 份;

[0011] 固化剂 10~15 份;

[0012] 固化促进剂 2~3 份;

[0013] 石墨烯 5~10 份;

[0014] 稀释剂 40~50 份;

[0015] 触变剂 2~3 份。

[0016] 本发明中使用的较好环氧树脂是一种双酚 F 型液体环氧树脂,其固化后表现出优异的机械、化学、黏结和绝缘性能,质量非常稳定,纯度高,色泽佳。该导热胶中可以采用的一种树脂实例是一种环氧树脂例如 D. E. R. 354 (陶氏化学公司)。

[0017] 该导热胶中采用的固化剂:考虑到胶的室温存放期以及固化速度以及色泽性等问题等因素,使用效果较好的是甲基六氢邻苯二甲酸酐(嘉兴阿尔法精细化工有限公司)。

[0018] 该导热胶中可以采用各种固化促进剂,包括苯基-二甲脲,三乙胺,二乙基四甲基咪唑,甲基咪唑,端叔胺超支化聚合物或上述物质的混合物,使用效果较好的是二乙基四甲基咪唑(常州市中凯化工有限公司)。

[0019] 导热胶中的导热填料为采用机械球磨法制备得到的石墨烯。石墨烯的制备方法主要包括以下两种方法为:

[0020] 方法一:以天然石墨粉为原料,称取 150-200g 石墨粉于 2 或者 4 只球磨罐中,球磨时间为 120h~240h、球磨速度为 300r/min~600r/min、球磨运行方式:交替,球磨结束后,得到的固体粉末为石墨烯。

[0021] 方法二:与方法一球磨机参数设置、操作基本相同,不同的是以氧化石墨为原料,称取 150-200g 石墨粉于 2 或者 4 只球磨罐中,球磨时间为 80h~150h、球磨速度为 300r/min~600r/min、球磨运行方式:交替,球磨结束后,得到的固体粉末为石墨烯。

[0022] 上述制备过程中,球磨机型号为 XQM-2L,聚四氟乙烯罐 2000ml,两只,玛瑙罐 2000ml,两只,球磨机转速 100-800r/min,球磨运行方式:交替,运行时间与运行间隔时间比 10:1。

[0023] 上述两种方法制备得到的石墨烯的表面改性方法:称取石墨烯质量的 1~5% 的增韧型硅烷偶联剂,溶于去离子水中,溶液调节 PH 值至 3~5,与石墨烯的水溶液混合,石墨烯的水溶液浓度在 0.1~0.5g/ml,在 80~90℃ 反应条件下,直至石墨烯在溶液形成明显的分层,抽滤,烘干得到改性的石墨烯。

[0024] 增韧型硅烷偶联剂其特点主要是在硅氧烷基团和有机活性基团之间有一定分子量的柔性长链,降低了导热胶受到外界冲击时,石墨烯表面包裹的柔性链能够很好的吸收

冲击能量。可以采用的增韧性硅烷偶联剂包括：SL-101（无锡市四优化学有限公司）。

[0025] 稀释剂实质上用来溶解该树脂体系和调整该胶粘剂的粘度，可以采用的稀释剂包括二丙二醇甲醚、丙烯酸缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、邻苯二甲酸二丁酯、丙酮、松节油或上述物质的混合物，效果最好的稀释剂是二丙二醇甲醚。

[0026] 当导热胶受剪切或者静置状态下，触变剂用来控制胶体的流变性能，使其不会发生流淌或者滴落的一种改性剂，可以采用的触变剂包括气相二氧化硅或氢化蓖麻油。

[0027] 本发明的积极进步效果在于：

[0028] （1）所述的导热胶具有导热率高、粘结强度高、透明性好等优点。对金属、陶瓷、玻璃及聚合物的高能表面均具有很好的粘结性；

[0029] （2）采用新型的导热填料石墨烯，解决了传统导热胶中填料含量过高，粘结强度差等缺点；

[0030] （3）本发明所采用的球磨法制备石墨烯过程条件简单，不使用有毒有害的化学物质，对环境无污染，有利于环境保护，成本低。能够迅速实现低成本的石墨烯导热胶制备，这为其大量应用提供了可能；

[0031] （4）本发明所采用的石墨烯经过表面处理后，能明显的改善导热胶的韧性。

## 具体实施方式

[0032] 本发明可以进一步通过如下的实施例进行描述。

[0033] 实施例 1：按照表 2 中给出的质量称量环氧树脂、触变剂并将它们混合，混合的方式是机械搅拌，搅拌速率为 1000 转/分，时间为 10 分钟，然后在搅拌状态下向混合物中依次加入称量好的石墨烯、稀释剂，添加结束后继续搅拌 10 分钟，待混合均匀后向混合物中加入固化剂及固化促进剂，机械搅拌 5 分钟后将混合物转入高速剪切混合机中进行混合，混合速率为 2000 转/分，时间为 30s，重复在高速剪切混合机中的混合过程 3 次得到混合均匀的胶状物即为导热胶粘剂。

[0034] 导热胶粘结强度的测试样品的准备按照标准 GB7124-86 进行，首先将用于测试的铜基材用乙酸乙酯进行擦洗去油，然后将胶涂于需要粘结的表面，将两片铜片合拢，采用金属夹子将其固定后放于固化炉中，固化条件为 150℃，60 分钟，待固化后的样品冷却后在拉力试验机上进行测试得到粘结强度具体数据，导热胶的热导率测试按照标准 GB11205-99 进行，样品的制备是将胶注入一个深度 2mm，直径 12mm 的四氟乙烯的模具中，待胶流平后将模具置入固化炉中进行固化处理，固化条件为 150℃，60 分钟。待固化后的样品冷却到室温后将圆盘状样品取出进行测试。

[0035] 根据实施例 1 制备的石墨烯导热胶的粘结强度、导热率以及高温粘结强度测试结果列于表 1，例 1 中所添加的石墨烯未经过表面处理，例 2～11 中所添加的石墨烯均经过表面处理，由表中数据可以看出，导热胶的平均导热率达到 35W/mK 左右，室温下铜板上粘结强度达到 25MPa，铝板上粘结强度达到 21MPa，而 180℃下粘结强度分别为 22MPa 和 18MPa。

[0036] 表 1 剪切强度测试

[0037]

实验编号	实验基材	剪切强度 (MPa)
01	铜板 (室温)	20.8
02	铜板 (室温)	25.2
03	铜板 (室温)	24.8
01	铜板 (180℃)	18.4
02	铜板 (180℃)	23.9
03	铜板 (180℃)	23.4
01	铝板 (室温)	18.3
02	铝板 (室温)	21.4
01	铝板 (180℃)	16.5
02	铝板 (180℃)	20.2

[0038] 表 2 导热率测试结果

[0039]

实验编号	导热率 (W/m·K)	冲击强度 (J/m)
01	28.5	48.6
02	34.8	69.6
03	35.7	70.0
04	34.1	69.3
05	35.2	69.9

[0040] 实施例 2 ~ 11

[0041] 根据表 2 所列成分及用量,称量环氧树脂、触变剂并将它们混合,混合的方式是机械搅拌,搅拌速率为 1000 转 / 分,时间为 10 分钟,然后在搅拌状态下向混合物中依次加入称量好的石墨烯、稀释剂,添加结束后继续搅拌 10 分钟,待混合均匀后向混合物中加入固化剂及固化促进剂,机械搅拌 5 分钟后将混合物转入高速剪切混合机中进行混合,混合速率为 2000 转 / 分,时间为 30s,重复在高速剪切混合机中的混合过程 3 次得到混合均匀的胶状物即为导热胶粘剂。

[0042] 表 3

[0043]

	实施例编号 用量 (克)	实施例编号										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
环氧树脂	D.E.R. 354	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固化剂	甲基六氢邻苯二甲酸酐	10	10	13	11.5	11	12	12	12.8	12.6	15	15
固化促进剂	2-乙基-4-甲基咪唑	2	2	3	2.25	3	1	2	1.5			
固化促进剂	三乙胺						2	1	1.5	2	2.5	3
导热填料	石墨烯	5	6	8.8	9	8.9	9.5	10	9.7	9.7	9.5	9.1
稀释剂	二丙二醇甲醚	40	40	50	10		15		20	10		
稀释剂	邻苯二甲酸二丁酯				30	25				10		
稀释剂	1,4-丁二醇二缩水甘油醚					15	30	45	20	20	50	45
触变剂	气相二氧化硅 TS-720	2.8	2.8		2.55	2.6		3	2.7	2.76	2.56	2.59
触变剂	氢化蓖麻油			2.6			2.7					