



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102719210 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201110077749. 2

(22) 申请日 2011. 03. 30

(71) 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条 2 号

(72) 发明人 付绍云 邓寅虎 沈小军 杨娇萍
肖红梅 刘玉 冯青平

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318

代理人 高宇 杨小蓉

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006. 01)

C09J 163/02 (2006. 01)

C09J 11/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种超低温用绝缘导热胶黏剂

(57) 摘要

本发明涉及的超低温绝缘导热胶黏剂, 其为由混合物组分 A 和固化剂混合, 并进行固化反应而得到的超低温双组份绝缘导热胶黏剂; 所述进行固化反应的固化条件为: 25℃ 加热 24h, 然后升温到 150℃ 加热 6h; 混合物组分 A 为由 100 重量份环氧树脂, 6 重量份硅烷偶联剂和 100-1000 重量份导热粉体填料通过机械方式进行均匀混和所得混合物; 导热粉体填料由 0-60wt% 金属导热粉体与 40-100wt% 非金属导热粉体组成; 本发明的超低温绝缘导热胶黏剂在超低温环境下具有良好的绝缘和导热性能, 可克服现有导热胶不能应用于超低温环境和超低温下导热率差的缺点, 而且制备过程中不含稀释剂, 固化时不存在小分子挥发而造成的污染。

1. 一种超低温绝缘导热胶黏剂,其为由混合物组分 A 和固化剂混合,并进行固化反应而得到的超低温双组份绝缘导热胶黏剂;

所述进行固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h;

所述的混合物组分 A 为由 100 重量份环氧树脂,6 重量份硅烷偶联剂和 100-1000 重量份导热粉体填料通过机械方式进行均匀混和所得混合物;

所述的导热粉体填料由 0-60wt%金属导热粉体与 40-100wt%非金属导热粉体组成。

2. 按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的导热粉体填料中的金属导热粉体为银粉、铜粉、镍粉、锡粉、金粉或铝粉;

所述的导热粉体填料中的非金属导热粉体为氮化铝、氧化铝、氧化锌、碳化硅、二氧化硅、氮化硼、氧化硼或氮化硅。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述金属导热粉体和非金属导热粉体的尺寸具在 1nm-500 μ m 范围之内;所述金属导热粉体和非金属导热粉体的形貌为颗粒、片状或纤维状。

4. 按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的环氧树脂为缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂或它们的任意混合物。

5. 按权利要求 4 所述的缩水甘油醚环氧树脂,其特征在于,所述的缩水甘油醚环氧树脂为双酚 A 型或双酚 F 型;所述的缩水甘油酯环氧树脂为四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯或间苯二甲酸二缩水甘油酯;所述的缩水甘油胺环氧树脂为 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺或三缩水甘油基对氨基苯酚。

6. 按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的固化剂为脂肪胺固化剂、芳香胺固化剂、聚醚胺固化剂或它们的任意混合物。

7. 按权利要求 6 所述的按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的聚醚胺固化剂为聚醚胺 D-230、聚醚胺 D-400 或聚醚胺 D-2000;所述的脂肪胺固化剂为二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺;所述的芳香胺固化剂为二乙基甲苯二胺、间苯二胺、间苯二甲胺、间苯二甲胺缩合改性固化剂、4,4'-二氨基二苯甲烷或 4,4'-二氨基二苯酚。

8. 按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的机械方式进行均匀混和的设备为三辊研磨机或行星球磨机。

9. 按权利要求 1 所述的超低温绝缘导热胶黏剂,其特征在于,所述的硅烷偶联剂为 γ-环氧丙氧基三甲氧基硅烷或 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷。

一种超低温用绝缘导热胶黏剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在超低温环境下具有绝缘和导热性能的超低温用绝缘导热胶黏剂。

背景技术

[0002] 通常情况下,超低温指液氧(-183°C)及其温度以下的温度区间。绝缘性一般是指物体电导率小于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。导热胶黏剂是指具有优异的热传导性能的胶黏剂。随着电子电路的密集化和微型化的程度越来越高,电子元件的散热性能的要求也越来越高。一般采用一定的散热装置来散热,但是存在散热装置与热源表面接触不良的问题,导热胶应运而生。

[0003] 近年来,随着航空航天、国防工业和大型低温工程的发展,对超低温应用的胶黏剂有了新的需求,要求在超低温下具有绝缘导热性能,且有一定的机械强度。

[0004] 国内外对导热胶黏剂、超低温胶黏剂已有不少的研究及应用,但是在超低温环境中应用的绝缘导热胶黏剂的研究报道仅有航空材料及工艺研究所的吴金林(吴金林,低温导热绝缘胶黏剂的研究, [J] 低温工程, 1998(3)),他在已有的 DW-3 超低温胶黏剂的基础上,通过加入硅微粉(即二氧化硅,热导率比氮化铝小)作为导热填料来增加胶黏剂的热导率,报道的热导率在 77K 为 $0.6\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于克服现有导热胶不能应用于超低温环境和超低温下导热率差的缺点,而提供一种在超低温环境下具有绝缘和导热性能的超低温用绝缘导热胶黏剂。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 本发明提供的超低温绝缘导热胶黏剂,其为由混合物组分 A 和固化剂混合,并进行固化反应而得到的超低温双组份绝缘导热胶黏剂;

[0008] 所述进行固化反应的固化条件为: 25°C 加热 24h,然后升温到 150°C 加热 6h;

[0009] 所述的混合物组分 A 为由 100 重量份环氧树脂,6 重量份硅烷偶联剂和 100-1000 重量份导热粉体填料通过机械方式进行均匀混和所得混合物;

[0010] 所述的导热粉体填料由 0-60wt% 金属导热粉体与 40-100wt% 非金属导热粉体组成。

[0011] 所述的导热粉体填料中的金属导热粉体为银粉、铜粉、镍粉、锡粉、金粉或铝粉;所述的导热粉体填料中的非金属导热粉体为氮化铝、氧化铝、氧化锌、碳化硅、二氧化硅、氮化硼、氧化硼或氮化硅。

[0012] 所述金属导热粉体和非金属导热粉体的尺寸具在 1nm - $500 \mu\text{m}$ 范围之内;所述金属导热粉体和非金属导热粉体的形貌为颗粒、片状或纤维状。

[0013] 所述的环氧树脂为缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂或它们的任意混合物。

[0014] 所述的缩水甘油醚环氧树脂为双酚 A 型或双酚 F 型 ;所述的缩水甘油酯环氧树脂为四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯 (商品名 711 环氧树脂)、邻苯二甲酸二缩水甘油酯 (商品名 731 环氧树脂) 或间苯二甲酸二缩水甘油酯 (商品名 732 环氧树脂);所述的缩水甘油胺环氧树脂为 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺 (商品名 AG-80) 或三缩水甘油基对氨基苯酚 (商品名 AFG-90)。所述的固化剂为脂肪胺固化剂、芳香胺固化剂、聚醚胺固化剂或它们的任意混合物。

[0015] 所述的聚醚胺固化剂为聚醚胺 D-230、聚醚胺 D-400 或聚醚胺 D-2000 ;所述的脂肪胺固化剂为二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺 ;所述的芳香胺固化剂为二乙基甲苯二胺 (简称 DETD)、间苯二胺、间苯二甲胺、间苯二甲胺缩合改性固化剂 (商品名 GY-051)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (简称 DDM) 或 4,4'-二氨基二苯砜 (简称 DDS)。

[0016] 所述的机械方式进行均匀混和的设备为三辊研磨机或行星球磨机。

[0017] 所述的硅烷偶联剂为 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (商品名 KH-560) 或 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (商品名 KH-550)。

[0018] 本发明提供的超低温绝缘导热胶黏剂具有下述优点 :

[0019] 本发明的超低温绝缘导热胶黏剂可克服现有导热胶不能应用于超低温环境的不足和现有超低温胶黏剂导热率差的缺点 ;通过改变填料的配比,可以得到不同粘度的胶黏剂以应用于不同的场合 ;本发明的超低温用绝缘导热胶黏剂为双组份胶黏剂,与单组份胶黏剂相比有较长的储存期 ;而且制备过程中不含稀释剂,固化时不存在小分子挥发而造成的污染 ;本发明的超低温用绝缘导热胶黏剂由于采用高密度的金属填料与非金属填料相混合,可提高导热填料的重量比,并通过机械混合保证均匀分散,可提高热导率 ;本发明的超低温用绝缘导热胶黏剂有用于使用了具有高导热率的金属粉体填料配合非金属导热粉体,在保证绝缘性能的基础上得到优良的导热率。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615 (双酚 A),6.0g 硅烷偶联剂 KH-560 以及 330.5g 微米级 AlN 粉末,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 28.3g 聚醚胺固化剂 D-400 及 7.4g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂 ;所进行的固化反应的固化条件为 :25℃ 加热 24h,然后升温到 150℃ 加热 6h。

[0022] 实施例 2

[0023] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,294.0g 微米级 AlN 颗粒粉末及 22.615g 微米级 Ag 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 28.3g 聚醚胺固化剂 D-400 及 7.4g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂 ;所进行的固化反应的固化条件为 :25℃ 加热 24h,然后升温到 150℃ 加热 6h。

[0024] 实施例 3

[0025] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,226.2g 微米级 AlN 颗粒粉末及 90.5g 微米级 Ag 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊

研磨机进行混合,混合均匀后,加入 28.3g 聚醚胺固化剂 D-400 及 7.4g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0026] 实施例 4

[0027] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,141.7g 微米级 AlN 颗粒粉末及 188.9g 微米级 Ag 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 28.3g 聚醚胺固化剂 D-400 及 7.4g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0028] 对以上具体实施例所得超低温绝缘导热胶黏剂进行了热导率及绝缘性能测试;其具体测试结果见表 1

[0029] 表 1 绝缘导热胶黏剂性能

[0030]

实 施 例	AlN(w%)	Ag(w%)	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	击穿电压强度 (kV/mm)	热导率 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	
					303 K	18 K
1	70	0	5.6×10^{13}	29.7	0.75	0.085
2	65	5	4.5×10^{13}	25.6	0.78	0.087
3	50	20	1.1×10^{13}	19.2	0.82	0.092
4	30	40	4.2×10^{12}	16.8	0.92	0.100

[0031] 实施例 5

[0032] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR615,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,159g 微米级 AlN 颗粒粉末及 212.0g 微米级 Ag 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 53.0g 聚醚胺固化剂 D-400 进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0033] 实施例 6

[0034] 称取 100.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 DER354(双酚 F),6.0g 硅烷偶联剂 KH-550,233.4g 微米级 AlN 颗粒粉末及 93.4g 微米级 Cu 颗粒,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 34.0g 聚醚胺固化剂 D-230 进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0035] 实施例 7

[0036] 称取 100.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 711 环氧树脂,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,485.3g 微米级 SiN 颗粒粉末及 485.3g 纳米级 Ag 纤维,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 310.0g 聚醚胺固化剂 D-2000 进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热

24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0037] 实施例 8

[0038] 称取 100.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 731 环氧树脂,6.0g 硅烷偶联剂 KH-550,238.0g 微米级 BN 颗粒粉末及 39.7g 微米级 Ni 颗粒,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 13.0g 脂肪胺固化剂二乙烯三胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0039] 实施例 9

[0040] 称取 100g 缩水甘油酯型环氧树脂 732 环氧树脂,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,181.7g 微米级 SiC 颗粒粉末及 100.9g 纳米级 Au 纤维,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 15.1g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0041] 实施例 10

[0042] 称取 100.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AG-80,6.0g 硅烷偶联剂 KH-550,170.3g 微米级 BeO 颗粒粉末及 127.7g 微米级 Al 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 21.7g 脂肪胺固化剂四乙烯五胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0043] 实施例 11

[0044] 称取 100.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AFG-90,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,143.7g 微米级氧化铝颗粒粉末及 191.6g 微米级 Ag 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 37.7g 芳香胺固化剂 DETD 进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0045] 实施例 12

[0046] 称取 50.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615 和 50.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 711 环氧树脂,6.0g 硅烷偶联剂 KH-550,142.0g 纳米级 SiO₂ 颗粒粉末及 142.0g 微米级 Cu 片,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 15.7g 芳香胺固化剂间苯二胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0047] 实施例 13

[0048] 称取 50.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 DER354 和 50.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 731 环氧树脂,6.0g 硅烷偶联剂 KH-560,211.3g 微米级 AlN 颗粒粉末及 84.5g 纳米级 Sn 颗粒,先用玻璃棒搅拌混合,然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合,混合均匀后,加入 20.8g 芳香胺固化剂间苯二甲胺进行固化反应,得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂;所进行的固化反应的固化条件为:25℃加热 24h,然后升温到 150℃加热 6h。

[0049] 实施例 14

[0050] 称取 50.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615 和 50.0g 缩水甘油胺型环氧树脂

AG-80, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-550, 210.3g 微米级氧化铝颗粒粉末及 116.8g 纳米级 Ni 颗粒, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 34.2g 芳香缩胺固化剂 GY-051 进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0051] 实施例 15

[0052] 称取 50.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 DER354 和 50.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AFG-90, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-560, 113.4g 微米级 AlN 颗粒粉末及 170.0g 纳米级 Ag 纤维, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 35.7g 芳香胺固化剂 DDM 进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0053] 实施例 16

[0054] 称取 50.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 711 环氧树脂和 50.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AG-80, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-550, 150.1g 微米级 SiC 颗粒粉末及 200.1g 微米级 Al 颗粒, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 44.1g 芳香胺固化剂 DDS 进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0055] 实施例 17

[0056] 称取 33.4g 缩水甘油醚型环氧树脂 WSR 615 和 33.3g 缩水甘油酯型环氧树脂 711 和 33.3g 缩水甘油胺型环氧树脂 AG-80, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-560, 196.5g 微米级 SiC 颗粒粉末及 147.4g 纳米 Ag 纤维, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 33.1g 聚醚胺固化剂 D-230 及 8.3g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0057] 实施例 18

[0058] 称取 50.0g 缩水甘油酯型环氧树脂 731 环氧树脂和 50.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AG-80, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-550, 197.3g 微米级氧化铝颗粒粉末及 197.3g 微米级 Cu 片, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 50.5g 聚醚胺固化剂 D-400 及 12.6g 芳香胺固化剂 DETD 进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0059] 实施例 19

[0060] 称取 50.0g 缩水甘油醚型环氧树脂 DER354 和 50.0g 缩水甘油胺型环氧树脂 AG-80, 6.0g 硅烷偶联剂 KH-560, 137.0g 微米级 SiC 颗粒粉末及 182.7g 纳米 Sn 颗粒, 先用玻璃棒搅拌混合, 然后将混合物转移到三辊研磨机进行混合, 混合均匀后, 加入 24.8g 芳香胺固化剂 DDM 及 6.2g 脂肪胺固化剂三乙烯四胺进行固化反应, 得本实施例的超低温绝缘导热胶黏剂; 所进行的固化反应的固化条件为: 25℃加热 24h, 然后升温到 150℃加热 6h。

[0061] 虽然已经参照技术内容和实施例对本发明进行了详细的描述, 但该描述仅处于说明的目的, 对于本领域的技术人员来说, 在不背离本发明范围的情况下对本发明进行各种变化和改动都是显而易见的, 不能把本发明限定为说明书所描述的内容。