



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109177368 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201811047922.2

B32B 37/12(2006.01)

(22)申请日 2018.09.06

B32B 37/06(2006.01)

(71)申请人 三峡大学

C08L 61/06(2006.01)

地址 443002 湖北省宜昌市西陵区大学路8号

C08K 3/36(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

(72)发明人 吴海华 钟纪红 彭建辉 王曹文
王亚迪 孙瑜 陈奎

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

代理人 成钢



(51)Int.Cl.

B32B 9/00(2006.01)

B32B 9/04(2006.01)

B32B 3/24(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

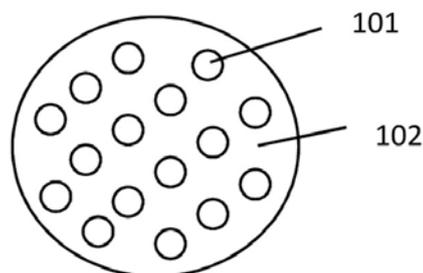
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种石墨膜叠层复合板材及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种具有多层结构的石墨膜叠层复合板材及其制备方法。该复合板材包括多个石墨膜层和改性酚醛树脂层,它们交替层叠在一起,石墨膜层数不少于3,改性酚醛树脂层数不少于2。该复合材料制备过程包括高导热石墨膜预处理、改性酚醛树脂液制备、半固化片制备、高导热石墨膜与半固化片组装、热压固化成型和高温热压成型等工艺环节。所提供的制备方法工艺过程简单、容易规模化生产、成本低。该复合板材在X、Y、Z轴方向上均有较高的导热系数,能把集中于一点上的热量快速传导到散热器上,有效地防止电子终端局部过热现象,同时具有低密度、低膨胀、耐高温和耐腐蚀等特点,在电子元器件热管理领域具有广阔的应用前景。



1. 一种石墨膜叠层复合板材,其特征在于,该复合板材包括石墨膜层和改性酚醛树脂层,交替层叠形成的具有多层结构的石墨膜叠层复合板材,所述的石墨膜层数不少于3,改性酚醛树脂层数不少于2。

2. 权利要求1所述的石墨膜叠层复合板材,其特征在于,所述石墨膜层是人工合成石墨膜或天然石墨膜中一种或它们的组合,石墨膜层厚度在0.01~0.2 mm之间,密度在1.5g/cm³以上。

3. 权利要求1所述的石墨膜叠层复合板材,其特征在于,所述改性酚醛树脂层是将碳化硼粉末和白炭黑粉末加入液态酚醛树脂,搅拌混合均匀得到的改性酚醛树脂液,改性酚醛树脂液成膜后得到厚度为1mm以下,即为改性酚醛树脂层。

4. 权利要求3所述的石墨膜叠层复合板材,其特征在于,改性酚醛树脂层中各原料的重量份为60~100份液态酚醛树脂、40~80份B₄C、2~10份SiO₂;其中,液态酚醛树脂固含量:≥75%,25℃下粘度为100~500秒·帕;B₄C为200~500目,纯度99%以上;SiO₂为500~800目,纯度98%以上。

5. 权利要求1-4任一项所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,该复合材料制备过程包括高导热石墨膜预处理、改性酚醛树脂液制备、半固化片制备、高导热石墨膜与半固化片组装、热压固化成型和高温热压成型工艺环节,具体工艺步骤如下:

(1) 高导热石墨膜预处理:包括打孔、表面清理和烘干;

(2) 改性酚醛树脂液制备:将碳化硼粉末和白炭黑粉末分批加入到液态酚醛树脂中,充分搅拌,混合均匀,获得改性酚醛树脂液;

(3) 半固化片制备:将改性酚醛树脂液均匀地涂敷到分离膜上,控制其涂敷层厚度,干燥后剥离、裁剪,获得半固化片;

(4) 多层石墨膜组装预成型:将多层石墨膜与多个半固化片交替叠加组装在一起,低温热压下固化成型,获得复合板材预制体;

(5) 高温热压成型:将多层石墨膜复合板材预制体放入热压烧结炉中,高温热压下获得多层石墨膜复合板材。

6. 如权利要求5所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,所述石墨膜采取高速冲裁方式在石墨膜上打孔、裁剪,所有的孔洞直径控制在 ϕ 2mm以下,且孔洞间距大于1mm,所有孔径面积之和与石墨膜面积之比不超过二分之一;打孔、拆剪后用工业酒精或丙酮清洗石墨膜上下表面1~2次,随后,在60℃~100℃下烘干。

7. 如权利要求5所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,所述半固化片制备是指采取挤出流延成型方式将改性酚醛树脂液在分离膜上铺平,随后在50℃~60℃下烘干,获得半固化片;所述半固化片的厚度控制在1mm以下。

8. 如权利要求5所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,所述多层石墨膜组装预成型是指将多层石墨膜与多个半固化片交替叠加组装在一起,随后在平板热压成型机中热压固化成型;所述的石墨膜至少为3层,半固化片即改性树脂层至少为2层。

9. 如权利要求5或8所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,热压固化成型工艺分为三个阶段,第一阶段在80~90℃、0.1~0.2MPa下保温0.5~1h;第二阶段在110~120℃、0.3~1.0MPa下保温0.5~1h;第三阶段在160℃、1~10MPa下保温0.5~1h,待冷却后,取出,获得复合板材预制体。

10. 如权利要求5所述的石墨膜叠层复合板材的制备方法,其特征在于,所述高温热压成型是将复合板材预制体置于高温烧结炉中,通入纯度99%以上的氮气或氩气,在外加压力不超过10MPa条件下,先以240~600°C/h升温至600°C,保温0.5~1h,再以360~1200°C/h升温至1100~1500°C,保温时间为0.5~1h,随炉冷却至室温,取出。

一种石墨膜叠层复合板材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机非材料成形制造技术领域,具体涉及一种多层石墨膜叠层复合板材及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的迅猛发展,导热散热问题已成为航天航空、计算机、智能手机和电子工业领域发展的关键。航天飞行器电子设备日趋小型化、轻量化、结构紧凑化、运行高效化,运行过程中不可避免地会产生、积累大量热量。大型计算机、笔记本电脑的CPU及许多民用电器装置(如LED灯具、投影仪)的性能不断提升、电子元器件集成度高,使系统产生的热量骤增,这些热量如不能及时导出,电子元器件的使用寿命及工作稳定性就会受到严重影响。

[0003] 常用热管理材料主要有金属、导热硅脂/导热硅胶、塑料和无机非金属陶瓷材料等。金属材料具有导热性能好、易切削加工等优点,比如纯铜的导热系数为 $398\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,纯铝的为 $237\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,通过合金化处理后可以提高其强度,但会对导热系数略有影响,但金属材料的密度大、耐腐蚀能力差、热膨胀系数高(铜合金约为 $16.7\times 10^{-6}/\text{K}$,铝合金约为 $23\times 10^{-6}/\text{K}$),这限制了其工程应用。将钨或钼与铜复合在一起,可以获得热膨胀系数略低(约为 $9.0\sim 9.8\times 10^{-6}/\text{K}$)等如钨铜、钼铜、铜/钼/铜和铜/钼铜/铜等热沉材料,但受到钨($129\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、钼($160\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)的影响,热沉材料导热性能会有所下降。塑料材料的密度低,耐腐蚀能力和耐候性能好,但高分子材料热导率非常低,仅 $0.1\sim 0.4\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 左右。导热硅脂/导热硅胶片的导热系数一般在 $3\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下,将金粉、银粉或金刚石微粉等导热填料添加其中,可以使之达到 $6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,但生产成本也会大幅度上升,此外,因有机粘接剂的存在,难以适应高温工作环境。无机非金属陶瓷材料耐高温能力强,导热系数也可达 $100\sim 200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,但其制备工艺复杂、成本高,不适合大规模工业应用。

[0004] 高导热石墨膜材是近年来开发的新型导热散热材料,按来源分,它包括人工合成石墨膜和天然石墨膜两类,前者是以聚酰亚胺膜为原材料在特殊的工艺条件下经基材处理、碳化、石墨化、压延而获得的;后者是以高纯高倍率可膨胀石墨为原料,经高温膨化、物气分离、反复压制而获得的。作为二维导热散热材料,高导热石墨膜具有厚度薄、重量轻、耐高温、热膨胀系数小、导热导电性佳、化学性能稳定、可塑性大等特点,在物理属性、工艺性能及成本方面全面超越传统的热管理材料,拥有十分广阔的应用前景。通常,天然石墨膜在水平方向即X-Y方向的导热系数为 $200\sim 600\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,而人工合成石墨膜X-Y方向的导热系数可以达到 $700\sim 1750\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,远高于传统的导热散热材料,也就是说,石墨膜可以更快将热量传递出去。然而,石墨膜在Z轴方向的导热系数较低,仅 $2.0\sim 10.0\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,几乎起到了隔热的效果;此外,高导热石墨膜抗拉强度低,一般小于 5MPa ,极易破损。导热散热材料实际散热效果与其横截面积有关,因此,尽管石墨膜的导热性能非常优异,但横截面积小(因石墨膜的厚度较小,通常在 0.2mm 以下),其应用领域也非常有限。

[0005] 鉴于各种导热散热材料的局限性,使得导热复合材料研制成为热管理领域研究的

热点。发明专利(授权公开号CN102344780B)提出了一种复合散热石墨材料及制造方法,从而能够实现良好的导热功能,使产品和发热部件之间有着良好的介入关系。该复合散热石墨材料由石墨材料本体(由石墨组成的薄层结构),以及与石墨材料本体的表面相平或高于其表面热熔型金属体(优选,银、金、铜、铝中至少一种)组成。首先将石墨材料本体加热至热熔型金属基材能够熔解的温度区间之前或之中或之后,然后将热熔型金属基材呈规则分布状分散到所述的高温石墨材料本体上,形成热熔型金属体,最后将具有热熔型金属体的石墨材料本体冷却,即得复合散热石墨材料。发明专利(授权公开号CN103231554 B)提出了一种层叠型高导热石墨膜结构,它是以单层天然石墨膜为基材,将人工合成石墨膜(即叠加石墨膜)分别置于其上下侧,然后用内侧涂覆有压敏胶、厚度在0.5-20.0微米之间的塑料膜(如PET薄膜)包覆在基材石墨膜和叠加石墨膜外围,形成包覆保护层。该发明目的能够利用层叠的高导热石墨膜的结构形式,为电子终端提供更强的导热功能,以及更好地防止电子终端的局部过热现象。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种多层石墨膜叠层复合板材及其制备方法。该复合板材包括多个石墨膜层和改性酚醛树脂层,它们交替层叠在一起,石墨膜层数不少于3,改性酚醛树脂层数不少于2。

[0007] 所述的石墨膜层是人工合成石墨膜和天然石墨膜中一种或它们的组合,石墨膜层厚度在0.01~0.2mm之间,密度在1.5g/cm³以上。

[0008] 所述的改性酚醛树脂层是将碳化硼粉末和白炭黑粉末加入液态酚醛树脂,搅拌混合均匀得到的改性酚醛树脂液,改性酚醛树脂液成膜后得到厚度为1mm以下,即为改性酚醛树脂层。

[0009] 所述的改性酚醛树脂层中各原料的重量份为60~100份液态酚醛树脂、40~80份B₄C、2~10份SiO₂;其中,液态酚醛树脂固含量:≥75%,25℃下粘度为100-500秒·帕;B₄C为200~500目,纯度99%以上;SiO₂为500~800目,纯度98%以上。

[0010] 该复合材料制备过程如下:先对高导热石墨膜进行裁剪、打孔、表面清理和烘干等预处理,同时,将适量是碳化硼粉末、白炭黑粉末添加到液态酚醛树脂中,充分混合均匀,获得改性酚醛树脂液,将改性酚醛树脂液均匀地涂敷到分离膜上,干燥后剥离、裁剪,获得半固化片,然后,将多个高导热石墨膜与半固化片交替层叠组装在一起,最后,采取低温热压成型工艺获得复合板材预制体,再利用高温热压成型工艺获得复合板材。所提供的制备方法工艺过程简单、成本低、容易规模化生产。该复合板材在X、Y、Z轴方向上均有较高的导热系数,能把集中于一点上的热量快速传导到散热器上,有效地防止电子终端局部过热现象,同时,具有低密度、低膨胀、耐高温和耐腐蚀等优点,在电子元器件热管理领域具有广阔的应用前景。

[0011] 本发明是这样实现上述目的的:在复合板材中高导热石墨膜与改性酚醛树脂在性能上互相取长补短,产生协同效应。石墨膜,作为热增强体,提供连续的导热通路,改性酚醛树脂作为耐高温粘接剂层,将多层石墨膜粘合在一起,在提高复合材料力学性能同时,改善石墨膜在Z轴方向的导热性能,最终使复合板材的综合性能优于原材料,满足电子元器件热管理领域的应用需求。

[0012] 具体地,可以采取以下几种方式实现对复合板材综合性能的主动调控:通过调整改性酚醛树脂液的配方组成以改变其中相组成,如热增强体如碳化硅(玻璃碳与白炭黑在高温下原位反应生成物)的含量;通过增加石墨膜层数以提高热增强体数量;改变减小粘接剂厚度以调控层间热阻;通过在石墨膜上开孔改变石墨膜与改性酚醛树脂是连接方式,通过改变热压成型工艺参数(如压力、温度)调整改性酚醛树脂层致密度以及其与石墨膜界面结合状态。

[0013] 为了获得所述的复合板材,应采取以下步骤:

[0014] 1) 高导热石墨膜预处理:包括打孔、表面清理和烘干等;

[0015] 2) 改性酚醛树脂液制备:将碳化硼粉末和白炭黑粉末分批加入到液态酚醛树脂中,充分搅拌,混合均匀,获得流动性良好的改性酚醛树脂液;

[0016] 3) 半固化片制备:将改性酚醛树脂液均匀地涂敷到分离膜上,控制其涂敷层厚度,干燥后剥离、裁剪,获得半固化片;

[0017] 4) 多层石墨膜组装预成型:将多层石墨膜与多个半固化片交替叠加组装在一起,低温热压下固化成型,获得复合板材预制体

[0018] 5) 高温热压成型:将多层石墨膜复合板材预制体放入热压烧结炉中,高温热压下获得多层石墨膜复合板材。

[0019] 优选地,所述步骤1中石墨膜是人工合成石墨膜和天然石墨膜中一种或它们的组合,石墨膜厚度在0.01~0.2mm之间,密度在1.5g/cm³以上。优先,采取高速冲裁方式在石墨膜上打孔、裁剪,所有的孔洞直径控制在 $\phi 2\text{mm}$ 以下,且孔洞间距大于1mm;优先,所有孔径面积之和与石墨膜面积之比不超过二分之一。优选,用工业酒精或丙酮清洗石墨膜上下表面1~2次,随后,在60℃~100℃下烘干。

[0020] 优选地,所述步骤2中改性酚醛树脂液制备:按质量比称取60~100份液态酚醛树脂(其固含量: $\geq 75\%$,粘度:(涂-4,25℃)100~500秒)、40~80份B₄C(200~500目,纯度99%以上)以及2~10份SiO₂(500~800目,纯度98%以上),分批次将碳化硼粉末和白炭黑粉末加入液态酚醛树脂中,充分搅拌,使之混合均匀,得到流动性良好的改性酚醛树脂液;

[0021] 优选地,所述步骤3中采取挤出流延成型方式将改性酚醛树脂液在分离膜上均匀铺平,然后在50℃~60℃下烘干,获得半固化片;优选,所述半固化片的厚度控制在1mm以下。

[0022] 优选地,所述步骤4中将多层石墨膜与多个半固化片交替叠加组装在一起,随后在平板热压成型机中热压固化成型。优选,热压固化成型工艺可以划分为三个阶段,第一阶段在80~90℃、0.1~0.2MPa下保温0.5~1h,第二阶段在110~120℃、0.3~1.0MPa下保温0.5~1h,第三阶段在160℃、1~10MPa下保温0.5~1h,待冷却后,即获得复合板材预制体。

[0023] 优选地,所述步骤5中将上述预制体置于高温烧结炉中,通入纯度99%以上的氮气或氩气,在外加压力不超过10MPa条件下,先以240~600℃/h升温至600℃,保温0.5~1h,再以360~1200℃/h升温至1100~1500℃,保温时间为0.5~1h,随炉冷却至室温,取出,获得所述的多层石墨膜复合板材。

[0024] 采用了以上技术方案,本发明具有以下优点和积极效果:

[0025] 采取层叠方式将高导热石墨膜与改性酚醛树脂组合在一起,充分发挥了二种材料的优点,使得复合材料在X、Y、Z轴三个方向上具有较佳的导热性能的同时,具有良好的力学

性能、耐高温性能和耐腐蚀性能,弥补了传统的单一导热散热材料不足。

[0026] 所提出制备工艺方法,简单易行,容易进行规模化生产、成本低。

附图说明

[0027] 图1为裁剪打孔后的石墨膜,101为小孔,102为石墨膜本体。

[0028] 图2为半固化片103。

[0029] 图3为5层石墨膜与4层改性酚醛树脂粘接剂叠层组装结构示意图。

具体实施方式

[0030] 实例1

[0031] 1) 选择密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、厚度为 0.05mm 、Z方向导热系数为 $2.0\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、X-Y方向的导热系数为 $300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 天然石墨膜若干片,用高速冲裁方式在石墨膜上打孔,所有的孔洞直径控制在 $\phi 1\text{mm}$,且孔洞间距为 2mm ,控制小孔数量,要求:所有孔径面积之和与石墨膜面积之比为 $1/3$ 。用工业酒精清洗石墨膜上、下表面各1次,随后,在 75°C 下烘干。

[0032] 2) 按质量比称取 100g 液态酚醛树脂(其固含量: $\geq 75\%$,粘度:(涂-4, 25°C)500秒)、 75g B_4C (400目,纯度 99.5%)以及 6g SiO_2 (800目,纯度 99%),分批地将碳化硼粉末和白炭黑粉末加入液态酚醛树脂中,利用磁力搅拌器搅拌均匀,得到流动性良好的改性酚醛树脂液;

[0033] 3) 采取挤出流延成型方式将改性酚醛树脂液在分离膜上均匀铺平,随后在 50°C 下烘干,获得半固化片,半固化片的厚度控制在 0.5mm 。

[0034] 4) 将5层石墨膜与4个半固化片交替叠加组装在一起,如图3所示,随后在平板热压成型机中热压固化成型。其热压固化成型工艺参数如下:第一阶段在 90°C 、 0.1MPa 下,保温 0.5h ,第二阶段在 110°C 、 0.3MPa 下保温 0.5h ,第三阶段在 160°C 、 2.5MPa 下保温 1h ,待冷却后,取出,获得复合板材预制体。

[0035] 5) 将复合板材预制体置于高温烧结炉中,通入纯度 99.5% 氩气,在外加 1.0MPa 条件下,先以 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至 600°C ,保温 0.5h ,再以 $1080^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至 1200°C ,保温时间为 0.5h ,随炉冷却至室温,取出,获得多层石墨膜复合板材。

[0036] 测得石墨膜复合板材密度 $1.90\text{g}/\text{cm}^3$,抗弯强度为 15MPa ,即Z方向导热系数为 $5.4\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$,X、Y方向的导热系数为 $600\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,热膨胀系数仅 $2.1\times 10^{-6}\text{mm}/^\circ\text{C}$,可以长期承受 1000°C 高温。

[0037] 实例2

[0038] 1) 选择密度为 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、厚度为 0.02mm 、Z方向导热系数为 $5.0\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、X-Y方向的导热系数为 $750\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的人工合成石墨膜若干片,用高速冲裁方式在其上打孔,所有的孔洞直径控制在 $\phi 1.5\text{mm}$,且孔洞间距为 3mm ,控制小孔数量,要求:所有孔径面积之和与石墨膜面积之比为三分之一。用工业酒精清洗石墨膜上、下表面各1次,随后,在 65°C 下烘干。

[0039] 2) 按质量比称取 100g 液态酚醛树脂(其固含量: $\geq 75\%$,粘度:(涂-4, 25°C)350秒)、 70g B_4C (350目,纯度 99.5%)以及 8g SiO_2 (800目,纯度 99%),分批地将碳化硼粉末和白炭黑粉末加入液态酚醛树脂中,利用磁力搅拌器搅拌均匀,得到流动性良好的改性酚醛树脂液;

[0040] 3) 采取挤出流延成型方式将改性酚醛树脂液在分离膜上均匀铺平,随后在60℃下烘干,获得半固化片,半固化片的厚度控制在0.25mm。

[0041] 4) 将7层石墨膜与6个半固化片交替叠加组装在一起,如图3所示,随后在平板热压成型机中热压固化成型。其热压固化成型工艺参数如下:第一阶段在90℃、0.15MPa下,保温0.5h,第二阶段在120℃、0.2MPa下保温0.5h,第三阶段在160℃、3.5MPa下保温1h,待冷却后,取出,获得复合板材预制体。

[0042] 5) 将复合板材预制体置于高温烧结炉中,通入纯度99.5%氩气,在外加0.8MPa条件下,先以500℃/h升温至600℃,保温0.5h,再以1000℃/h升温至1500℃,保温时间为0.5h,随炉冷却至室温,取出,获得多层石墨膜复合板材。

[0043] 测得石墨膜复合板材密度 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$,抗弯强度为10.5MPa,即Z方向导热系数为 $10.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$,X、Y方向的导热系数为 $900\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,热膨胀系数仅 $2.0\times 10^{-6}\text{mm}/\text{℃}$,可以长期承受1450℃高温。

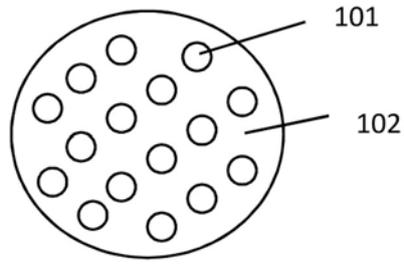


图1

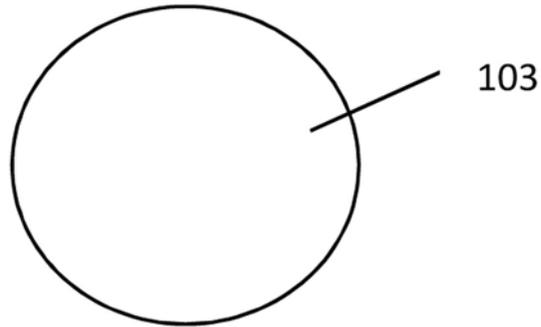


图2

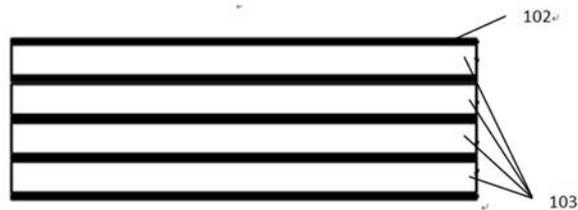


图3