石墨烯微片水性散热涂料的性能研究

袁 超¹ 王 刚¹ 郭 冰¹ 储富强^{2a} 陶永新^{2b}

(1. 江苏江南烯元石墨烯科技有限公司 江苏 常州 213149; 2. 常州大学 a. 资产经营管理有限公司; b. 食品学院 江苏 常州 213164)

摘要:采用溶剂剥离法制备了石墨烯微片,方法简单成本低且环保,适合大规模工业化生产.以制得的石墨烯 微片为导热填料,水性环氧树脂和水性聚氨酯为成膜物质制备水性散热涂料,利用红外成像仪和导热系数仪 分析其导热散热性能,并测试了散热涂层的机械性能.结果表明,当散热涂层中的石墨烯微片质量分数为 15%时,其导热系数可达到0.97 W·m⁻¹·K⁻¹,在55 ℃和85 ℃的热源下涂层分别降温7 ℃和9 ℃.通过 SEM 形貌断面图发现随着石墨烯微片的加入使得散热涂层形成了一种有利于热量传递的"岛"— "岛"网络,当含 量达到20%时因为团聚现象显著而导致散热效果下降.此外,该散热涂层具有良好的机械性能,应用价值佳. 关键词:石墨烯微片;水性涂料;散热涂料

中图分类号: TQ63 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2020) 03-0252-06

在电子元器件的高速发展的今天 随着系统的 集成度越来越高 高热密度成为一种发展趋势 由 散热不良导致的电子设备的故障也越来越多. 调查 发现 約40%以上的电子产品可靠性故障是由温 度问题引起的 电子零件的温度每上升 10 ℃ 寿命 减少一半. 如何有效地解决电子元器件的散热问 题已经成为整个信息产业发展中亟待解决的关键 技术^[1-2].目前常用的散热方法包括风冷和液冷 等方式,其中风冷系统的散热极限为40W· cm⁻² 要进一步提升散热量必须扩大散热空间 这 并不符合当前电子器件微型化、小型化和精密化 的趋势:而液冷系统的散热能力比风冷系统高1 ~2 个数量级,但这种冷却系统比较复杂,体积、 重量较大,设备和维修费用高^[3—5].散热涂料是一 种提高物体表面的散热效率 降低体系温度的特 种涂料 其制备方法简单且经济 通过散热涂料来 解决电子产品的散热问题成为一个重要方向.

聂钰节等^[6] 以水性有机硅树脂为成膜基体, 选用高导高辐射 SiC 为填料制备水性纳米复合散 热涂料 研究发现 SiC 粒径越小其散热性能越高, 当 SiC 填料的粒径为 60 nm ,用量为树脂质量的 30% ,涂层厚度为 42 μm 时 ,涂层的散热效果最 好 ,最大温差达到 11.5 ℃.张浩等^[7] 以碳纳米管 为功能填料 ,以水性聚氨树脂为基体制得碳纳米 管散热涂料,结果表明,碳纳米管管壁结晶化程度 对涂料散热性能影响很大,石墨化后得到的碳纳 米管晶格结构完美,由其配制的红外辐射散热涂 料的散热效果最佳.李静等^[8]选取高强、高模碳 纤维长丝,表面经硅烷偶联剂处理、研磨烘干,得 到短切碳纤维粉末.以该种碳纤维为主要导热填 料制备了复合型散热涂料,研究发现在碳纤维质 量分数为12.3%时其散热效果最佳.梁天元等^[9] 采用溶胶凝胶法制备了聚硅氧烷/石墨烯散热复 合涂层,发现当石墨烯添加量为12%时,涂层的 综合性能最佳,通过红外成像仪的测试结果表明 在100℃热源下,温差可以达到7℃.但从上述研 究中发现,大多散热涂料存在生产成本较高,原料 制备方法不够经济环保,且制备的涂层综合性能 比较差的问题.

石墨烯微片是指片层大于 10 层、厚度在 5 ~ 100 nm 范围内的超薄石墨烯层状堆积体,即为多 层石墨烯结构,但石墨烯的特性,比如导电、导热、 机械性能等得到很好保持,并且纳米级的片层尺 寸及厚度使它更接近于二维结构,可以作为一种 工业原材料广泛地添加到现有的各种基础材料 中,对现有材料的性能进行改进^[10].目前制备石 墨烯微片的方法主要有氧化还原法、插层剥离法 和溶剂剥离法,其中溶剂剥离法是先将少量的石

收稿日期: 2020-04-15; 修回日期: 2020-04-29

第一作者简介:袁超(1989—),男,江苏常州人,工程师,硕士,研究方向为石墨烯复合材料的研发与应用. E – mail: cyuan402@ 163. com 墨分散在溶剂中,通过超声波的作用来破坏石墨 层间的相互作用力,使溶剂插入到石墨层间,进行 层层的剥离,从而制备出石墨烯微片^[11].综上所 述,由于石墨烯微片在平面内具有极高的导热率 从而可以将热源处的温度能快速导出^[12],并且制 备方法简单方便,制备成本低,适合大规模工业化 生产,因此石墨烯微片在散热领域的应用具有重 要的研究价值,但目前石墨烯微片应用于散热涂 料领域的报道很少.

为解决电子元件的散热问题,本实验以水性 环氧树脂和水性聚氨酯为成膜物质,使填料很好 地分散于基体内,并且形成的涂层具有良好的机 械性能和广泛的施工性能,经济且环保^[13];采用 石墨烯微片为导热填料制备散热涂料,提高了涂 层的散热效果.通过红外成像仪和导热系数仪对 材料的导热散热性能进行表征,并测试了散热涂 层的机械性能.运用扫描电镜(SEM)对散热涂层 进行形貌观察,同时结合涂层导热系数的测定结 果、散热效果对涂层散热机理进行了理论探究,最 后通过应用实例检测散热涂料的性能.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

水性环氧树脂、水性聚氨酯:工业级,江苏三 木集团有限公司;分散剂、流平剂:工业级,路闻涂 (上海)新材料科技有限公司;乙醇、正丁醇:分析 纯,国药上海试剂有限公司;去离子水.

导热系数仪: TC3000E,夏溪科技有限公司; 红外热成像测温仪: FLIR TG165,美国 FLIR 公 司;多路温度测试仪: JK108,常州市金艾联电子 科技有限公司;场发射扫描电子显微镜: FEI NO-VA NanoSEM 450,美国 FEI 公司.

1.2 石墨烯微片的制备

选用 N N - 二甲基甲酰胺和乙醇体系作为剥离 剂 其中乙醇的体积分数为40%.取上述溶剂5 L 加 入石墨配置成初始浓度为4 g・L⁻¹的石墨溶液, 在超声槽 99%最大功率的条件下超声处理1 h, 超声波处理过程中伴随着 1000 r・min⁻¹的搅拌. 将反应产物收集到玻璃瓶中,经4000 r・min⁻¹离 心分离后取上层液得到石墨烯微片溶液,然后抽 滤 经 80 ℃烘干后即得到石墨烯微片.通过溶剂 剥离法制备出来的石墨烯微片 表面几乎无缺陷, 使其保持了完整的片层结构且具有超大的形状 比,这样更加有利于与树脂界面结合^[14],可作为 导热填料添加到散热涂料中.实验中使用的石墨 烯微片性能指标如表1.

表1 石墨烯微片技术指标

Tab. 1 Indicators of	of	graphene	nanoplatele	ts
----------------------	----	----------	-------------	----

参数	松装密度/	比表面积/	片层厚度/	片层尺寸/	电导率/	
	$(g \cdot cm^{-3})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	nm	μm	(s • cm ⁻¹)	
数值	0.03	15	2 - 10	5 - 40	10 ⁵	

1.3 石墨烯微片散热涂层的制备工艺

在反应罐中先加入水性环氧树脂、水性聚氨 酯与分散剂、流平剂分散均匀,然后加入用乙醇、 正丁醇分散好的石墨烯微片溶液,在砂磨机中以 1200 r•min⁻¹的转速分散1h,最后加入去离子 水稀释,以1000 r•min⁻¹的转速进行再次分散, 当组分细度小于50 μm时,用200目筛网过滤去 除杂质后即可使用.

将标准马口铁片经抛丸机抛光,做去油、去锈 处理.取不同石墨烯微片质量分数的散热涂料,喷 涂好并待涂层流平后,于120℃烘箱中热处理 10 min.在考虑经济性的原则下,本实验选取干膜 厚度约为20 μm的涂层.

1.4 性能测试

1.4.1 涂层导热系数的测量

将散热涂料均匀涂覆在 PET 薄膜上,湿膜厚 度控制为 50 μm,烘烤固化后从 PET 薄膜上完整 揭下来,剪成长方形小片的样条,采用瞬态热线 法^[15]测定常温涂层的导热系数.

1.4.2 涂层表面结构观测

将喷涂好的涂层样品浸入装有液氮的金属罐 中2 min ,取出萃断 ,将断面喷金制样 ,采用扫描电 镜观察断面形貌以及石墨烯微片的分散情况.

1.4.3 涂层机械性能表征

根据 ISO 2409—2007 划格法测试涂层的附 着力.

根据 GB/T 6739—2006 测试涂层的硬度.

根据 GB/T 20624.1—2006 测试涂层的耐冲 击性.

根据 GB/T 1771—2007 测定涂层的耐盐雾性能.

2 结果与讨论

2.1 涂层的导热及散热性能

散热涂层的导热系数随石墨烯微片含量的变 化曲线如图 1 所示.



Fig. 1 Relationship between the content of graphene nanoplatelets and the thermal conductivity of the coating

从图 1 可以看出, 导热系数随着石墨烯微片 含量的增加迅速升高,这是因为石墨烯微片片层 之间相互接触的概率不断增大,逐步形成有效的 导热网络,有利于热量的散失,当石墨烯的含量达 到 15%时, 导热系数最大达到 0.97 W·m⁻¹·K⁻¹; 当石墨烯微片继续增加时,涂料的分散难度加大, 填料间易发生团聚,不利于热量的传递, 从而影响 散热涂层导热系数的进一步提升^[16].

目前民用消费级电子元器件工作温度为0~ 55 ℃ 工业品级电子元器件工作温度为 - 25 ~ 85 ℃ 这两类温度等级基本上已经可以满足计算机 行业、电信行业和消费电子行业中占主导地位的 半导体客户的需求.因此 测试散热涂层的散热能 力时 分别将各涂层置于温度为 55 ℃和 85 ℃的 热源之上,通过红外成像仪在10000 s内测试得 到的数据做出在样品温度稳定后的温差曲线图, 如图 2 所示. 从图 2 可得出, 当散热涂层的厚度一 定时 石墨烯微片的总体热容量也一定 热源温度 为 55 ℃时,由于散热涂层存储热量有限,基材产 热速度大于散热速度,石墨烯微片来不及将热量 导出去[17]; 当热源为 85 ℃时 散热涂层的总体热 容量迅速饱和 使温度有所下降 由此可以得出热 源的温度越高 散热涂层存储的热量越多 散热的 效果越好. 此外, 在相同温度的热源下, 石墨烯微 片的含量越高温差越高,当石墨烯微片的含量达 到 15% 时降温幅度最高,温差分别为 7 ℃和 9 ℃;当石墨烯微片的含量达到 20% 时由于团聚的 原因会导致热阻增加,从而阻碍了热量的传递,这 个测试结果也与图 1 的导热系数测试结果一致.



Fig. 2 Relationship between graphene nanoplatelets content and coating temperature difference at 55 $^\circ\!\!C$ and 85 $^\circ\!\!C$ heat sources

2.2 涂层形貌及机理分析

为了观察石墨烯微片在散热涂层中的微观形态 本文选择石墨烯微片含量为 15% 和 20% 的样品进行 SEM 断面形貌分析 结果如图 3 所示.

图 3(a) 和(b) 分别为含量 15% 和 20% 石墨 烯微片的散热涂层断面形貌图. 当石墨烯微片含 量为 15% 时,水性环氧树脂和水性聚氨酯能很好 的包裹住石墨烯微片且石墨烯微片在树脂中团聚 体较少. 此时石墨烯微片与树脂结合界面积较大, 形成了有效的"岛"—"岛"导热网络; 当石墨烯微 片含量为 20% 时,石墨烯微片蜷曲团聚体增多, 且与树脂界面间隙更多,阻碍了热量的传递. 通过 SEM 断面形貌图进一步证实了散热涂层的导热 系数的测定结果,另外,从图片中也能明显看出薄 片状结构,说明所使用的分散工艺对石墨烯微片 的均匀分散起到了一定的效果.

2.3 涂层的机械性能测试

当前研究的散热涂料中,往往只重视涂层的 散热效果,而忽视了涂层的机械性能,如附着力差 (低于2级)、硬度小(低于B级)、不耐冲击(低于 40 cm•kg)、耐腐蚀能力差(低于72h)等,虽然能得 到较高的导热系数,但是涂层的应用价值很小.本实 验对涂层进行了各项性能测试,结果如表2所示.



(a) 15%

(b) 20%

图 3 不同含量石墨烯微片散热涂层断面图

Fig. 3 SEM images of fractured surface from graphene nanoplatelets thermal coating

表 2 涂层的性能测试结果 Tab. 2 Performance test results of coating

TE 다	不同石墨烯微片质量分数的涂层/%						
坝日	0	0.5	1	5	10	15	20
附着力/级	1	0	0	0	0	0	1
硬度/H	4	4	4	4	4	4	4
耐冲击/(cm・kg)	40	50	50	50	50	50	40
耐盐雾/h	72	72	114	138	144	150	138

注: 表格中耐盐雾时间的计算是从开始测试至涂层划痕处任 一侧漆膜起泡、脱落、生锈等宽度 >2 mm 为止.

从表2可以看出 本实验所制备的各涂层硬度 均达到4H 这说明涂层能够抵抗较为坚硬物体的 压入 具备了良好的使用性能. 此外 随着石墨烯微 片的增加 出现了涂层的附着力、耐冲击性及耐腐 蚀性先增大后减小的现象,这可能是因为:(1)石 墨烯微片表面的皱褶和缺陷增强了与水性环氧树 脂和水性聚氨酯基底的结合,利于界面间载荷传 递 从而提高涂层附着力;(2)涂层受到冲击时 石 墨烯微片成为应力承载点 吸收了部分冲击能量; 另一方面 石墨烯微片具有较高的强度 受力的时 候可以消耗部分冲击能量 因此涂层耐冲击性会增 加;(3) 石墨烯微片具有较大的表面能,使得石墨 烯微片与水性环氧树脂和水性聚氨酯间紧密结合 从而形成致密的膜层 ,另外石墨烯微片的片层结构 也起到一定的隔绝作用 腐蚀性介质很难通过此界 面渗入到涂层中 耐盐雾性能也随之增加. 但是随 着石墨烯微片的继续增加 冯石墨烯微片质量分数 达到 20% 时团聚现象明显 涂层的附着力、耐冲击 性及耐腐蚀性都相应下降 达不到应有的效果.

3 应用性能检测与分析

选取石墨烯微片质量分数为 15% 的散热涂

料为应用实验选材,选用光谱色板为应用实验工件,如图 4 所示,灰黑色为喷涂散热涂料的工件, 银白色为喷涂不含石墨烯微片的工件.实验中取两个工件同一位置 5 个定点测温,采取中心点居中贴合于恒功率加热器上,如图 5 所示,加热器面积20 mm×20 mm,每个样品测试时间 30 min(样品从常温开始加热到热平衡测试结束).测试环境温度 25 $C \pm 2 C$,湿度 30 ~ 60 RH%.恒功率加热器功率设定为 0.7 W,温度约为 55 C.为方便贴合测试样品,在加热器表面添加 1 片和加热器面积同等大小20 mm×20 mm,厚度 0.25 mm 导热硅胶垫片(导热硅胶导热系数 1.5 W·m⁻¹·K⁻¹).



图 4 实验测试用光谱色板

Fig. 4 Spectral swatch for experimental test



图 5 性能检测与分析示意图 Fig. 5 Performance detection and analysis diagram

实验测试各测温点的结果如表 3 所示.

从表 3 可以看出,喷涂散热涂料的光谱色板 比未喷涂的降温效果明显,加热 30min 至平衡后, 通过计算各测温点温度差值得到两者平均温度差 为 6. 22 ℃,说明该散热效果具有较好的散热降温 效果.

表 3 光谱色板涂层各测温点的测试结果 Tab. 3 Results of temperature measurement points

of spectral swatch coating

汨由松测上	温度/℃						
温度位测点	1(下)	2(左)	3(上)	4(右)	5(中心点)	6(室温)	
未喷涂散热涂料	48.1	48.6	49.9	48.3	48.9	26.8	
喷涂散热涂料	41.8	43.3	43.1	43.0	41.5	26.9	
平均降幅			6.22				

4 结论

 1) 随着石墨烯微片含量的增加 涂层的导热 系数与降温幅度均呈现先增大后减小的趋势 ,且 在含量为 15% 时其散热效果最佳 ,导热系数最大 达到 0.97 W •m⁻¹•K⁻¹ ,在 55 ℃和 85 ℃的热源 上稳定后温差分别为 7 ℃和 9 ℃.

2) 通过 SEM 形貌断面图发现随着石墨烯微 片含量的增加,石墨烯微片与树脂结合界面积增 大,片层之间相互接触的概率不断增大,使得散热 涂层形成了一种有利于热量传递的"岛"—"岛" 网络,当含量达到20%时石墨烯微片蜷曲团聚体 增多,且与树脂界面间隙更多,导致散热效果 下降.

3) 当石墨烯微片含量为 15% 时,该散热涂

层机械性能最好 具有较高的应用价值.

参考文献:

- [1] 杨坤民,陈福林,岑兰,等.导热橡胶的研究进展 [J].橡胶工业2005 *5*2(2):118-123.
- [2] 刘业明. 高效散热涂料的制备及其散热机理研究[D]. 广州: 华南理工大学 2015.
- [3] 华广光电股份有限公司. 喷涂凝结散热膜的组成物: CN200910169705.5 [P]. 2011 03 30.
- [4] 田沣, 涨娅妮, 邸兰萍, 等. 高密度组装电子设备冷却技术应用研究[J]. 电子与封装 2014(11):1-4.
- [5] 余小玲,冯全科.电力电子设备常用散热方式的散 热能力分析[J]. 变频器世界 2009:76 – 78.
- [6] 聂钰节,金鹿江,杭建忠,等.水性纳米复合散热降 温涂料的制备及其性能研究[J].功能材料,2013, 44(5):736-739.
- [7] 张浩 楼平,刘丰文,等.碳纳米管结构对红外辐射 散热涂料性能的影响[J].上海涂料 2016 54(2):1 -5.
- [8] 李静,李雪,刘业明,等.碳纤维涂料的导热性能分析[J].华南理工大学学报(自然科学版) 2017 45 (9):128-134.
- [9] 梁天元,王朝生,江振林.聚硅氧烷/石墨烯导热散 热涂层的制备及表征[J].涂料工业 2017 A7(10): 7-11.
- [10] ZHAMU A ,JANG B Z. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review
 [J]. Journal of Materials Science 2008 A3(15): 5092 5101.
- [11] LOTYA M ,HERNANDE Y ,KING P J. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in sufactant/water solutions [J]. Journal of the American

Chemical Society 2009 ,131(10): 3611 - 3620.

- [12] 何大方,吴健,刘战剑,等.面向应用的石墨烯制备 研究进展[J].化工学报,2015(8):2888-2894.
- [13] 霍春会,刘宪文,薛丹,等.新型水性丙烯酸聚氨酯 涂料的制备[J].中国涂料,2016(1):38-41.
- [14] GUO H ,LI X ,LI B A ,et al. Thermal conductivity of graphene/poly (vinylidene fluoride) nanocomposite membrane [J]. Materials and Design ,2017 ,114: 355

- 363.

- [15] 赵俊廷 涨海明. 用瞬态平面热源法测定花生油的
 导热系数[J]. 河南工业大学学报 2014 35(5):71
 75.
- [16] 许丹. 石墨烯微片增强环氧树脂复合材料性能研究[D]. 北京: 北京化工大学 2013.
- [17] 龚美 陈益民. 应用石墨烯材料的大功率 LED 散热 仿真[J]. 机电工程技术 2018 47(5):22-24,78.

Performance of Graphene Nanoplatelets Water-based Dissipating Coating

YUAN Chao1 , WANG Gang1 , GUO Bing1 , CHU FuQiang2a , TAO YongXin2b

(1. Jiangsu Jiangnan Xiyuan Graphene Technology Co. ,Ltd. ,ChangZhou 213149 ,China;

2. a. Assets Management Co. Ltd.; b. School of Food Science and Technology , Changzhou University , Changzhou 213164 , China)

Abstract: The graphene nanoplatelets prepared by the solvent stripping method are suitable for large-scale industrial production. The dissipating coating was prepared by using water-based epoxy resin and water-based polyurethane as film-forming materials and graphene nanoplatelets as heat-conducting fillers. The thermal conductivity and heat dissipation properties of the coating were characterized by infrared imager and thermal conductivity meter and its mechanical property was tested. The results showed that when the mass fraction of graphene nanoplatelets in the dissipating coating was 15% ,its thermal conductivity reached 0.97 W \cdot m⁻¹ \cdot K⁻¹ , and the coating was cooled by 7 °C and 9 °C under the heat sources of 55 °C and 85 °C ,respectively. According to the SEM morphology cross-section ,it was found that with the addition of graphene nanoplatelets ,the dissipating coating formed an "island" – "island" network that was conducive to heat transfer. When the content reached 20% the effect of dissipation was reduced due to significant agglomeration. In addition the dissipating coating has good mechanical property and good application value.

Keywords: graphene nanoplatelets; water-based coating; dissipating coating

(责任编辑)刘军深)